

Redoxaktive Nanopartikel

—

Viologenmodifizierte Kieselgelmateriale: Synthese und elektrochemische Charakterisierung

DISSERTATION

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Adrian Ruff
aus Hechingen

Tübingen 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2013

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Bernd Speiser

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Hermann A. Mayer

3. Berichterstatter: Prof. Dr. Lorenz Walder

Die vorliegende Arbeit wurde von 07/2008 – 01/2013 am Institut für Organische Chemie an der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Bernd Speiser angefertigt.

DANKSAGUNG:

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Bernd Speiser, möchte ich herzlichst für die Betreuung dieser Arbeit und für die vielen Diskussion sowie Anregungen während meiner Zeit in seiner Arbeitsgruppe danken. Für die großzügige wissenschaftliche Freiheit möchte ich ihm ganz besonders danken. Es hat Spaß gemacht, Wissenschaft zu leben!

Prof. Dr. Hermann A. Mayer und Prof. Dr. Lorenz Walder danke ich für das Korreferieren dieser Arbeit.

Danken möchte ich auch allen ehemaligen und aktuellen Mitglieder der Arbeitsgruppe Speiser, die stets für ein angenehmes und nettes Arbeitsklima gesorgt haben. Ein besonderer Dank geht dabei an Nicolas Plumeré, Britta Rochier sowie Andreas Schank und Joachim Raunecker, die ich nicht nur Kollegen, sondern auch Freunde nennen darf.

Andreas und Joachim sowie Sebastian danke ich für eine schöne gemeinsame Studienzeit.

Ich danke auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Mayer für den stets netten Empfang und gute Zusammenarbeit während meiner ganzen Promotion. Ein besonderer und freundschaftlicher Dank geht dabei an Wolfgang (Wolfi) Leis, für die stets fruchtbaren Diskussionen, die am Ende meist nicht mehr allzu viel mit chemischen Fragestellungen zu tun hatten, aber dennoch stets interessant und spannend waren.

Ich danke allen meinen Praktikanten, deren Arbeit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei Britta Rochier und Ines Dreiling möchte ich mich für das (schnelle!) Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken, die auch aus manch wirren Gedanken meinerseits noch einen vernünftigen Satz kreiert haben.

Ich danke allen Mitarbeiter des Glasladens, der Glasbläserei, der Chemikalienausgabe sowie den Werkstätten für die stets gute und nette Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an Paul Schuler, für die Aufnahme der ESR-Spektren und für die stets nette Atmosphäre während den Messungen.

Bei Frau Dr. Dorothee Wistuba und Frau Petra Krüger bedanke ich mich für die Aufnahmen der FT-ICR-MS- bzw. der EA-Messungen.

Bei Dr. Ines Dreiling und Prof. Dr. Thomas Chassé möchte ich mich für die Möglichkeit zur Aufnahme der Raman-Spektren bedanken.

Für die Aufnahme der BET-Messungen bedanke ich mich bei Dr. Thomas Wendel und Annegret Walz sowie bei Prof. Dr. Reiner Anwander und Sonja König.

Ich danke Dr. Ines Dreiling, Dr. Nicolas Plumeré, Prof. Dr. Oliver Eibl und Dr. Leopoldo Molina-Luna für die Aufnahme der REM-Bilder. Dr. Ines Dreiling danke ich für die Aufnahme und Interpretation der EDX-Analysen.

Prof. Dr. Joachim Maier und Annette Fuchs danke ich für die He-Pyknometrie-Experimente.

Dr. Wolfgang Leis und Dr. Verena Feldmann möchte ich für die gute Zusammenarbeit bei den PGSE-NMR Experimenten danken. Bei Herrn Leis bedanke ich mich zusätzlich für die Hilfe bei den Reflexions-UV/Vis-Experimenten.

Bei Dr. Safak Bulut und Prof. Dr. Ingo Krossing möchte ich mich für die Hilfe bei der Synthese von $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ und den netten Aufenthalt in der Arbeitsgruppe Krossing bedanken.

Prof. Dr. Fritz Scholz danke ich für das Bereitstellen der PIG-Elektroden.

Ich danke der Universität Tübingen für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums im Rahmen der Landesgraduiertenförderung (LGFG) sowie der Max-Buchner-Stiftung für die finanzielle Unterstützung in Form eines Forschungsstipendiums.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und Ines, die mich in jeglicher Hinsicht stets unterstützt und mir einen ständigen Rückhalt gegeben haben. DANKE, ohne euch wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

- J. Janisch, A. Ruff, B. Speiser, C. Wolff, J. Zigelli, S. Benthin, V. Feldmann, H. A. Mayer, *Consistent diffusion coefficients of ferrocene in some non-aqueous solvents: electrochemical simultaneous determination together with electrode sizes and comparison to pulse-gradient spin-echo NMR results*, J. Solid State Electrochem., **2011**, 15, 2083-2094.
- N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer, *Stöber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity*, J. Colloid Interface Sci., **2012**, 368, 208–219.
- A. Ruff, P. Schuler, B. Speiser, *Redox-active silica nanoparticles. Part 6. Synthesis and spectroscopic and electrochemical characterization of viologen modified Stöber silica particles with diameters of approximately 125 nm*, J. Solid State Electrochem., **2013**, 17, 79–97.
- A. Ruff, B. Speiser, I. Dreiling *Redox-active silica nanoparticles. Part 7. Redox behavior of core/shell structured viologen modified silica particles immobilized at paraffin impregnated graphite electrodes*, J. Electroanal. Chem., **2013**, DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.11.034, im Druck.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Nutzung der Cyclovoltammetrie zur Charakterisierung von redoxaktiven Partikelsystemen	15
3	Synthetische Vorgehensweise	20
3.1	Trägermaterial – Stöber-Kieselgelpartikel	20
3.1.1	Sphärische Geometrie und Polydispersität	21
3.1.2	Durchmesser und spezifische Oberfläche	22
3.1.3	Porosität und Dichte	22
3.1.4	Chemische Eigenschaften – Oberflächenzusammensetzung/Aktivierung	22
3.2	Viologenmodifikatoren und Immobilisierung	25
3.2.1	Immobilisierung eines Viologen-Alkoxysilanderivates auf OH-terminierten Partikeln	25
3.2.2	Festphasensynthese zur Viologenimmobilisierung auf SiH-terminiertem Kieselgel	26
3.2.3	Synthese von asymmetrischen Viologen – Modellverbindungen	28
4	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	Trägermaterial – Stöber-Kieselgelpartikel	29
4.1.1	Synthese	29
4.1.2	Post-synthetischer Temperprozess – Chemische Eigenschaften	31
4.1.3	Rehydroxylierung	32
4.1.4	Geometrie und Polydispersität – Festkörper und Suspension	33

4.1.5	Effekt der Reaktionstemperatur auf den Durchmesser der Partikel	37
4.1.6	Reproduzierbarkeit und Vergrößerung des Ansatzes	39
4.1.7	Spezifische Dichte und Oberfläche	40
4.1.8	Abweichung der Partikelform von einer perfekten Kugelgeometrie	44
4.1.9	Spezifische OH-Oberflächenkonzentration Γ_{OH}	45
4.2	Hydridmodifizierte Kieselgelmaterialien	46
4.2.1	Umsetzung mit Triethoxysilan	46
4.2.2	Chlorierungs/Reduktions-Sequenz – Umsetzung mit SOCl_2/H_2	47
4.2.3	Art der SiH-Oberflächenspezies – T_{H} -Gruppen	49
4.2.4	Materialeigenschaften und Zusammensetzung	51
4.2.5	SiH-Modifizierung mittels Dimethylchlorsilan	54
4.3	Viologenimmobilisierung auf OH-terminierten Stöber-Partikeln	58
4.3.1	Synthese des Modifikators 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-1'-methyl-[4,4']bipyridiniumdiodid 3	58
4.3.2	Immobilisierung - vio@M1d _{SiOSi} und vio@M2c _{SiOSi}	59
4.4	Elektrochemisches Verhalten der Materialien vio@M1d _{SiOSi} und vio@M2c _{SiOSi} . .	66
4.4.1	Modellsubstanz $\text{MV}^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$ und freier Modifikator 3	66
4.4.2	Elektrochemisches Verhalten von vio@M2c _{SiOSi} an Pt in MeCN und PC . .	73
4.4.3	Elektrochemisches Verhalten von vio@M1d _{SiOSi} und vio@M2c _{SiOSi} an chemisch modifizierten Goldelektroden	75
4.4.4	Elektrochemisches Verhalten im wässrigen System	81
4.4.5	Vergleich des Redoxverhaltens in wässrigen und nicht-wässrigen Elektrolyten	92
4.5	Elektrochemische Reduktion von vio@M1d _{SiOSi} , vio@M2c _{SiOSi} und 3	94
4.6	Chemische Reduktion von 3 und vio@M2c _{SiOSi}	97
4.7	Viologenimmobilisierung auf SiH-terminierten Materialien	101
4.7.1	Thermisch induzierte Hydrosilylierung – BrC11@M2b _{TES} , BrC11@M3 _{TES} , BrC11@Typ60 _{TES} und BrC11@Typ60 _{SiH}	101
4.7.2	Viologenimmobilisierung – vio@M2b _{TES} , vio@M3 _{TES} , vio@Typ60 _{TES} und vio@Typ60 _{SiH}	106
4.8	Elektrochemisches Verhalten der über eine Festphasensynthese erhaltenen viologenmodifizierten Materialien	112

4.8.1	vio@M3 _{TES}	112
4.8.2	vio@Typ60 _{TES} und vio@Typ60 _{SiH}	115
4.9	Elektrochemische Reduktion der TES-basierten Materialien	121
4.10	Asymmetrische Viologenderivate – Modellsubstanzen	123
4.10.1	Synthese und Charakterisierung	123
4.10.2	ESR-Spektroelektrochemie	125
4.10.3	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten <i>D</i> mittels PGSE- ¹ H-NMR-Experimenten	128
5	Zusammenfassung und Ausblick	137
6	Experimenteller Teil	142
6.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	142
6.2	Geräte und Methoden	143
6.2.1	Spektroskopische und spektrometrische Methoden	143
6.2.2	PGSE-NMR-Experimente	144
6.2.3	REM- und EDX-Analysen	145
6.2.4	Sonstige Methoden und Geräte	146
6.3	Elektrochemische Experimente	147
6.3.1	Modifizierte Elektroden	149
6.3.2	ESR-Spektroelektrochemie	149
6.3.3	UV/Vis-Spektroelektrochemie	151
6.3.4	Simulationen	151
6.4	Synthesen	152
6.4.1	Stöber-Materialien M1 – M4	152
6.4.2	Rehydroxylierung	152
6.4.3	TES-Beschichtung – M2b _{TES} , M3 _{TES} , Typ60 _{TES}	153
6.4.4	Chlorierungs/Reduktions-Sequenz – Typ60 _{SiH} , fs _{SiH}	155
6.4.5	Umsetzung mit Chlorsilanen – M4 _{SiMe₂H} , Typ60 _{SiMe₂H} und Typ60 _{SiMe₂hexenyl}	156
6.4.6	Synthese von 1-Methyl[4,4']bipyridiniumiodid (4)	157

6.4.7	Synthese von 1,1'-Dimethyl[4,4']Bipyridinium·2PF ₆ (MV ²⁺ ·2PF ₆ ⁻)	158
6.4.8	Synthese von 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-1'-methyl-[4,4']bipyridiniumdiiodid (3)	158
6.4.9	Viologenimmobilisierung auf OH-terminierten Partikeln – vio@M1d _{SiOSi} und vio@M2c _{SiOSi}	159
6.4.10	Thermisch induzierte Hydrosilylierung – BrC11@M2b _{TES} , BrC11@M3 _{TES} , BrC11@Typ60 _{TES} und BrC11@Typ60 _{SiH}	160
6.4.11	Viologenimmobilisierung auf linkermodifiziertem Kieselgel – vio@M2b _{TES} , vio@M3 _{TES} , vio@Typ60 _{TES} und vio@Typ60 _{SiH}	162
6.4.12	Asymmetrische Viologene – Modellsubstanzen 6a – 8b	164
6.4.13	Synthese von 1-(4-Brombutyl)-1'-methyl[4,4']bipyridinium·2PF ₆ (10a)	168
6.4.14	Synthese von 1',1''-Butanyl-bis(1-methyl[4,4']bipyridinium)·4PF ₆ (9)	168
6.4.15	Synthese von NBu ₄ [pftb]	169
7	Anhang	172
7.1	Synthese und elektrochemische Charakterisierung von 1',1''-Butanyl-bis(1-methyl[4,4']bipyridinium)·4PF ₆ (9)	172
7.1.1	Synthese der Bis-Viologeneinheit 9	173
7.1.2	Elektrochemische Untersuchungen	175
7.2	Berechnung der spezifischen Oberflächenkonzentration einer mit hexagonal angeordneten Partikel modifizierten Elektrode	185
7.3	Nummerierung/Nomenklatur der Verbindungen und Materialien	186

Symbole

a	ESR-Kopplungskonstante
A	Fläche
A_{BET}	spezifische Oberfläche
A_{ext}	spezifische externe Oberfläche
A_{t}	spezifische Mikroporenfläche
B	Magnetfeld
c	Konzentration
c_{v}	Variationskoeffizient
d	Durchmesser
d_{REM}	über die Rasterelektronenmikroskopie bestimmter Durchmesser
d_{DLS}	über die dynamische Lichtstreuung bestimmter Durchmesser
d_{shell}	Durchmesser der elektroaktiven Hülle
δ	chemische Verschiebung
δ	Diffusionsschicht
δ	Pulsdauer in PGSE-NMR-Experimenten
Δ	Diffusionszeit in der PGSE-NMR-Spektroskopie
Δ	Wärmezufuhr (Synthese)
E	Potential
\bar{E}	Mittelwertpotential
E^0	Formalpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_{\text{p}}^{\text{hin}}$	Potentialmaximum beim <i>Hinlauf</i> in einem Cyclovoltammogramm
E_{max}	Potentialmaximum bei der differentiellen Pulsvoltammetrie
E_{p}	Peakpotential
ΔE_{p}	Peakseparation/Peakpotentialdifferenz
$E_{\text{p}}^{\text{red}}$	Reduktionspotential
$E_{\text{p}}^{\text{rück}}$	Potentialmaximum beim <i>Rücklauf</i> in einem Cyclovoltammogramm
E_{p}^{ox}	Oxidationspotential
E_{λ}	Umschaltpotential
e^{-}	Elektron
η	dynamische Viskosität
F	Faraday-Konstante
g	Landé-Faktor
G	Feldgradient
γ	magnetogyrisches Verhältnis
γ	prozentuale Umsetzung an OH-Gruppen
Γ	spezifische Oberflächenkonzentration
i	Strom
$i_{\text{p}}^{\text{hin}}$	Peakstrom beim <i>Hinlauf</i> in einem Cyclovoltammogramm
$i_{\text{p}}^{\text{norm}}$	normierter Peakstrom (i_{p}/\sqrt{vc})
i_{p}^{ox}	Peakstrom der Oxidation

i_p	Peakstrom
i_p^{red}	Peakstrom der Reduktion
$i_p^{\text{rück}}$	Peakstrom beim <i>Rücklauf</i> in einem Cyclovoltammogramm
$(i_p^{\text{rück}})_0$	Peakstrom beim Rücklauf in einem Cyclovoltammogramm bezogen auf die Stromnulllinie
i_{ss}	Grenzstrom unter hemisphärischen Diffusionsbedingungen
i^{um}	Strom am Umschaltpotential
I	Integral bei der PGSE-NMR-Spektroskopie mit angelegtem Feldgradienten
I_0	Integral bei der PGSE-NMR-Spektroskopie ohne Feldgradienten
k_{act}	Geschwindigkeitskonstante einer homogenen Elektronentransferreaktion
k_B	Boltzmann-Konstante
k_s	Geschwindigkeitskonstante einer heterogenen Elektronentransferreaktion
K_{sem}	Semichinonbildungskonstante
λ	Wellenlänge
m	Masse
m	Anzahl REM-Bilder
m	Signal von mittlerer Intensität (Schwingungsspektroskopie)
n	Anzahl an übertragenen Elektronen
n	Anzahl an Partikeln
n	Anzahl an Potentialzyklen/Potentialdurchläufen
N_A	Avogadro-Konstante
ν	Schwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
p	Druck
r	Radius
r_f	Rauhigkeitsfaktor
R	organischer Rest
R	Gaskonstante
R^2	korrigiertes Pearson R
ρ	Dichte
ρ_{He}	skelettale Dichte
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Bulkdichte
s	intensitätsstarkes Signal in der Schwingungsspektroskopie
ss	sehr intensives Signal in der Schwingungsspektroskopie
t	Zeit
T	Temperatur
T	Transmission in der Schwingungsspektroskopie
U	Klemmenspannung
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
V	Volumen
X	aktives Zentrum
X^-	Halogenid
Z	Zwischenstufe

Abkürzungen

Ac	Acetatrest
arb.u.	willkürliche Einheiten
Ar	Aryl
AuE	Goldelektrode
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CP	Kreuzpolarisation (<i>cross polarization</i>)
CV	Cyclovoltammeterie
d. Th.	der Theorie
DCM	Dichlormethan
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPV	differentielle Pulsvoltammeterie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethylrest
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
FID	freier Induktionsabfall (<i>free induction decay</i>)
fs	Kieselpuder (<i>fumed silica</i>)
FT-ICR-MS	Fouriertransformation-Ionenzyklotronresonanz- Massenspektrometrie (<i>fourier transform ion cyclotron resonance mass spectroscopy</i>)
GC	Glaskohle
IR	Infrarot
MAS	Rotation um den magischen Winkel (<i>magic angle spinning</i>)
Me	Methylrest
MPA	Mercaptopropionat
MV ²⁺	Methylviologen
NMR	kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
ox	Oxidation
ppm	<i>parts per million</i>
PC	Propylencarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
PGSE	NMR-Diffusionsmessungen (<i>pulsed gradient spin echo</i>)
PIGE	paraffinimprägnierte Graphitelektrode (<i>paraffin impregnated graphite electrode</i>)
red	Reduktion
REM	Rasterelektronenmikroskop, rasterelektronenmikroskopisch
RT	Raumtemperatur
SD	Silizium-Drift

T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
TES	Triethoxysilan
TEOS	Tetraethylorthosilicat
THF	Tetrahydrofuran
TMPS	Trimethoxy(3-iodpropyl)silan
UV	Ultraviolett
ü.N.	über Nacht
V_{ox}	Viologendikation
V_{sem}	Semichinonform eines Viologens
V_{red}	Neutralform eines Viologens
Vis	sichtbarer Wellenlängenbereich

Kapitel 1

Einleitung

Die Heterogenisierung von Synthesen, Katalysen oder analytischen Anwendungen ist ein bedeutender Baustein in der Optimierung chemischer Prozesse[1–4]. Dies kann z.B durch die gezielte Immobilisierung von aktiven Zentren auf einer inerten Trägermatrix verwirklicht werden. Ein solches System wird als *Interphase* bezeichnet[3,4]. An der Grenzfläche einer solchen *Interphase* durchdringen sich die aktiven Zentren und eine mobile Phase (flüssig oder gasförmig) auf molekularer Ebene. Somit wird eine hohe Selektivität (gute Zugänglichkeit/starke Substratwechselwirkungen)[5] bei gleichzeitigem Erhalt der leichten Abtrennbarkeit (feste Trägermatrix) gewährleistet. Das *Interphasen*-Konzept wurde bereits erfolgreich auf die Immobilisierung von Katalysatoren[2,6–9], in der Chromatographie[10,11] sowie für die Darstellung redoxaktiver Materialien[6,12–14] angewendet.

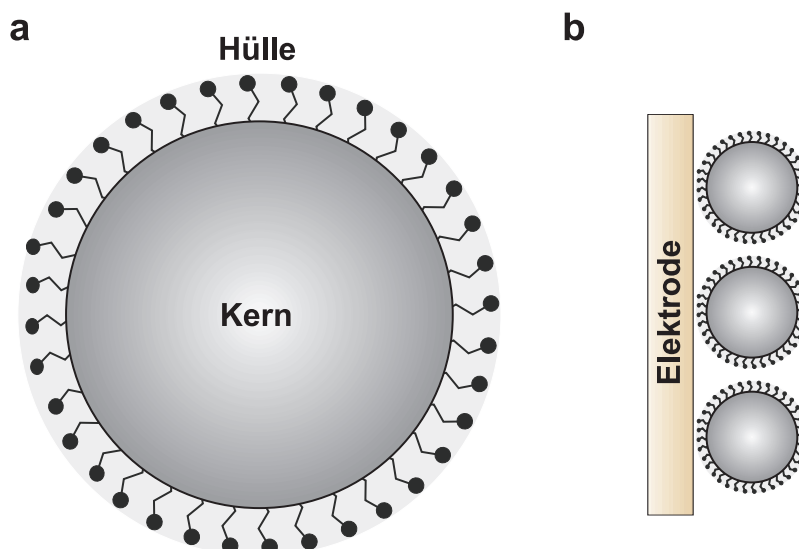
Der Einsatz von partikulären Systemen hat dabei in den letzten Jahren einen immensen Auftrieb erhalten. Nano- und Mikropartikel wurden in verschiedenen Aufgabenbereichen eingesetzt. Darunter finden sich Anwendungen in der Katalyse (Trägermatrix)[3,9,15], in biochemischen Sensoren[16] oder auch in elektrochemischen Applikationen[6,12–14,17,18].

Im letzten Fall können die elektroaktiven Spezies die Partikel selbst sein oder aber redoxaktive Modifikatoren, die auf oder innerhalb des Partikel verankert sind. Die Anbindung eines solchen Modifikators kann hierbei kovalent[6,12–14,17,18], durch Adsorption oder durch elektrostatische Wechselwirkungen (z.B. bei geladenen Spezies)[19–22] verwirklicht werden. Beispiele für die Nutzung elektroaktiver Partikel sind der Einsatz von Pt-Nanopartikeln als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen[23], die Verwendung von mit Gold beschichteten Kohlenstoff-Nanoröhrchen zur Detektion von Arsen(III)-Spezies[24] oder die Verwendung von TiO₂-Partikeln in photoinduzierten Elektronentransferreaktionen[25].

Der Einsatz modifizierter, partikulärer Systeme wurde für die Anwendung als Festkörperelektrolyt durch Immobilisierung von Ammoniumsalzen auf Kieselgelmaterien[26] und für den Einsatz als festkörpergestützte Basen für Kolbe-artige Elektrosynthesen[27] beschrieben.

Über modifizierte Pt-Partikel zur elektrochemischen Detektion von DNA wurde ebenfalls berichtet[28].

Eine spezielle Klasse solcher für die Elektrochemie verwendeter Materialien stellen Partikel dar, die nach dem Kern/Hülle-Prinzip (*core/shell*-System) aufgebaut sind (Schema 1a). Dabei wird die Oberfläche einer chemisch und elektrochemisch inerten, nicht-porösen Trägermatrix (*Kern*) mit redoxaktiven Verbindungen modifiziert (*Hülle*).



Schema 1: Schematische Darstellung eines *core/shell*-Systems (a) sowie die Adsorption der modifizierten Partikel an einer Elektrodenoberfläche (b).

Die auf der Außenfläche angeordneten, aktiven Spezies erlauben es, einen direkten Kontakt zwischen den elektroaktiven Zentren und der Elektrodenoberfläche (Schema 1b) herzustellen[6, 12–14, 18, 29–31]. Dies ermöglicht den Transfer von Elektronen zwischen der Hülle und der Elektrode. Durch Anlegen eines entsprechenden Potentials kann somit zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen der Modifikatoren geschaltet werden[32, 33], was zur Aktivierung oder Desaktivierung eines Katalysators genutzt werden kann und somit eine gezielte, elektrochemische Steuerung der Aktivität des Gesamtsystems erlauben sollte.

Die sphärische und geschlossene Anordnung der Modifikatoren auf den Partikeln ermöglicht zudem einen durchgehenden Ladungstransfer auf dem Partikel (*electron-hopping*-Prozesse)[6, 31, 34]. Alle redoxaktiven Zentren, auch diese, die sich nicht im direkten Kontakt mit der Elektrode befinden, sind somit elektrochemisch zugänglich.

An das Trägermaterial werden dabei mehrere Anforderungen gestellt. Zum einen sollte es, zumindest in einem weiten Bereich, elektrochemisch und auch chemisch vollkommen inert sein, zum anderen muss es geeignete Funktionalitäten aufweisen, die eine selektive Modifizierung erlauben. Da eine Immobilisierung im Inneren des Partikel den direkten Kontakt zur Elektrode nicht gewährleistet und somit eine elektrochemische Aktivierung möglicherweise

verhindert — was einer Verschwendung von potentiell aktiven Spezies gleichkommen würde — sollte das Trägermaterial ein geringes Maß an Porosität aufweisen. Zudem ist, vor allem bei katalytischen Ansätzen, eine homogene Umgebung des Katalysators und/oder des Substrats gewünscht (hohe Selektivität). Dies kann durch eine sphärische Geometrie erreicht werden. Wird in einem solchen System nur die Oberfläche des Kerns mit den aktiven Zentren modifiziert, im Idealfall mit einer Monolage, sollte jedes dieser Zentren eine äquivalente Umgebung besitzen.

Die spezifische Oberfläche A der Partikel ist nach Gleichung 1.1 proportional zu $(\rho d)^{-1}$. Der Nachteil der geringen Beladung eines solchen *core/shell*-Systems (kleines $V(\text{Hülle})/V(\text{Kern})$ -Verhältnis) im Vergleich zu Zeolith- oder meso-porösen Kieselgel- (z.B. MCM-41[35] oder SBA-15[36]) Materialien, kann deshalb zumindest teilweise durch einen kleinen Durchmesser d der Partikel kompensiert werden.

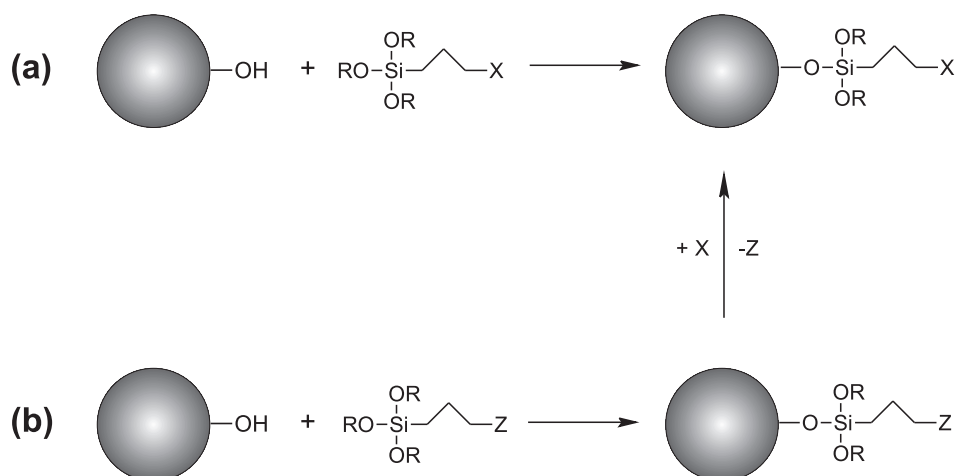
$$A = \frac{6}{\rho d} \quad (1.1)$$

In der Praxis muss jedoch ein Kompromiss zwischen kleinem d und der daraus resultierenden hohen Beladung einerseits und der Isolierbarkeit der Partikel andererseits eingegangen werden. Zudem zeigen sehr kleine Partikel ($d \ll 100$ nm) starke Agglomerationseffekte[37–39] und sind somit in Hinblick auf eine homogene Umgebung der aktiven Zentren weniger geeignet.

Monodisperse, sphärische und nicht-poröse Stöber-Kieselgelpartikel sind Substrate, die den gestellten Anforderungen entsprechen. Sie können über einen weiten Größenbereich (nm – μm) nach dem Stöber-Prozess[40] über die basisch katalysierte Hydrolyse eines Tetraalkylorthosilicats (typischerweise Ethoxy- oder Methoxyderivate) und anschließender Kondensation der hydrolysierten Spezies dargestellt werden[41–47]. Diese Partikel stellen aufgrund ihrer wohldefinierten Geometrie und Struktur ein ideales Ausgangsmaterial für ein *core/shell*-System dar. Zudem ist die SiO_2 -Matrix elektrochemisch (Isolator) und chemisch weitestgehend inert.

Eine stabile Verankerung der aktiven Spezies auf der Trägermatrix ist von entscheidender Bedeutung. Dies kann bei auf Kieselgel basierende Materialien auf mehreren Wegen erreicht werden. Eine weit verbreitete Anbindungsart ist die Beschichtung von OH-terminierten Partikeln mit Alkoxysilanderivaten, die entweder (a) selbst das aktive Zentrum enthalten oder aber (b) funktionelle Gruppen (Z) aufweisen, die in weiteren Schritten zur aktiven Spezies X umgesetzt werden können (Schema 2).

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass der genaue Anbindungsgrad der Alkoxysilanspezies (Anzahl substituierter OR-Gruppen) oft nicht exakt bekannt[48, 49] ist und die entstehende polare Siloxanbindung zwar thermodynamisch stabil, jedoch kinetisch gegenüber einer Hydrolyse labil ist[50, 51]. Zudem sind die Alkoxysilan-Vorstufen oft empfind-



Schema 2: Anbindungsstrategien ausgehend von einem OH-terminierten Kieselgelmateriale; (a): direkte Funktionalisierung; (b) stufenweiser Aufbau der aktiven Spezies X.

lich bezüglich Hydrolyse oder neigen schon bei Gegenwart von geringen Wasserspuren zur Polymerisation. Dennoch besteht diese Methode durch ihre Einfachheit und durch die Vielzahl an kommerziell erhältlichen Alkoxysilanderivaten.

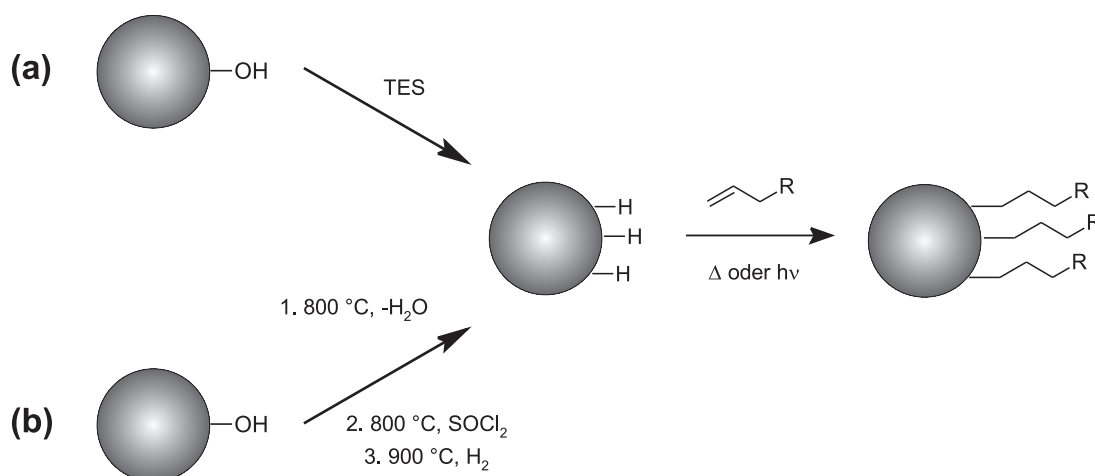
Eine weitere Synthesestrategie stützt sich auf die Bildung einer thermodynamisch stabilen und bezüglich einer Hydrolyse kinetisch inerten SiC-Bindung[50, 51]. Diese kann über eine Hydrosilylierungsreaktion zwischen einer SiH-Einheit und einer terminalen CC-Doppelbindung geknüpft werden[52, 53]. Hierzu ist eine SiH-terminierte Kieselgeloberfläche notwendig, die wiederum auf mehreren Reaktionswegen erhalten werden kann.

Eine gängige Methode stellt die Umsetzung von OH-terminierten Partikeln mit Triethoxysilan (TES) dar (Schema 3 (a))[12, 54–57]. Dabei ist zu beachten, dass auch hier der genaue Anbindungsgrad der Hydridquelle nicht bekannt ist. Das TES-modifizierte Material enthält einen beträchtlichen Anteil an polaren SiOH-Gruppen¹, die bei Wechselwirkungen, z.B. mit einer Elektrode, eine wichtige Rolle einnehmen. Für andere Anwendungsgebiete, wie z.B. die Chromatographie, stören diese Resthydroxygruppen[59, 60]. Deshalb sollte für solche Anwendungen ihre Anzahl minimal sein.

Die von Plumeré *et al.* entwickelte Chlorierungs/Reduktions-Sequenz (Schema 3 (b)) eliminiert alle auf der Oberfläche befindlichen Hydroxygruppen und lässt ausschließlich eine SiH-terminierte Oberfläche zurück[61]. Ein auf diese Weise hergestelltes Material weist aufgrund der unpolaren SiH-Funktionen einen stark hydrophoben Charakter auf.

Für die sich anschließende Hydrosilylierungsreaktion (Schema 3, zweiter Reaktionsschritt) spielt die Art der Hydrierung keine Rolle. Die Reaktion läuft sowohl auf mit TES beschichtetem Kieselgel[12], als auch auf dem nach Plumere *et al.* dargestellten Material[61] ab. Die

¹Aufgrund von sterischen Ansprüchen des Modifikators, kann nicht jede oberflächengebundene Silanolgruppe umgesetzt werden[48, 49, 58].



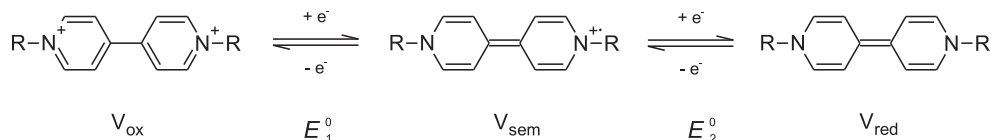
Schema 3: Synthesewege zur Generierung einer SiH-terminierten Kieselgeloberfläche und deren Umsetzung mit einem terminalen Alken. R kann entweder selbst das aktive Zentrum (X) oder eine Zwischenstufe (Z) sein.

Hydrosilylierungsreaktion kann thermisch[11, 53, 62, 63] oder photochemisch[12, 52, 54, 61, 64] induziert werden und liefert das Farner-Additionsprodukt[65] aus der Umsetzung des Olefins mit der SiH-Einheit. Dabei ist zu beachten, dass bei der thermisch induzierten Hydrosilylierungsreaktion hohe Temperaturen ($T > 160\text{ °C}$) nötig sind[11, 66]. Dies schränkt den Einsatz von Modifikatoren stark ein, da viele funktionelle Gruppen bei diesen Temperaturen nicht stabil sind. Andererseits ist bei der photochemischen Variante die UV-Durchlässigkeit des Modifikators sowie des verwendeten Lösemittels der limitierende Faktor.

Auf Grundlagen dieser Methoden wurden bereits verschiedene redoxaktive *core/shell*-Systeme entwickelt und auf ihr Redoxverhalten hin untersucht. So wurde Ferrocen — in der Elektrochemie ein wichtiger Potentialstandard[67] — auf Kieselgelpartikeln unterschiedlicher Größen immobilisiert und mit der Methode der Cyclovoltammetrie charakterisiert[6, 12–14, 18, 30, 61]. Von Speiser *et al.* wurde ein katalytisch sowie redoxaktives System basierend auf einem Ru(II)-Komplex des Noyori-Typs dargestellt, bezüglich seiner elektrochemischen Eigenschaften untersucht und in der Hydrierung von Acetophenon eingesetzt[6].

Viologene (N,N' -dialkylierte [4,4']Bipyridinium-Salze) stellen potentielle Redoxindikatoren oder -mediatoren dar[68]. Diese bereits in den 30er Jahren von Michaelis und Hill[69] entdeckte und charakterisierte Verbindungsklasse geht von einem [4,4']-verbrückten Bipyridin-system aus, das durch zwei Alkylierungsreaktionen an den Stickstoffatomen zu der zweifach positiv geladenen Spezies V_{ox} (Schema 4) umgesetzt werden kann. Diese kann schrittweise über das Monoradikalkation V_{sem} zur Neutralspezies V_{red} reduziert werden (Schema 4).

Den einfachsten Vertreter stellt das Paraquat oder auch Methylviologen (1,1'-Dimethyl[[4,4']bipyridinium) dar. Diese Verbindung findet Anwendung als Herbizid[68, 70], ihr Einsatz ist jedoch aufgrund der stark toxischen Wirkung des Methylviolo-



Schema 4: Redoxstufen der Viologene. Die oxidierte Form V_{ox} kann in zwei aufeinanderfolgende Ein-Elektronentransferreaktionen über die Radikalzwischenstufe V_{sem} zur neutralen Spezies V_{red} reduziert werden[68].

gens umstritten[70, 71]. Ein weiterer wichtiger Vertreter der Viologene ist das 1,1'-Diheptyl[[4,4']bipyridiniumdibromid (Heptylviologen). Dieses wird in Form von Schichtsystemen, bestehend aus dem Monoradikalkation, als elektrochromes Material in Displays verwendet[72].

Die Redox-Indikatoreigenschaft der Viologene[69, 73, 74] beruht auf dem Farbumschlag, der mit dem Wechsel der Oxidationsstufen einhergeht, vor allem beim Übergang von V_{ox} (oft gelb aufgrund eines Charge-Transfer Komplexes aus dem Viologenkern und den Halogenid-Gegenionen) zu V_{sem} (charakteristisches intensives Blau oder Violett)[68, 72].

Beide Stufen, V_{sem} und V_{red} , können als Mediator wirken (z.B. bei der Reduktion von Sauerstoff)[75, 76]. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Wasser werden die Viologene häufig als Redoxmediatoren in enzymatischen Reaktionen verwendet[74, 77–80].

Ihr gut untersuchtes elektrochemisches Verhalten[68, 81–83], das sich durch einen hohen Grad an elektrochemischer Reversibilität auszeichnet, sowie ihre leichte Zugänglichkeit macht sie zu attraktiven Systemen für elektrochemische Anwendungen.

Über die Synthese von redoxaktiven viologenfunktionalisierten Dendrimeren und Makromolekülen[84–89] sowie über die Immobilisierung auf Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche wie Zeolithen[19, 21, 90], porösem Kieselgel[91, 92], Nanopartikeln[93, 94] oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen[95] wurde bereits berichtet. Weiterhin wurde auch die direkte Modifikation von Elektrodenoberflächen beschrieben[96–100]. Die Modifizierung von Stöber-Partikeln mit Viologenen wurde allerdings noch nicht untersucht.

In der vorliegenden Arbeit sollen Konzepte zur Immobilisierung verschiedener Viologenspezies auf Stöber-Partikeln entwickelt und das Redoxverhalten der modifizierten Materialien untersucht werden. Die Immobilisierung der redoxaktiven Spezies, z.B. eines Mediators, ist von großem Interesse[101, 102], da dessen Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion oft nur schwer oder nur mit großem experimentellen Aufwand zu erreichen ist[103, 104]. Durch die Anwendung des *Interphasen*-Konzepts könnte diese Problematik möglicherweise umgangen werden.

Kapitel 2

Nutzung der Cyclovoltammetrie zur Charakterisierung von redoxaktiven Partikelsystemen

In diesem Kapitel soll kurz auf die Unterschiede einer diffusionskontrollierten (freies Molekül/Modifikator) sowie einer adsorptionskontrollierten (redoxaktive Partikel) Elektronentransferreaktion (ET-Reaktion) eingegangen werden. Da in der vorliegenden Arbeit primär die Cyclovoltammetrie (CV) als elektrochemische Analysemethode eingesetzt wurde, sollen die Unterschiede im voltammetrischen Verhalten diskutiert werden, welche sich aus beiden verschiedenen ET-Reaktionsmechanismen ergeben.

Zum besseren Verständnis werden zuerst die allgemeinen Grundlagen der Cyclovoltammetrie erläutert ¹.

Bei der Cyclovoltammetrie wird ein Potentialbereich, beginnend beim Startpotential E_{Start} , mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v bis zum so genannten Umschaltpotential E_{λ} durchfahren. Nach diesem *Hinlauf* wird das Vorzeichen der Spannungsvorschubrichtung umgekehrt und der Spannungszyklus durch einen *Rücklauf* bis zum Endpotential E_{Ende} geschlossen. Oft ist $E_{\text{Start}} = E_{\text{Ende}}$, dies kann aber je nach vorliegendem System und gewünschter Information variiert werden. Der Potentialverlauf kann durch eine Dreieckspannungskurve dargestellt werden (Abbildung 2.1a).

Während diesem Zyklus wird der Strom i in Abhängigkeit vom Potential E aufgezeichnet. Ist kein elektroaktives Substrat vorhanden, setzt sich die Kurve aus einem rein kapazitiven Stromanteil zusammen, wobei $i \propto v$ ist[109]. Das resultierende Voltammogramm ist in Abbildung 2.1b (gestrichelte Linie) dargestellt. Wird eine im untersuchten Potentialbereich

¹Eine detaillierte Übersicht über die Methode bieten die Aufsätze von Heinze[105] und Speiser[106, 107] sowie die Monographie von Bard und Faulkner[108].

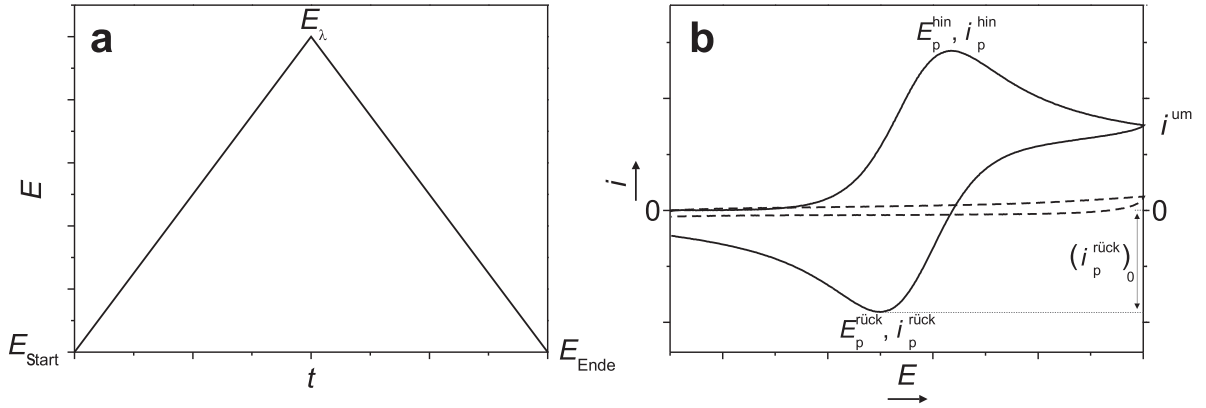


Abbildung 2.1: Potential- und Stromverlauf während eines cyclovoltammetrischen Experiments. a: Potentialzyklus (Dreieckspannungskurve); b: Voltammogramm ohne (gestrichelte Linie) und mit elektroaktivem Substrat (durchgezogene Linie, nicht grundstromkorrigiert, diffusionskontrollierte, reversible Elektrotransferreaktion).

elektroaktive Substanz zugesetzt, verändert sich das Aussehen der i - E Kurve. Zusätzlich zum kapazitiven Strom fließt jetzt — aufgrund eines induzierten Konzentrationsgradienten an der Elektrode — auch ein Faradayscher Strom (elektrochemischer Stoffumsatz), der zu einem charakteristischen Voltammogramm führt (durchgezogene Linie).

Bei der in Abbildung 2.1b gezeigten i - E -Kurve handelt es sich um eine diffusionskontrollierte, elektrochemisch reversible Ein-Elektronentransferreaktion (hier eine Oxidation). Das Formalpotential E^0 dieses Redoxpaares ist definiert über die Nernst-Gleichung (2.1)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (2.1)$$

mit $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = \text{Temperatur}$, $n = \text{Anzahl übertragener Elektronen}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $c = \text{Konzentrationen}$. Chemische Nebenreaktionen oder eine kinetische Hemmung des ET treten bei einem elektrochemisch vollständig reversiblen ET nicht auf. Weiterhin erhält man für einen reversiblen ET ein Peakstromverhältnis $i_p^{\text{rück}}/i_p^{\text{hin}}$ (Gleichung 2.2[110,111]) von 1,0

$$\frac{i_p^{\text{rück}}}{i_p^{\text{hin}}} = \frac{(i_p^{\text{rück}})_0}{(i_p^{\text{hin}})} + \frac{0,485 i^{\text{um}}}{i_p^{\text{hin}}} + 0,086 \quad (2.2)$$

(mit $(i_p^{\text{rück}})_0 = \text{Peakstrom mit Bezug auf die Strom-Nulllinie}$, $i^{\text{um}} = \text{Strom am Umschaltpotential } E_\lambda$) und eine Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p = |E_p^{\text{hin}} - E_p^{\text{rück}}| \approx 59 \text{ mV}$ [111].

Für den Peakstrom i_p^{hin} gilt nach der Randles-Ševčic-Gleichung (2.3)[112]:

$$i_p^{\text{hin}} = nFAc^0 \sqrt{\frac{DnFv}{RT}} \cdot 0,4463 \quad (2.3)$$

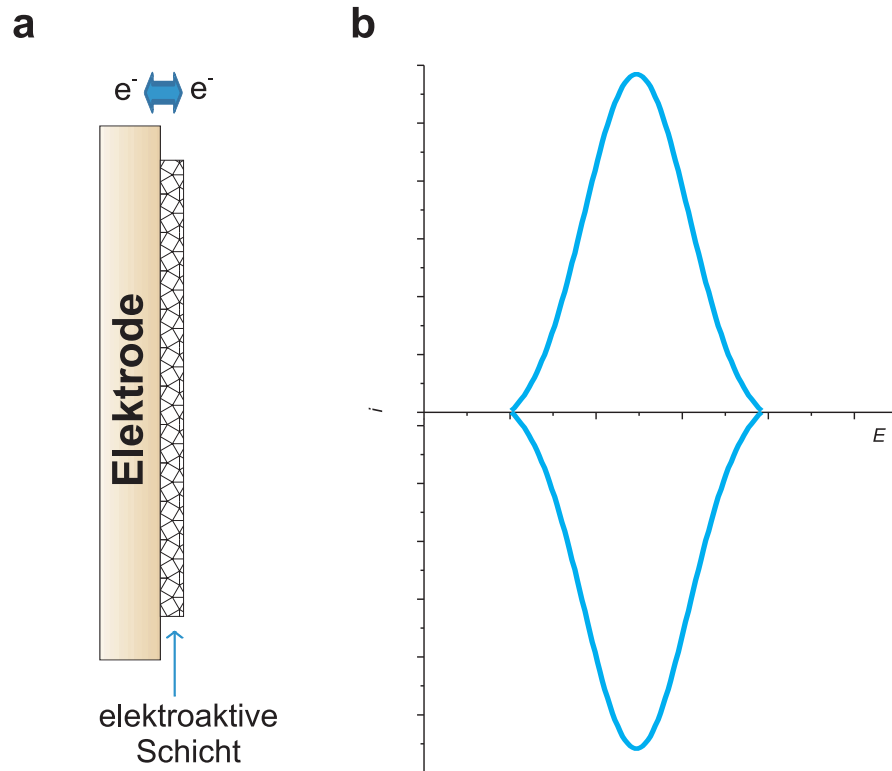


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer adsorbierten, elektroaktiven Schicht (a) und resultierendes Cyclovoltammogramm (b).

Dabei ist A die elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode, c^0 die Substratkonzentration und D der Diffusionskoeffizient. Der Peakstrom i_p^{hin} einer diffusionskontrollierten ET-Reaktion ist somit proportional zu $v^{\frac{1}{2}}$.

Für eine adsorbierte oder oberflächengebundene Spezies liegt keine Diffusion (Schema 2.2 a) vor, und es ergibt sich für den Peakstrom i_p^{hin} [113]:

$$i_p^{\text{hin}} = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma^0 \quad (2.4)$$

mit $\Gamma^0 =$ spezifische Oberflächenkonzentration (mol/cm^2). Damit ist der Peakstrom $i_p^{\text{hin}} \propto v$. Neben dem Zusammenhang zwischen i_p^{hin} und v ändert sich auch die Peakform. Man erhält ein symmetrisches Profil für die i - E -Kurve (Abbildung 2.2b)[114]². Zudem geht ΔE_p oft gegen 0 (für ein elektrochemisch reversibles adsorbiertes System gilt beim Vorliegen einer Langmuir-Isotherme: $E_p^{\text{rück}} = E_p^{\text{hin}}$ [113]).

Ob nun ein diffusionskontrollierter oder adsorptionskontrollierter Mechanismus vorliegt, wird — im Idealfall — allein anhand der Form der Kurve sowie durch die Abhängigkeit des

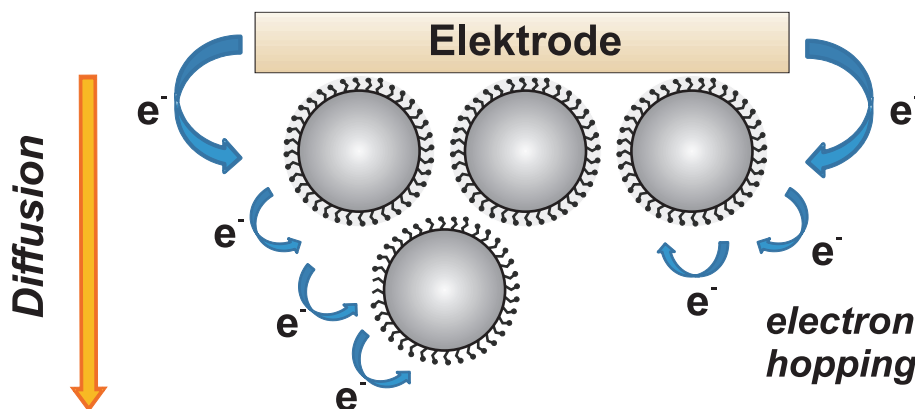
²Es sei auf die Ähnlichkeit zur Voltammetrie in Dünnschichtzellen hingewiesen. Unter diesen Bedingungen — die Schichtdicke liegt typischerweise im μm -Bereich und ist $< \delta$ — ist der Peakstrom ebenfalls proportional zu v und man beobachtet einen symmetrischen Verlauf der Redoxwellen[115].

Peakstromes i_p^{hin} von v ersichtlich. In der Praxis ist eine genaue Zuordnung jedoch aufgrund von chemischen Nebenreaktionen, Messartefakten wie dem iR -Drop oder kinetischen Effekten des Elektronentransfers oft erschwert, da diese Faktoren zu Abweichungen vom erwarteten Kurven- und Stromverlauf führen können.

Einen Spezialfall stellt der *electron hopping*-Prozess entlang einer Partikeloberfläche dar[6, 31, 34]. Hier wird in Abhängigkeit der experimentellen Zeitskala ein Übergang von adsorptionskontrolliertem zu diffusionskontrolliertem Verhalten beobachtet. Diese Zeitskala ergibt sich aus dem Verhältnis von der Dicke der Diffusionsschicht δ (Gleichung 2.5) und der Partikelgröße d [31, 34]. Für kleine Werte von v ist δ groß ($\delta > d$) und es werden alle redoxaktiven Spezies innerhalb der Schicht erfasst. Man beobachtet einen adsorptionstypischen Verlauf der i - E -Kurve.

$$\delta \propto \sqrt{\left(\frac{D_{\text{hop}}RT}{Fv}\right)} \quad (2.5)$$

(D_{hop} = Diffusionskoeffizient, der den Ladungstransfer zwischen zwei gebundenen redoxaktiven Spezies beschreibt). Ist $\delta \leq d$, also für große v -Werte, findet ein Ladungstransport (positiv oder negativ) innerhalb einer oder über mehrere redoxaktive Hüllen statt (Schema 5).



Schema 5: Schematische Darstellung eines intra- und interpartikulären *electron hopping*-Prozesses, hier einer Reduktion.

Dieser Ladungstransport unterliegt einer endlichen Elektronentransferkinetik, da für den Diffusionskoeffizienten D_{hop} gilt (Gleichung 2.6):

$$D_{\text{hop}} = \left(\frac{2}{3}\pi d_{\text{shell}}N_A\right) k_{\text{act}} \quad (2.6)$$

(mit N_A = Avogadro-Konstante und d_{shell} = Durchmesser der redoxaktiven Hülle, k_{act} = Geschwindigkeitskonstante eines homogenen Elektronentransfers einer entsprechenden Spe-

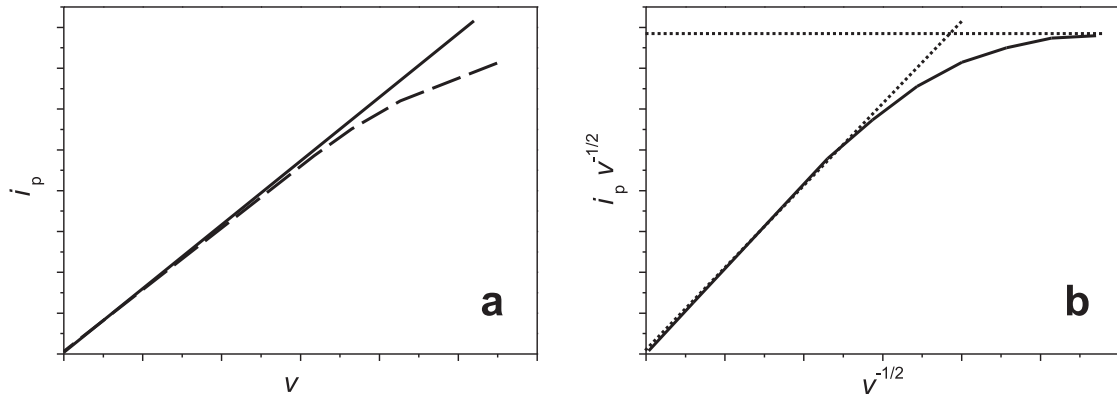


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Stromverlaufs in Abhängigkeit von v ; a: Ideales Verhalten (durchgezogene Linie) und Abweichung von der Linearität beim Eintreten eines *electron hopping*-Prozesses (gestrichelte Linie); b: Auftragung des normierten Stroms i_p/\sqrt{v} gegen \sqrt{v} nach Amatore *et al.*[31,34]. Im Falle eines Ladungstransports innerhalb der redoxaktiven Hülle erhält man aufgrund der Kinetik des Elektronentransfers zwei lineare Regime.

zies in Lösung)[31,34]. Ein diffusionsartiges Verhalten ist die Folge (ΔE_p ist groß). Zudem ist für den linearen Verlauf von i *vs.* v bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten eine Abweichung zu beobachten (Abbildung 2.3a). Trägt man nach[31] den normierten Strom $i_p^{\text{lin}} v^{-\frac{1}{2}}$ gegen $v^{\frac{1}{2}}$ auf, ergeben sich zwei Bereiche mit jeweils linearem Verlauf (Abbildung 2.3b): Adsorptionsregime für kleine v und Diffusionsregime für große v .

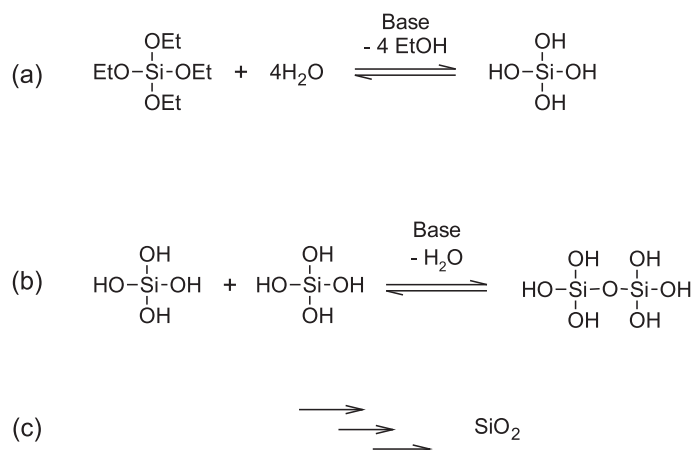
Diese Effekte wurden bereits bei der Untersuchung von redoxaktiv-modifizierten Dendrimeren und Kieselgelpartikeln beobachtet[6, 12, 31, 34].

Kapitel 3

Synthetische Vorgehensweise

3.1 Trägermaterial – Stöber-Kieselgelpartikel

Die Bildung von sphärischen, nicht-porösen Kieselgelpartikeln mit geringer Polydispersität nach dem Stöber-Prozess[40] lässt sich über die, in einem schwach basischen Alkohol/Wasser Gemisch ablaufende, vollständige Hydrolyse eines Tetraalkylorthosilicates zur *ortho*-Kieselsäure und deren Kondensation zu einem SiO₂-Netzwerk beschreiben[41–47]. Schema 6 zeigt den Reaktionsverlauf einer basenkatalysierten Umsetzung von Tetraethylorthosilicat (TEOS) zu SiO₂. Die Base, typischerweise NH₃[41, 43, 45–47], katalysiert sowohl Schritt (a) als auch Schritt (b). Das entstandene Produkt aus der Kondensation zweier *ortho*-Kieselsäuremoleküle bildet durch weitere Kondensationsreaktionen (c) schließlich ein dichtes SiO₂-Polymer.



Schema 6: Basenkatalysierte Umsetzung von TEOS zu SiO₂. Die Base katalysiert sowohl die Hydrolyse des Alkoxysilans (a) als auch die Kondensation zweier Moleküle der entstandenen Kieselsäure (b). Weitere Kondensationsreaktionen (c) führen schließlich zur Bildung eines SiO₂-Netzwerkes.

Nach dem Reaktionsstart bilden sich die nur wenige Nanometer großen Primärpartikel. Erreichen diese eine bestimmte Konzentration, bilden sich durch den Zusammenschluss mehrerer

Primärpartikel die sogenannten Sekundärpartikel. Der endgültige Durchmesser d der Stöber-Partikel wird letztlich durch die Addition einzelner Silicatmonomere und -oligomere an die Oberfläche der Sekundärpartikel bestimmt[45,116,117].

Für die Darstellung eines redoxaktiven *core/shell*-Systems, das unseren Anforderungen entspricht, muss die Trägermatrix (*core*) bestimmte Bedingungen erfüllen:

- Die Partikel müssen eine sphärische Geometrie und geringe Polydispersität aufweisen. Dies stellt eine homogene und wohl definierte Umgebung (hohe Selektivität) für die Modifikatoren zur Verfügung und sollte den Ladungstransport über die komplette Hülle erlauben.
- Der Durchmesser d der Partikel sollte aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche der Stöber-Materialien klein sein. Dies ermöglicht eine hohe Beladung mit der aktiven Spezies (siehe Gleichung 1.1).
- Es muss ein nicht-poröses und dichtes Material vorliegen, um den direkten Kontakt der redoxaktiven Modifikatoren mit einer Elektrode zu gewährleisten.
- Das Material muss geeignete und definierte Oberflächenfunktionalitäten bereitstellen, die eine gezielte Modifizierung des Partikels erlauben.

Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen können alle diese Punkte erreicht werden. In den folgenden Abschnitten sollen die dafür ausgewählten Strategien erläutert werden.

3.1.1 Sphärische Geometrie und Polydispersität

Durch die Verwendung einer schwachen Base werden bei homogenen und kontrollierten Reaktionsbedingungen sphärische Partikel erhalten[40]. Zudem darf die TEOS- sowie die Ammoniakkonzentration bestimmte Werte nicht überschreiten[118,119]. Dies gilt auch für das Erreichen einer geringen Polydispersität. Diese hängt ebenfalls von $c(\text{TEOS})$ und $c(\text{NH}_3)$ ab, jedoch zusätzlich auch von $c(\text{H}_2\text{O})$ [116,118,120].

Weiterhin muss bei der Reaktion streng auf einen homogenen Reaktionsansatz geachtet werden, da vor allem Schwankungen der Temperatur zu unterschiedlichen Größen der Partikel führen können[121]. Außerdem sollte bei der Durchführung das Reaktionsgefäß dicht verschlossen sein, um ein Entweichen von leicht flüchtigen Verbindungen und somit Konzentrationsgradienten innerhalb des Reaktionskolbens zu verhindern[121].

Aus früheren Arbeiten hat sich ein robustes und zuverlässiges System herauskristallisiert, das Stöber-Partikel mit geringer Polydispersität und sphärischer Geometrie liefert[12,39]. Dies diente als Ausgangspunkt für die Materialien der vorliegenden Arbeit.

3.1.2 Durchmesser und spezifische Oberfläche

Ein geringer Durchmesser der Partikel führt nach Gl. 1.1 zu einer großen spezifischen Oberfläche der Partikel und bietet somit die Möglichkeit einer hohen Beladung des Materials. Im Hinblick auf eine große Oberflächenkonzentration an aktiver Spezies sind deshalb kleine Partikeldurchmesser erwünscht.

Da der Durchmesser der Partikel von mehreren Parametern abhängt (z.B. $c(\text{NH}_3)$, $c(\text{H}_2\text{O})$ oder Lösemittel)[40, 45, 66, 120] ist eine Voraussage der Partikelgröße für ein gegebenes System schwierig und kann oft nur empirisch erfolgen[40, 120].

Dagegen ist der Einfluss der Reaktionstemperatur synthetisch einfacher nutzbar[45, 121]. Diese kann leicht kontrolliert und verändert werden. Tan *et al.* untersuchten den Temperatureffekt auf d zwischen $-20 - 60$ °C und stellten dabei fest, dass sich der Durchmesser reziprok zu T verhält[121]. So kann durch eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 40$ °C der Durchmesser um mehr als die Hälfte reduziert werden[121]. Für ein bestehendes System kann durch einfache Temperaturänderung der Durchmesser der Partikel in eine bestimmte Richtung gesteuert werden[39].

Größendurchmesser von 100 – 300 nm haben sich als gut zu handhabende, mit ausreichend Beladung versehene Systeme erwiesen[6, 12]. Für die Immobilisierung von Viologeneinheiten wurden deshalb Stöber-Partikel mit $d < 250$ nm verwendet.

3.1.3 Porosität und Dichte

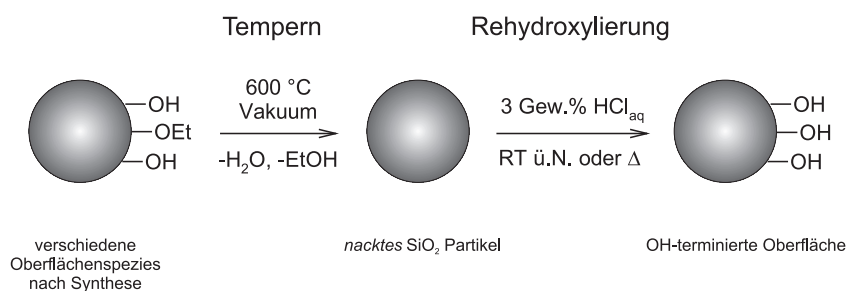
Nach der Synthese weisen die Partikel ein gewisses Maß an Mikroporosität auf[43, 45, 47]. Dies ist auf die nicht vollständige Kondensation des SiO_2 -Netzwerkes zurückzuführen. Durch eine Hochtemperaturbehandlung (Tempern) der Partikel kann ihre Mikroporosität stark reduziert werden. Die Verdichtung der Partikel während des Temperprozesses beruht auf der weiteren Vernetzungsreaktionen zwischen restlichen Silanol- und Alkoxygruppen innerhalb des Partikels[45, 122]. Ein Phasensprung der Struktur wird nicht beobachtet. Das Material ist auch nach der Behandlung bei 600 °C weiterhin röntgenamorph[13, 123]. Messungen der N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isotherme haben gezeigt, dass eine Behandlung der Partikel bei 600 °C unter Vakuum zu einer dichten SiO_2 -Matrix mit geringer Porosität führt[6, 12, 13, 37–39, 66, 123]. Zur Vollständigkeit sei darauf hingewiesen, dass ein Phasensprung zur α -Cristobalitstruktur bei Stöber-Partikeln erst bei Temperaturen > 1300 °C beobachtet werden kann[45].

3.1.4 Chemische Eigenschaften – Oberflächenzusammensetzung/Aktivierung

Nach der Synthese sind auf der Oberfläche der nativen Partikel verschiedene Spezies präsent (Schema 7). Dabei handelt es sich um OH- und nicht abreagierte EtO-Gruppen. Diese Grup-

pen besitzen unterschiedliche Eigenschaften und weisen dadurch verschiedene Reaktivitäten auf. Eine für die betrachteten *core/shell*-Systeme erwünschte, einheitliche und definierte Oberfläche ist noch nicht vorhanden. Ihre Homogenisierung ist somit unerlässlich.

Die post-synthetische Hochtemperaturbehandlung bei 600 °C eliminiert nicht nur interne, sondern auch auf der Oberfläche befindliche Hydroxy- sowie Alkoxygruppen[6, 12, 13, 45, 124]. Dadurch entsteht eine *nackte* SiO₂-Matrix mit einer reinen SiOSi-Oberfläche. Zudem werden unter diesen harschen Bedingungen restliche, im und auf dem Partikel gebundene, NH₃-Moleküle entfernt[13, 45].



Schema 7: Post-synthetische Hochtemperaturbehandlung (Tempern) und Rehydroxylierung der Stöber-Partikel. Die chemisch heterogene Oberfläche, die direkt nach der Synthese erhalten wird, kann durch den Temper- und Rehydroxylierungsprozess in eine homogene OH-terminierte Oberfläche überführt werden.

Für die weitere Modifizierung muss die Oberfläche re-aktiviert werden. Eine solche Aktivierungsmöglichkeit bietet die Rehydroxylierung des Materials im schwach sauren Milieu (Schema 7, zweiter Reaktionsschritt)[6, 12, 13, 122]. Unter diesen Bedingungen werden nur an der Oberfläche befindliche SiOSi-Bindungen angegriffen, das Bulk-Material bleibt unberührt. Es wird deshalb eine Monolage an SiOH-Funktionen erwartet.

Die mit SiOH-Funktionen ausgestattete Kieselgeloberfläche kann nun mit entsprechenden Alkoxysilanen[6, 13, 125–128], Chlorsilanen[129, 130] oder Carbonsäureestern[131] modifiziert werden.

Eine weitere Möglichkeit, die native SiO₂-Oberfläche zu aktivieren, und so die Reaktion mit Linkern/aktiven Zentren zu ermöglichen, bietet die Umwandlung der SiOSi- oder SiOH-Oberflächenstruktur in eine SiH-terminierte Oberfläche. Diese kann durch Hydrosilylierungsreaktionen mit terminalen Olefinen weiter modifiziert werden. Zwei verschiedene Verfahren zur Erzeugung einer SiH-Monolage haben sich bewährt:

- (i) eine Beschichtung rehydroxylierter Materialien mit einem Trialkoxysilan (oft Triethoxysilan) unter strikt wasserfreien Bedingungen[12, 54] oder
- (ii) die Chlorierung des SiO₂-Grundmaterials mit Thionylchlorid bei 800 °C und anschließende Hydrierung und Umwandlung der dabei entstandenen SiCl-Gruppen in SiH-Funktionen bei 900 °C in einer Wasserstoffatmosphäre. Dabei werden gleichzeitig auch alle Resthydroxygruppen eliminiert. Die Umwandlung der entstehenden SiCl-Funktionen zu SiH-Gruppen

kann auch mittels LiAlH_4 vorgenommen werden[56, 130]. Allerdings besteht dabei die Gefahr, dass Metallrückstände auf der Partikeloberfläche verbleiben, die in elektrochemischen Anwendungen stören könnten. Zudem ist die Wasserstoffquelle hydrolyseempfindlich. Eine direkte Hydrierung des Grundmaterials mit Wasserstoff bei $T > 1000$ °C ist ebenfalls möglich[57]. Jedoch ist hier die Belegung mit SiH-Gruppen auf der Kieselgeloberfläche im Vergleich zu den oben beschriebenen Methoden gering.

Die Abwesenheit von Wasser bei (i) ist nötig, um eine unerwünschte Polymerisation der Hydridquelle auf dem Partikel oder mit sich selbst zu verhindern[56]. Durch eine unkontrollierte Polymerisation würden die Partikel zwangsläufig ihre hohe Oberflächenhomogenität verlieren oder sich gar zu kovalent verknüpften Clustern zusammen schließen.

Aufgrund des sterischen Anspruchs des immobilisierten Modifikators sind zu ihm benachbarte OH-Gruppen gegenüber einer Reaktion mit weiteren Alkoxysilanspezies abgeschirmt[48, 58, 132]. Deshalb verbleibt ein gewisser Anteil an oberflächengebundenen Silanolgruppen[48, 49, 58, 132]. Diese können für bestimmte Anwendungen erwünscht sein, z.B. für eine starke Interaktion der modifizierten Partikel mit Pt-Elektrodenoberflächen[6, 12, 13].

Weg (ii) eliminiert alle OH-Gruppen und eine reine SiH-Oberfläche mit hydrophobem Charakter bleibt zurück. Diese Materialien eignen sich für Anwendungen in der Chromatographie[59, 60] und bei der Immobilisierung von Metallkomplexen. Bei letzterem wirken Resthydroxygruppen als Ligand für Metallzentren[124]. Sie können dieses koordinieren und so die Koordinationssphäre stören oder den Liganden sogar verdrängen (Transmetallierung).

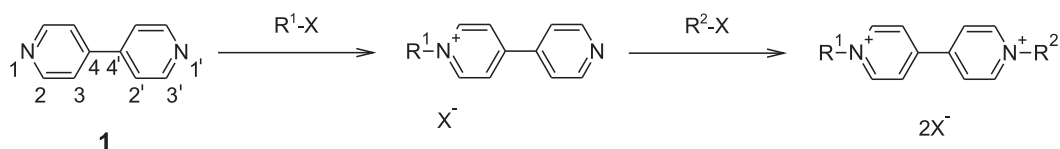
Unter kontrollierten Bedingungen wird unabhängig von der Aktivierungsart ein wohl definiertes Ausgangsmaterial für die Darstellung von *core/shell*-Systemen erhalten, welches eine hohe, für elektrochemische Anwendungen geforderte, Homogenität und Zugänglichkeit aufweist[6, 12, 13, 30].

3.2 Viologenmodifikatoren und Immobilisierung

3.2.1 Immobilisierung eines Viologen-Alkoxysilanderivates auf OH-terminierten Partikeln

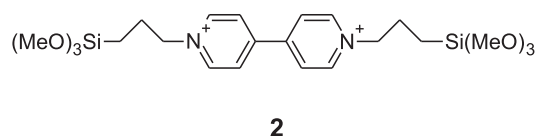
Wie oben bereits beschrieben, bietet die Immobilisierung von Alkoxyderivaten auf OH-terminierten Kieselgeloberflächen über Kondensationsreaktionen einen einfachen Zugang zu *core/shell*-Systemen. Enthält das Alkoxyderivat zudem schon das aktive Zentrum, kann mittels einer einstufigen Festphasensynthese das aktive Material dargestellt werden[6, 13, 18, 133, 134].

Viologene lassen sich relativ einfach über eine zweifache Alkylierung von 4,4'-Bipyridin **1** darstellen (Schema 8)[135]. Als Alkylierungsreagenzien werden dabei meist die entsprechenden Halogenide eingesetzt[135].



Schema 8: Viologensynthese ausgehend von 4,4'-Bipyridin durch zwei aufeinanderfolgende Alkylierungsreaktionen an den beiden Stickstoffatomen in 1- und 1'-Position. Die beiden Reste R¹ und R² können identisch oder verschieden sein.

In der Literatur bereits bekannt und für elektrochemische Anwendungen eingesetzt ist das symmetrisch aufgebaute Viologen **2**[96, 100].

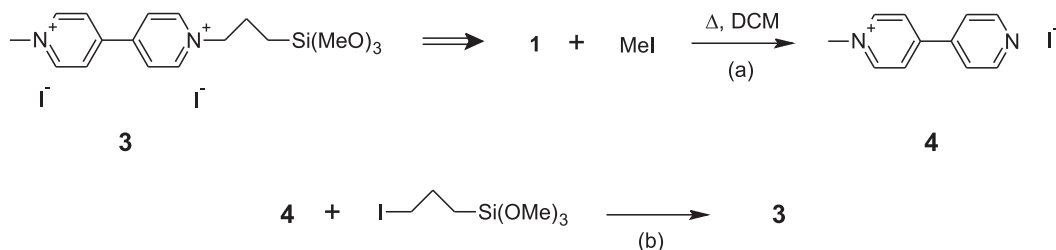


Bard *et al.*[96] sowie Lewis *et al.*[100] nutzten diese Verbindung für die direkte Modifikation einer mit einem Siloxanpolymer beschichteten Elektrode. Über die Inkorporation in poröse Kieselgelsphären wurde ebenfalls berichtet[92].

Verbindung **2** ist durch seine beiden (MeO)₃Si-Gruppen ein potentieller Modifikator, auch für den Einsatz auf OH-terminiertem Kieselgel. Da aber bei seiner Verwendung aufgrund der zwei Alkoxysilangruppen eine Mehrfachkondensation auf oder gar zwischen Partikel nicht ausgeschlossen werden kann, ist die Verwendung eines asymmetrischen Viologens mit nur einem Alkoxysilansubstituenten vorzuziehen.

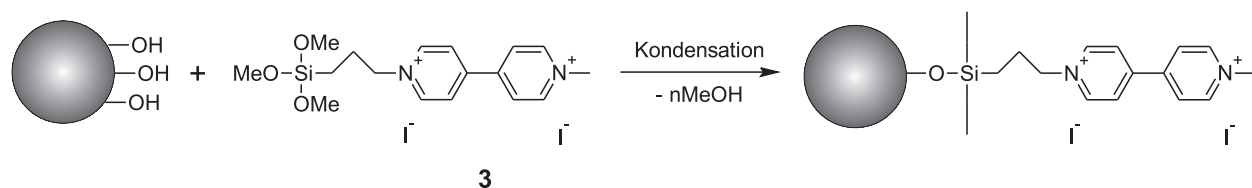
Das Viologen **3** (Schema 9) wurde bereits erfolgreich von Martin *et al.* für die Modifizierung von OH-terminierten Diamantanopartikeln eingesetzt[94]. Die Synthese beruht auf zwei

aufeinanderfolgenden Alkylierungsreaktionen mit (a) Methyljodid und (b) Trimethoxy(3-iodpropyl)silan (TMPS).



Schema 9: Synthese eines asymmetrischen Viologenderivates **3** nach[136] und[94]. Die Alkoxysilangruppe erlaubt die Immobilisierung auf OH-terminierten Kieselgelmateriale.

Die Autoren verwenden für die Umsetzung von **1** mit Methyljodid das polare Lösemittel Acetonitril (MeCN). Dies führt auch zur Bildung von geringen Mengen des dimethylierten Nebenproduktes Methylviologen. Eine Abtrennung dieser Verbindung vom gewünschten, einfach methylierten Produkt ist nötig. Verwendet man für den ersten Reaktionsschritt jedoch ein unpolares Lösemittel wie Dichlormethan (DCM), fällt das Monokation bereits während der Synthese aus dem Reaktionsgemisch aus[136]. Das Vorhandensein von Methylviologen wird praktisch nicht beobachtet[136].



Schema 10: Immobilisierung von **3** auf einem OH-terminierten Kieselgel. Durch eine Kondensationsreaktion mit oberflächengebundenen Hydroxygruppen wird eine stabile Verankerung sichergestellt. Die beiden senkrechten Striche am Siliziumatom des Modifikators sollen andeuten, dass der genaue Anbindungsgrad (Anzahl an Siloxanbindungen) nicht bekannt ist.

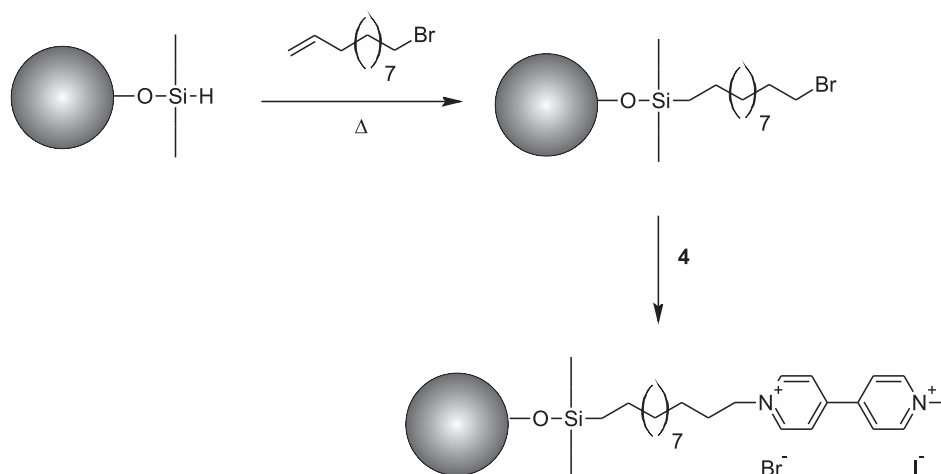
Die Alkylierung mittels TMPS liefert schließlich das Viologen **3**, welches über eine Kondensationsreaktion auf OH-terminiertem Kieselgelmateriale verankert werden kann (Schema 10). Um eine unerwünschte Polymerisation des Alkoxysilanderivates mit sich selbst oder auf der Partikeloberfläche zu vermeiden, muss bei der Anbindung unter Wasserausschluss gearbeitet werden. Die wasserfreien Bedingungen stellen die Bildung einer Monolage von **3** auf dem Partikel sicher und führen so zum gewünschten, definierten und homogenen *core/shell*-System.

3.2.2 Festphasensynthese zur Viologenimmobilisierung auf SiH-terminiertem Kieselgel

Wie bereits oben erwähnt, kann die SiH-Funktionalisierung auf mehrere Arten erfolgen. Für ihre weitere Umsetzung mit terminalen Olefinen in einer thermisch ($> 160\text{ }^\circ\text{C}$) oder pho-

tochemisch (UV-Strahlung) induzierten Hydrosilylierungsreaktion spielt die Art der SiH-Generierung keine Rolle. Die ungesättigten Verbindungen gehen die Reaktion sowohl mit TES-beschichteten Materialien als auch mit solchen, die über eine Chlorierungs/Reduktions-Sequenz dargestellt wurden, ein. So konnten bereits erfolgreich eine C18-Trennphase[11], Butyrolactamderivate[62] und ω -ungesättigte *n*-Alkylcarbonsäuren[12, 54, 61] auf unterschiedlichen Kieselgeltypen immobilisiert werden. Die säurefunktionalisierten Materialien konnten in einer weiteren Festphasenreaktion mit Ferrocenderivaten und Gadoliniumkomplexen versehen werden[12, 54, 61].

Da die Viologeneinheit aufgrund der beiden aromatischen Systeme eine starke Absorption im UV-Bereich aufweist[137], scheidet eine direkte Anbindung durch eine photochemisch induzierte Hydrosilylierungsreaktion aus. Auch die thermische Variante sollte vermieden werden, da hier unkontrollierte Zersetzungs- oder Nebenreaktionen zu erwarten sind. Hinzu kommt die schlechte Löslichkeit der Viologensalze in hochsiedenden, unpolaren Solventien, die für diese Art der Anbindung verwendet werden[66].



Schema 11: Festphasensynthese zur Immobilisierung der Viologeneinheit über eine SiC-Bindungsknüpfung durch eine thermisch induzierte Hydrosilylierungsreaktion an SiH-funktionalisiertem Kieselgel.

Da beide Methoden mit Komplikationen verbunden sind, muss der Aufbau des Viologens über eine mehrstufige Festphasensynthese erfolgen (Schema 11). Dazu wird auf dem hydridmodifizierten Material zuerst ein entsprechendes Verbindungsglied (Linker) angebinden (erster Reaktionsschritt in Schema 11). Dieser verknüpft das aktive Zentrum mit der Partikeloberfläche und formt so die Interphase. Die Wahl des Linkers wird durch dessen Siedepunkt (Sdp.) limitiert. Dieser muss ausreichend hoch sein, um Temperaturen zu erreichen, bei denen eine Addition an die Doppelbindung initiiert werden kann. Sollen kurzkettige Olefine angebinden werden (niedriger Sdp.) kann im Autoklaven bei hohen Drücken gearbeitet werden[62]. In der vorliegenden Arbeit wurde als Linker ausschließlich 11-Bromundec-1-en verwendet, da hier aufgrund des hohen Siedepunkts bei Normaldruck gearbeitet werden kann (Sdp. ≈ 150 °C bei 47 mbar). Die thermisch induzierte Anbindung eines Alkenylhalogenids

auf SiH-terminierten Stöber-Partikeln wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

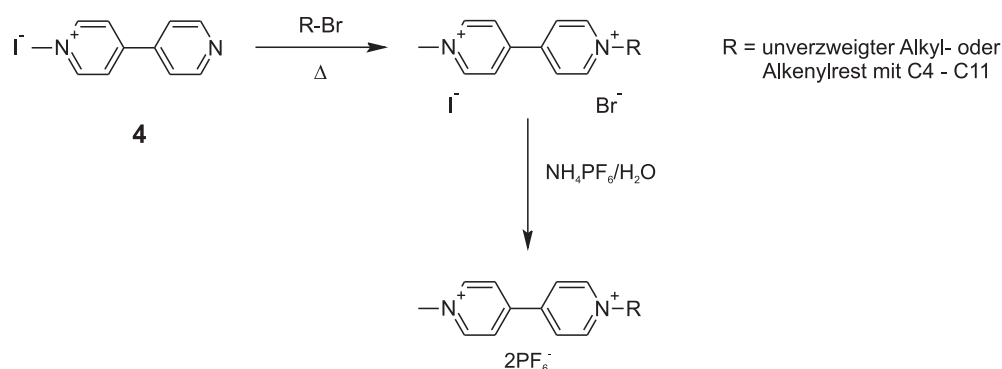
Ist der Linker auf der Oberfläche verankert, kann in einer nachfolgenden Alkylierungsreaktion die Viologeneinheit durch Umsetzung mit **4** generiert werden. Im Gegensatz zur Immobilisierung der Viologen-Alkoxysilanderivate erfolgt ein stufenweiser Aufbau der Hülle. Beide Methoden führen jedoch zu einer wohl definierten Anordnung der redoxaktiven Zentren auf der Partikeloberfläche.

3.2.3 Synthese von asymmetrischen Viologen – Modellverbindungen

Zum Vergleich der Eigenschaften der immobilisierten Spezies können Modellsysteme in Lösung herangezogen werden[6, 12, 54]. Frühere Arbeiten zeigten, dass das Redoxverhalten der immobilisierten und gelösten Spezies durchaus vergleichbar ist. So wurden nur geringe Potentialunterschiede bei der Oxidation von ferrocenmodifizierten Partikeln und dem gelösten Modifikator/Modellsubstanz festgestellt[6, 12, 30].

Ein Vergleich der viologenmodifizierten Kieselgele mit den Eigenschaften einer einfach aufgebauten Viologen-Modellsubstanz kann dazu genutzt werden, Aussagen über die Struktur und das elektrochemische Verhalten der immobilisierten Spezies zu machen.

Ausgehend von **4** können durch Variation von RBr (Schema 12) unterschiedliche asymmetrische Viologene erhalten werden[135]. Der Vergleich mit solchen Verbindungen scheint günstig, da auch im Festkörper die Viologenspezies zwei unterschiedliche Substituenten an den Stickstoffatomen trägt (Schema 10 und 11).



Schema 12: Synthese von asymmetrischen Viologenderivaten mit unverzweigtem Alkyl- oder Alkenylrest.

Durch den Austausch der Halogenidanionen durch PF_6^- -Ionen in einer Metathesereaktion mit NH_4PF_6 in Wasser wird eine Charakterisierung der dargestellten Viologen-Modellverbindungen in nicht-wässrigen Systemen möglich[136]. Durch das Umsalzen wird die Löslichkeit in organischen Lösemitteln enorm erhöht. Spektroskopische sowie elektrochemische Untersuchungen werden somit erleichtert.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Trägermaterial – Stöber-Kieselgelpartikel

4.1.1 Synthese

In der vorliegenden Arbeit wurden vier verschiedene Materialserien dargestellt: **M1a** – **f**¹, **M2a** – **c**, **M3** und **M4**. Als Ausgangspunkt für die Synthesen dienten bereits bekannte und erfolgreich angewandte Vorschriften[12, 39, 66]. Für alle Ansätze wurde TEOS als Siliziumquelle und eine wässrige NH₄OH-Lösung als Katalysator verwendet.

Serie **M1** besteht aus sechs verschiedenen Materialien **a** - **f**, die bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur – 75 °C), sonst jedoch unter identischen Bedingungen, synthetisiert wurden. Dies gilt auch für Materialien **M2a** – **c** (40 – 70 °C). Allerdings wurden für die Serien **M1** und **M2** Chemikalien aus unterschiedlichen Chargen entnommen. Innerhalb einer geschlossenen Serie wurden stets Chemikalien aus dem gleichen Gebinde verwendet. Anhand von **M1a** – **f** und **M2a** – **c** wurde der Einfluss der Temperatur auf die Partikeleigenschaften (insbesondere *d*) untersucht.

Materialien **M3** und **M4** entsprechen jeweils nur einer Präparation. Die Ansatzmenge für **M3** entspricht der doppelten Menge, die für die Stöber-Kieselgele **M1a** – **d** verwendet wurde. Durch Vergleich von **M1a** – **d**, **M1e** und **f** ($\frac{1}{4}$ der Ansatzgröße von **M1a** – **d**) sowie **M3** wurde der Einfluss der Ansatzgröße untersucht.

Für die Darstellung von **M4** wurde, im Vergleich zu den restlichen Ansätzen, eine 12,4 M NH₄OH-Lösung² an Stelle einer 13,4 M Lösung³ verwendet.

¹Die Materialien **M1a** – **f** wurden bereits während der Diplomarbeit[39] synthetisiert (dort **M2a** – **f**), jedoch nicht vollständig charakterisiert. Werte aus Ref.[39], die für die vollständigen Diskussion der Stöber-Materialien wichtig sind, sind in der vorliegenden Arbeit mit dem entsprechenden Zitat gekennzeichnet.

²bestimmt durch Titration

³Dieser Wert entspricht der nominellen Konzentration einer Lösung mit 25 Gew.% NH₃ und wurde für die Berechnung der Konzentrationen der Serien **M1** – **M3** verwendet.

Tabelle 4.1: Synthese von **M1a – f**[39], **M2a – c**, **M3** und **M4**; verwendete Eduktkonzentrationen c , Reaktionstemperaturen T und Reaktionszeiten t . Bei der Berechnung von c wurde als Gesamtvolumen das additive Volumen aller Einzelkomponenten verwendet; nominelle Konzentration der verwendeten NH_4OH -Lösung war jeweils 13,4 M (25 Gew.%), für **M4** war $c(\text{NH}_3) = 12,4$ M; für die einzelnen Serien wurden jeweils unterschiedliche Eduktchargen verwendet.

Material	$c(\text{TEOS})/\text{M}$	$c(\text{NH}_3)/\text{M}$	$c(\text{H}_2\text{O})/\text{M}$	$T/^\circ\text{C}$	t/h
M1a	0,26	0,51	9,12	RT	4
M1b	0,26	0,51	9,12	35	2,5
M1c	0,26	0,51	9,12	45	2,5
M1d	0,26	0,51	9,12	55	2,5
M1e	0,26	0,51	9,12	65	2,5
M1f	0,26	0,51	9,12	75	2,5
M2a	0,26	0,51	9,12	40	2
M2b	0,26	0,51	9,12	60	2
M2c	0,26	0,51	9,12	70	2
M3	0,26	0,51	9,12	50	2
M4	0,26	0,50	11,07	55	2

Tabelle 4.1 fasst die verwendeten Konzentrationen der Einzelkomponenten sowie Reaktions-temperaturen und -zeiten zusammen, die für die Darstellung von **M1**, **M2**, **M3** und **M4** verwendet wurden. Die Konzentrationen und Reaktionsbedingungen wurden nach den Kriterien, die in Kapitel 3.1 diskutierten Effekte auf die Partikeleigenschaften ausgewählt. Dadurch sollten die Partikel in ihrem Verhalten dem Idealsystem von monodispersen, sphärischen und nicht-porösen Teilchen sehr nahe kommen.

Da vor allem die NH_3 -Lösung durch Verdampfen[39, 66, 121] schnell ihre Höchstkonzentration verlieren kann, wurde darauf geachtet, dass alle Ansätze innerhalb einer Serie in einer möglichst kurzen Zeitspanne durchgeführt wurden. Dies sollte vergleichbare Bedingungen für die einzelnen Präparationen liefern. Zudem wurde im geschlossenen System gearbeitet, um ein Verdampfen des Ammoniaks während der Reaktion zu minimieren.

Vor Zugabe von TEOS wurde das Reaktionsgemisch ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$) mindestens 15 min lang bei entsprechender Reaktionstemperatur gehalten. Hierdurch sollten Temperaturgradienten innerhalb der Reaktionslösung vermieden werden[12, 66].

Nach dem Start der Reaktion bildet sich schon nach wenigen Minuten bzw. Sekunden (bei Temperaturen über 60°C) das Sol (starke Trübung). Sichtbare Streueffekte des Lichts durch das Sol lassen bereits während der Synthese eine grobe Abschätzung des Partikeldurchmessers zu. Suspensionen, die Partikel mit $d < 200$ nm enthalten, erscheinen blau, wohingegen ein Sol mit größeren Partikeln rötlich erscheint. Dieser Effekt wurde bereits früher beobachtet[39].

Eine mögliche Erklärung hierfür scheint die Abhängigkeit der Streuintensität vom Durchmesser des Streuers zu bieten. An Partikeln mit $d < \lambda$ wird kurzwelliges Licht (blau) stärker gestreut (Rayleigh-Streuung), dahingegen verschiebt sich die Streuintensität bei Partikeln mit $d \approx \lambda$ zu langwelligem Licht (rot, Mie-Streuung)[138].

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Partikel mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Für Partikel mit $d < 200$ nm sind dabei, je nach Geometrie und Anordnung der Zentrifuge, Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu $17\,000$ U min⁻¹ nötig[39]. Gründliches Waschen mit Wasser und Ethanol entfernt restliche Edukte und kleinere Oligomere von der Partikeloberfläche. Restwasser und -ethanol werden schließlich im Vakuum bei 100 °C abgezogen.

4.1.2 Post-synthetischer Temperprozess – Chemische Eigenschaften

Nach der Synthese sind auf der Partikeloberfläche verschiedene Oberflächenspezies (OH- und EtO-Gruppen) präsent. Diese besitzen unterschiedliche Reaktivitäten (OH: Nukleophil/Nukleofug; EtO: Nukleofug). Die Oberfläche ist chemisch inhomogen. Auch im Inneren der Partikel befinden sich noch Silanol- und Ethoxygruppen. Die Bulkmaterial hat somit noch keine vollständige Vernetzung erreicht[45].

Beide Gruppen können spektroskopisch mittels der DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform)-Spektroskopie[139–141] nachgewiesen werden. Abbildung 4.1 zeigt die DRIFT-Spektren der Materialien **M2a** (a) und **M2c** (b) direkt nach der Synthese wie unter 4.1.1 beschrieben (durchgezogene Linien). Die breite Bande um 3300 cm⁻¹ mit einer Schulter bei 3650 cm⁻¹ wird den Resthydroxygruppen zugeordnet, die Wasserstoffbrücken ausbilden[142]. Die Schulter wird durch OH-Schwingungen von isolierten Hydroxygruppen im Inneren der Kieselgelsphäre (intraglobulare Silanoleinheiten) hervorgerufen[142]. Die CH-Schwingungsbanden der Ethoxygruppen sind bei 2900 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ zu erkennen[143]. Im Bereich unterhalb 1900 cm⁻¹ liegen die für SiO₂-Materialien typischen Banden[143]. Vor allem die starke und die Spektren dominierende Bande um 1100 cm⁻¹ ist typisch für Materialien auf SiO₂-Basis (SiOSi-Deformationsschwingung)[143].

Während des Temperns werden alle Hydroxy- und Restethoxygruppen entfernt[6, 12, 13, 39, 45, 66]. Zusätzlich zu den hohen Temperaturen wird Vakuum angelegt, um die durch Kondensationsreaktionen freigesetzten Wasser- und Ethanolmoleküle schnell zu entfernen. Die DRIFT-Spektren (Abbildung 4.1) der getemperten Materialien zeigen nur noch sehr schwache Signale bei ≈ 3500 cm⁻¹. Demnach wurden die meisten OH-Gruppen entfernt (a: **M2a**, b: **M2c**; gestrichelte Linien). Banden, die den CH-Schwingungen von Ethoxygruppen zugeordnet werden können, sind nicht zu sehen. Die Alkoxygruppen wurden vollständig entfernt. Das intensitätsstärkste Signal bleibt weiterhin die Bande der SiOSi-Schwingung.

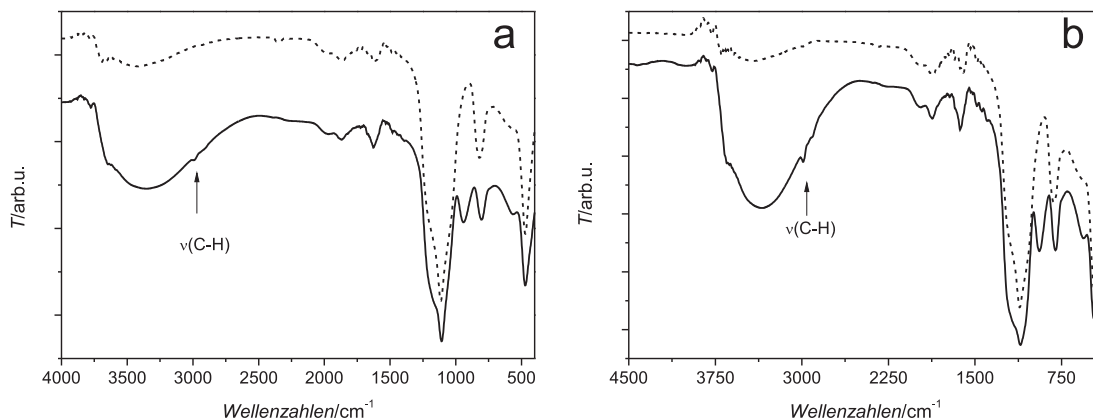


Abbildung 4.1: DRIFT-Spektren (KBr-Matrix) der Materialien **M2a** (a) und **M2c** (b) direkt nach der Synthese und Trocknen bei 100 °C (durchgezogene Linien) sowie nach dem post-synthetischen Temperprozess bei 600 °C (gestrichelte Linien)

Zusätzlich zur OH- und EtO-Eliminierung werden bei diesen hohen Temperaturen auch restliche NH_3 -Moleküle aus den Poren und von der Oberfläche der Partikel entfernt[13,45]. Beides macht sich in einem Gewichtsverlust der Materialien bemerkbar[39]. Die Masseabnahme des Bulkmaterials in den Serien **M2** und **M3** beim Tempern betrug zwischen 9 und 18 %. Werte für die Materialien der Serie **M1** wurden bereits in[39] bestimmt (9 – 20 %).

4.1.3 Rehydroxylierung

Der Tempersschritt führt zu einer reinen SiO_2 -Matrix und bildet eine homogene, aber unreaktive Oberfläche. Um weitere Oberflächenmodifizierungen zu ermöglichen, wurden einige Stöber-Materialien (**M1d**, **M2a - c**, **M3** und **M4**) in verdünnter wässriger HCl (3 %) rehydroxyliert (Schema 7). Die OH-terminierten Materialien werden als **M1d_{OH}**, **M2a_{OH}** – **M2c_{OH}**, **M3_{OH}** und **M4_{OH}** bezeichnet.

Für die Rehydroxylierung der verschiedenen Kieselgele mit verdünnter Salzsäure wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen gewählt. Die Kieselgele **M1d**, **M2a** und **M4** wurden in 3%iger Säure suspendiert und 1 – 3 h lang auf ≈ 100 °C erhitzt. Die Materialien **M2b**, **M2c** und **M3** wurden bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Eine breite Bande um 3300 cm^{-1} in den DRIFT-Spektren der rehydroxylierten Materialien demonstriert die erfolgreiche Regenerierung der oberflächengebundenen Silanolgruppen (Abbildung 4.2). Die Signale der SiO_2 -Matrix entsprechen denen der getemperten Stöber-Materialien. Die unterschiedlichen Reaktionszeiten und -temperaturen führen zu vergleichbaren Ergebnissen.

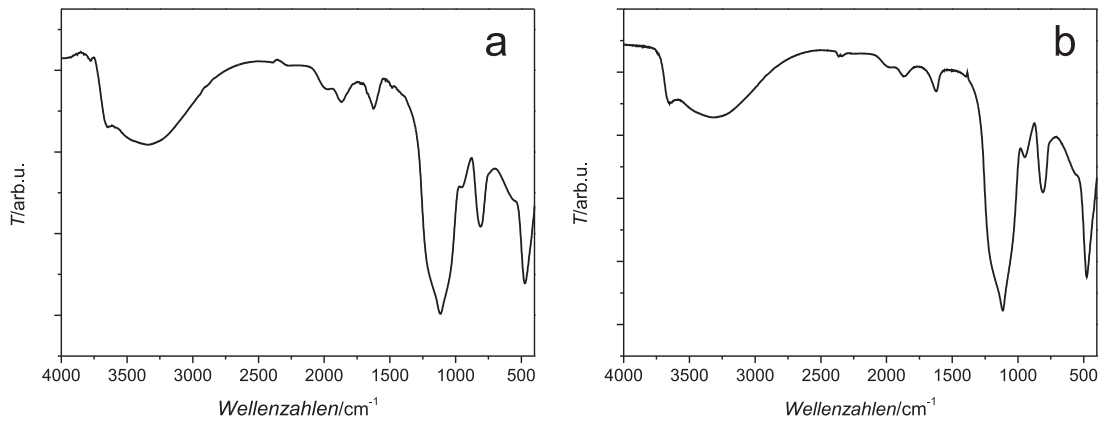


Abbildung 4.2: DRIFT-Spektren (KBr-Matrix) der rehydroxylierten Kieselgele M1d_{OH} (a) und M2b_{OH} (b).

4.1.4 Geometrie und Polydispersität – Festkörper und Suspension

Die durch den Stöber-Prozess hergestellten Materialien lassen eine sphärische Geometrie der Partikel erwarten[40]. Um dies bei den vorliegenden Ansätzen zu überprüfen, wurden rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Materialien $\text{M1} - \text{M4}$ angefertigt. Die Bilder (Abbildung 4.3) zeigen sphärische Partikel ohne Beschädigungen oder Unregelmäßigkeiten.

Der Durchmesser d_{REM} der Partikel entspricht dem arithmetischen Mittel aus n individuellen Partikeldurchmessern, die aus m Bildern, durch Ausmessen der Einzelpartikel, bestimmt wurden (Tabelle 4.2). Durch die Verwendung unterschiedlicher Reaktionstemperaturen konnten Partikel in einem Größenbereich von 100 – 600 nm dargestellt werden. Alle Materialien zeichnen sich durch eine geringe Polydispersität aus. Dies beweisen die geringen Werte der Standardabweichung σ (Tabelle 4.2). Partikel mit $d_{\text{REM}} < 200$ nm weisen gegenüber den größeren Partikeln eine erhöhte Polydispersität auf. Dies geht aus den Werten der relativen Standardabweichung c_v [144] hervor (Tabelle 4.2). Der Absolutwert von c_v ist jedoch klein und liegt für alle Materialien nahe dem Wert eines monodispersen Materials ($c_v = 0$). Dennoch zeigen die Werte für c_v , dass die Synthese sehr kleiner Partikel bei gleichzeitigem Erhalt einer geringen Polydispersität stark erschwert wird.

Die Größenverteilung der Partikel innerhalb eines Materials folgt nahezu einer Gauß-Verteilung. Abbildung 4.4 zeigt die Verteilungsdiagramme der Materialien M1e , M1f , M2c_{OH} und M3 mit angefütteten Gauß-Kurven. Bei sehr kleinen Durchmessern wird eine asymmetrische Verteilung erhalten (Abbildung 4.4c)[39]. Im unteren Größenbereich wird die Kurve in Abb. 4.4c abrupt abgebrochen. Die Abtrennbarkeit der Partikel wird durch die verwendete Zentrifuge bestimmt. Diese kann entsprechend ihrer technischen Spezifikationen Partikel nur bis

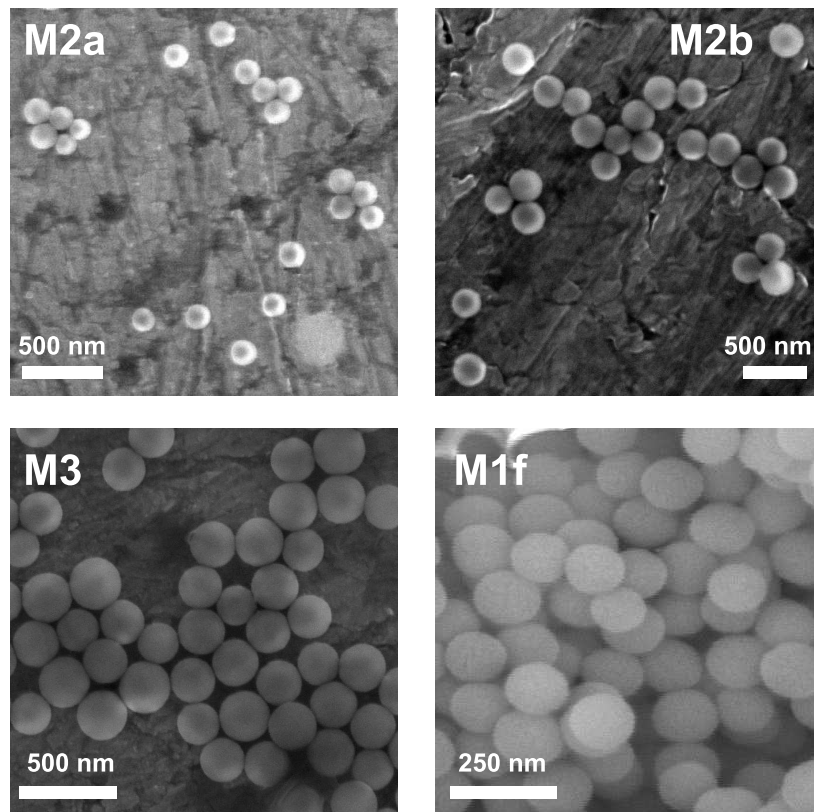


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der Materialien **M2a**, **M2b**, **M3** und **M1f** nach der Hochtemperaturbehandlung bei 600 °C; Arbeitsabstand: 9,9 mm (**M2a**), 9,8 mm (**M2b**), 10,1 mm (**M3**), 11,0 mm (**M1f**); Beschleunigungsspannung: 20 kV (**M2a**, **M2b**, **M3**); 10 kV (**M1f**).

Tabelle 4.2: Durchmesser der Materialien **M1**, **M2** und **M3** im trockenen Zustand d_{REM} und in Suspension d_{DLS} ; n = Anzahl individueller Partikeldurchmesser aus REM-Aufnahmen; m = Anzahl der zur Auswertung herangezogenen REM-Aufnahmen; $c_v = \sigma/d_{\text{REM}}$, relative Standardabweichung[144] mit σ = Standardabweichung (aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nochmals die Reaktionstemperaturen für die Synthese der einzelnen Materialien angegeben).

Material	n	m	d_{REM}/nm	c_v	$d_{\text{DLS}}(\text{H}_2\text{O})/\text{nm}$	$d_{\text{DLS}}(\text{EtOH})/\text{nm}$
M1a (RT) ^a	195	3	576 ± 21	0,037	566	619
M1b (35 °C) ^a	208	4	551 ± 22	0,040	573	583
M1c (45 °C) ^a	160	4	491 ± 33	0,067	472	442
M1d (55 °C) ^a	204	3	267 ± 23	0,086	242	287
M1e (65 °C) ^b	161	6	189 ± 14	0,063	172	228
M1f (75 °C) ^b	170	7	188 ± 14	0,074	183	215
M2a (40 °C)	81	4	254 ± 17	0,067	268	321
M2b (60 °C)	84	2	165 ± 13	0,079	184	224
M2c (70 °C)	458	3	125 ± 14	0,112	150	177
M3 (50 °C)	202	5	235 ± 17	0,072	232	235
M4 (55 °C)	81	3	241 ± 30 ^c	0,125		

^a Werte wurden aus Ref.[39] entnommen

^b Werte für d_{DLS} stammen aus Ref.[39]

^c rehydroxyliertes Material, **M4_{OH}**

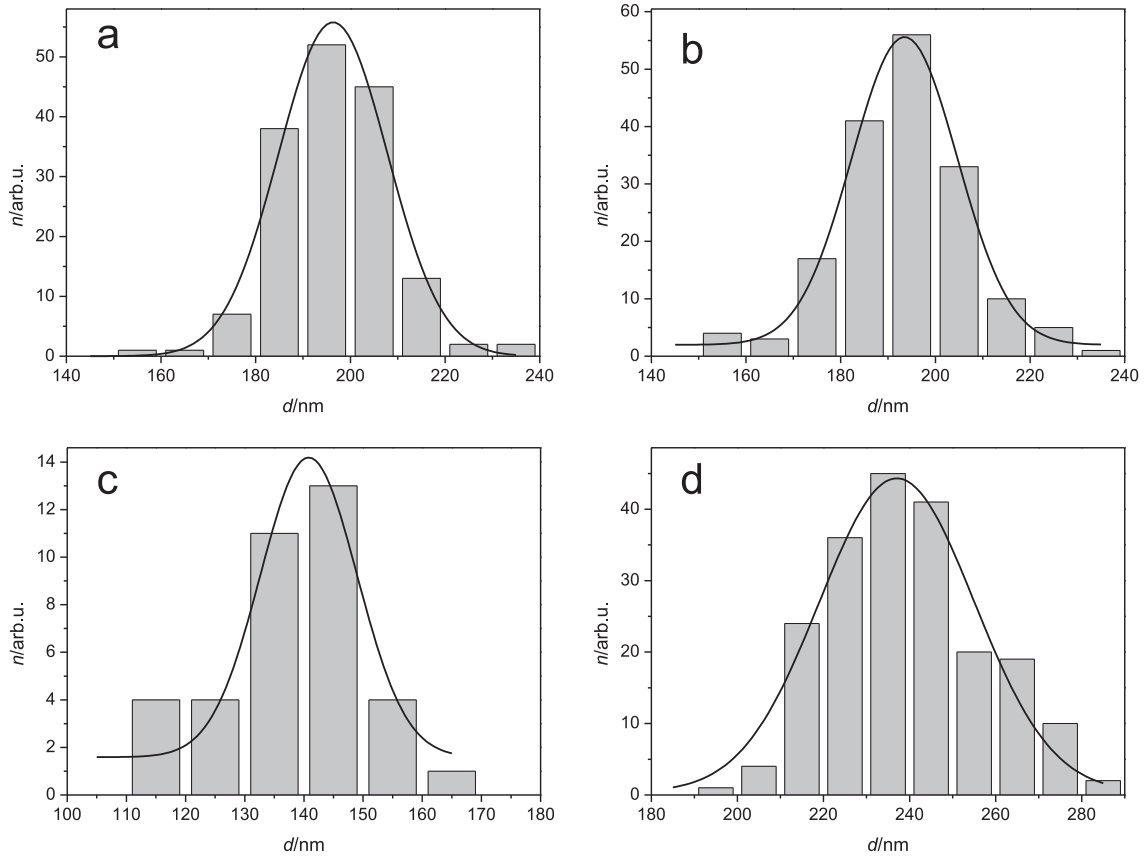


Abbildung 4.4: Größenverteilung der Partikel mit angefitzten Gauß-Kurven. a: **M1e**, $d_{\text{Fit}} = 196$ nm; b: **M1f**, $d_{\text{Fit}} = 193$ nm; c: **M2c_{OH}**, $d_{\text{Fit}} = 141$ nm; a: **M3**, $d_{\text{Fit}} = 237$ nm (zur Erfassung der Häufigkeit wurde der untersuchte Größenbereich in 10 nm große Fenster unterteilt (entspricht einer Säule) und alle Partikel innerhalb eines Fensters zusammen gezählt).

zu einem bestimmten Durchmesser abtrennen.

Aus den REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass die Partikel im trockenen Zustand zur Agglomeratbildung tendieren. Um zu überprüfen, ob es sich um eine irreversibel Aggregatbildung der Partikel handelt oder um lose, dispergierbare Agglomerate, wurden Wasser- und Ethanol suspensionen mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Durch das dynamische Verhalten des Partikelensembles in einer Suspension kann über das erzeugte Streuinterferenzmuster und den daraus bestimmten Diffusionskoeffizienten D der hydrodynamische Durchmesser d_h nach der *Stokes-Einstein* Gleichung 4.1[145] bestimmt werden

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h} \quad (4.1)$$

(mit k_B = Boltzmannkonstante, T = Temperatur, η = dynamische Viskosität). Durchmes-

ser aus DLS-Experimenten d_{DLS} , die deutlich über d_{REM} liegen, würden auf einen Zusammenschluss mehrerer Partikel hindeuten. Werte für d_{DLS} von ultraschallbehandelten Proben der Materialien **M1** – **M3** zeigen eine gute Übereinstimmung mit den d_{REM} -Werten (Tabelle 4.2). Dies verdeutlicht, dass die Kieselgelsphären in polaren Lösemitteln als isolierte Teilchen vorliegen. Es sei darauf hingewiesen, dass bei unzureichender Behandlung im Ultraschallbad oder nach längerem Stehenlassen der ungerührten Proben eine Auswertung mittels DLS nicht möglich oder stark erschwert ist: Partikel mit großem d setzen sich schnell ab (Signalintensität verringert sich während der Messung), kleinere Partikel neigen zur Clusterbildung (Größenverteilung wird breit). Dies ist eine wichtige Erkenntnis, die Folgen für die weitere Umsetzung der Partikel hat: vor jedem Reaktionsschritt müssen die Materialien im entsprechenden Reaktionsmedium gründlich mittels Ultraschall suspendiert werden. Zusätzlich sollte auf heftiges Rühren während der Reaktion geachtet werden. Bei Agglomeratbildung kann nur ein Teil der Kieselgeloberfläche mit den Modifikatoren reagieren. Dies führt zu Inhomogenitäten auf der Oberfläche und vermindert die Materialbeladung.

Vergleicht man die mittels DLS bestimmten Durchmesser in den beiden Lösemitteln, fällt auf, dass der in Ethanol bestimmte Wert gegenüber dem in Wasser erhöht ist. Da der hydrodynamische Durchmesser gemessen wird, ist dies nicht überraschend. Vermutlich können die polaren Wassermoleküle die Kieselgelsphären besser suspendieren als die schwächer polaren EtOH-Moleküle. Ein Anstieg von d_{DLS} ist die Folge. Auch dynamische Gleichgewichte zwischen einzelnen Partikeln können die Diffusion der Teilchen durch Wechselwirkungen untereinander verlangsamen und so den Durchmesser nach Gleichung 4.1 vergrößern.

Rehydroxylierte Materialien

REM-Aufnahmen der OH-modifizierten Materialien zeigen sphärische Partikel auch nach der Rehydroxylierung (Abbildung 4.5). Die quantitative Auswertung des Durchmessers von Material **M2c_{OH}** liefert einen Wert von 133 ± 12 nm. Dieser ist statistisch nicht von dem nach dem Tempern bestimmten Wert (125 ± 14 nm) zu unterscheiden. DLS-Messungen in wässrigen Suspensionen der Materialien **M2a_{OH}** und **M2b_{OH}** liefern Werte für $d_{\text{H}_2\text{O}}$ von 266 bzw. 156 nm. In beiden Fällen tritt ebenfalls nur eine geringfügige Abweichung von den Werten der getemperten Kieselgele auf (268 nm und 150 nm). Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Rehydroxylierung keinen Einfluss auf die Geometrie und den Durchmesser der Partikel hat. Die homogene und definierte Oberfläche bleibt somit auch nach der Säurebehandlung erhalten.

4.1.5 Effekt der Reaktionstemperatur auf den Durchmesser der Partikel

Aus der Literatur ist bekannt[39, 121], dass erhöhte Temperaturen aufgrund einer Beschleunigung der Hydrolyse- und Kondensationsrate zu kleineren Partikel führen, da am Beginn

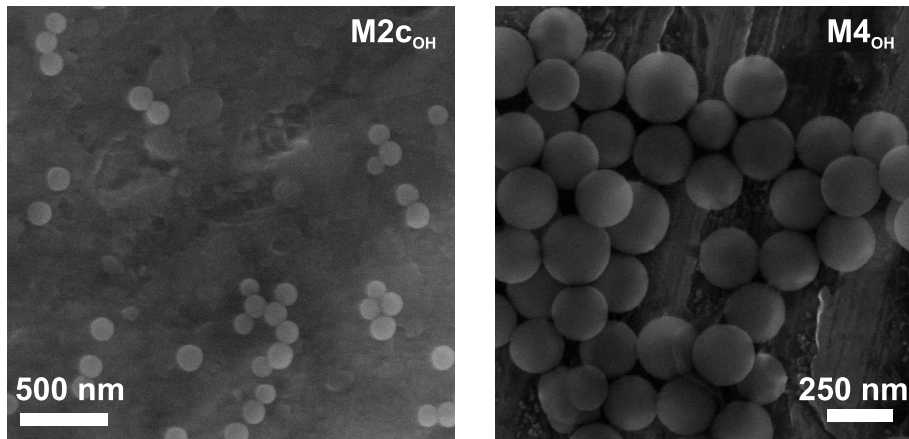


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der rehydroxylierten Materialien $\mathbf{M2c_{OH}}$ und $\mathbf{M4_{OH}}$; Arbeitsabstand: 9,8 mm ($\mathbf{M2c_{OH}}$) und 10,1 mm ($\mathbf{M4_{OH}}$); Beschleunigungsspannung: je 20 kV.

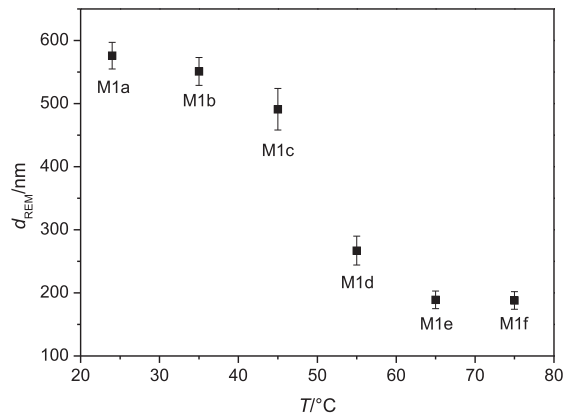


Abbildung 4.6: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers d_{REM} von der Reaktionstemperatur T . a: Serie $\mathbf{M1}$; die Fehlerbalken entsprechen den individuellen Standardabweichungen (σ).

der Reaktion mehr Primärpartikel gleichzeitig gebildet werden und somit weniger Material zum Wachstum beitragen kann. In den meisten Fällen wurde nur ein kleiner Temperaturbereich untersucht und Effekte auf die Polydispersität vernachlässigt. Da die Größenverteilung in Bezug auf eine hohe Homogenität in unserem Fall sehr wichtig ist, wurde der Effekt von T auf d an den Reihen $\mathbf{M1}$ und $\mathbf{M2}$ untersucht.

Der Verlauf der Durchmesser von Materialien $\mathbf{M1a} - \mathbf{M1f}$ in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (Abbildung 4.6) bestätigt, dass durch Erhöhung von T kleinere Partikel erhalten werden können ($d(\mathbf{M1a}) = 576 \pm 21$ nm, $d(\mathbf{M1f}) = 188 \pm 14$ nm, $\Delta d \approx 390$ nm bei $\Delta T \approx 50$ °C). Serie $\mathbf{M2}$ bestätigt den Effekt. Die Unterschiede in d sind hier jedoch deutlich geringer ($\Delta d \approx 130$ nm, $\Delta T = 30$ °C).

Die Fehlerbalken in Abbildung 4.6 geben die Standardabweichungen der Durchmesser wieder (vgl. Tabelle 4.2). Der größte Wert ergibt sich bei 45 °C. Zudem wird in diesem Temperaturbereich (40 °C – 50 °C) der größte Sprung im Durchmesser ($\Delta d \approx 300$ nm) beobachtet. Schon

kleine Temperaturunterschiede haben also einen starken Einfluss auf d . Die hohe Standardabweichung von $d(\mathbf{M1c})$ ist demnach möglicherweise auf T -Gradienten im Reaktionsgefäß zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Serien **M1** und **M2** zeigen eindrucksvoll, dass durch die Variation der Reaktionstemperatur der Durchmesser der Partikel eines gegebenen Systems gezielt in die gewünschte Richtung gelenkt werden kann. Bestimmte Werte für T (Serie **M1**: 40 – 50 °C) sollten jedoch vermieden werden, da die hierbei erhaltenen Partikel erhöhte Werte für σ bzw. c_v aufweisen. Limitierungen stellen der Siedepunkt und der Schmelzpunkt des verwendeten Lösemittelgemischs dar.

4.1.6 Reproduzierbarkeit und Vergrößerung des Ansatzes

Reproduzierbarkeit

Alle Materialien der Serien **M1** – **M3** wurden nach einer Arbeitsvorschrift basierend auf Ref.[12] und mit nominell identischen Eduktkonzentrationen (Tabelle 4.1) synthetisiert. Für Materialien innerhalb einer Reihe wurden jeweils Chemikalien derselben Charge verwendet, allerdings wurden für jede Serie verschiedene Gebinde verwendet.

Material **M3** (50 °C) sollte sich demnach in Bezug auf d zwischen den Ansätzen **M1c** (45 °C) und **M1d** (55 °C) einordnen. Vergleicht man aber die Durchmesser der Materialien, weist **M3** mit $d = 235$ nm einen um ≈ 30 nm kleineren Wert als **M1d** (267 nm) auf, obwohl letzteres bei einer um 5 °C höheren Temperatur hergestellt wurde. Genauso sollte Material **M2a** (254 nm) einen größeren Durchmesser als **M1c** (491 nm) besitzen, jedoch ist genau das Umgekehrte der Fall. Der Unterschied ist hier mit über 200 nm Differenz noch drastischer.

Alle diese Materialien (**M1d**, **M2a**, **M3**) wurden im Temperaturbereich zwischen 35 °C und 55 °C synthetisiert. Dieser Bereich wurde, wie oben gezeigt, als derjenige identifiziert, in dem der Einfluss von T auf d maximal ist. Geht man von sonst identischen Bedingungen bei der Herstellung der Kieselgele aus, können die Schwankungen in d durch Temperaturgradienten im Reaktionsgemisch erklärt werden.

Die Verwendung von unterschiedlichen Edukt-Chargen kann zusätzlich zu den Temperaturschwankungen auch zu Unterschieden in den eingestellten Konzentrationen der Edukte führen. Vor allem die Alterung der Ammoniaklösung (Verlust von NH_3 durch Verdampfen) spielt hier eine wichtige Rolle[37, 39, 66, 121]. Die Konzentration dieser Lösung sollte vor Reaktionsbeginn, im Hinblick auf eine hohe Reproduzierbarkeit der Ansätze, stets bestimmt werden. Um den Effekt der Alterung der NH_3 -Lösung gering zu halten, sollten alle Materialien einer Serie in einem möglichst kurzen Zeitraum dargestellt werden.

Ansatzgröße

Eine Vergrößerung des Ansatzes sollte keinen negativen Einfluss auf die Geometrie sowie die Polydispersität der Partikel haben[6,66,146]. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Material **M3** entspricht mit einem Reaktionsvolumen von ≈ 400 ml dem Dreifachen der Ansatzgröße der Kieselgele **M1a – d**, dennoch sind die Form sowie die Werte für σ und c_v der Partikel vergleichbar (Tabelle 4.2).

Für den Vergleich der Materialien **M1a – d** und **M1e** und **f** (entsprechen $\frac{1}{4}$ des Ansatzvolumens von **M1a – d**) gilt Analoges. Jedoch sind die Werte für c_v aufgrund des geringen Durchmessers der Materialien **M1e** und **f** gegenüber den Werten für **M1a – d** leicht erhöht.

4.1.7 Spezifische Dichte und Oberfläche

Spezifische Dichte der Partikel

Durch die post-synthetische Hochtemperaturbehandlung bei 600 °C und die dabei ausgelösten, internen Kondensationsreaktionen wird eine dichte SiO₂-Matrix erwartet[45,122]. Dichtemessungen mittels der Helium-Pyknometrie an den getemperten Materialien **M1a – d** bestätigen dies (Tabelle 4.3). Aus dem Mittelwert ergibt sich ein Wert für ρ_{He} von $2,20 \pm 0,03$ g cm⁻³. Dieser ist identisch zum Literaturwert für amorphes Kieselgel[45].

Gay-Lussac-Pyknometrie in Wasser an den Materialien **M1a - b**, **M2c** sowie **M3** liefert mit $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,91 \pm 0,09$ g cm⁻³ einen gegenüber ρ_{He} geringeren Wert für die Dichte. Die Abweichung zu ρ_{He} wird vermutlich durch Mikroporen ($d < 2$ nm) innerhalb der Partikel hervorgerufen, welche für Wasser unzugänglich sind (jedoch nicht für Heliumgas). Somit beschreibt ρ_{He} die skelettale Dichte und $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ die Bulkdicke des Materials. Aufgrund der geringen Unterschiede von $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ und ρ_{He} kann aber von einem geringen Maß an Mikroporosität ausgegangen werden.

Ein experimentelles Problem der Gay-Lussac-Pyknometrie stellt der Verlust von Material beim Aufsetzen des Stopfens auf das bis zum Rand gefüllten Pyknometer dar. Dieses wird vor der Messung mit der Probe beschickt und anschließend mit Wasser aufgefüllt. Da die Kieselgelprobe nun als Suspension vorliegt, die Methode jedoch für nicht dispergierbare Festkörperproben konzipiert wurde, geht beim Aufsetzen des Stopfens ein geringer Teil des Materials verloren.⁴ Da nach Gleichung 4.2 die Dichte direkt von der eingesetzten Masse der Probe abhängt, führt der Verlust unvermeidlich zu einem Fehler in der Berechnung von ρ .

$$\rho = \frac{(m_1 - m) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{(m_3 - m) - (m_2 - m_1)} \quad (4.2)$$

⁴Da Luftblasen im Pyknometer das Ergebnis verfälschen, ist ein vollständiges Auffüllen des Pyknometers mit Wasser nötig. Über eine Kapillare wird beim Aufsetzen des Stopfens überschüssige Flüssigkeit — hier die Partikelsuspension — abgeleitet.

Tabelle 4.3: Dichte der Materialien **M1a** – **M1f**, **M2c** und **M3** bestimmt mittels Helium- (ρ_{He}) und nach Gay-Lussac-Pyknometrie in Wasser ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$).

Material(T)	$\rho_{\text{He}}/\text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g cm}^{-3}$
M1a	$2,15 \pm 0,04$	$1,99 \pm 0,20$
M1b	$2,20 \pm 0,02$	$1,81 \pm 0,22$
M1c	$2,20 \pm 0,03$	$1,95 \pm 0,10$
M1d	$2,23 \pm 0,03$	$2,04 \pm 0,06$
M1e		$1,81 \pm 0,19$
M1f		$1,82 \pm 0,18$
M2c		$1,96 \pm 0,08$
M3		$1,91 \pm 0,06$
Mittelwert	$2,20 \pm 0,03$	$1,91 \pm 0,09$

(mit m = Masse des Pyknometers, m_1 = Masse des Pyknometers mit Probe, m_2 = Masse des Pyknometers mit Probe und Messflüssigkeit, m_3 = Masse des Pyknometers mit Messflüssigkeit). Dieser Fehler kann minimiert werden, indem zuerst der nicht aufgesetzte Stopfen zusammen mit dem gefüllten Pyknometer abgewogen und anschließend die Masse des Pyknometers mit aufgesetztem Stopfen bestimmt wird. Aus der Differenz der beiden Massen kann der Verlust an Kieselgel, unter Annahme einer homogenen Partikelsuspension, berechnet, und somit der Wert für ρ korrigiert werden. Durch Vergleichsmessungen wurde der maximale Fehler auf $\approx 2\%$ bestimmt. Bei Partikeln mit großen d fällt der Fehler geringer aus, da sich die größeren Partikel gegenüber den kleineren (< 300 nm) sehr schnell absetzen.

Die Ergebnisse der Pyknometriemessungen zeigen, dass mit der gewählten Synthesestrategie und dem post-synthetischen Temperschritt eine hoch kondensierte und somit dichte Trägermatrix dargestellt wird.

Spezifische Oberfläche der Partikel

Die spezifischen Oberflächen A_{BET} der Partikel wurden aus den N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen mit der BET-Multipoint-Methode⁵ [147, 148] bestimmt [148]. Für die verschiedenen Materialien der einzelnen Serien wurden Werte im Bereich von $5,6 - 27,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt (Tabelle 4.4).

Die Flächen sind vergleichbar mit denen von Stöber-Materialien mit ähnlichem d [6, 12, 13, 54]. Durch eine t -Plot Analyse der BET-Daten [148] kann die spezifische Mikroporenoberfläche A_t bestimmt werden. Aus ihr berechnet sich die spezifische externe Oberfläche A_{ext} ($A_{\text{BET}} - A_t$). Tabelle 4.4 fasst die ermittelten Werte für die Materialien **M1a** – **f**, **M2c** und **M3** zusammen.

⁵Benannt nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller

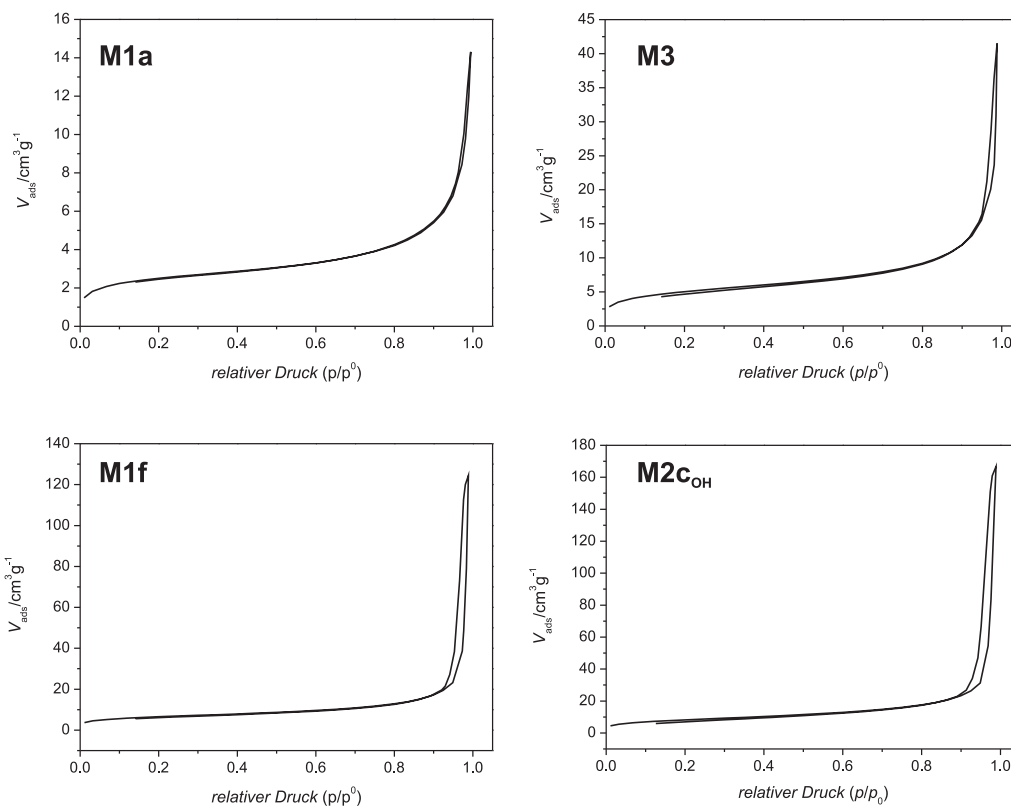


Abbildung 4.7: N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen der Materialien **M1a**, **M1f**, **M3** und **M2c_{OH}**. Die Isothermen entsprechen denen eines nicht-porösen Materials (Typ II Isotherme[148]). Für Partikeldurchmesser < 200 nm wird eine schwache Hysterese beobachtet, welche auf Kapillarkondensation von N₂ in Makroporen ($d = 2 - 50$ nm) zurückzuführen ist[149]. Die Isothermen nähern sich dem Verlauf von Typ IV Isothermen an[148].

Tabelle 4.4: Spezifische Oberflächencharakteristika der Materialien **M1a** – **M1f**, **M2c_{OH}** und **M3**. A_{BET} = spezifische Oberfläche des Bulkmaterials bestimmt über die Analyse der N₂-Adsorptions-Desorptions-Isotherme (BET-Methode); A_t = spezifische Mikroporenoberfläche aus der t -Plot Analyse der BET-Daten[148]; $A_{\text{ext}} = A_{\text{BET}} - A_t$, externe spezifische Oberfläche; A_{REM} = nach Gl. 4.3 berechnete spezifische Oberfläche aus d_{REM} ; $r_f = A_{\text{ext}}/A_{\text{REM}}$, Rauigkeitsfaktor[150].

Material(T)	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_t/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{ext}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{\text{REM}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ^a	r_f
M1a	8,9	2,8	6,0	5,2	1,07
M1b ^b	7,9	2,1	5,8	6,0	0,98
M1c	8,6	1,9	6,7	6,3	1,02
M1d	15,5	2,6	13,0	11,0	1,07
M1e	23,0	3,3	20,7	17,5	1,22
M1f	23,5	3,8	19,7	17,5	1,15
M2c_{OH}	29,6	2,2	27,5	23,0 ^c	1,20
M3	18,1	3,0	15,1	13,4	1,13
Mittelwert					$1,10 \pm 0,08$

^a für die Berechnung von A_{REM} wurde jeweils die spezifische Dichte $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ des jeweiligen Materials eingesetzt

^b entnommen aus[39]

^c zur Berechnung von A_{REM} wurde der Durchmesser von **M2c_{OH}** ($d_{\text{REM}} = 133$ nm) benutzt

Aus den Dichtemessungen geht hervor, dass die Stöber-Materialien nur ein geringes Maß an Mikroporen aufweisen. Dies wird durch die BET-Messungen bestätigt. Zum einen erhält man für A_t kleine Werte, zum anderen zeigen die N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen einen für nicht-poröse Materialien typischen Verlauf (Typ II Isotherme, nach IUPAC-Klassifizierung[148], Abbildung 4.7).

Die experimentell bestimmten Werte der spezifischen externen Oberfläche A_{ext} liefern gute Übereinstimmungen mit den — unter Verwendung von $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ und d_{REM} nach Gleichung 4.3 (Spezialfall von Gl. 1.1) berechneten — Werten für die geometrische Oberfläche A_{REM} von nicht-porösen und monodispersen Teilchen (Tabelle 4.4).

$$A_{\text{REM}} = \frac{6}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} d_{\text{REM}}} \quad (4.3)$$

Allerdings nimmt die Abweichung zwischen A_{REM} und A_{ext} mit abnehmenden Durchmesser der Partikel zu: für $d < 200$ nm wird $A_{\text{REM}} < A_{\text{ext}}$. Dieser Effekt kann auch in den N₂-Isothermen beobachtet werden. Die Kurven der Materialien mit $d < 200$ nm zeigen einen ausgeprägten Hystereseanteil; der Kurvenverlauf nähert sich einer Isotherme des Typs IV an[148]. Dies weist auf das Vorliegen von Makroporen ($d = 2 - 50$ nm) hin. Wie aus den REM-Aufnahmen der Kieselgelpulver zu erkennen ist (Abbildung 4.3), neigen die Partikel

im trockenen Zustand zur Clusterbildung. Dadurch können Hohlräume innerhalb solcher Partikelcluster entstehen, die in ihrem Ausmaß dem Durchmesser von Makroporen entsprechen[149]. Diese Hohlräume führen aufgrund von Kapillarkondensationseffekten von N_2 -Gas zu einer Hysterese in den Isothermen bzw. zu erhöhten Werten von A_{BET} und A_{ext} [149].

Die Werte des Rauigkeitsfaktors r_f ($= A_{\text{ext}}/A_{\text{REM}}$)[150] der verschiedenen Materialien bestätigen dieses Ergebnis (Tabelle 4.4). Liegen nur Mikroporen vor, sollte r_f durch die Verwendung von $A_{\text{ext}} - A_t$ wurde hier bereits abgezogen — für jedes Material ≤ 1 sein. Die Stöber-Materialien **M1e**, **f**, **M2c** und **M3** ($d < 250$ nm) weisen jedoch einen gegenüber 1,0 deutlich erhöhten Wert für r_f auf. Diese Erhöhung kann den gebildeten Makroporen zugeordnet werden.

Da Immobilisierungsreaktionen in Lösung ablaufen, kann angenommen werden, dass die Modifikatoren nicht in die Mikroporen der Partikel eindringen können (vgl. Gay-Lussac-Pyknometrie in Wasser). Werte für A_{REM} berechnet mit $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ und d_{REM} , stellen somit die für Modifikatoren maximal zugängliche Oberfläche dar. Vergleicht man diese mit A von porösen Materialien ($\gg 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, z.B. MCM-41[35], SBA-15[36], Zeolithe[151]) wird klar, dass die homogene Oberfläche und wohldefinierte Struktur, welche die Stöber-Partikel bereitstellen, mit einer geringen Kapazität für eine Oberflächenbeladung einhergeht. Für die weitere Modifizierung der Materialien sollten deshalb Partikel mit geringem Durchmesser verwendet werden, bei denen A relativ groß ist.

4.1.8 Abweichung der Partikelform von einer perfekten Kugelgeometrie

Das ideale Material für die in dieser Arbeit gestellten Anforderungen an die Trägermatrix, stellen monodisperse, nicht-poröse Partikel mit sphärischer Geometrie dar. Die Auftragung von A_{ext} gegen A_{REM} würde hierfür eine Ursprungsgerade mit der Steigung 1 ergeben. Dieser Verlauf entspricht einem idealen Verhalten der Partikel, und die Teilchen können als perfekte Sphären angesehen werden. Je kleiner die Abweichungen der experimentellen Daten zum theoretischen Verlauf sind, desto mehr entspricht das verwendete partikuläre System dem idealen Zustand.

Die Auftragung der Daten der Materialien **M1a – f**, **M2c** und **M3** ergibt eine Gerade mit der Steigung 1,22 (Abbildung 4.8). Der Ordinatenabschnitt beträgt $-0,95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Der über den gesamten Größenbereich lineare Verlauf deutet auf das Vorliegen von nahezu perfekt sphärischen Partikeln hin. Die Abweichung der Steigung und des Ordinatenabschnitts gegenüber den theoretischen Werten 1 bzw. 0 beruht zudem auf der Addition der individuellen experimentellen Fehler der verschiedenen Analysemethoden (REM, BET, Pyknometrie).

Partikel mit $d < 200$ nm tragen am meisten zur Abweichung vom idealen Verlauf bei, da hier der Hystereseanteil in den N_2 -Isothermen, ausgelöst durch Makroporenbildung in Partikelclustern, am größten ist. Dies wird deutlich, wenn für die Auftragung von A_{ext} gegen

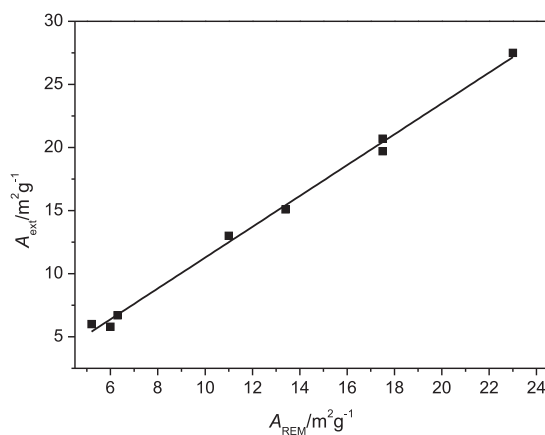


Abbildung 4.8: Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Werten A_{ext} und den berechneten Werten A_{REM} der Stöber-Partikel **M1a – e**, **M2c_{OH}** und **M3**; Linie: linearer Fit, $A_{\text{ext}} = 1,22 \times A_{\text{REM}} - 0,95 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $R^2 = 0,9953$.

A_{REM} nur Werte der Partikel mit $d > 200 \text{ nm}$ herangezogen werden: die Steigung (1,21) und der Ordinatenabschnitt ($-0,81 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) nähern sich beide den Idealwerten an ($R^2 = 0,9820$).

4.1.9 Spezifische OH-Oberflächenkonzentration Γ_{OH}

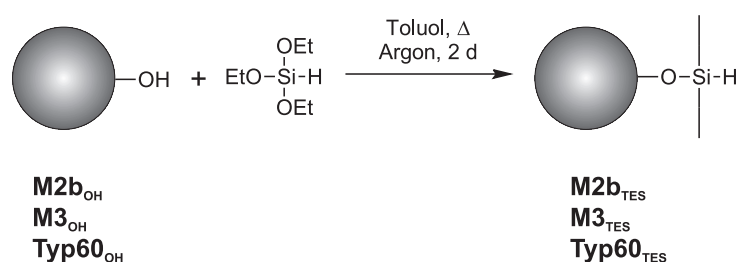
Die spezifische Oberflächenkonzentration an OH-Gruppen Γ_{OH} der rehydroxylierten Materialien **M1d_{OH}**, **M2a_{OH}**, **M2b_{OH}**, **M2c_{OH}** und **M3_{OH}** kann unter Verwendung der theoretischen Oberfläche A_{REM} und der *Kieselev-Zhuravlev*-Konstante $\alpha = 8,14 \mu\text{mol OH m}^{-2}$ [122] berechnet werden. Für die Kieselgele **M1d_{OH}**, **M2a_{OH}**, **M2b_{OH}**, **M2c_{OH}** und **M3_{OH}** ergeben sich Konzentrationen zwischen 99 – 187 $\mu\text{mol OH g}^{-1}$.

Die Bestimmung von Γ_{OH} erlaubt eine Abschätzung der möglichen Beladung des Materials. Theoretisch kann jede OH-Gruppe mit einer Alkoxysilangruppe des Modifikators/Linkers reagieren. Aufgrund von sterischen Ansprüchen der immobilisierten Spezies ist dies jedoch nicht möglich[48,58,132], daher gilt: $\Gamma_{\text{Modifikator/Linker}}^{\text{max}} < \Gamma_{\text{OH}}$. Werte für $\Gamma_{\text{Modifikator/Linker}}^{\text{max}} > \Gamma_{\text{OH}}$ deuten auf eine Polymerisation des Modifikators auf der Partikeloberfläche hin.

4.2 Hydridmodifizierte Kieselgelmaterien

4.2.1 Umsetzung mit Triethoxysilan

Um die Anbindung eines Modifikators/Linkers über eine thermodynamisch stabile und kinetisch inerte SiC-Bindung zu ermöglichen, muss zuvor die Oberfläche des Partikels mit SiH-Funktionen ausgestattet werden (siehe Abschnitt 3.1.4). Die Stöber-Kieselgelmaterien **M2b_{OH}** und **M3_{OH}** wurden deshalb mit Triethoxysilan[12, 54, 66] in einer Kondensationsreaktion zu den entsprechenden Materialien **M2b_{TES}** und **M3_{TES}** modifiziert (Schema 13). Diese Reaktion wurde auch für kommerzielles Typ60-Kieselgel durchgeführt.



Schema 13: Beschichtung von OH-terminierten Materialien mit Triethoxysilan; Bildung von **M2b_{TES}**, **M3_{TES}** und **Typ60_{TES}**.

Die SiH-Beschichtung erfolgt unter Rückfluss in einer wasserfreien Toluolsuspension. Lange Reaktionszeiten (**M3_{OH}**, **Typ60_{OH}**: 2 d, **M2b_{OH}**: 15 h) wurden gewählt, um einen hohen Umsatz zu gewährleisten. Durch das Arbeiten unter Wasserausschluss wird eine TES-Monolage auf dem Partikel erwartet, da das Alkoxysilan nur mit den auf der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen reagieren kann[12]. Durch sorgfältiges Waschen der Partikel nach der Reaktion werden physisorbierte Eduktmoleküle entfernt.

Eine schwache aber scharfe Bande der SiH-Schwingung[62] bei 2239 cm^{-1} (**M2b_{TES}**) bzw. 2249 cm^{-1} (**M3_{TES}**) in den DRIFT-Spektren der TES-beschichteten Materialien (Abbildung 4.9a) demonstriert die erfolgreiche Modifizierung. Die Ausbildung von drei SiOSi-Bindungen zwischen der Hydridquelle und der Partikeloberfläche ist nicht zu erwarten (siehe hierzu Abschnitt 4.3.2, S. 64)[49]. Die Analyse der DRIFT-Spektren bestätigt dieses Verhalten. Signale um 2900 cm^{-1} können CH-Schwingungen der Ethylreste in der TES-Schicht zugeordnet werden. Die CH-Banden werden überlagert von dem sehr intensiven und breiten Signal ($\approx 3300\text{ cm}^{-1}$) der OH-Schwingung von wasserstoffverbrückten Hydroxygruppen. Diese ist durch die Umsetzung mit TES zwar reduziert, jedoch noch immer deutlich sichtbar. Eine vollständige Umsetzung der OH-Gruppen fand somit nicht statt.

Die Intensitäten der Signale der intraglobularen, isolierten OH-Gruppen (**M2b_{TES}**: 3651 cm^{-1} ; **M3_{TES}**: 3658 cm^{-1}) sowie die Lage und Form der Banden der SiO₂-Matrix ($< 1900\text{ cm}^{-1}$) bleiben unverändert. Somit kann ein Eindringen von TES in das Bulkmaterial ausge-

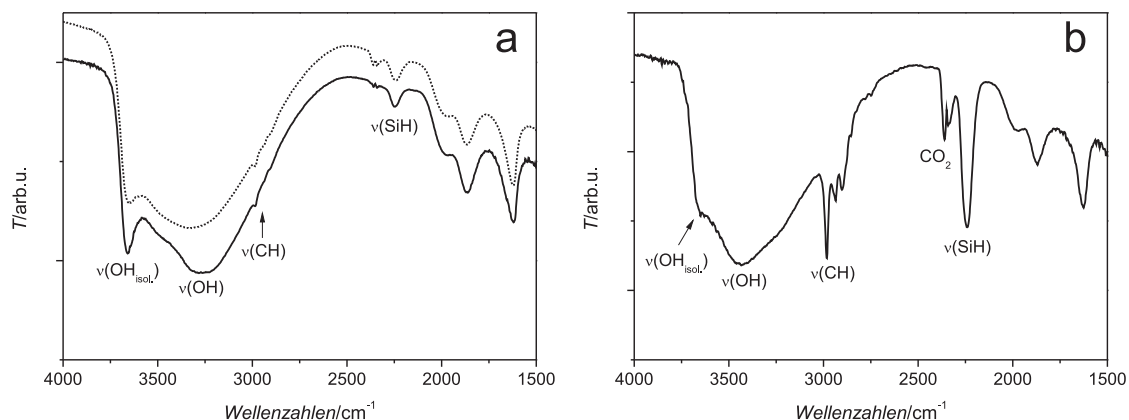


Abbildung 4.9: Ausschnitt (1500 – 4000 cm⁻¹) aus den DRIFT-Spektren der Materialien **M2b**_{TES} (a, gepunktete Linie), **M3**_{TES} (a, durchgezogene Linie) und **Typ60**_{TES} (b).

geschlossen werden; letzteres bleibt von der SiH-Funktionalisierung unbeeinflusst. Die Ergebnisse sind konsistent mit vergleichbaren Materialien aus früheren Arbeiten[12, 54, 66].

Analog zu den nicht-porösen, sphärischen Stöber-Partikeln wurde die TES-Beschichtung auch an einem amorphen, porösen Kieselgelmateriale (standard Typ60 Kieselgel für die Säulenchromatographie, $A_{\text{BET}} > 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) mit hoher spezifischer Oberfläche durchgeführt (**Typ60**_{TES}, Schema 13). Zur Aktivierung wurde das Kieselgel zuvor in 3 %iger wässriger HCl gerührt[129].

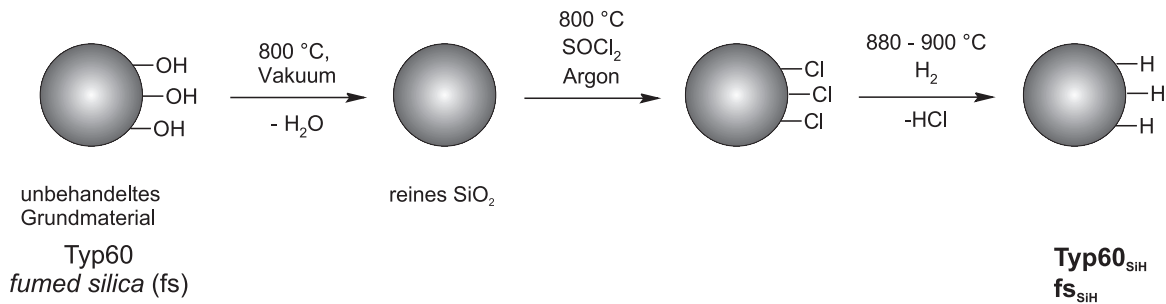
Im Vergleich zu den Spektren von **M2b**_{TES} und **M3**_{TES} zeigt das DRIFT-Spektrum von **Typ60**_{TES} eine intensitätsstarke SiH-[62] bei 2239 cm⁻¹ und mehrere CH-Banden um 2900 cm⁻¹ (Abbildung 4.9b). Die Lagen der restlichen Banden (OH- und SiOSi-Schwingungen) sind vergleichbar mit denen der Stöber-Materialien.

Durch das Aufbringen der TES-Schicht können die Kieselgele **M2b**_{TES}, **M3**_{TES} und **Typ60**_{TES} mit entsprechenden Olefinen umgesetzt und modifiziert werden. Zudem sollten die auf dem Material befindlichen Resthydroxygruppen starke Wechselwirkungen einer Elektrodenoberfläche erlauben[6, 12, 13].

4.2.2 Chlorierungs/Reduktions-Sequenz – Umsetzung mit SOCl₂/H₂

Nach der von Plumeré *et al.*[61] entwickelten Prozedur zur Generierung einer OH-freien SiH-Oberfläche wurden zwei Materialien behandelt: ein Typ60 Kieselgel und ein aus aggregierten Partikeln ($d = 7 \text{ nm}$) aufgebauter Kieselpuder (*fumed silica*, $A > 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Schema 14).

Für die Hydrierung wird das Kieselgel zuerst bei einer Temperatur von 800 °C im Vakuum gegläht. Über die entstandene *reine* SiO₂-Matrix mit SiOSi-Oberfläche wird mit einem Argonstrom SOCl₂-Dampf geleitet. Dabei bilden sich reaktive SiCl-Funktionen[56, 61, 130],



Schema 14: Chlorierungs/Reduktions-Sequenz ausgehend von kommerziell erhältlichen SiO₂-Materialien.

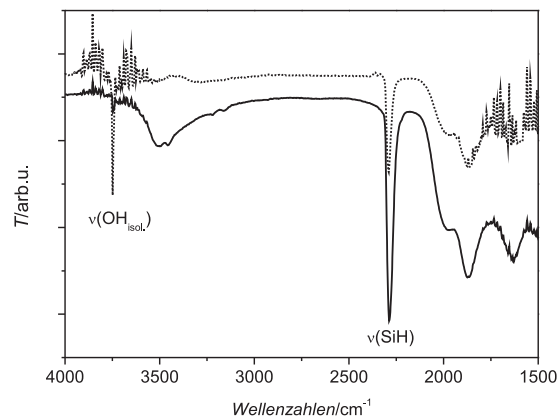


Abbildung 4.10: DRIFT-Spektren (KBr-Matrix) der nach[61] hydrierten Kieselgelmaterien **Typ60_{SiH}** (durchgezogene Linie) und **fs_{SiH}** (gepunktete Linie).

die im letzten Schritt mit H₂-Gas bei 900 °C in SiH-Gruppen überführt werden. Eine Vorbehandlung oder Aktivierung des Ausgangsmaterials ist bei Gebrauch dieser Methode nicht nötig. Allerdings beträgt die Reaktionszeit 2 – 3 Tage. Die hydridmodifizierten Kieselgele werden im Folgenden als **Typ60_{SiH}** und **fs_{SiH}** bezeichnet.

Die erfolgreiche Umsetzung wird durch die DRIFT-Spektren (Abbildung 4.10) von **Typ60_{SiH}** (durchgezogene Linie) und **fs_{SiH}** (gepunktete Linie) bestätigt. Eine intensive SiH-Schwingungsbande[62] wird bei 2287 cm⁻¹ (**Typ60_{SiH}**) bzw. 2290 cm⁻¹ (**fs_{SiH}**) beobachtet.

Im charakteristischen Schwingungsbereich für wasserstoffverbrückte OH-Gruppen (3000 – 3600 cm⁻¹)[142] sind lediglich schwache Signale zu erkennen. Die scharfe Bande bei ≈ 3750 cm⁻¹ weist auf das Vorhandensein von oberflächengebundenen und *isolierten* Resthydroxygruppen hin[142]. Die Silanolkonzentration ist somit gering. In den Spektren der mit TES beschichteten Materialien sind keine Signale um 3750 cm⁻¹ sichtbar. Hier sind durch die ausgiebige Rehydroxylierung der Oberfläche keine isolierten OH-Gruppen präsent. Der Ursprung dieser vereinzelter Siloxangruppen geht vermutlich auf Wasserspuren in den verwendeten Gasen und/oder auf eindiffundiertes Wasser beim Abkühlen der Anlage zurück. Signale von intraglobularen SiOH-Gruppen (≈ 3659 cm⁻¹) werden nicht identifiziert. Dies bestätigt das Vorliegen einer reinen SiO₂-Matrix.

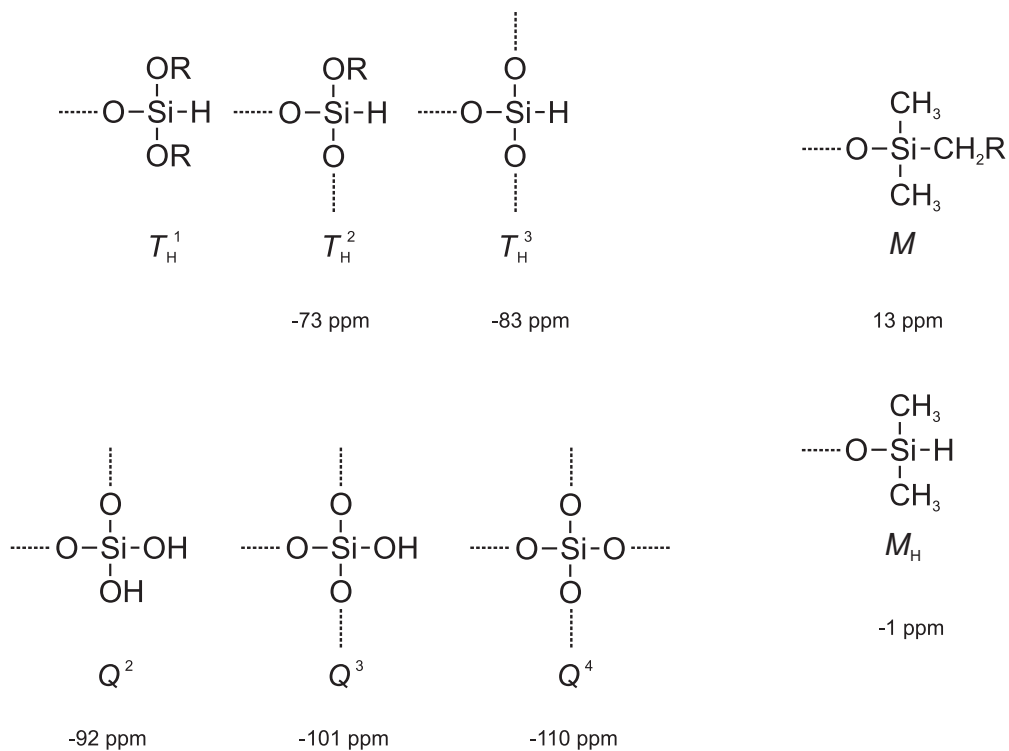


Abbildung 4.11: Verschiedene Si-Spezies und ihre Unterteilung in T -, Q - und M -Gruppen, sowie die erwarteten ^{29}Si -chemischen Verschiebungen[4, 61, 152, 153].

4.2.3 Art der SiH-Oberflächenspezies – T_H -Gruppen

SiH-Oberflächenfunktionalitäten werden in drei Gruppen unterteilt: die T_H^1 -, T_H^2 - und T_H^3 -Gruppen (Schema 4.11)[61]. Dabei steht der Index H für eine SiH-Bindung, die Ziffern 1 – 3 geben die Anzahl an Siloxanbindungen (SiOSi) wieder.[61]. Die restlichen Gruppen am Siliziumatom stellen OR-Funktionen dar ($R = \text{H}$ oder Alkylrest). Einen Spezialfall stellen die M_H -Gruppen dar. Hier befinden sich zwei Methylreste am Siliziumatom, die Anbindung an das Kieselgel erfolgt über eine Siloxanbindung.

Wie aus den DRIFT-Spektren abzuleiten ist, sind bei den mit TES umgesetzten Materialien noch EtO-Gruppen vorhanden (CH-Schwingungen um 2900 cm^{-1}). Auf der Oberfläche dieser Kieselgele werden T_H^1 - und T_H^2 -Funktionen erwartet[12, 54, 66]. In dem über die SOCl_2/H_2 -Behandlung erhaltenen Material dominieren T_H^3 -Einheiten[61, 66].

Die Festkörper- ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektroskopie⁶ ermöglicht die Charakterisierung und Unterscheidung der verschiedenen Oberflächenspezies. Besonders gut gelingt dies bei Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche, hier den auf Typ60 und *fumed silica* basierenden Materialien. Aufgrund der sehr kleinen, spezifischen Oberfläche der Stöber-Materialien und der relativ geringen natürlichen Häufigkeit der ^{29}Si -Kerne (4,7 %) sind die Signale oft sehr

⁶CP/MAS-NMR = cross polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance

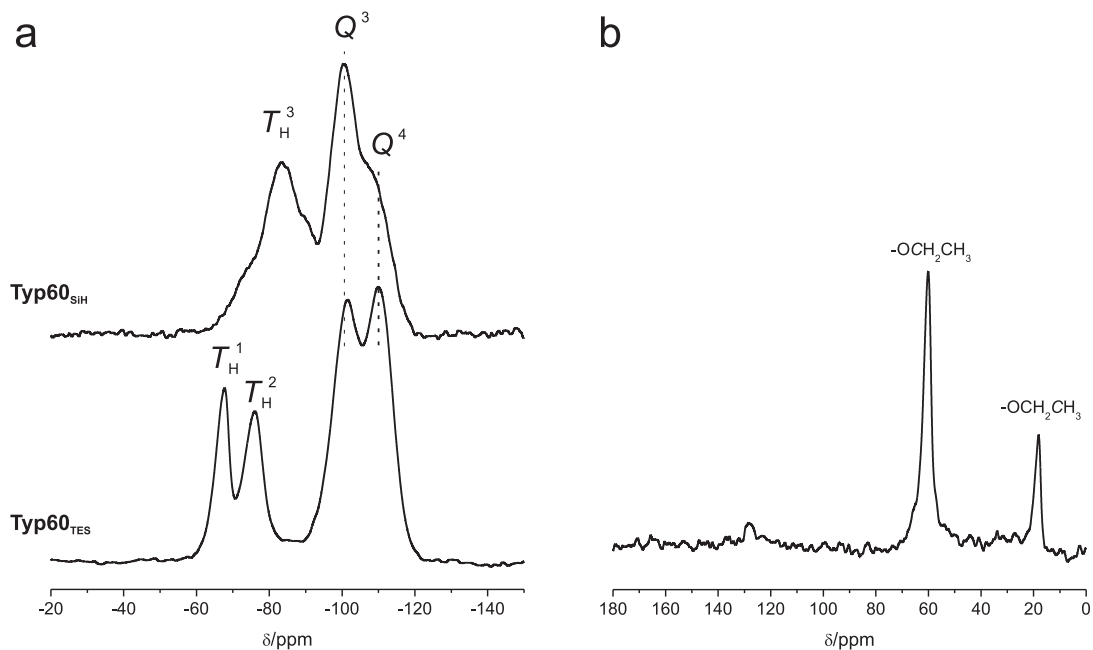


Abbildung 4.12: NMR-spektroskopische Untersuchung von **Typ60_{TES}** und **Typ60_{SiH}**. a: $^{29}\text{Si}\{59,62\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von **Typ60_{TES}** und **Typ60_{TES}**. Die Zuordnung der T - und Q -Gruppen ist im Spektrum wieder gegeben. b: $^{13}\text{C}\{50,32\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **Typ60_{TES}**. Die Signale resultieren von Restethoxygruppen in der TES-Schicht.

schwach bzw. nicht sichtbar. Die Diskussion über die Art der vorliegenden Oberflächenspezies soll deshalb an den Typ60- und *fumed silica*-Kieselgelen erfolgen. Da unabhängig von der Größe der Oberfläche, jedes Kieselgel aus dem identischen Bulkmaterial SiO_2 zusammengesetzt ist, sollten die Ergebnisse auf Stöber-Partikel übertragbar sein.

Im ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektrum von **Typ60_{TES}** (Abbildung 4.12a) sind bei tiefem Feld zwei ausgeprägte Signale bei -68 ppm und -76 ppm zu erkennen. Diese entsprechen T_{H}^1 - bzw. T_{H}^2 -Gruppen. Signale, die den T_{H}^3 -Einheiten zugeordnet werden können ($80 - 90\text{ ppm}$ [61]), sind nicht vorhanden. Im Gegensatz dazu werden in den Spektren der Materialien **Typ60_{SiH}** (Abbildung 4.12a) und **fs_{SiH}** im Bereich von -50 bis -90 ppm fast ausschließlich Siliziumkerne mit einer T_{H}^3 -Umgebung detektiert.

Die Signale bei -100 und -107 ppm (**Typ60_{SiH}**) sowie bei -100 und -110 ppm (**fs_{SiH}**) resultieren aus Q^3 - und Q^4 -Gruppen[152, 153]. Die Q -Gruppen repräsentieren die SiO_2 -Matrix. Dabei handelt es sich um Si-Spezies mit vier Si-O-Bindungen, der Index gibt die Anzahl an Siloxanbindungen wieder (Schema 4.11)[152, 153]. Im Spektrum von **Typ60_{TES}** treten diese bei -101 und -110 ppm in Resonanz.

In allen Spektren sind die Signale der Q^3 -Gruppen sehr intensitätsstark. Für die Materialien **Typ60_{SiH}** und **fs_{SiH}** würde man aufgrund des geringen Vorkommens nur sehr schwache Signale der Q^3 erwarten. Da bei der CP-Technik die untersuchten ^{29}Si -Kerne nicht direkt

angeregt werden, sondern dies durch eine Kreuzpolarisierung über ^1H -Kerne erfolgt, erhält man für Siliziumkerne, die in ihrer direkten Umgebung Wasserstoffatome besitzen, besonders intensitätsstarke Signale[152, 153]. Die Signale in den CP/MAS-NMR Spektren sollten deshalb rein qualitativ betrachtet werden (für eine detaillierte Beschreibung der Nutzung der CP/MAS-Technik zur Charakterisierung von modifizierten Kieselgelen sei auf[152] und[153] sowie die darin zitierte Literatur verwiesen).

Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von **Typ60**_{TES} (Abbildung 4.12b) zeigt zwei Signale bei 60 und 18 ppm. Diese entsprechen den Methylen- und Methyl-Gruppen restlicher Ethoxygruppen in der TES-Schicht (siehe auch Diskussion der DRIFT-Spektren).

4.2.4 Materialeigenschaften und Zusammensetzung

Morphologie der Trägerpartikel

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass die sphärische Form der Stöber-Partikel sowohl unter den harschen Bedingungen bei der Chlorierungs/Reduktions-Sequenz als auch bei der Umsetzung mit Triethoxysilan nicht beeinflusst wird[12, 54, 61, 66]. Dagegen wurde der Einfluss der SiH-Generierung auf die Partikelmorphologie eines Typ60-Kieselgelmateriale noch nicht untersucht. Vergleicht man die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.13) der Materialien **Typ60**_{TES} (a) und **Typ60**_{SiH} (b) fällt auf, dass sich die Form der SiO₂-Teilchen der beiden SiH-modifizierten Materialien drastisch unterscheidet. Während bei **Typ60**_{TES} sehr viele kleine Partikel unter 20 μm Durchmesser vorhanden sind, sind Partikel dieser Größe in den Aufnahmen von **Typ60**_{SiH} fast nicht zu sehen. Beide Materialien weisen irreguläre Teilchen ohne einheitliche Form auf. Dennoch ist bei den **Typ60**_{SiH}-Partikel ein gewisses Maß einer homogenen Durchmesser-Verteilung zu erkennen ($d \approx 20 - 50 \mu\text{m}$).

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 4.13) der Ausgangsmaterialien Typ60-Kieselgel (c) und **Typ60**_{OH} (d) belegen indirekt, dass sich die Morphologie der Teilchen während der TES-Beschichtung geändert hat. Zwar sind bereits nach der Rehydroxylierung mehrere kleinere Teilchen zu erkennen (kleine Abbildung in d), jedoch ist ihre Anzahl und Form gegenüber denen nach der SiH-Modifizierung nicht vergleichbar. Möglicherweise bietet die poröse Struktur des amorphen Ausgangsmaterials genug Angriffsfläche, um einen partiellen Abbau des Kieselgelnetzwerkes zu ermöglichen. Der Effekt ist jedoch gegenüber der Formänderung, die an die TES-Beschichtung geknüpft ist, zu vernachlässigen. Während dieser scheinen Kondensationsreaktionen abzulaufen, die zusätzliche Partikel bilden oder vorhandene Teilchen durch Polymerisationen vernetzen. Auch eine Kombination aus Hydrolyse bestehender Teilchen und Rekombination dieser zu kleineren Aggregaten ist denkbar. Das dazu benötigte Wasser könnte während der TES-Beschichtung aus Poren des Materials extrahiert worden sein, aus denen es selbst während der Vorkonditionierung des Materials (100 °C und Vakuum) nicht entfernt werden konnte.

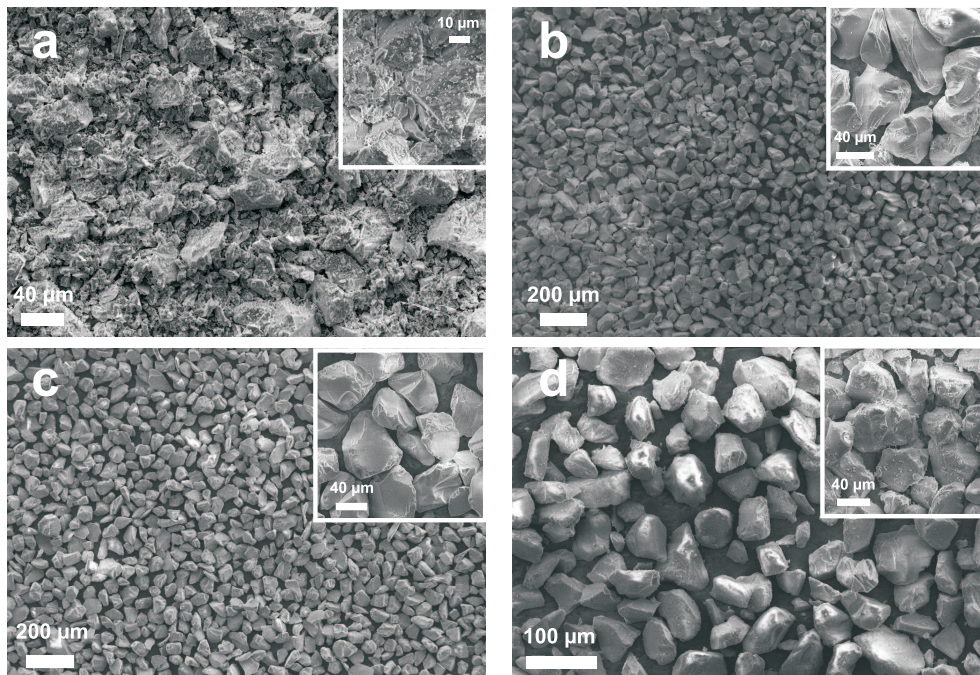


Abbildung 4.13: Materialeigenschaften der hydridmodifizierten Materialien **Typ60_{TES}** und **Typ60_{SiH}** und der Ausgangsmaterialien Typ60 und **Typ60_{OH}**. a und b: Rasterelektronenaufnahmen von **Typ60_{TES}** (a) und **Typ60_{SiH}** (b); c und d: REM-Aufnahmen von kommerziell erhältlichen Typ60-Kieselgel (c) und **Typ60_{OH}** (d); Arbeitsabstand = 10,8 mm (a), 10,7 mm (b), 12,4 mm (c), 12,5 mm (d); (Bild im Bild: 10,7 mm (a), 10,7 mm (b), 12,4 mm (c), 12,5 mm (d)); Beschleunigungsspannung bei alle Aufnahmen jeweils 5 kV.

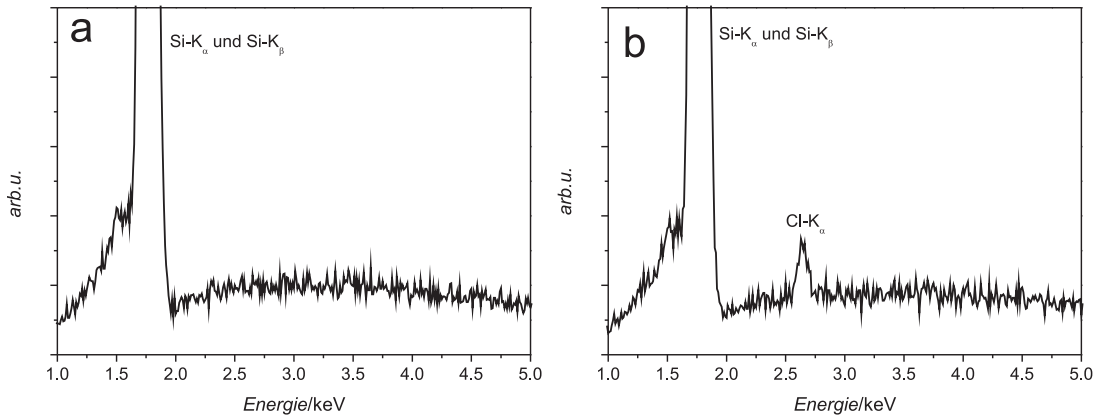


Abbildung 4.14: Zusammensetzung der hydridmodifizierten Materialien **Typ60_{TES}** und **Typ60_{SiH}**; a und b: EDX-Spektren der Materialien **Typ60_{TES}** (c) und **Typ60_{SiH}** (d) (Beschleunigungsspannung jeweils 20 kV).

Die Form und Größe der über die Chlorierungs/Reduktions-Sequenz erhaltenen Partikel unterscheiden sich nicht vom reinen Typ60-Kieselgel.

Die Ergebnisse verdeutlichen die hohe chemische Stabilität der nicht-porösen und dichten Stöber-Partikel. Ihre Geometrie und ihr Durchmesser bleiben während der Rehydroxylierung (Abbildung 4.5) sowie der TES-Beschichtung (siehe Abschnitt 4.7) unverändert. Die Stöber-Materialien stellen somit eine homogene Oberfläche für weitere Modifikationen bereit.

Materialzusammensetzung

Die Materialzusammensetzung lässt sich mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX⁷) untersuchen. Im Energiebereich zwischen 1 und 5 keV zeigt das Spektrum von Material **Typ60_{TES}** (Abbildung 4.14a) nur einen Peak bei 1,75 keV, welcher der Überlagerung der Si-K_α- und der Si-K_β-Linie entspricht und somit den Siliziumatomen im SiO₂-Bulkmaterial zugeordnet werden kann.

Das EDX-Spektrum von **Typ60_{SiH}** (Abbildung 4.14b) weist zusätzlich zum intensiven Si-Signal ein weiteres schwaches Signal bei $\approx 2,6$ eV auf. Die Energie entspricht einer Cl-K_α-Linie. Aussagen über die chemische Umgebung und/oder die Oxidationsstufe der vorliegenden Cl-Atome können allein aus den EDX-Daten nicht gemacht werden.

Da die SiCl-Bindung sehr hydrolyseempfindlich ist und die SiH-modifizierten Materialien nicht unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert wurden, könnte diese zu einer SiOH-Funktion umgesetzt werden. Bilden sich jedoch Einschlussverbindungen, möglicherweise durch eine Verdichtung des SiO₂-Netzwerkes während der Hochtemperaturbehandlung, könnten solche SiCl-Funktionalitäten in sehr kleinen und gut abgeschirmten Poren innerhalb des Partikel

⁷EDX = *energy dispersive X-ray spectroscopy*

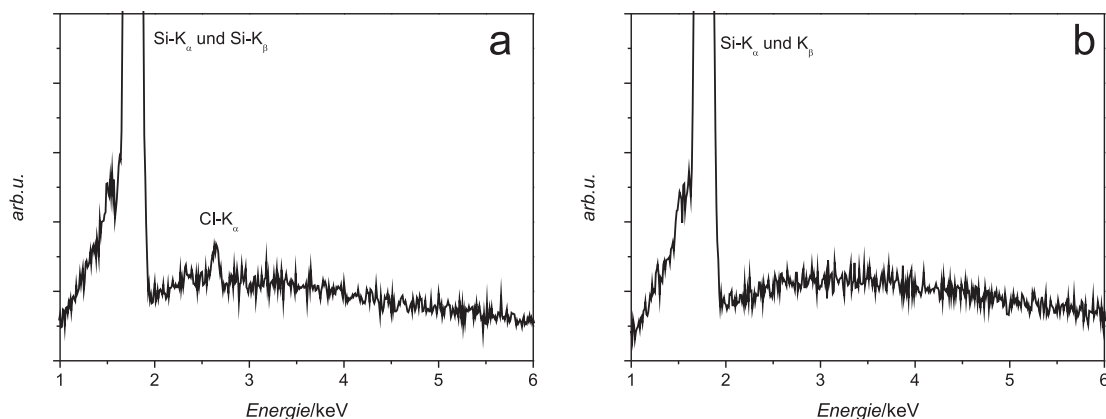


Abbildung 4.15: EDX-Spektren von fs_{SiH} (a) und dem entsprechenden *fumed silica*-Grundmaterial (b). Beschleunigungsspannung = 20 kV für a und b. Die Zuordnung der Signale ist den Spektren zu entnehmen.

vor Wassermolekülen geschützt sein. Da das Signal nur von schwacher Intensität ist, kann von einer geringen Konzentration an Cl ausgegangen werden.

Das EDX-Spektrum von fs_{SiH} weist ebenfalls auf das Vorhandensein einer Chlorspezies hin (Abbildung 4.15a). Das Spektrum des Ausgangsmaterials (b) zeigt ausschließlich das Signal der Siliziumatome. Eine Verunreinigung des Edukts kann somit ausgeschlossen werden.

4.2.5 SiH-Modifizierung mittels Dimethylchlorsilan

Zusätzlich zu den aus der Literatur bereits bekannten Methoden zur Synthese von H-terminierten Stöber-Kieselgelmateriale wurde versucht, rehydroxyliertes Material mit einer Monolage Dimethylchlorsilan Me_2ClSiH zu beschichten. Die Beschichtung von amorphen Kieselgelmateriale mittels Überleiten von Cl_3SiH - oder Cl_2MeSiH -Dampf bei Temperaturen $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ wurde bereits beschrieben[62]. Dabei wird in einer Kondensationsreaktion zwischen einer oberflächengebundenen OH-Gruppe und dem Chlorsilan unter Freisetzung von HCl eine neue Siloxanbindung geknüpft. Ein Nachteil dieser Methode ist der relativ hohe experimentelle Aufwand. Zudem müssen nicht umgesetzte SiCl-Gruppen mit Wasser hydrolysiert werden (Freisetzung von HCl).

Eine schonendere Methode bietet das Arbeiten in Suspension unter Verwendung einer Base zum Abfangen des gebildeten Chlorwasserstoffs[129]. So konnten bereits mehrere Interphasen durch die Modifizierung von OH-terminierten Kieselgelmateriale mit Modifikatoren der Art ClMe_3SiR (R = organischer Rest) erfolgreich dargestellt werden[129]. In der Chromatographie ist die Präparation von Trennphasen durch die Beschichtung mit Chlorsilanen eine häufig genutzte Methode[48, 49, 59, 152].

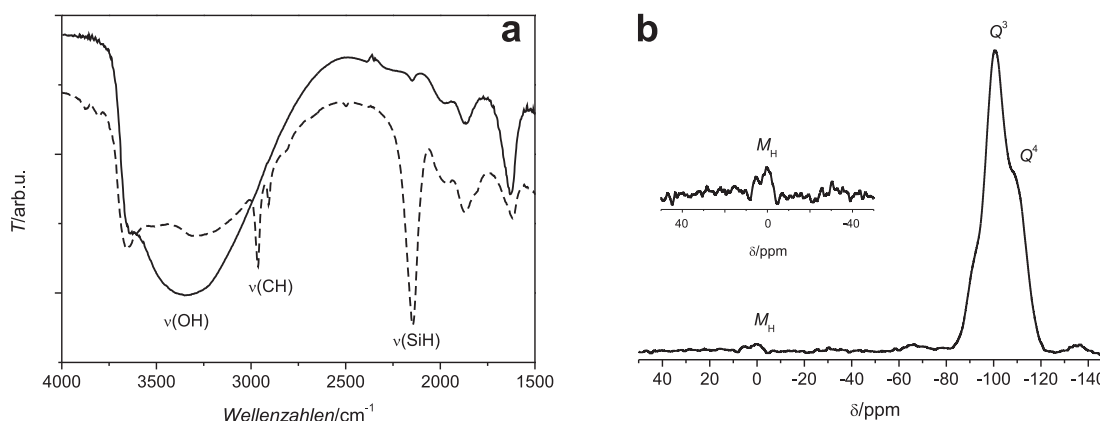
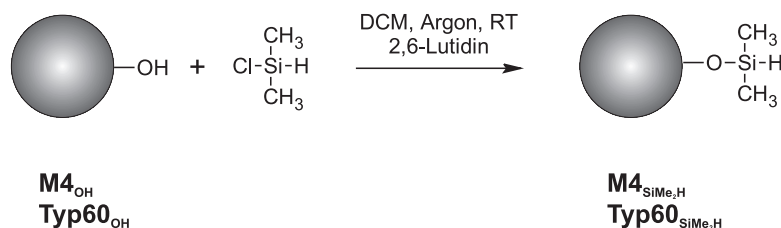


Abbildung 4.16: Spektroskopische Charakterisierung der Materialien $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$. a: DRIFT-Spektren von $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ (durchgezogene Linie) und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ (gestrichelte Linie); b: $^{29}\text{Si}\{59,62\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ mit Vergrößerung des für M_{H} -Gruppen spezifischen Bereichs um 0 ppm.

Die Modifizierung mit ClMe_2SiH wurde an den Materialien $\mathbf{M4}_{\text{OH}}$ und $\mathbf{Typ60}_{\text{OH}}$ nach Schema 15 durchgeführt. Dabei wurde auf eine Arbeitsvorschrift aus[129] zurückgegriffen.



Schema 15: Darstellung der Materialien $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ [129].

Unter wasserfreien Bedingungen reagiert das eingesetzte Chlorsilan bereits bei Raumtemperatur mit oberflächengebundenen Silanolgruppen des Kieselgels. Die Base 2,6-Lutidin bindet freiwerdenden Chlorwasserstoff. Die Reaktionszeit von 60 – 90 min ist gegenüber der Beschichtung mit TES (15 h – 2 d) und der Behandlung mit SOCl_2/H_2 (2 d, mit Tempern) stark verkürzt. Materialien $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ resultieren aus dieser Umsetzung.

Die DRIFT-Spektren der Materialien $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ (Abbildung 4.16a) zeigen SiH-Banden, die gegenüber den auf TES und SOCl_2/H_2 basierenden Materialien deutlich (um $\approx 100\text{ cm}^{-1}$) zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind: 2148 cm^{-1} ($\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$) und 2147 cm^{-1} ($\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$). Die SiH-Bindung bei $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ ist geschwächt. Die Signale um 2900 cm^{-1} entsprechen CH-Schwingungen der Methylgruppen (aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche sind diese im Spektrum von $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ nicht zu identifizieren).

Die ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren von $\mathbf{M4}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ (Abbildung 4.16b) und $\mathbf{Typ60}_{\text{SiMe}_2\text{H}}$ (Abbildung 4.17a) zeigen jeweils drei Signale. Im Bereich zwischen -90 und -110 ppm treten die

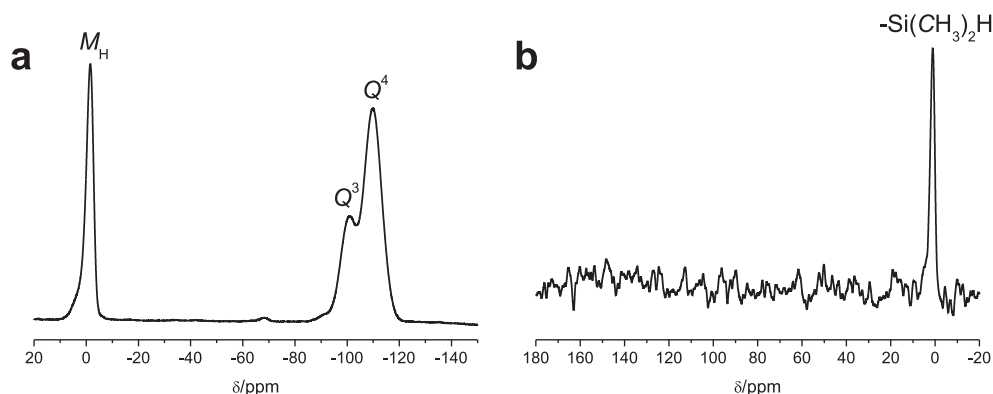


Abbildung 4.17: NMR-spektroskopische Charakterisierung von **Typ60**_{SiMe₂H}. a: ²⁹Si{59,62 MHz}-CP/MAS-NMR-Spektrum; b: ¹³C{50,32 MHz}-CP/MAS-NMR-Spektrum.

Q^3 - und Q^4 -Gruppen in Resonanz. Die stark tieffeldverschobenen Signale bei 0,3 (**M4**_{SiMe₂H}) und $-1,5$ ppm (**Typ60**_{SiMe₂H}) können M_H -Gruppen ($-\text{OSiMe}_2\text{H}$, siehe auch Abbildung 4.11) zugeordnet werden[153].

Im ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4.17b) von **Typ60**_{SiMe₂H} erscheint das Signal für die am Silizium gebundenen Methylgruppen bei 1,1 ppm. Somit bestätigt auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie die erfolgreiche SiH-Modifizierung. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche sind im ¹³C-Spektrum des Stöber-Materials **M4**_{SiMe₂H} keine Signale sichtbar.

Die Umsetzung von **Typ60**_{OH} mit Chlorhexenyldimethylsilan ($\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$) liefert, unter zur Umsetzung mit ClMe_2SiH annähernd identischen Reaktionsbedingungen, das Material **Typ60**_{SiMe₂hexenyl} (Abbildung 4.18a). Abbildungen 4.18b und c zeigen das ¹³C-CP/MAS-NMR- sowie das ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektrum von **Typ60**_{SiMe₂hexenyl}.

Die DRIFT-Spektroskopie bestätigt ebenfalls eine erfolgreiche Anbindung (Abbildung 4.19). Intensive Banden der CH-Schwingungen ($\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$) sowie der Kieselgelmatrix ($< 1900 \text{ cm}^{-1}$) können identifiziert werden. Das Signal der OH-Schwingungen von Restsilanolgruppen ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) ist deutlich zu sehen. Wie schon bei der TES-Beschichtung beobachtet, fand auch hier keine vollständige Umsetzung statt.

Die eingeführte Doppelbindung entspricht der Gruppe Z in Schema 2. Diese kann z.B. durch Additionsreaktionen aktiviert werden. Die Hydrobromierung eines auf Kromasil immobilisierten Olefins wurde bereits erfolgreich durchgeführt[66]. Die auf diese Weise neu gebildete CBr-Bindung erlaubt die Anbindung von Nukleophilen.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt werden konnte, bietet die Reaktion zwischen Silanolgruppen und geeigneten Chlorsilane eine schonende und schnelle Alternative zur Modifizierung von OH-terminiertem Kieselgel.

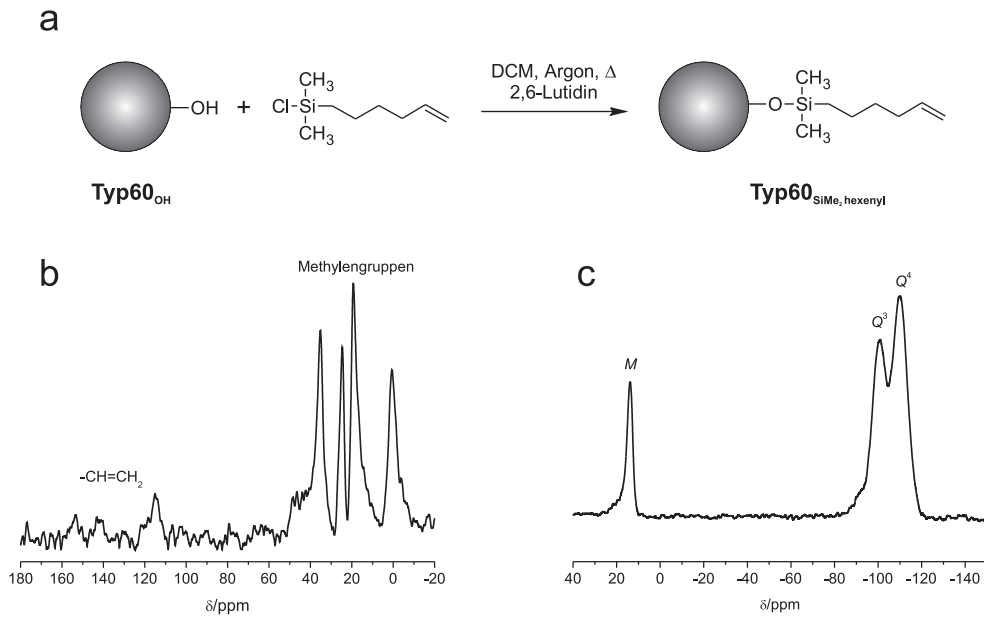


Abbildung 4.18: Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung von **Typ60**_{SiMe₂hexenyl}. a: Darstellung von **Typ60**_{SiMe₂hexenyl} nach einer Variante von [129]; b: ¹³C{50,32 MHz}-CP/MAS-NMR-Spektrum; c: ²⁹Si{59,62 MHz}-CP/MAS-NMR-Spektrum. Die Zuordnungen der Signale sind in den Spektren wieder gegeben.

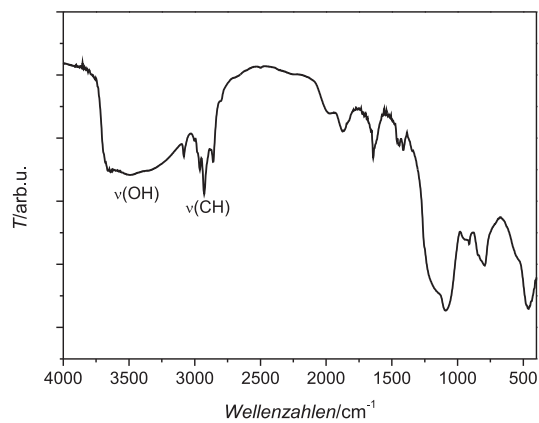


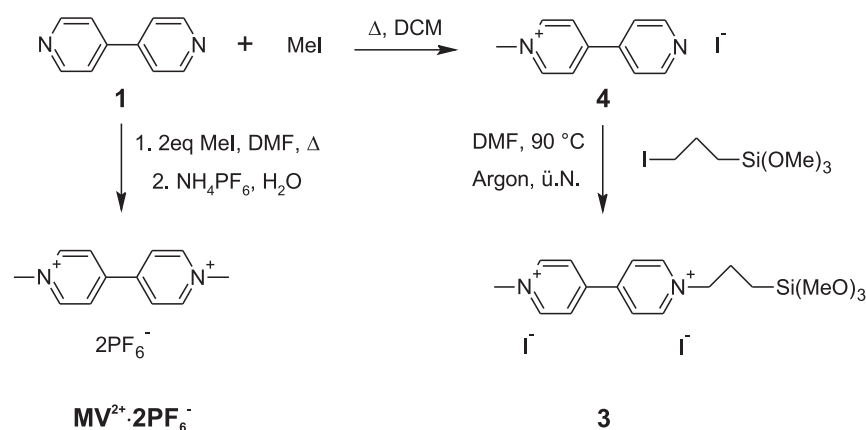
Abbildung 4.19: DRIFT-Spektrum von **Typ60**_{SiMe₂hexenyl} mit Zuordnung der Signale im Bereich von 2500 – 4000 cm^{-1} .

4.3 Viologenimmobilisierung auf OH-terminierten Stöber-Partikeln

Die Modifizierung mit Viologeneinheiten auf OH-terminierten Stöber-Materialien mit unterschiedlichen Durchmessern wurde nach der in Schema 10 (S. 26) gezeigten Prozedur durchgeführt. Als Modellsubstanz wurde das Methylviologen dargestellt, dessen elektrochemische Eigenschaften als Vergleich sowohl für den freien Modifikator als auch für die viologenmodifizierten Materialien dienen soll.

4.3.1 Synthese des Modifikators 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-1'-methyl-[4,4']bipyridiniumdiiodid **3**

Das asymmetrisch substituierte Viologen **3** kann nach einer Vorschrift von Martin *et al.* durch zwei aufeinander folgende Kondensationsreaktionen ausgehend von 4,4'-Bipyridin **1** erhalten werden (Schema 16)[94]. Dabei wird zunächst **1** mittels Methyljodid (MeI) alkyliert. Die Autoren verwenden hierzu das polare Lösemittel Acetonitril. Durch Verwendung eines unpolaren Lösemittels (Dichlormethan, DCM) kann der in Ref.[94] nötige Schritt zur Isolierung des Produkts umgangen werden, da das gebildete Monokation **4** in dem schwach polaren Solvens schon während der Reaktion ausfällt[136]. Nach Umkristallisieren aus heißem Methanol erhält man das kristalline Produkt in guter Ausbeute (> 70 %) und hoher Reinheit.



Schema 16: Darstellung des Viologen-Modifikators **3** und der Referenzsubstanz $MV^{2+} \cdot 2PF_6^-$ ausgehend von Bipyridin **1**.

Für die zweite Alkylierung muss ein stark polares Lösemittel (Dimethylformamid, DMF) verwendet werden. Unter wasserfreien Bedingungen und bei einer Temperatur von 90 °C wird durch die Alkylierung von **4** mit Trimethoxy(3-iodopropyl)silan (TMPS) das Produkt **3** erhalten. Der orangefarbene Niederschlag setzt sich nur sehr langsam ab und lässt sich schwer abfiltrieren; eine geringe Ausbeute ist die Folge (< 30 %). Durch Abzentrifugieren des feinen Niederschlags lässt sich die Ausbeute jedoch erheblich steigern (> 80 %). Die

spektroskopischen Daten von **3** sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten in[94] und bestätigen die erfolgreiche Umsetzung. Wird statt Trimethoxy(3-iodpropyl)silan das korrespondierende Chlorid eingesetzt, erhält man keine nennenswerte Ausbeute.

Durch die eingeführte Alkoxysilangruppe wird die Anbindung an ein OH-terminiertes Kieselgel ermöglicht. Die Verwendung eines asymmetrischen Viologens ist wichtig, um eine definierte Anbindung (Ausrichtung und Anzahl reagierter Alkoxysilangruppen) zu gewährleisten.

Zum Vergleich der Eigenschaften des Modifikators **3** und der modifizierten Materialien wurde zusätzlich der einfachste Viologenvertreter, das Methylviologen (MV^{2+}) dargestellt (Schema 16). Dieses wird durch zweifache Methylierung von **1** erhalten. Um eine bessere Löslichkeit in organischen Solventien zu gewährleisten, wurden die Iodidgegenionen in einer Metathese-reaktion mit NH_4PF_6 im wässrigen Milieu durch zwei PF_6^- -Anionen ausgetauscht.

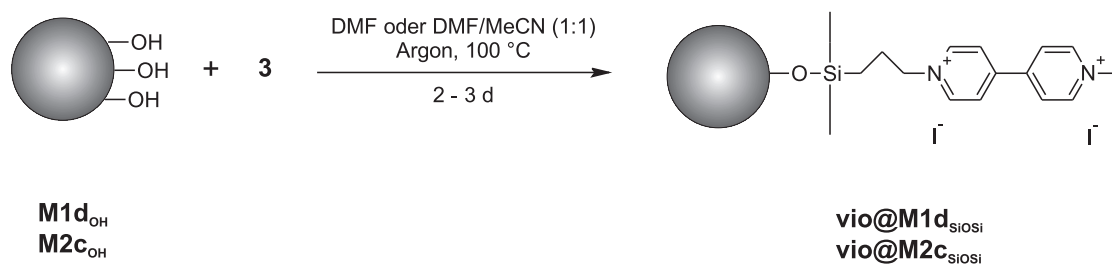
Eine Umsetzung von **3** mit NH_4PF_6 ist in Wasser, aufgrund des schwach sauren Charakters des NH_4^+ -Kations und der Hydrolyseempfindlichkeit des Alkoxysilans, nicht möglich. Das entsprechende Produkt konnte selbst bei der Verwendung des weniger sauren KPF_6 nicht isoliert werden. Für die Immobilisierung von **3** auf OH-modifizierten Stöber-Partikeln bedeutet dies, dass ein stark polares Lösemittel verwendet werden muss, um ein möglichst homogenes Reaktionsgemisch und damit eine gute Durchmischung der Suspension zu gewährleisten.

4.3.2 Immobilisierung - $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ und $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$

Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Für die Immobilisierung von **3** wurden die beiden rehydroxylierten Materialien M1d_{OH} ($d(\text{M1d}) = 267 \text{ nm}$) und M2c_{OH} ($d(\text{M2c}) = 125 \text{ nm}$) ausgewählt (Schema 17). Aufgrund der vergleichsweise kleinen Durchmesser der Partikel und der dadurch hohen spezifischen Oberflächen (M1d : $A_{\text{REM}} = 12,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, M2c_{OH} : $A_{\text{REM}} = 23,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), sollten beide Materialien eine hohe spezifische Beladung erlauben und die Charakterisierung erleichtern. Zwei unterschiedliche Ansätze wurden verwendet. Zum einen wurde in einer reinen DMF-Suspension gearbeitet (3/M1d_{OH}), zum anderen in einem 1:1 Gemisch aus DMF und MeCN (3/M2c_{OH}). Zudem wurden unterschiedliche Reaktionszeiten gewählt (3/M1d_{OH} : 3 d; 3/M2c_{OH} : 2 d). Die langen Reaktionszeiten sollten eine hohe Beladung der Materialien sicherstellen. Die beiden viologenmodifizierten Stöber-Materialien werden im Folgenden als $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ und $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ bezeichnet. Der Index SiOSi gibt den Typ der Anbindungsart an: Bildung einer Siloxanbindung durch die Kondensation einer oberflächengebundenen Silanolspezies und einer SiOMe-Einheit.

Beide Synthesen wurden unter wasserfreien Bedingungen und unter einer Schutzgasatmosphäre in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt. Dies sollte unerwünschte Nebenreaktionen wie die Polymerisation des Alkoxysilan-Viologen-Modifikators verhindern und



Schema 17: Immobilisierung von **3** auf den OH-terminierten Stöber-Partikeln M1d_{OH} und M2c_{OH} .

die Bildung einer Monolage auf dem SiO_2 -Kern gewährleisten. Vor Reaktionsbeginn wurden die Partikel bei 100 °C unter Vakuum getrocknet, um physisorbiertes Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Dieses könnte bei der Verwendung von Alkoxysilanen zu unerwünschten Polymerisationsreaktionen des Modifikators führen.

Nach Abzentrifugieren und gründlichem Waschen der Partikel erhält man in beiden Fällen ein oranges Pulver. Material $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ weist eine gegenüber $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ intensivere Farbe auf. Diese ist auf die größere spezifische Oberfläche und die damit verbundene, höhere Oberflächenkonzentration bei den kleinen M2c -Partikel zurück zu führen. Die orange Farbe der Materialien ist ein erstes Indiz für eine erfolgreiche Anbindung des Viologen-Modifikators (orange-rot).

Einen spektroskopischen Beweis für eine erfolgreiche Immobilisierung liefert die Reflexions-UV/Vis-Spektroskopie. Abbildung 4.20 zeigt die aus den Reflexionsspektren der Materialien $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ und $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ berechneten *Kubelka-Munk*-Kurven. Beide Spektren weisen im Wellenlängenbereich zwischen 200 – 800 nm zwei intensive Banden auf: ein relativ scharfes Signal bei 268 nm ($\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$) bzw. 261 nm ($\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$) und ein etwas breiteres bei ≈ 380 nm. Die Absorption um 260 nm ist charakteristisch für den Viologengrundkörper (zwei aromatische Ringe)[82]. Dieses Signal wird auch in den Suspensions- und Lösungsspektren von $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ (260 nm)⁸ und **3** (260 nm) beobachtet. Die gute Übereinstimmung der Werte im Festkörper sowie in Suspension mit denen von gelöstem **3** zeigt, dass die elektronische Struktur der Viologeneinheit auf dem Partikel durch die Immobilisierung nicht signifikant beeinflusst wird.

Die etwas breitere Bande um 380 nm kann der Absorption des Charge-Transfer-Komplexes zugeordnet werden, der sich aus den Iodidgegenionen und dem Bipyridiniumsystem zusammensetzt[90, 92]. Das Auftreten solcher CT-Banden wurde bereits für ein mit **2** modifiziertes, poröses Kieselgel beschrieben[92].

Das Auftreten der Absorption weist darauf hin, dass das Viologen als Iodidsalz auf der Partikeloberfläche vorliegt. Dies wird durch EDX-Spektren der Materialien $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ und $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ (Abbildung 4.21) bestätigt. Beide Spektren zeigen die von den Iod-Atomen emittierten L_{α} - und L_{β} -Linien zwischen 3,9 – 4,6 keV. Wiederum weisen die kleineren

⁸Gemessen gegen eine Referenzprobe, die die gleiche Menge an nicht-modifizierten Partikeln enthält.

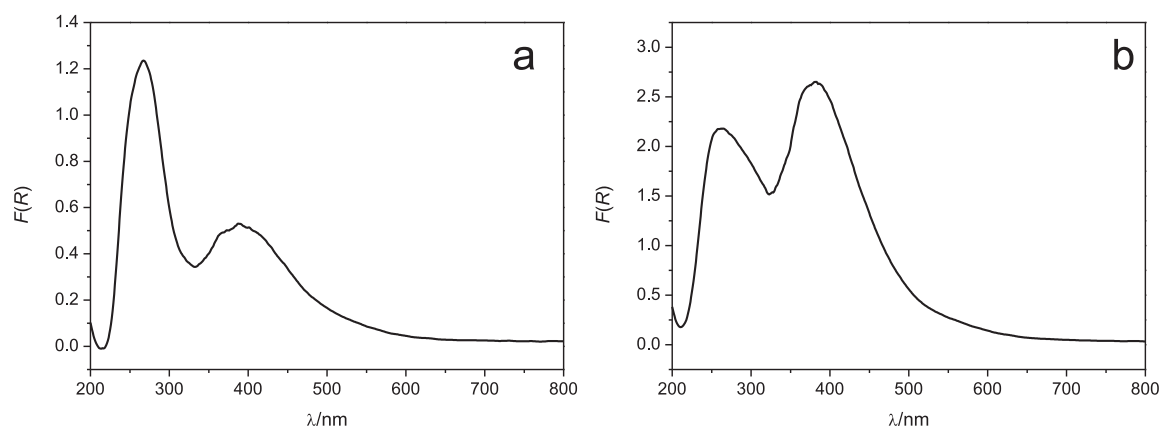


Abbildung 4.20: Kubelka-Munk-Kurven der UV/Vis-Reflexionsspektren der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} (a) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b) aufgenommen gegen einen BaSO₄-Reflexionsstandard.

vio@M2c_{SiOSi}-Partikel die intensiveren Signale auf. Zusätzlich zu den I-L-Linien sind die intensiven Signale des SiO₂-Bulkmaterials um 1,75 keV zu erkennen (Überlagerung der Si-K_α- und Si-K_β-Linie).

Die ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren (Abbildung 4.22a) der beiden viologenmodifizierten Stöber-Partikel zeigen die für ein OH-terminiertes Kieselgel typischen Signale der Q²-, Q³- und Q⁴-Gruppen (**vio@M1d**_{SiOSi}: -91, -101 und -108 ppm; **vio@M2c**_{SiOSi}: -92, -100 und -109 ppm). Die durch die Modifikation mit **3** eingeführten T-Gruppen sollten zwischen -48 – -65 ppm in Resonanz treten[152, 153]. Diese sind jedoch aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche der Stöber-Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} nicht sichtbar. Zudem weisen die NMR-aktiven ²⁹Si-Kerne mit nur 4,7 % eine relativ geringe natürliche Häufigkeit auf.

Dagegen zeigt das ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum von **vio@M2c**_{SiOSi} alle charakteristischen Signale der Viologeneinheit sowie der Propylkette auf (Abbildung 4.22b). Im Unterschied zum Lösungsspektrum von **3** fallen im Festkörperspektrum die Signale der NCH₃-Gruppe und die Signale von nicht substituierten Methoxygruppen bei ≈ 50 ppm zusammen. Aufgrund der geringen Viologenkonzentration müssen für ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr lange Messzeiten eingehalten werden (im Falle von **vio@M2c**_{SiOSi}: 51200 Scans). Durch den größeren Durchmesser der **vio@M1d**_{SiOSi}-Partikel und der daraus resultierenden geringen spezifischen Oberflächenkonzentration war die Aufnahme eines auswertbaren ¹³C-Spektrums mit den vorhandenen Geräten nicht möglich.

Die DRIFT-Spektren der viologenmodifizierten Kieselgele **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} werden von den typischen Signalen einer OH-terminierten SiO₂-Matrix dominiert. Banden, die CH-Schwingungen (um 2900 cm⁻¹) des organischen Modifikators zugeordnet werden können, sind aufgrund ihrer geringen Intensität und der Überlagerung durch die intensive Bande der OH-Schwingung kaum sichtbar. Eine genaue Zuordnung der C=N-Bande

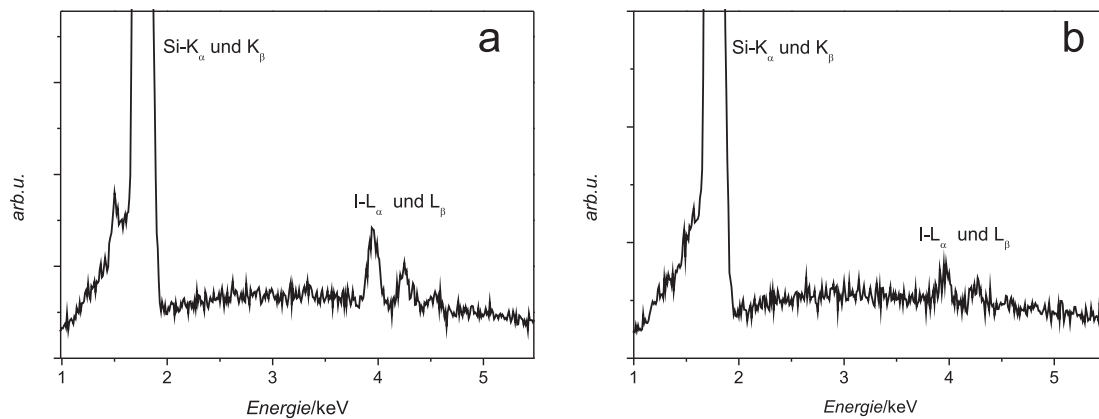


Abbildung 4.21: EDX-Spektren der Materialien **vio@M1d_{SiOSi}** (a) und **vio@M1d_{SiOSi}** (b). Die Zuordnungen der emittierten Röntgenstrahlen sind im Spektrum angegeben. Beschleunigungsspannung für a und b: 20 kV.

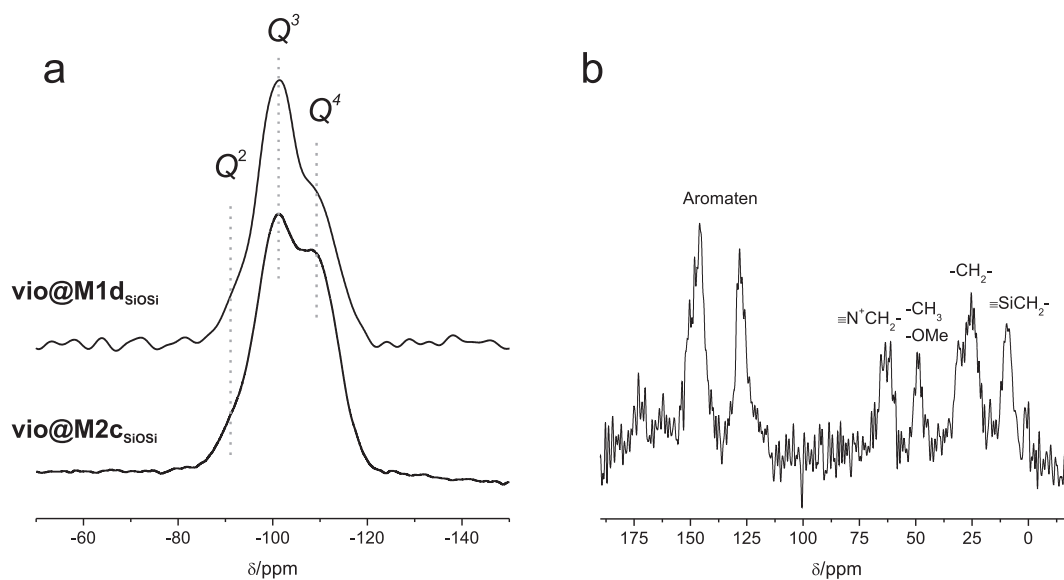


Abbildung 4.22: CP/MAS-NMR-spektroskopische Charakterisierung von **vio@M1d_{SiOSi}** und **vio@M2c_{SiOSi}**. a: ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren der Materialien **vio@M1d_{SiOSi}** ({59,62 MHz}) und **vio@M2c_{SiOSi}** ({79,46 MHz}). b: ¹³C{100,56 MHz}-CP/MAS-NMR-Spektrum von **vio@M2c_{SiOSi}**; die Zuordnung der Signale ist den Spektren zu entnehmen.

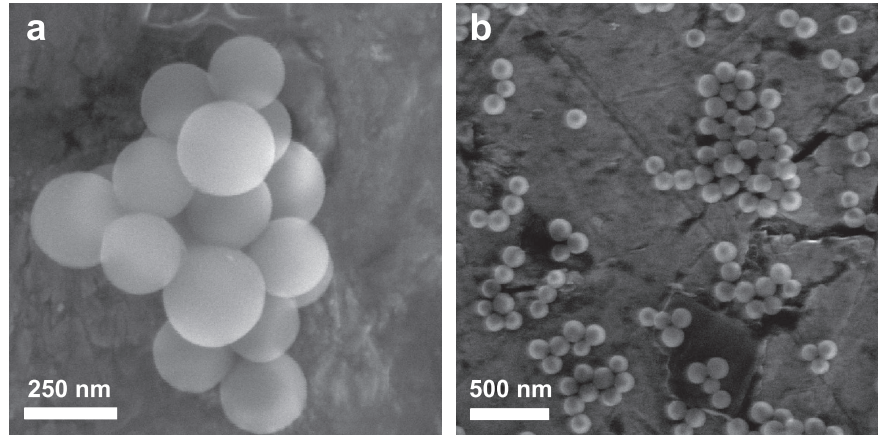


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen der viologenmodifizierten Partikel **vio@M1d**_{SiOSi} (a) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b). Die sphärische Geometrie bleibt durch die Immobilisierung unbeeinflusst; Arbeitsabstand: 10 mm (a) und 10,1 mm (b), Beschleunigungsspannung: 20 kV (a, b).

Tabelle 4.5: Durchmesser der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} im Festkörper und in Suspension. Zum besseren Vergleich sind die Daten der Materialien **M1d** und **M2c** mit aufgeführt.

Material	n	m	d_{REM}/nm	c_v	$d_{\text{DLS}}(\text{H}_2\text{O})/\text{nm}$	$d_{\text{DLS}}(\text{EtOH})/\text{nm}$
vio@M1d _{SiOSi}	88	5	238 ± 21	0,088	–	250
M1d	204	3	267 ± 23	0,086	242	287
vio@M2c _{SiOSi}	155	2	132 ± 10	0,076	170	194
M2c	458	3	125 ± 14	0,122	150	177

(**vio@M2c**_{SiOSi}: 1674 oder 1633 cm^{-1})[94] ist ebenfalls erschwert, da diese von Signalen des SiO₂-Trägermaterials überlagert wird.

Geometrie und Verhalten in Suspension

REM-Aufnahmen der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} (Abbildung 4.23a) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b) machen deutlich, dass der Immobilisierungsschritt keinen Einfluss auf die sphärische Geometrie der Partikel hat. Vergleicht man zudem die Durchmesser der viologenmodifizierten Materialien (Tabelle 4.5) mit denen der nicht-modifizierten (**M1d**: $d_{\text{REM}} = 267 \text{ nm}$ **M2c**: $d_{\text{REM}} = 125 \text{ nm}$) zeigen sich nur geringfügige Änderungen. Eine unkontrollierte Polymerisation von **3** auf der Oberfläche kann somit ausgeschlossen werden.

Die modifizierten Partikel **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} liegen als isolierte Teilchen vor. Dies geht aus den Daten der DLS-Experimente in Wasser und Ethanol hervor. Die Werte für d sind vergleichbar mit denen von **M1d** und **M2c**.

Durch die oben beschriebenen Synthesebedingungen wird ein definiertes *core/shell*-System erhalten. Die Analyse der REM-Aufnahmen sowie DLS-Experimente zeigen, dass Form und

Tabelle 4.6: Spezifische Oberflächenkonzentrationen Γ_{vio} und prozentualer OH-Umsatz $\gamma_{\text{vio}/\text{OH}}$ der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi}; 14C und 16C: der C-Anteil setzt sich aus 14 (14C) oder 16 (16C) Kohlenstoffatomen zusammen.

Proben	$\Gamma_{\text{vio}}(\mathbf{vio@M1d}_{\text{SiOSi}})/\mu\text{mol g}^{-1}$			$\Gamma_{\text{vio}}(\mathbf{vio@M2c}_{\text{SiOSi}})\mu\text{mol g}^{-1}$		
	C/%	14C	16C	C/%	14C	16C
1	0,566	34	30	1,699	101	88
2	0,600	36	31	1,678	100	87
3				1,657	99	86
Ø		35	31		100	87
$\gamma_{\text{vio}/\text{OH}}/\%$			31			50

Größe der Partikel durch die Immobilisierung keine signifikanten Änderungen gegenüber den Ausgangsmaterialien **M1d** und **M2c** erfahren.

Spezifische Oberflächenkonzentration

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächenkonzentration Γ_{vio} der Viologeneinheit wurde der Kohlenstoffanteil der getrockneten Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} mittels Elementaranalyse bestimmt (Tabelle 4.6). Werden bei der Immobilisierung von **3** alle drei MeO-Gruppen des Modifikators substituiert oder umgesetzt (durch oberflächengebundene Silanolgruppen oder durch Wasserspuren), tragen pro Modifikator 14 Kohlenstoffatome (Propylkette und Bipyridingerüst) zum C-Anteil bei. Für Γ_{vio} ergeben sich somit Werte von $35 \mu\text{mol g}^{-1}$ (**vio@M1d**_{SiOSi}) und $100 \mu\text{mol g}^{-1}$ (**vio@M2c**_{SiOSi}) bzw. $2,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (**vio@M1d**_{SiOSi}) und $4,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (**vio@M2c**_{SiOSi}). Wird im Gegensatz dazu nur eine Methoxygruppe durch die Kondensation mit einer Silanolgruppe auf der Partikeloberfläche substituiert (16 C-Atome: Propylkette, Bipyridingerüst und zwei Methylgruppen), erhält man für Γ_{vio} deutlich kleinere Werte (Tabelle 4.6). Der aus 14 C-Atomen berechnete Wert für Γ_{vio} entspricht somit dem Maximalwert der spezifischen Oberflächenkonzentration $\Gamma_{\text{vio}}^{\text{max}}$.

Vergleicht man die Werte von $\Gamma_{\text{vio}}^{\text{max}}$ mit Γ_{OH} (**M1d**_{OH}: $99 \mu\text{mol OH g}^{-1}$, **M2c**_{OH}: $187 \mu\text{mol OH g}^{-1}$) kann eine Anbindung von **3** über drei Siloxanbindungen ausgeschlossen werden: für die Verankerung eines Modifikators über drei Siloxanbindungen müssen drei OH-Gruppen bereitgestellt werden, dies übersteigt jedoch sowohl für $35 \mu\text{mol g}^{-1}$ (**vio@M1d**_{SiOSi}) als auch für $100 \mu\text{mol g}^{-1}$ (**vio@M2c**_{SiOSi}) die vorhandene OH-Konzentration ($3 \times \Gamma_{\text{vio}}^{\text{max}} > \Gamma_{\text{OH}}$). Hinzu kommt, dass aus sterischen Gründen eine Verankerung über drei Siloxanbindungen unwahrscheinlich ist[48]⁹. Da der genaue Anbindungsgrad und -zustand — eine partielle Hydrolyse der SiOMe-Einheiten durch Wasserspuren kann nicht ausgeschlossen werden —

⁹Nach dem Zhuravlev-Modell[122] befinden sich 4,9 OH-Gruppen auf 1 nm^2 -Kieselgeloberfläche[142]. Typische Bindungslängen liegen im Ångströmbereich. Daher sollte eine Ausbildung von drei Siloxanbindungen zwischen Partikel und Alkoxysilan aufgrund der großen Abstände der einzelnen OH-Gruppen nicht möglich sein[154].

nicht exakt bekannt ist, soll $\Gamma_{\text{vio}}^{\text{max}}$ weiterhin als maximale Viologenkonzentration angesehen werden.

Ist der Modifikator nur über *eine* Siloxanbindung mit dem Partikel verbunden (16 C Atome tragen zum C-Anteil bei), kann über Γ_{vio} der prozentuale Umsatz an OH-Gruppen berechnet werden ($\gamma_{\text{vio}/\text{OH}}$, Tabelle 4.6). Trotz der kürzeren Reaktionszeit bei der Darstellung von **vio@M2c_{SiOSi}**, wurde eine größere Umsetzung an Silanolgruppen erzielt. Vermutlich bleiben die kleineren **M2c_{OH}**-Partikel während der Reaktion besser suspendiert als die etwas größeren **M2c_{OH}**-Sphären. Eine homogene Suspension sollte eine bessere Durchmischung der mobilen und stationären Phase erlauben.

Einen weiteren Zugang zu Γ_{vio} bietet die argentometrische Bestimmung des Iodidgehalts nach der Methode von Fajans[155]. Versetzt man eine wässrige Suspensionen von **vio@M2c_{SiOSi}** mit einigen Tropfen einer AgNO₃-Lösung, bildet sich ein voluminöser, gelber Niederschlag. Dies ist neben der Reflexions-UV/Vis- und EDX-Spektroskopie eine weiteres Indiz für das Vorliegen des Viologeniodidsalzes. Zur Titration von I⁻ mittels Ag⁺ wird Fluorescein als Adsorptionsindikator verwendet. Bei einer direkten Titration der Suspension kann eine Adsorption des Indikators auf der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden. Tatsächlich ist die Erkennung des Umschlagspunktes in Anwesenheit der Partikel nicht eindeutig. Für die Bestimmung von $c(\text{I}^-)$ wurden deshalb die Iodidionen in einer Metathesereaktion mit KPF₆ ausgelöst. Dazu wurde **vio@M2c_{SiOSi}** in Wasser suspendiert und mit einem Überschuss an KPF₆ versetzt. Die Partikel wurden abzentrifugiert und aliquote Teile des Überstandes titriert. Bei der Freisetzung der Iodidanionen wurde auf das wesentlich besser lösliche NH₄PF₆-Salz verzichtet, da bei der Verwendung der schwach sauren NH₄⁺-Ionen eine Hydrolyse des Modifikators nicht ausgeschlossen werden kann. Im Mittel ergibt sich ein Wert von $\Gamma_{\text{vio}} = 48 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$. Dieser ist um ca. die Hälfte kleiner als der über den C-Gehalt bestimmte Wert $\Gamma_{\text{vio}}^{\text{max}}$ (Tabelle 4.6) und entspricht einer OH-Umsetzung von $\gamma_{\text{vio}/\text{OH}} = 25 \%$. Da der exakte Grad der freigesetzten Iodidanionen nicht bekannt ist, sollte dieser Wert als die minimale Viologenkonzentration $\Gamma_{\text{vio}}^{\text{min}}$ des **vio@M2c_{SiOSi}**-Materials angesehen werden. Aufgrund des deutlich kleineren Wertes für $\Gamma_{\text{vio}}^{\text{max}}$ von Material **vio@M1d_{SiOSi}** wurde diese Methode hier nicht angewendet.

4.4 Elektrochemisches Verhalten der Materialien $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ und $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$

Wie in der Einleitung bereits gezeigt (Schema 4), können die zweifach geladenen Viologene (V_{ox}) in zwei Ein-Elektronentransferreaktionen über das Radikalmonokation V_{sem} (Semichinon) in die Neutralspezies V_{red} überführt werden. Die beiden ET-Reaktionen werden dabei durch die Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 charakterisiert. Die Stabilität der Semichinonform V_{sem} in Bezug auf eine Disproportionierung (Gleichung 4.4) wird durch die einheitenlose Semichinonbildungskonstante K_{sem} ausgedrückt[81, 82].



Diese berechnet sich über die Konzentrationen c der Spezies V_{ox} , V_{sem} und V_{red} nach Gleichung 4.5[81, 82]

$$K_{\text{sem}} = \frac{c(V_{\text{sem}})^2}{c(V_{\text{ox}}) \cdot c(V_{\text{red}})} \quad (4.5)$$

oder aus dem Betrag der Differenz der beiden Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 (Gleichung 4.6[81, 82]).

$$\Delta E^0 = |E_1^0 - E_2^0| = 0.059 \log K_{\text{sem}} \quad (4.6)$$

Sind beide Reduktionen chemisch irreversibel, so können zur Abschätzung von K_{sem} die Peakpotentiale der beiden Reduktionen E_p^{red1} und E_p^{red2} herangezogen werden[82].

Die beiden Formalpotentiale oder Reduktionspotentiale sowie ΔE^0 und K_{sem} stellen wichtige charakteristische Größen der elektrochemischen Eigenschaften der Viologene dar. Ihre Bestimmung sollte für jedes untersuchte System angestrebt werden.

In den folgenden Abschnitten sind alle Potentiale gegen das Formalpotential des externen Standards Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) korrigiert.

4.4.1 Modellsubstanz $\text{MV}^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$ und freier Modifikator 3

Methylviologen MV^{2+}

Der einfachste Vertreter der Viologene, das Methylviologen MV^{2+} , soll als Vergleichssubstanz für die Modifikatoren und die viologenmodifizierten Materialien dienen. Cyclovoltammetrische Experimente in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ wurden an den Elektrodenmaterialien Pt

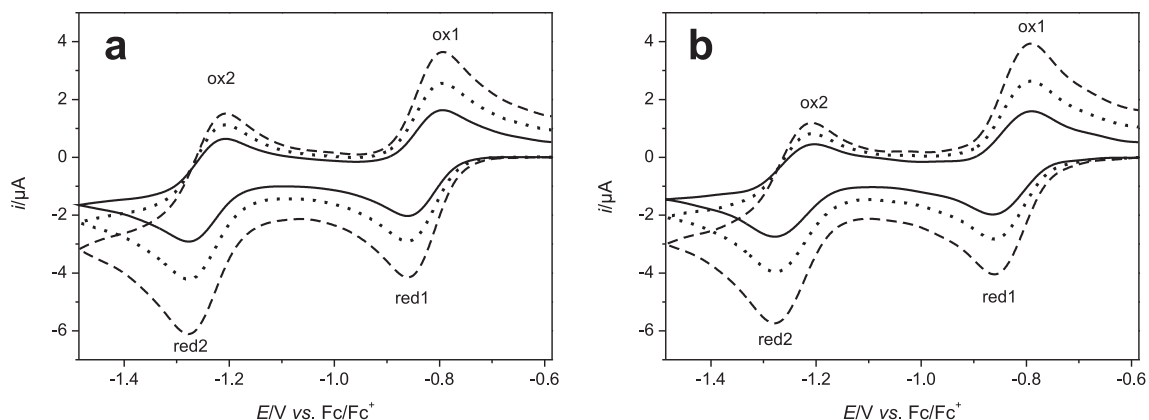


Abbildung 4.24: Cyclovoltammogramme von $MV^{2+} \cdot 2PF_6^{2-}$ ($c = 0,133 \text{ mM}$) in $0,1 \text{ M NBu}_4PF_6/MeCN$ an Pt (a) und GC (b) mit $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie), $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (gepunktete Linie) und $0,2 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) unter planaren Diffusionsbedingungen.

(Makro- und Ultramikroelektroden) und GC (Makroelektrode) mit Substratkonzentrationen zwischen $0,046 - 0,223 \text{ mM}$ und Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von $0,002 - 0,010 \text{ V s}^{-1}$ (Mikroelektroden) und $0,05 - 5,038 \text{ V s}^{-1}$ (Makroelektroden) durchgeführt.

Makroelektroden – planare Diffusionsbedingungen

Abbildung 4.24 zeigt verschiedene Voltammogramme von $MV^{2+} \cdot 2PF_6^{2-}$ unter planaren Diffusionsbedingungen, gemessen an einer Pt- (a) oder GC-Makroelektrode (b) ($d_{\text{Elektrode}} = 3 \text{ mm}$). Die $i-E$ -Kurven weisen zwei reversible Redoxpaare (red1/ox1 und red2/ox2) auf, die der ersten und zweiten Reduktion von V_{ox} über die Stufe V_{sem} zu V_{red} und der schrittweisen Oxidation zurück zum Dikation zugeordnet werden [68, 82].

Die Peakseparation ΔE_p beider Redoxpaare ist unabhängig von der Substratkonzentration sowie vom Elektrodenmaterial. Ein Einfluss des iR -Drops kann somit ausgeschlossen werden. Mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit v von $0,05 - 1,993 \text{ V s}^{-1}$ ist jedoch an beiden Elektrodenmaterialien ein geringer Anstieg der ΔE_p -Werte zu beobachten (Tabelle 4.7). Dies deutet auf ein quasi-reversibles Verhalten bei hohen v -Werten hin (die heterogene Elektronentransferkonstante k_s ist klein) [105]. Da die Vergrößerung von ΔE_p jedoch nur sehr gering ist, sollte das System im untersuchten v -Bereich immer noch als praktisch reversibel angesehen werden können. Dies bestätigt auch das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{ox1}}$ [112]. Es ist unabhängig von c und v und liegt an Pt ($0,98 \pm 0,03$) sowie an GC ($1,03 \pm 0,02$) nahe dem Wert 1,0. An die ET-Reaktionen gekoppelte chemische Folgereaktionen können ausgeschlossen werden.

Im Bereich von $v = 0,05 - 5,038 \text{ V s}^{-1}$ zeigen die Peakströme i_p^{red1} und i_p^{red2} eine annähernd lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} . Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist allerdings eine Abwei-

Tabelle 4.7: Werte der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ von $\text{MV}^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$ in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt und GC (Werte in Klammern). Alle Potentiale sind in mV angegeben.

$v/\text{V s}^{-1}$	0,089(0,090) mM	0,133(0,133) mM	0,176(0,176) mM	0,217(0,219) mM
0,05	68(65)	67(70)	68(67)	70(66)
0,1	70(67)	66(67)	67(67)	68(67)
0,2	70(69)	68(68)	66(67)	66(67)
0,5	70(69)	69(72)	67(69)	74(67)
1,0	78(69)	74(73)	67(73)	69(69)
1,993	74(77)	76(76)	70(74)	72(74)

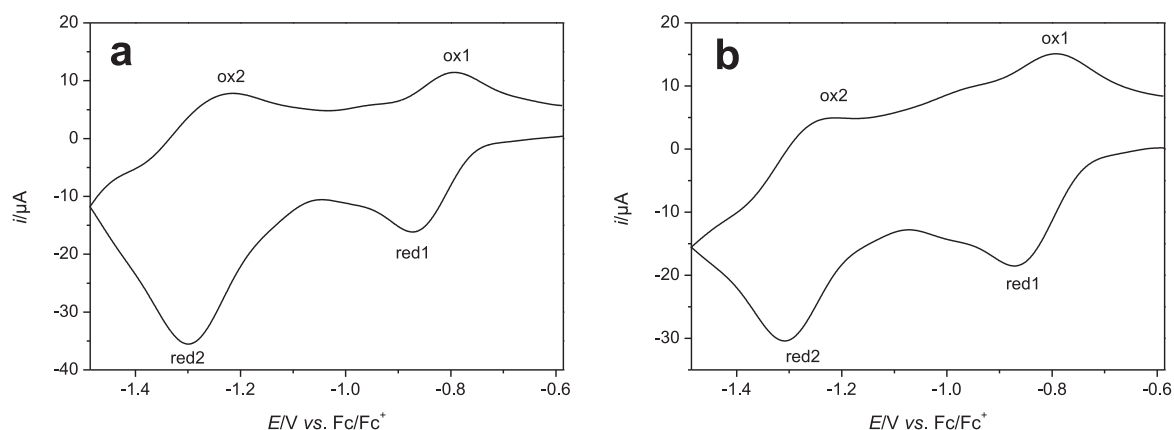


Abbildung 4.25: Durch Adsorption der Viologenspezies beeinflusste Voltammogramme von $\text{MV}^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$ in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an den Makroelektroden aus Pt (a) und GC (b); a: $c = 0,089 \text{ mM}$, $v = 5,038 \text{ V s}^{-1}$; b: $c = 0,090 \text{ mM}$, $v = 5,038 \text{ V s}^{-1}$.

chung zu beobachten. Zudem ändert sich bei diesen hohen Geschwindigkeiten die Peakform (Abbildung 4.25). Diese wird mehr und mehr zu einer symmetrischen Welle, wie sie für einen adsorptionskontrollierten Redoxprozess erwartet wird (vgl. Abb. 2.2).

Die beobachteten Effekte lassen den Schluss zu, dass zumindest partiell eine an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Spezies an den ET-Reaktionen beteiligt ist, die vor allem bei hohen Geschwindigkeiten aufgrund der direkten Proportionalität von i_p zu v die Messungen beeinflusst. Für kleine v dominiert jedoch ein diffusionsartiges Verhalten (i_p/\sqrt{v} linear, typische Kurvenform). Somit kann unter der Annahme eines reinen diffusionskontrollierten Prozesses mit i_p^{red1} der Diffusionskoeffizient D von MV^{2+} nach Gleichung 4.7 berechnet werden.

$$D = \frac{i_p^2 RT}{n^3 F^3 A^3 (c^0)^2 v \cdot 0,4463} \quad (4.7)$$

An Pt und GC ergeben sich so Werte für D von $1,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $1,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Da D unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial sein sollte, kann der Unterschied der beiden Werte auf ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten der Viologenspezies an Pt und GC zurückgeführt werden. Die über Messungen an Makroelektroden erhaltenen D -Werte sollten somit nur als Schätzwert angesehen werden.

Ein weiterer Parameter, der durch die auftretenden Adsorptionseffekte beeinflusst wird, ist der Quotient aus $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}}$. Dieser liegt mit Mittelwerten von $0,97 \pm 0,12$ (Pt) und $1,13 \pm 0,18$ (GC) zwar nahe dem für zwei aufeinander folgende Ein-ET-Reaktionen erwarteten Wert von 1,0, jedoch weist die hohe Standardabweichung bereits auf Komplikationen hin. Bei großen Werten von v wird auch hier eine deutliche Abweichung vom theoretischen Wert gefunden ($\pm 0,4$). Vermutlich weisen die während eines Potentialzyklus durchlaufenen Viologenspezies unterschiedliche Adsorptionscharakteristika auf. Es sollte erwähnt werden, dass der Grad der Adsorption für jede Messreihe unterschiedlich ausfiel. Vermutlich entscheiden äußere Einflüsse wie die Elektrodenbeschaffenheit, Elektrodenpräparation oder Vorkonditionierung über das Ausmaß der beobachteten Effekte. Die auftretenden Phänomene erschweren eine quantitative Auswertung der Ströme.

Da das vorliegenden Redoxsystem aufgrund von Adsorptionseffekten, die an die ET-Reaktionen gekoppelt sind, sehr komplex ist, dürfen die berechneten Mittelwertpotentiale $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ (nach Gleichung 4.8) nur als Näherungen der Formalpotentiale $E^0(\text{red1/ox1})$ und $E^0(\text{red2/ox2})$ angesehen werden.

$$\bar{E} = \frac{E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}}}{2} \quad (4.8)$$

Die für Pt- und GC-Elektroden berechneten Werte $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ sind statistisch nicht zu unterscheiden. Folglich zeigen auch $\Delta\bar{E}$ und K_{sem} identisches Verhalten. Die erhaltenen Ergebnisse sind konsistent mit Literaturdaten[81, 156]. Ein Einfluss des Elektrodenmaterials, wie es für die Peakströme beobachtet wurde, kann für die Potentiale nicht festgestellt werden.

Mikroelektrode – hemisphärische Diffusionsbedingungen

Durch die Verwendung von Ultramikroelektroden nimmt die Dicke der Diffusionsschicht gegenüber Makroelektroden deutlich zu, da sich vor der Elektrode ein hemisphärisches Diffusionsfeld aufbaut[157, 158]. Die absoluten Werte der Ströme sind gegenüber Makroelektroden zwar geringer, jedoch erhält man durch den erhöhten Massentransport wesentlich höhere Stromdichten. Zudem stellt sich ein stationärer Zustand (*steady state*) ein, dessen Grenzstrom i_{ss} durch die Gleichung 4.9 beschrieben werden kann und unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v ist.

Tabelle 4.8: Potentialcharakteristika ($\bar{E}(\text{red1/ox1})$, $\bar{E}(\text{red2/ox2})$, $\Delta\bar{E}$) sowie K_{sem} für MV^{2+} in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt und GC. Alle E sind gegen das Formalpotential des Redoxpaares Fc/Fc^+ angegeben[67].

	Pt	GC
$\bar{E}(\text{red1/ox1})/\text{V}$	$-0,831 \pm 0,003$	$-0,831 \pm 0,002$
$\bar{E}(\text{red2/ox2})/\text{V}$	$-1,245 \pm 0,005$	$-1,250 \pm 0,006$
$\Delta\bar{E}/\text{V}$	0,414	0,419
K_{sem}	$1,0 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$

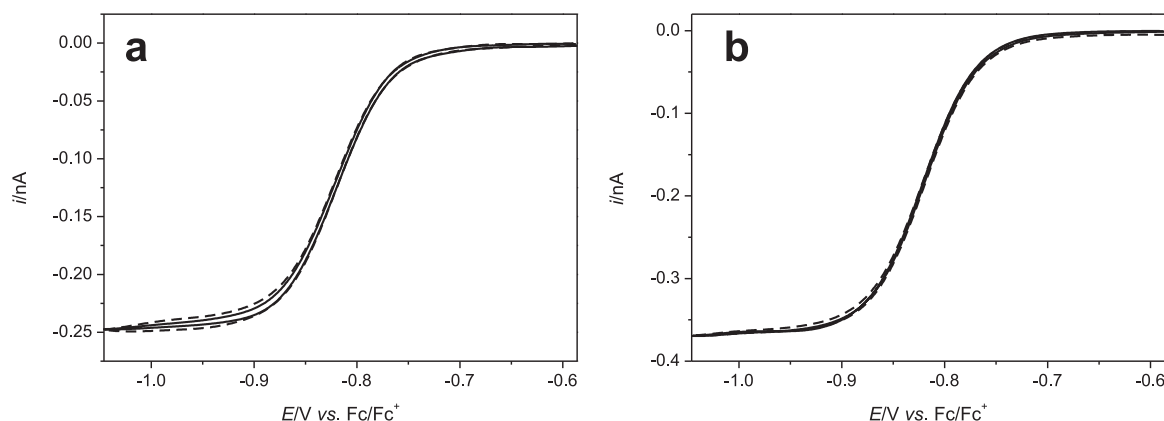


Abbildung 4.26: Cyclovoltammogramme von MV^{2+} an einer Pt-Mikroelektrode mit $r = 5,01 \mu\text{m}$ in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$; a: $c = 0,090 \text{ mM}$, $v = 0,002 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie) und $0,005 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie); b: $c = 0,134 \text{ mM}$, $v = 0,002 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie) und $0,005 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie).

$$i_{\text{ss}} = 4rnFDc^0 \quad (4.9)$$

Die Höhe des Stroms wird allein durch den Elektrodenradius r und die Substratkonzentration c^0 bestimmt[158]). Durch den erhöhten Teilchentransport sollten Adsorptionseffekte weniger ins Gewicht fallen, außerdem werden aufgrund der kleinen Dimensionen (r im μm -Bereich) die Anteile des kapazitiven Ladestroms und iR -Drop-Effekte minimiert[157, 158].

Voltammogramme der Reduktion von MV^{2+} zu $\text{MV}^{\cdot+}$ unter hemisphärischen Diffusionsbedingungen (Pt-Mikroelektrode, $r = 5,01 \mu\text{m}$) sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die Kurven bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten nicht. Für den normierten Grenzstrom i_{ss}/c ergibt sich im Mittel ein Wert von $-2,75 \pm 0,04 \text{ nA mM}^{-1}$. Daraus folgt ein Diffusionskoeffizient von $(1,42 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dieser ist deutlich geringer als der über Makroelektroden bestimmte Wert. Da dort der Adsorptionsanteil stärker ins Gewicht fällt, stellt der über die Mikroelektrodenmessungen ermittelte Wert das verlässlichere Ergebnis für $D(\text{MV}^{2+})$ dar.

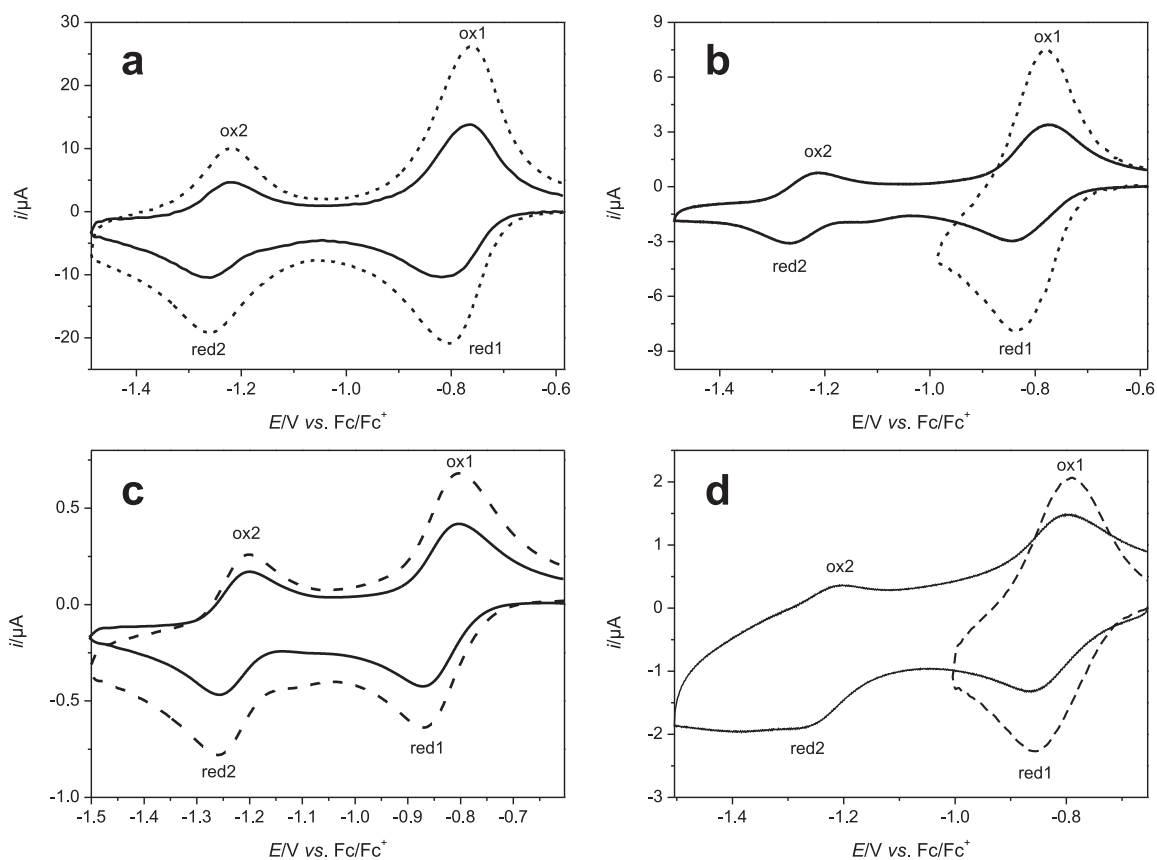


Abbildung 4.27: Elektrochemisches Verhalten von **3** in den Elektrolyten 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (a, b) und 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}$ (c, d) an den Elektrodenmaterialien Pt (a, c) und GC (b, d). a: $c = 0,086 \text{ mM}$, $v = 1,0 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie) und $1,993 \text{ V s}^{-1}$ (gepunktete Linie); b: $c = 0,093 \text{ mM}$, $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie) und $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie); c: $c = 0,078 \text{ mM}$, $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie) und $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie); d: $c = 0,078 \text{ mM}$, $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) und $0,2 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Freier Modifikator **3**

Der freie Modifikator **3** wurde in den Lösemitteln MeCN und Propylencarbonat (PC) an Pt- und GC-Makroelektroden mit $v = 0,05 - 1,993 \text{ V s}^{-1}$ vermessen. Als Elektrolyt diente jeweils NBu_4PF_6 in einer Konzentration von 0,1 M. Die Substratkonzentrationen betragen zwischen 0,02 – 0,09 mM. Cyclovoltammogramme (Abbildung 4.27) von **3** in MeCN und PC an Pt und GC zeigen zwei Redoxpaare (red1/ox1 und red2/ox2), deren Potentiallagen vergleichbar zu denen der Modellverbindung MV^{2+} sind. Auch für **3** scheinen Adsorptionseffekte mit den ET-Reaktionen verknüpft zu sein. Vor allem bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist ein symmetrischer Verlauf der Signale zu erkennen. Die unterschiedlichen Peakhöhen von red1 und red2 weisen zudem auf eine oberflächengebundene Spezies hin. Der Verdacht wird durch die quantitative Analyse der vorliegenden Daten bestätigt.

Die Peakseparation beider Redoxpaare $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ und $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$ nimmt an

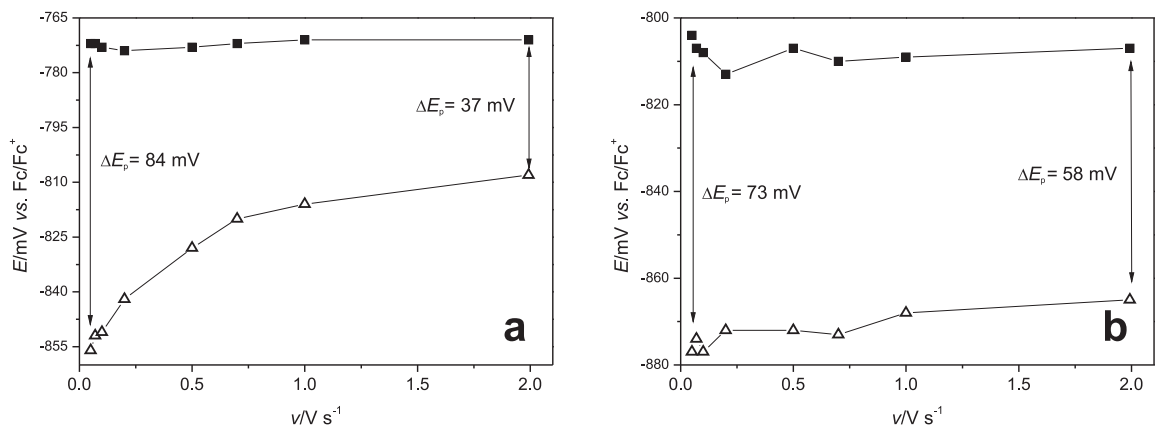


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ von v in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}/\text{GC}$ (a, $c(\mathbf{3}) = 0,054 \text{ mM}$) und 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}/\text{Pt}$ (b, $c(\mathbf{3}) = 0,039 \text{ mM}$).

beiden Elektrodenmaterialien mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ab. Im System MeCN/GC mit einer Substratkonzentration von $c = 0,054 \text{ mM}$ wird eine Verkleinerung von $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ von 84 mV bei $0,05 \text{ V s}^{-1}$ auf 37 mV bei $1,993 \text{ V s}^{-1}$ registriert (Abbildung 4.28a). An Pt werden Werte für $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ von 44 mV beobachtet. Für das Redoxpaar red2/ox2 werden an GC sogar Werte bis hinunter zu $\approx 20 \text{ mV}$ erreicht. Für $v < 0,1 \text{ V s}^{-1}$ dominiert ein quasireversibles Verhalten. In diesem Geschwindigkeitsbereich liegen die Werte der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ zwischen 70 – 90 mV und für $\Delta E_p(\text{red2/ox2}) < 71 \text{ mV}$.

In PC sind die Adsorptionseffekte an beiden Elektrodenmaterialien schwächer, aber dennoch sichtbar. Die Änderung der Peakseparation ($\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ und $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$) ist im Vergleich zu MeCN deutlich geringer (Abbildung 4.28b).

Die Peakströme i_p^{red1} sind in beiden Lösemitteln und an beiden Elektrodenmaterialien direkt proportional zu v (Abbildung 4.29). Zudem ist in allen Fällen das Verhältnis der beiden Reduktionsströme $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}} > 1$. Dies kann ebenfalls Adsorptionseffekten zugeordnet werden (siehe oben).

Beide Reaktionen sind trotz der Adsorptionseffekte chemisch reversibel, die Bestimmung der Mittelwertpotentiale $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ ist deshalb möglich (Tabelle 4.9). Die an Pt und GC bestimmten Werte sind innerhalb eines Lösemittels konstant. Vergleicht man jedoch die beiden Elektrolytssysteme miteinander, fällt auf, dass die Werte für $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ in PC gegenüber den Werten in MeCN um $\approx 20 \text{ mV}$ in den kathodischen Bereich verschoben sind. Das Potential von $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ ist in MeCN und PC nahezu identisch. Folglich ergibt sich für das System $\mathbf{3}/\text{MeCN}$ gegenüber $\mathbf{3}/\text{PC}$ eine größere Potentialdifferenz $\Delta \bar{E}$ sowie ein erhöhtes K_{sem} (Tabelle 4.9). Sowohl die Potentiale als auch die Semichinonbildungskonstante von $\mathbf{3}$ in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ zeigen zu MV^{2+} vergleichbare Werte. Ein Einfluss des Alkoxysilansubstituenten in $\mathbf{3}$ ist nicht messbar. Die Ergebnisse zeigen zudem eine gute

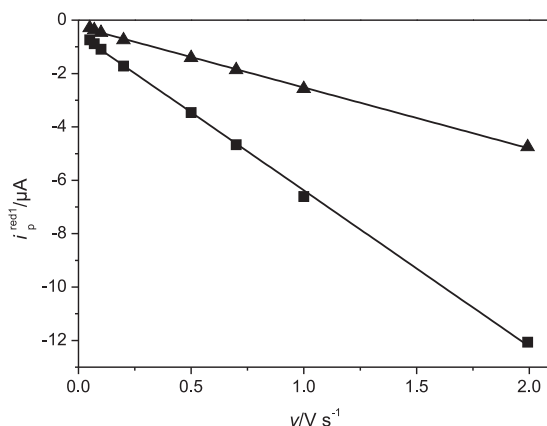


Abbildung 4.29: Verhalten von i_p^{red1} in Abhängigkeit von v ; Quadrate: 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}/\text{GC}$, $c(\mathbf{3}) = 0,078 \text{ mM}$; Dreiecke: 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}/\text{Pt}$, $c(\mathbf{3}) = 0,059 \text{ mM}$; $R^2 = 0,9991$ für beide Regressionsgeraden.

Übereinstimmung mit Literaturdaten diverser Viologenderivate[82, 156].

Trotz der beobachteten Adsorptionsphänomene bildet sich kein permanenter, redoxaktiver Viologenfilm auf der Elektrodenoberfläche. Transferiert man eine Elektrode (Pt) nach mehreren hundert Zyklen in einen frischen Elektrolyten ohne redoxaktive Bestandteile, sind keine Signale in den Voltammogrammen sichtbar, die Modifikator **3** zugeordnet werden können. Eine direkte Modifikation der Elektrode ist somit unter diesen Bedingungen nicht möglich.

4.4.2 Elektrochemisches Verhalten von $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ an Pt in MeCN und PC

Aus der Literatur ist bekannt[6, 13], dass Partikel mit oberflächengebundenen Resthydroxygruppen starke Wechselwirkungen mit Pt-Elektroden eingehen können, die eine elektrochemische Charakterisierung der Teilchen erlauben. Durch die Adsorption ist die redoxaktive Spezies in einem dreidimensionalen Gerüst auf der Elektrode verteilt. Der Bedeckungs- oder Beladungsgrad der Elektrode hängt dabei von der Art der Anordnung und der spezifischen Oberflächenkonzentration, die mit dem Partikeldurchmesser verknüpft ist, ab. Eine Elektrode mit einer Fläche von $A = 0,07069 \text{ cm}^2$ (entspricht einem Elektrodendurchmesser von 3 mm) würde für hexagonal angeordnete $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ -Partikel ($d_{\text{REM}} = 125 \text{ nm}$) eine spezifische Oberflächenkonzentration Γ von $7,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (für $\Gamma_{\text{vio}} = 2,1 \mu\text{mol m}^{-2}$) bzw. $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (für $\Gamma_{\text{vio}} = 4,4 \mu\text{mol m}^{-2}$) aufweisen¹⁰. Dies sind typische Werte für chemisch modifizierte Elektroden[114, 159]. Für $\text{vio@M1d}_{\text{SiOSi}}$ ergibt sich ein Wert von $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (für $\Gamma_{\text{vio}} = 2,9 \mu\text{mol m}^{-2}$).

Durch Auftragen von DCM-Suspensionen der modifizierten Partikel $\text{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ auf die

¹⁰Berechnet über $\Gamma_{\text{vio}}/\mu\text{mol g}^{-1}$ und $A_{\text{REM}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$, siehe auch Anhang Abschnitt 7.2, S. 185

Tabelle 4.9: Charakteristische Potentiale sowie K_{sem} von **3** in den Elektrolytsystemen 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0,1 M NBu₄PF₆/PC an Pt und GC; alle E vs. Fc/Fc⁺.

	0,1 M NBu ₄ PF ₆ /MeCN		0,1 M NBu ₄ PF ₆ /PC	
	Pt	GC	Pt	GC
$\bar{E}(\text{red1/ox1})/V^a$	$-0,814 \pm 0,010$	$-0,809 \pm 0,012$	$-0,838 \pm 0,005$	$-0,833 \pm 0,007$
$\bar{E}(\text{red2/ox2})/V^a$	$-1,241 \pm 0,002$	$-1,243 \pm 0,005$	$-1,237 \pm 0,013$	$-1,232 \pm 0,005^b$
$\Delta\bar{E}/V^c$	0,427	0,434	0,399	0,399
K_{sem}^d	$1,7 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^6$

^a Durchschnittswert berechnet über alle v und c

^b Werte wurden aus nicht-grundstromkorrigierten Voltammogrammen entnommen

^c berechnet aus den Mittelwerten von $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$

^d berechnet unter der Annahme, dass $\Delta E^0 = \Delta\bar{E}[82]$

Elektrodenoberfläche und anschließendes Verdampfen des Lösemittels sowie Abwaschen loser Partikel können permanente Partikelfilme auf Pt-Elektroden hergestellt werden.

Die nach obigen Prinzip präparierten, gold-schimmernden Filme sind in der Tat redoxaktiv, jedoch zeigen die Cyclovoltammogramme in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN und PC nur sehr schwache (Abbildung 4.30a) bzw. keine eindeutig auswertbaren Signale (b). Hinzu kommt ein hoher Grundstromanteil, der die Signale in den i - E -Kurven stark überlagert. Für mit Stöber-Partikel modifizierte Elektroden wurde dieser Effekt bereits beschrieben[12]. Die sehr schwachen Oxidationspeaks weisen auf ein gewisses Maß an Stabilität des Partikelfilms und/oder der immobilisierten Viologenspezies hin. Schon nach wenigen Zyklen sind jedoch keine Signale mehr zu identifizieren.

Die differentielle Pulsvoltammetrie (DPV) stellt durch einen geringen Grundstromanteil in den Voltammogrammen eine äußerst sensitive Methode dar, welche es üblicherweise erlaubt, selbst sehr kleine Substratkonzentrationen zu detektieren[160]. In der Tat sind in den Voltammogrammen in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN und PC zwei ausgeprägte und gut separierte Signale zu erkennen, die dem ersten und zweiten Redoxprozess der Viologenspezies zugeordnet werden können (Abbildung 4.31a und b).

Während in PC mehrere Messungen mit derselben modifizierten Elektrode durchgeführt werden können, zeigen die Partikelfilme in MeCN nur ein geringes Maß an Stabilität.

In beiden Elektrolytsystemen werden zum Teil stark gestörte Voltammogramme erhalten (Abbildung 4.31 d). Dies ist vermutlich auf eine inhomogene Anordnung oder auf eine Reorganisation der Partikel während den Potentialpulsen zurückzuführen. Dies könnte auch die zum Teil drastischen Unterschiede der Signalströme erklären. Verändert sich die Elektrode während der Messung, so ändert sich auch der Anstieg des kapazitiven Stroms.

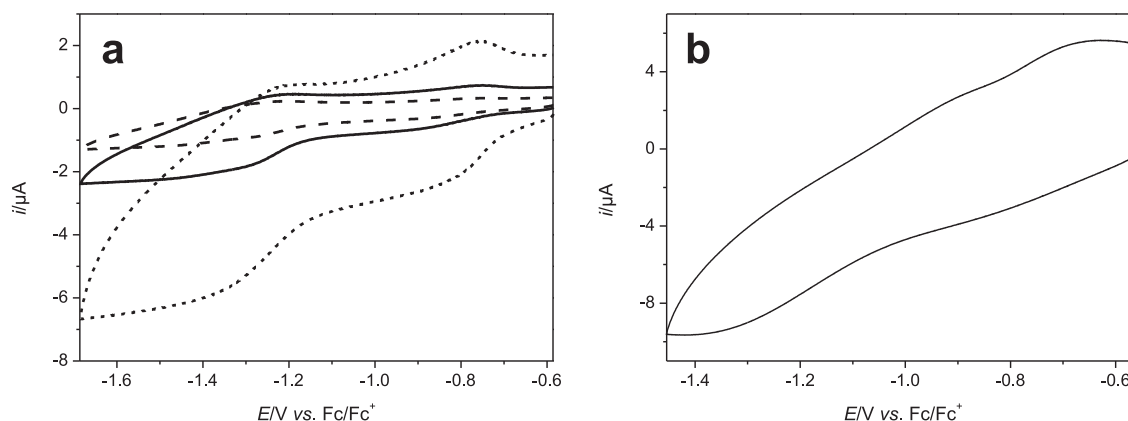


Abbildung 4.30: Cyclovoltammetrie von **vio@M2c**_{SiOSi} an Pt in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN (a) und 0,1 M NBu₄PF₆/PC (b); a zeigt drei nacheinander aufgenommene Voltammogramme mit $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $0,05 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie) und $0,2 \text{ V s}^{-1}$ (gepunktete Linie); zwischen den einzelnen Zyklen wurde die Lösung gerührt; b: Voltammogramm ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$) einer frisch präparierten Elektrode in PC; Signale der Viologenspezies sind nicht zu erkennen.

Die um die halbe Pulsamplitude korrigierten Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^1$ und $E_{1/2}^2$ (Tabelle 4.10) in PC liegen im selben Größenbereich wie die Mittelwertpotentiale \bar{E} des gelösten Modifikators **3** (Tabelle 4.9) und der Modellverbindung **MV**²⁺. Die Potentiale von $E_{1/2}^1$ sind jedoch in den anodischen Bereich verschoben. Die Abweichungen von $E_{1/2}^2$ zu \bar{E} (red2/ox2) sind demgegenüber gering. Daraus folgt, dass die Werte für K_{sem} im Festkörper gegenüber denen in Lösung erniedrigt sind. Dennoch sind die Absolutwerte für $\Delta E_{1/2}$ und K_{sem} groß und vergleichbar mit verschiedensten gelösten Viologenderivaten[82,156]. Das Redoxverhalten der immobilisierten Viologeneinheit wird durch die Trägermatrix somit kaum beeinflusst.

Die differentielle Pulsvoltammetrie in Kombination mit Pt-Elektroden kann also aufgrund ihres sensitiven Ansprechverhaltens und des geringen Grundstromanteils dazu genutzt werden, die Stabilität des Monoradikalkations im Festkörper durch Auswerten der Halbstufenpotentiale zu bestimmen.

4.4.3 Elektrochemisches Verhalten von **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} an chemisch modifizierten Goldelektroden

Um die Wechselwirkung der viologenmodifizierten Partikel mit der Elektrodenoberfläche zu erhöhen, wurden Goldelektroden (AuE) chemisch so modifiziert, dass Sie eine *negativ* geladene, kovalent gebundene Oberflächenspezies aufweisen. Diese sollten eine starke Interaktion mit den *positiv* geladenen Viologeneinheiten auf der Partikeloberfläche erlauben. Abbildung 4.32a zeigt die schematische Darstellung einer mit Partikeln modifizierten Elektrode. Für die

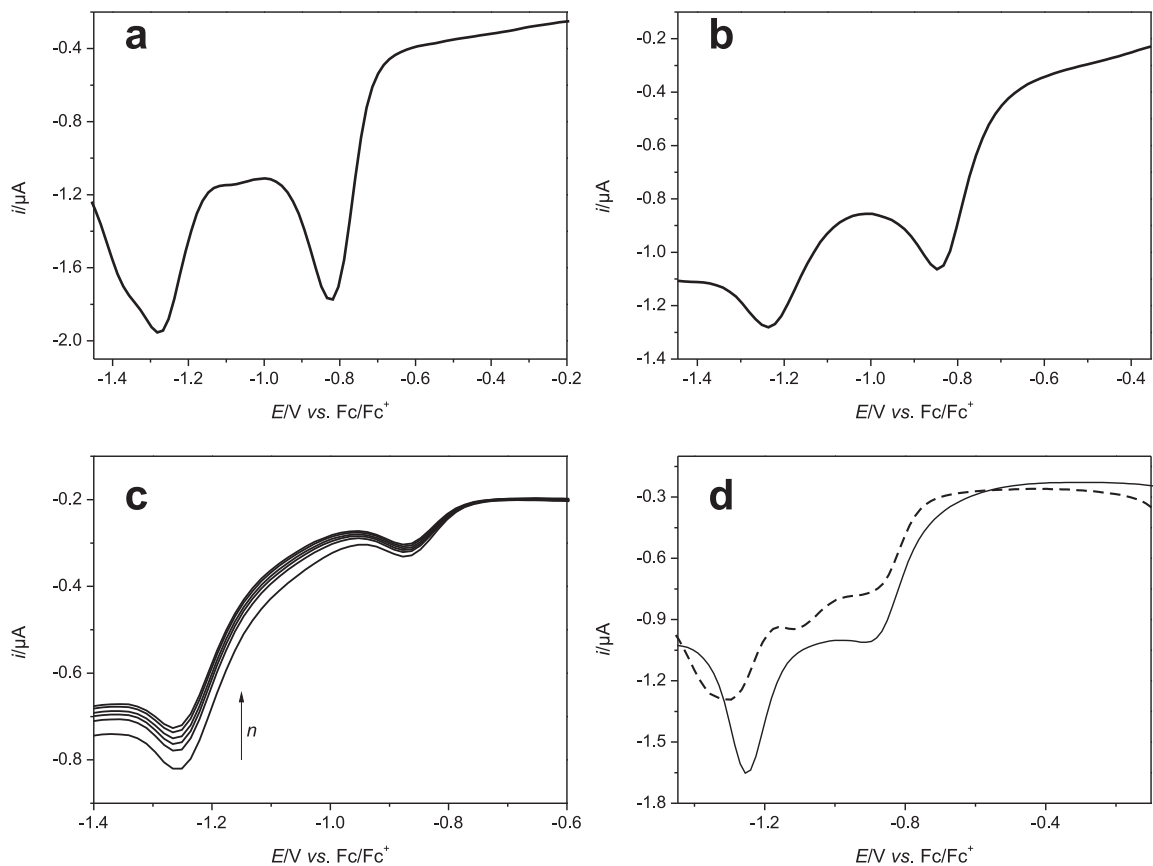


Abbildung 4.31: Elektrochemische Charakterisierung von **vio@M2cSiOSi** an Pt mittels differentieller Pulsvoltammetrie; a: 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$; b: 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}$; c: Multi-DPV in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}$ (zwischen den Voltammogrammen wurde die Elektrolytlösung gerührt, n Nummer der Voltammogramme innerhalb einer Messung.); d: gestörte Voltammogramme in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}$ (durchgezogene Linie) und MeCN (gestrichelte Linie); für die DPV-Experimente in a – d wurden folgende Einstellung verwendet: Pulsamplitude = 25 mV, Pulsdauer = 50 ms, Intervalldauer = 0,5 s, Potentialschritte = 15 mV.

Tabelle 4.10: Elektrochemische Parameter von **vio@M2cSiOSi** bestimmt mittels differentieller Pulsvoltammetrie in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{PC}$; E vs. Fc/Fc^+ .

$E_{1/2}^1/\text{V}^a$	$-0,864 \pm 0,014$
$E_{1/2}^2/\text{V}^a$	$-1,242 \pm 0,008$
$\Delta E_{1/2}/\text{V}$	0,378
K_{sem}	$2,6 \cdot 10^6$

$$^a E_{1/2} = E_{\text{max}} + \frac{\Delta E}{2} [160]$$

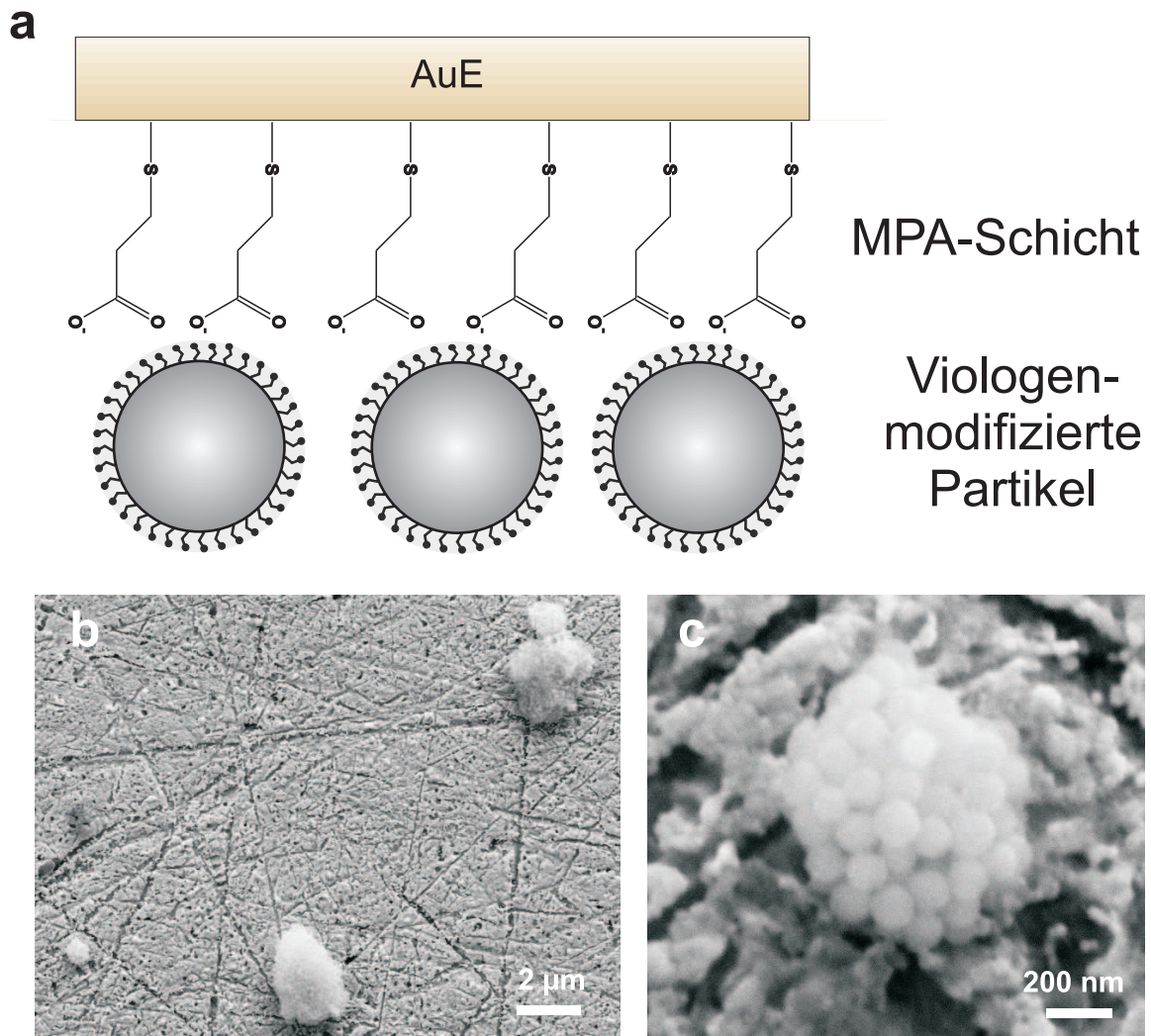


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung (a) sowie REM-Aufnahmen (b und c) einer mit **vio@M2cSiOSi** modifizierten MPA-AuE (b: Beschleunigungsspannung = 10 kV, Arbeitsabstand = 9,7 mm).

Modifizierung der AuE wurde Mercaptopropionsäure (MPA) unter Ausbildung einer AuS-Bindung an die Goldoberfläche angebunden[161–163] und die Säurefunktionen mit wässriger KOH-Lösung deprotoniert. Die so modifizierten Elektroden sollen im Folgenden mit MPA-AuE abgekürzt werden. Durch Eintauchen der chemisch modifizierten MPA-AuE in gerührte DCM-Suspensionen werden die viologenmodifizierten Kieselgelpartikel permanent auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden.

Die immobilisierten Partikel neigen zur Clusterbildung. Dies geht aus den REM-Aufnahmen der nach obiger Vorschrift präparierten MPA-AuEs hervor (Abbildung 4.32b und c). Einzelne Partikel oder Monolagen sind nicht zu identifizieren. Vermutlich scheiden sich die Partikel direkt als Cluster auf der Elektrode ab, da sie in DCM zur Agglomeratbildung neigen[13]. Das verwendete Lösemittel eignet sich jedoch aufgrund seines hohen Dampfdrucks und der

einfachen, rückstandsfreien Entfernung von der Elektrodenoberfläche durch Abblasen mit Argon äußerst gut. Es wurde deshalb für alle in diesem Abschnitt diskutierten Experimente als Suspensionsmedium verwendet.

Die erhaltenen Partikelfilme sind stabil und erlauben den Transfer der modifizierten MPA-AuE in einen Elektrolyten ohne elektroaktive Spezies. Cyclovoltammogramme von **vio@M1d**_{SiOSi} (Abbildung 4.33a) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b) an MPA-AuE zeigen zwei chemisch irreversible Signale (red1 und red2), die der ersten und zweiten Reduktion der Viologeneinheit zugeordnet werden. Die Reduktionspotentiale sind mit denen von **vio@M2c**_{SiOSi} an Pt und denen des freien Modifikators **3** sowie der Modellverbindung **MV**²⁺ vergleichbar. Der irreversible Charakter der Redoxwellen bleibt selbst bei $v = 10,24 \text{ V s}^{-1}$ erhalten (Abbildung 4.33 c). Dies gilt auch, wenn das Umschaltpotential E_λ noch vor der zweiten Reduktion liegt (Abbildung 4.33d). Mehrere Erklärungen für dieses Verhalten sind denkbar: (i) die Desorption der Partikel von der Elektrodenoberfläche während eines Potentialdurchlaufs oder (ii) eine an die ETs gekoppelte Folgereaktion des Monoradikalkations (V_{sem}) und/oder der Neutralform (V_{red}). Letzteres wird unterstützt durch das Auftreten eines neuen Signals im zweiten Zyklus, anodisch zu red1 (Abbildung 4.33a und b). Dieses Signal kann einer durch die Folgereaktion neu gebildeten, elektroaktiven Spezies zugeordnet werden.

Die Reduktionspotentiale E_p^{red1} und E_p^{red2} sind abhängig von v und werden mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zu niedrigeren Potentialen verschoben (Abbildung 4.33e). Beide Signale bleiben jedoch auch bei großen Werten für v stets separiert ($\Delta E^{\text{red}} = 0,31 - 0,51 \text{ V}$). Eine solche, von der Vorschubgeschwindigkeit abhängige Verschiebung der Peakpotentiale ist typisch für ein chemisch irreversibles System: E_p hängt hier vom Quotienten k/a ab[112]. Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante der angeschlossenen chemischen Reaktion und a ein Faktor (Gleichung 4.10), der sich aus den Konstanten F und R sowie den Variablen n , T und der Vorschubgeschwindigkeit v zusammensetzt[112, 164].

$$a = \frac{nFv}{RT} \quad (4.10)$$

Ändert sich v , hat dies direkten Einfluss auf a und folglich auf die Lage des Peakpotentials E_p .

Unter der Annahme, dass $\Delta E^{\text{red}} = \Delta E^0$ ist[82], ergeben sich für K_{sem} Werte von $1,8 \cdot 10^5 - 4,4 \cdot 10^8$. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Potentiallagen der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} ist nicht festzustellen. Die unterschiedlichen Partikeldurchmesser üben keinen Einfluss auf das Redoxverhalten aus.

Die Peakströme in den i - E -Kurven nehmen mit ansteigender Zahl n der Potentialzyklen ab: $i = f(n)$. Nach ungefähr zehn Zyklen sind in den Voltammogrammen, die mit $v < 0,5 \text{ V s}^{-1}$ aufgenommen wurden, keine Signale mehr zu identifizieren, die den beiden Reduktionen der Viologeneinheit zugeordnet werden können (Abbildung 4.34a). Die Ströme dieser i - E -Kurven

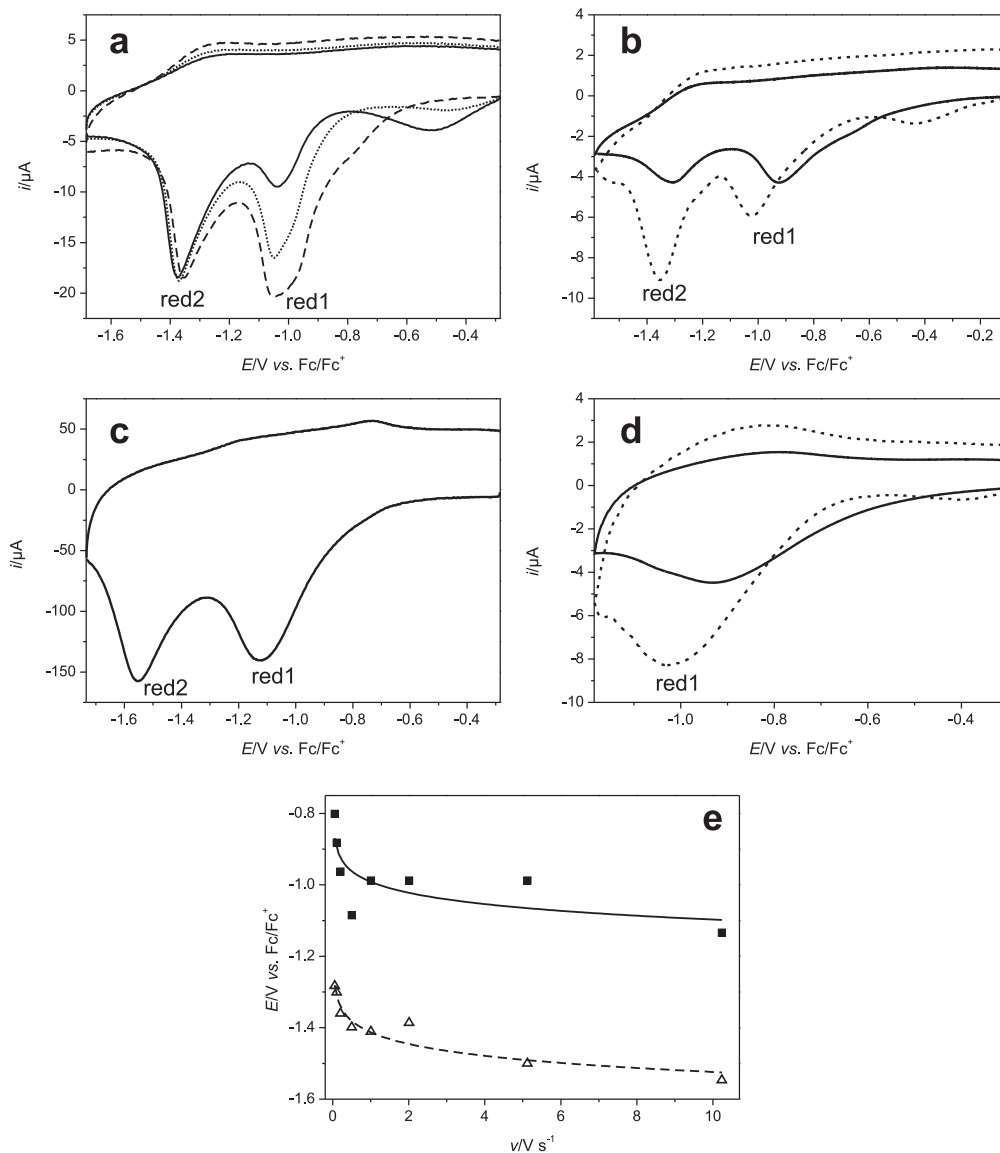


Abbildung 4.33: Cyclovoltammetrische Charakterisierung von **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} an MPA-AuE in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN; a: die drei ersten Voltammogramme einer mit **vio@M1d**_{SiOSi} modifizierten MPA-AuE mit $v = 1,003 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie: erster Zyklus, gepunktete Linie: zweiter Zyklus, durchgezogene Linie: dritter Zyklus); b: zwei i - E -Kurven von **vio@M2c**_{SiOSi} aufgenommen mit einer frisch präparierten MPA-AuE (durchgezogene Linie: $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$, gestrichelte Linie: $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$); c: **vio@M2c**_{SiOSi}, $v = 10,24 \text{ V s}^{-1}$; d: erster (durchgezogene Linie, $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$) und zweiter (gepunktete Linie, $v = 0,5 \text{ V s}^{-1}$) Zyklus im Potentialbereich von $-0,3$ bis $-1,185 \text{ V}$ von **vio@M2c**_{SiOSi}; a – d: zwischen den Aufnahmen der einzelnen i - E -Kurven wurde der Elektrolyt gerührt; e: Abhängigkeit der Reduktionspotentiale E^{red1} und E^{red2} von v , durchgezogene Linie: nicht-linearer Fit ($y = a \cdot x^b$) der Daten von E^{red1} : $a = -0,992$; $b = 0,044$; $R^2 = 0,5443$, gestrichelte Linie: nicht-linearer Fit ($y = a \cdot x^b$) der Daten von E^{red2} : $a = -1,413$; $b = 0,033$; $R^2 = 0,8992$.

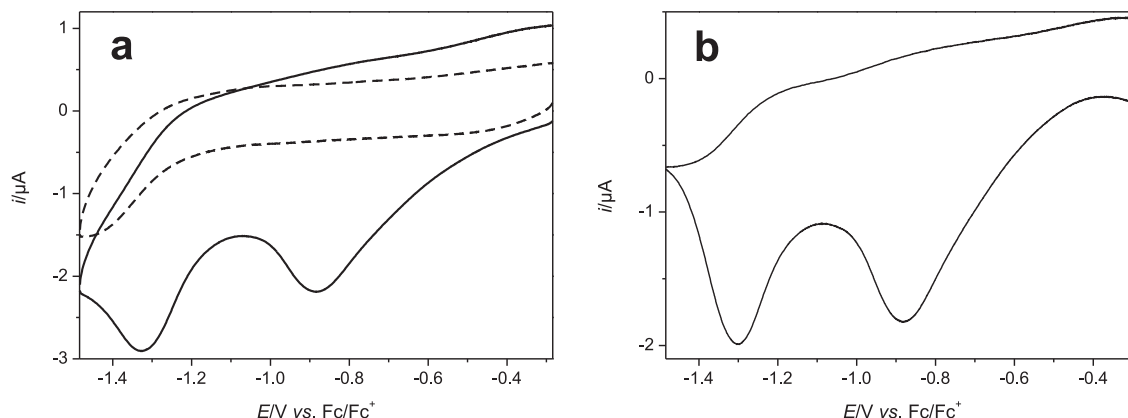


Abbildung 4.34: Grundstromkorrektur für Voltammogramme von **vio@M2c**_{SiOSi} an MPA-AuE; a: erstes (durchgezogene Linie) und zehntes (gestrichelte Linie) Voltammogramm einer mit **vio@M2c**_{SiOSi} modifizierten MPA-AuE ($v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$); b: resultierendes korrigiertes Voltammogramm aus dem Kurvenpaar in a.

können für eine Grundstromkorrektur des ersten Potentialzyklus genutzt werden (Abbildung 4.34b). Bei Vorschubgeschwindigkeiten über $0,5 \text{ V s}^{-1}$ sind zum Erreichen eines konstanten Stroms deutlich mehr Zyklen (z.T. $n \approx 100$) nötig. Die Korrektur wird schwieriger. Die Signale in einer solchen grundstromkorrigierten Kurve sind gegenüber den nicht-korrigierten Voltammogrammen besser sichtbar und zeigen den für einen ET einer oberflächengebundenen Spezies typischen symmetrischen Verlauf (Abbildung 4.34b).

Die Grundstromkorrektur erlaubt eine quantitative Auswertung der Peakströme i_p^{red1} . Dabei muss aufgrund von $i = f(n)$ beachtet werden, dass für einen Vergleich verschiedener v nur Werte von frisch präparierten Elektroden verwendet werden dürfen (erstes korrigiertes Voltammogramm).

Für **vio@M2c**_{SiOSi} wurden so Werte für i_p^{red1} aus acht verschiedenen Messungen mit $v = 0,05 - 10,24 \text{ V s}^{-1}$ bestimmt. Die Auftragung der grundstromkorrigierten Peakströme i_p^{red1} gegen v folgt einem nahezu linearen Verlauf (Abbildung 4.35a). Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten fallen die Beträge des Peakstroms jedoch geringer aus als erwartet (die Kurve flacht ab). Dieses Verhalten wurde schon für vergleichbare redoxaktive *core/shell*-Systeme gefunden[6,31,34] und wurde auf den Ladungstransfer (*electron hopping*) zwischen benachbarten elektroaktiven Spezies innerhalb der Hülle und/oder zwischen benachbarten Partikeln zurückgeführt (siehe Kapitel 2)[6,31,34].

Liegt ein solcher *electron hopping*-Prozess vor, erhält man bei der Auftragung des normierten Peakstroms i_p/\sqrt{v} gegen \sqrt{v} nach Amatore *et al.* zwei lineare Regime[31,34]: (i) bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten (Adsorptionregime) und (ii) bei hohen v -Werten (Diffusionsregime, *electron hopping*). Die Abnahme des Stroms wird durch die limitierte Kinetik des Elektronentransfers zwischen benachbarten redoxaktiven Zentren hervorgerufen (Gl. 2.6, Kapitel 2). Für große v -Werte kann also der Ladungstransfer wie eine diffusionskontrollierte

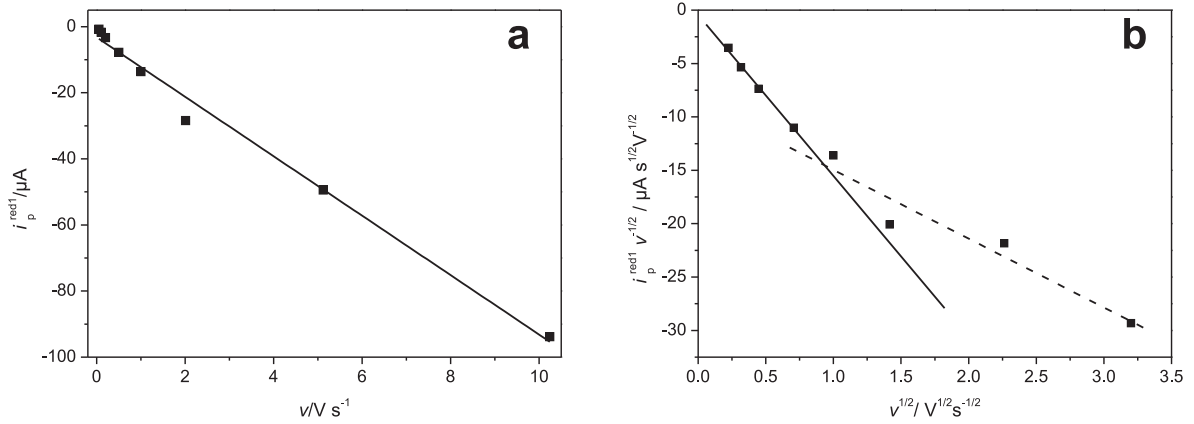


Abbildung 4.35: Abhängigkeit des korrigierten Peakstroms der ersten Reduktion i_p^{red1} von der Vorschubgeschwindigkeit v ; a: Auftragung von i_p^{red1} gegen v (Regressionsgerade: $R^2 = 0,9885$); b: Auftragung des normierten Peakstroms $i_p^{\text{red1}}/\sqrt{v}$ gegen \sqrt{v} nach Amatore *et al*[31,34]; durchgezogene Linie: erhalten Regressionsgerade für den Geschwindigkeitsbereich von $0,05 - 0,5 \text{ V s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9936$), gestrichelte Linie: resultierende Regressionsgerade aus Daten für $v > 0,5 \text{ V s}^{-1}$ ($R^2 = 0,8880$).

ET-Reaktion behandelt werden ($\Delta E_p > 0$, $i_p \propto \sqrt{v}$). Tatsächlich zeigt die Auftragung nach Amatore[31,34] für das System **vio@M2c**_{SiOSi} an MPA-AuE im v -Bereich von $0,05 - 10,24 \text{ V s}^{-1}$ zwei lineare Bereiche (Abbildung 4.35a). Der Übergang von adsorptionsartigem zu diffusionsartigem Verhalten wird zwischen $0,5$ und $1,003 \text{ V s}^{-1}$ beobachtet (*Abknicken* der Stromgeraden).

Da im vorliegenden System — **vio@M2c**_{SiOSi} adsorbiert an MPA-AuE — keine Partikelmonolage sondern Cluster vorliegen, kann auch ein Ladungstransfer über mehrere Partikel nicht ausgeschlossen werden. Sind die Ausmaße der Cluster größer als die Dicke der Diffusionsschicht δ , wird selbst bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ein diffusionsartiges Verhalten gefunden, da hier der *electron hopping*-Prozess über das gesamte Partikelagglomerat stattfindet[12]. Zusätzlich zur Abweichung der Peakströme, macht sich dieser Effekt durch eine erhöhte Peakseparation bemerkbar[12]. Aufgrund der chemisch irreversiblen Signale kann dies im vorliegenden System nicht nachgeprüft werden, jedoch weist der lineare Verlauf von i_p/\sqrt{v} gegen \sqrt{v} für $v < 0,5 \text{ V s}^{-1}$ auf einen adsorptionskontrollierten Prozess hin, d.h. die Dicke der Diffusionsschicht δ ist im unteren v -Bereich größer als die Ausmaße der Partikelcluster.

4.4.4 Elektrochemisches Verhalten im wässrigen System

Bisher wurde das elektrochemische Verhalten der viologenmodifizierten Materialien ausschließlich in nicht-wässrigen Elektrolyten besprochen. Ein breites Anwendungsgebiet finden

die Viologene jedoch in mediierten Enzymreaktionen, die zumeist in wässrigen Systemen ablaufen. Viologene werden dabei als Redoxmediatoren, z.B. in enzymkatalysierten Synthesen[165,166] oder in elektrochemischen Biosensoren eingesetzt[79,80].

Voltammetrische Untersuchungen in 0,1 M KCl/H₂O an PIGE

Für die Untersuchung von redoxaktiven partikulären Systemen in wässrigen Elektrolyten stellen paraffinimprägnierte Graphitelektroden (PIGE, *paraffin impregnated graphite electrodes*) ein brauchbares System dar[167]. Dabei handelt es sich um ein relativ weiches, hydrophobes, mit Paraffin durchtränktes, hochporöses Graphitmaterial. Dieses System erlaubt, harte Partikel mechanisch, durch Aufreiben auf der Elektrode zu immobilisieren[167]. Für diese Art der Partikelimmobilisierung ist es nicht nötig, die Elektrode einer teilweise sehr aufwendigen chemischen Vorbehandlung (vgl. MPA-AuEs) zu unterziehen. Auf diese Weise wurde bereits das elektrochemische Verhalten von in Wasser unlöslichen Partikeln des Berliner Blaus[168] oder von unlöslichen Lutetium-Bisphthalocyanin-Komplexen[169] untersucht.

Mechanische Immobilisierung

Für die Immobilisierung der Partikel durch einfaches Aufreiben auf die Elektrodenoberfläche muss ein harter Untergrund verwendet werden. Ein Uhrglas oder eine Glasplatte eignen sich hierfür am Besten. Die so erhaltenen Partikelfilme sind mit bloßem Auge sichtbar und werden auch durch das Spülen der Elektrode mit Wasser nicht entfernt.

Durch das mechanische Aufreiben der Partikel kann keine Monolage oder eine sonstige geordnete Struktur erwartet werden. Dies wird durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt. Die Abbildungen 4.36a – c zeigen eine mit **vio@M2c_{SiO₂}** modifizierte PIGE mit ansteigender Vergrößerung. Wie erwartet, sind die Partikel in sehr großen Agglomeraten irregulär auf der Elektrode verteilt (Abbildung 4.36a und b). Bei starker Vergrößerung erkennt man jedoch, dass auch kleinere Cluster und sogar einzelne isolierte Partikel vorliegen (Abbildung 4.36c).

Durch die Detektion der Rückstreuielektronen (Abbildung 4.36d) wird der Materialkontrast zwischen den *leichten* Kohlenstoffatomen (dunkel) der PIG-Elektrode und den *schwereren* Si-Atome (hell) der SiO₂-Kerne von **vio@M2c_{SiO₂}** deutlich. Eine dritte Phase ist nicht erkennbar. Kontaminationen, die z.B. durch den Reinigungsprozess der Elektroden oder beim Aufbringen der Partikel mit auf die Elektrode gedrückt worden wären, können somit ausgeschlossen werden.

Ein indirekter Nachweis für das Vorhandensein der Viologenspezies liefert die EDX-Spektroskopie. Abbildung 4.37 zeigt das EDX-Spektrum einer mit **vio@M2c_{SiO₂}** Partikel modifizierten Elektrode (durchgezogene Linie) sowie das Spektrum einer reinen, nicht-modifizierten

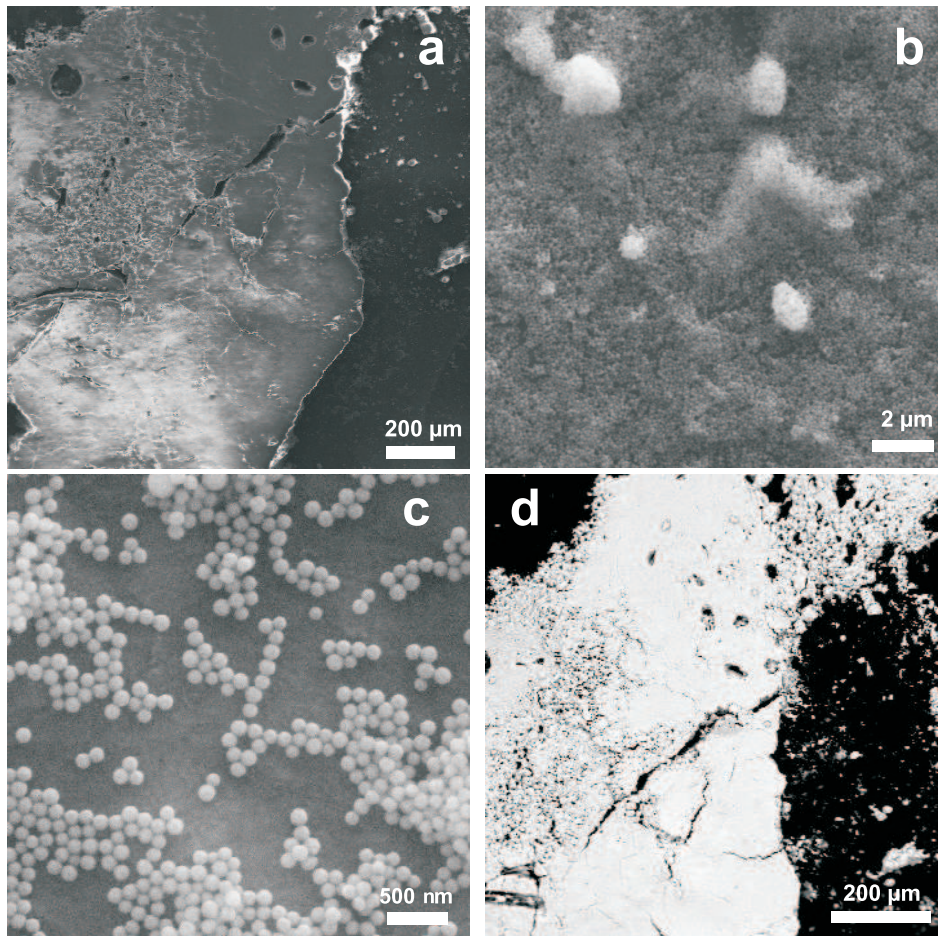


Abbildung 4.36: Oberflächencharakterisierung einer mit vio@M2cSiOSi modifizierten PIGE; a – c: Sekundärelektronenbilder mit ansteigender Vergrößerung von a – c; d: Detektion der Rückstreuelektronen (Siliziumatome: hell; Kohlenstoffatome: dunkel); Beschleunigungsspannung = 10 kV (a – c), 20 kV (d); Arbeitsabstand: 8,5 mm (a), 7,5 mm (b und c), 6,5 mm (d).

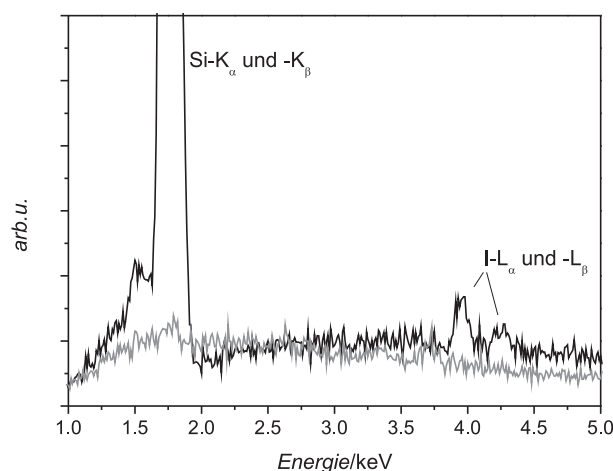


Abbildung 4.37: EDX-spektroskopische Charakterisierung einer mechanisch mit **vio@M2cSiOSi** modifizierten PIGE (durchgezogene Linie); zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum einer *nackten* PIGE gezeigt (gestrichelte Linie); die Zuordnung der Signale kann dem Spektrum entnommen werden (vgl. Abbildung 4.21, S. 62).

PIGE (gepunktete Linie). Während die nackte PIGE keine Signale im untersuchten Energiebereich aufweist, ist im Spektrum der modifizierten PIGE das intensive Signal des SiO₂-Bulkmaterials (Kern) bei $\approx 1,75$ keV (Si-K_α- und Si-K_β-Linien) und die Peaks der Iodidgenenionen der positiv geladenen Viologeneinheit (Hülle) zwischen 3,9 und 4,4 keV (I-L_α- und I-L_β-Linie) zu sehen (vgl. Abbildung 4.21).

Sowohl die REM als auch die EDX Experimente bestätigen eine erfolgreiche Immobilisierung der Partikel auf der Elektrodenoberfläche.

Voltammetrische Untersuchungen

Alle voltammetrischen Experimente an den Materialien **vio@M1dSiOSi** und **vio@M2cSiOSi** sowie der Vergleichssubstanz Methylviologen (**MV²⁺**)¹¹ wurden in 0,1 M KCl/H₂O ausgeführt. Alle Potentiale sind gegen das System Ag/AgCl angegeben.

Die Cyclovoltammogramme beider Materialien zeigen, im Gegensatz zu den Experimenten in nicht-wässrigen Elektrolyten, zwei chemisch reversible Redoxpaare (red1/ox und red2/ox2; Abbildung 4.38a und b). Die Signale entsprechen dem Mechanismus der Reduktion der zweifach positiv geladenen Viologenform zur neutralen Spezies und der anschließenden Oxidation zurück zum Dikation (vgl. Schema 4). Die Signale ähneln stark denen eines diffusionskontrollierten ETs. Dies ist auf den Ladungstransport durch *electron hopping*-Prozesse innerhalb

¹¹Für die Untersuchungen im wässrigen Elektrolyten wurde aufgrund der guten Löslichkeit in 0,1 M KCl/H₂O das Dichlorid des Viologensalzes (**MV²⁺·2Cl⁻**) verwendet.

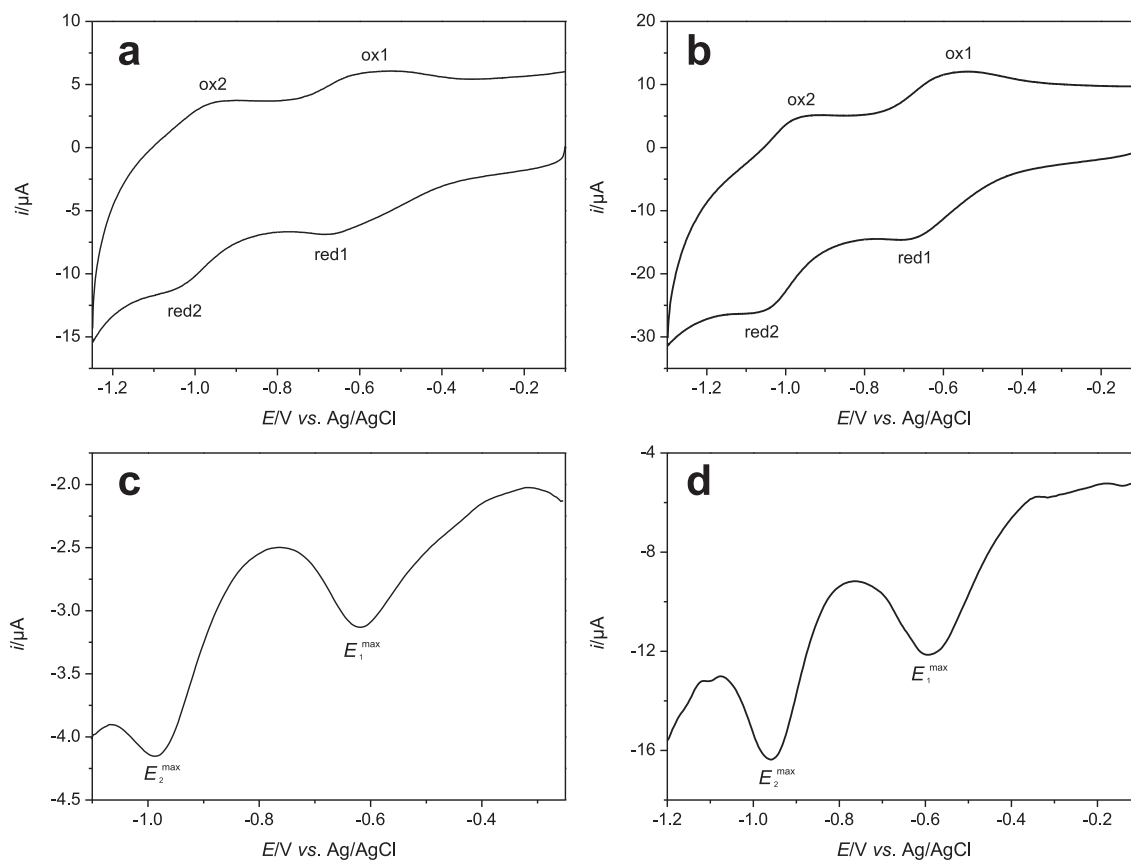


Abbildung 4.38: Voltammetrische Charakterisierung von **vio@M1d**_{SiOSi} (a und c) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b und d) immobilisiert an PIGE in 0,1 M KCl/H₂O. a und b: Cyclovoltammogramme von **vio@M1d**_{SiOSi} (a, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b, $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$); c und d: differentielle Pulsvoltammogramme von **vio@M1d**_{SiOSi} (c, Pulsamplitude = 50 mV) und **vio@M2c**_{SiOSi} (d, Pulsamplitude = 100 mV); für c und d: Pulsdauer = 50 ms, Intervalldauer = 200 ms, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

der redoxaktiven Schicht zurückzuführen[6, 12, 31].

Die breiten Signale deuten auf unterschiedliche Umgebungen der Viologeneinheiten hin, welche vermutlich durch die Clusterbildung der Partikel oder durch die heterogene Partikelanordnung hervorgerufen wird. Diese These wird dadurch unterstützt, dass in einigen Fällen sogar eine Aufspaltung der Signale des ersten Redoxpaares (red1/ox2) beobachtet wurde. Vermutlich liegt hier eine äußerst heterogene Partikelbedeckung vor, die auf molekularer Ebene zu stark unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Viologenspezies führt.

Durch einen großen Grundstromanteil sind die Signale oft schwach und kaum ausgeprägt. Dies ändert sich durch die Verwendung der differentiellen Pulsvoltammetrie. Durch den verminderten Grundstromanteil[160] werden in den Voltammogrammen (Abbildung 4.38c und d) starke Signale mit vergleichbarer Intensität erhalten (gleiche Anzahl an Elektronen).

Die Peakpotentiale in den Cyclovoltammogrammen sind abhängig von v . Bei höheren Vor-schubgeschwindigkeiten, werden die Reduktionspotentiale E_p^{red1} und E_p^{red2} in den kathodi-

Tabelle 4.11: Charakteristische Potentialwerte sowie das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}}$ von **vio@M2c**_{SiOSi} bestimmt über CV-Experimente in einem v -Bereich von 0,05 – 5,12 V s⁻¹; alle Potentiale (vs. Ag/AgCl) sind in V angegeben.

$v/\text{V s}^{-1}$	E_p^{red1}	E_p^{ox1}	$\Delta E_p(\text{red1/ox1})$	E_p^{red2}	E_p^{ox2}	$\Delta E_p(\text{red2/ox2})$	$i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}}$
0,05	-0,683	-0,574	0,109	-1,043	-0,931	0,112	1,09
0,1	-0,680	-0,588	0,092	-1,042	-0,950	0,092	1,05
0,2	-0,673	-0,568	0,105	-1,046	-0,951	0,095	0,94
0,5	-0,676	-0,551	0,125	-1,061	-0,949	0,112	0,86
1,003	-0,679	-0,535	0,144	-1,075	-0,944	0,131	0,91
2,007	-0,687	-0,520	0,167	-1,100	-0,935	0,165	0,94
5,12	-0,690	-0,490	0,200	-1,129	-0,919	0,210	1,01

schen Bereich verschoben, wohingegen die Oxidationspotentiale E_p^{ox1} und E_p^{ox2} in den anodische Bereich driften. Daraus folgt ein Anstieg der Peakseparation mit zunehmendem v , der auf eine finite Elektronentransferkinetik des heterogenen und/oder des Elektronentransfers zwischen benachbarten Redoxspezies zurückgeführt werden kann. In Tabelle 4.11 sind die Werte für die Peakpotentiale sowie die daraus berechnete Peakseparation für Material **vio@M2c**_{SiOSi} einer exemplarischen Messreihe im Bereich von 0,05 V s⁻¹ bis 5,12 V s⁻¹ zusammengefasst.

Als Vergleichssubstanz wurde das gelöste Chloridsalz des Methylviologens (**MV**²⁺·**2Cl**⁻) vermessen, da der freie Modifikator **3** durch seinen Alkoxysilanrest in Wasser zur Polymerisation neigt. Cyclovoltammogramme der gelösten Spezies, gemessen an einer GC-Elektrode, zeigen ebenfalls zwei chemisch reversible Elektronentransferreaktionen mit Peakpotentialen vergleichbar zu denen der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} (Abbildung 4.39). Daraus folgt, dass das Redoxverhalten der Viologenspezies durch die Immobilisierung kaum beeinflusst wird (ähnliche Potentiallagen und chemisch reversibles Verhalten). Werte für die Peakseparation sind gegenüber dem aus Simulationsrechnungen entnommenen Wert von ≈ 59 mV[111] erhöht: $\Delta E_p(\text{red1/ox1}) = 79 \pm 7$ und $\Delta E_p(\text{red2/ox2}) = 81 \pm 8$. Weiterhin sind die Werte beider Redoxpaare von **MV**²⁺·**2Cl**⁻ im untersuchten v -Bereich (0,05 – 1,003 V s⁻¹) abhängig von v . Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit erfahren beide Werte — $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ und $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$ — einen geringen aber merklichen Anstieg. Dies deutet auf eine jeweils kleine Elektronentransferkonstante k_s bei beiden ETs hin. Eine Zunahme mit steigender Konzentration wird nicht beobachtet. Eine Verbreiterung durch einen iR -Drop kann ausgeschlossen werden. Für die Modellverbindung **MV**²⁺ kann somit ein quasi-reversibles Verhalten angenommen werden. Es sollte erwähnt werden, dass eine Grundstromkorrektur der aufgezeichneten Kurven durch Adsorptionsprozesse vor allem bei Reduktion bis zur Neutralform (**MV** ist in Wasser unlöslich[68]) stark erschwert oder nicht möglich ist.

Vergleicht man die berechneten Mittelwertpotentiale (Tabelle 4.12) der immobilisierten Vio-

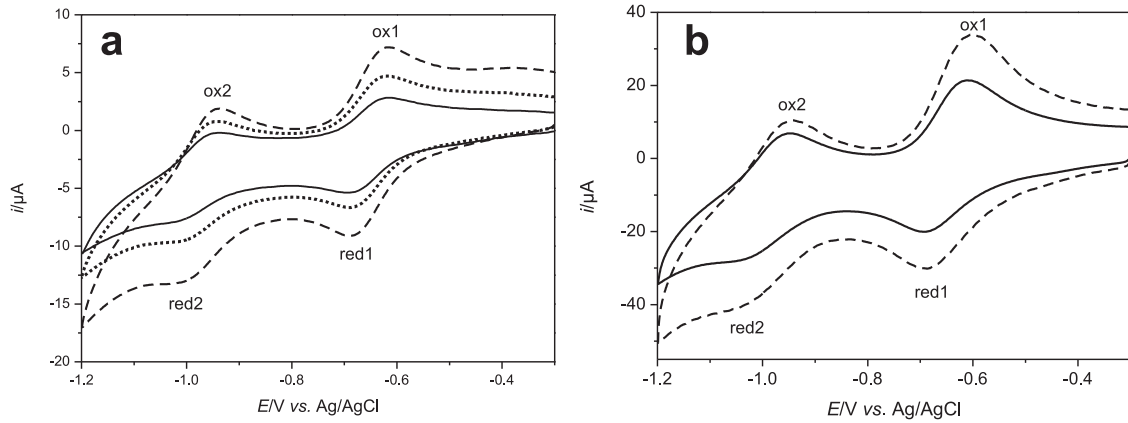


Abbildung 4.39: Redoxverhalten von $MV^{2+} \cdot 2Cl^{-}$ in 0,1 M KCl/H₂O an GC; a: Cyclovoltammogramme von $MV^{2+} \cdot 2Cl^{-}$ ($c = 0,23$ mM) aufgenommen mit $v = 0,05$ V s⁻¹ (durchgezogene Linie), $0,1$ V s⁻¹ (gepunktete Linie) und $0,2$ V s⁻¹ (gestrichelte Linie); b: $c = 0,28$ mM, $v = 0,5$ V s⁻¹ (durchgezogene Linie) und $1,003$ V s⁻¹ (gestrichelte Linie); die Voltammogramme sind nicht grundstromkorrigiert.

Tabelle 4.12: Mittelwert- und Halbstufenpotentiale, $\Delta\bar{E}$, $\Delta E_{1/2}$ sowie K_{sem} von $vio@M2c_{SiOSi}$ und $MV^{2+} \cdot 2Cl^{-}$ bestimmt aus CV- und DPV-Experimenten in 0,1 KCl/H₂O; alle Potentiale sind gegen das System Ag/AgCl angegeben.

		$vio@M2c_{SiOSi}$	$vio@M2c_{SiOSi}$	$MV^{2+} \cdot 2Cl^{-}$
CV	$\bar{E}(\text{red1/ox1})/V^a$	$-0,605 \pm 0,027$	$-0,605 \pm 0,021$	$-0,652 \pm 0,005$
	$\bar{E}(\text{red2/ox2})/V^a$	$-1,001 \pm 0,009$	$-1,000 \pm 0,008$	$-0,986 \pm 0,009$
	$\Delta\bar{E}/V^b$	$0,397 \pm 0,038$	$0,389 \pm 0,016$	$0,334 \pm 0,007$
	K_{sem}^c	$5,4 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^5$
DPV	$E_{1/2}^1/V$	$-0,634 \pm 0,013$	$-0,643 \pm 0,005$	
	$E_{1/2}^2/V$	$-1,010 \pm 0,006$	$-1,005 \pm 0,006$	
	$\Delta E_{1/2}/V^b$	$0,377 \pm 10$	$0,362 \pm 0,005$	
	K_{sem}^d	$2,5 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	

^a zur Berechnung wurden Werte aus grundstromkorrigierten sowie nicht-korrigierten Voltammogrammen verwendet

^b Mittelwert über alle Einzelmessungen

^c und ^d berechnet aus dem Mittelwert von $\Delta\bar{E}$ bzw. $\Delta E_{1/2}$

logenspezies von **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} mit denen der gelösten Modellverbindung **MV**²⁺, fällt auf, dass der Abstand der beiden Potentiale und somit $\Delta\bar{E}$ im Festkörper gegenüber der gelösten Referenzsubstanz **MV**²⁺ leicht erhöht ist (Tabelle 4.12). Folglich führt dies zu größeren Werten für K_{sem} (Tabelle 4.12) und somit zu einer erhöhten Stabilität des immobilisierten Monoradikalkations gegenüber einer Disproportionierung. Vermutlich wird das Radikal durch die Einbettung in eine feste Matrix stabilisiert. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen an Pt und MPA-AuE, an denen ebenfalls große Werte für K_{sem} gemessen wurden.

Für eine Grundstromkorrektur der Voltammogramme an PIGE müssen die entsprechenden *i-E*-Kurven der blanken Elektrode separat aufgezeichnet werden. Dazu muss die Position der Elektrode in Bezug auf den Abstand zur Referenzelektrode sowie der Eintauchtiefe in den Elektrolyten genau kontrolliert und möglichst identisch zur modifizierten PIGE gehalten werden. Abbildungen 4.40a und b zeigen grundstromkorrigierte Voltammogramme von **vio@M2c**_{SiOSi}. Im Gegensatz zu den nicht-korrigierten Kurven sind hier die Signale besser erkennbar. Zudem lassen diese Kurven eine quantitative Auswertung der Peakströme $i_{\text{p}}^{\text{red1}}$ und $i_{\text{p}}^{\text{red2}}$ zu. Aus dem Peakstromverhältnis $i_{\text{p}}^{\text{red1}}/i_{\text{p}}^{\text{red2}}$ (Tabelle 4.11) wird klar, dass beide Reduktionsschritte die gleiche Anzahl an Elektronen beinhalten (vgl. Schema 4).

Zwar können mit den modifizierten PIG Elektroden mehrere Potentialzyklen durchlaufen werden, jedoch stellt man beim Vergleich von hintereinander aufgenommenen Voltammogrammen fest, dass *i* wiederum eine Funktion von *n* ist. Abbildungen 4.40c und d zeigen jeweils die ersten fünf Zyklen einer frisch mit **vio@M2c**_{SiOSi} präparierten Elektrode. Der größte Stromabfall wird nach dem ersten Zyklus beobachtet (reproduzierbar, vgl. c und d), danach ist die Änderung eher gering und es stellt sich ein *annähernd* stabiler Zustand ein. Es sollte erwähnt werden, dass in manchen Fällen mehr Zyklen benötigt werden, um diesen Zustand zu erreichen ($n \approx 1 - 5$). Unabhängig von den benötigten Potentialdurchläufen, die zum Erreichen eines stabilen Zustandes benötigt werden, beträgt der Stromabfall zwischen dem ersten Zyklus und dem Erreichen eines annähernd konstanten Stroms $\approx 50\%$.

Ein Abbau der Redoxaktivität wird auch in den DPV-Experimenten beobachtet. Für einen Vergleich der untersuchten Ströme scheint daher die Vorkonditionierung der Elektrode unerlässlich. Ein Rückgang der elektrochemischen Aktivität in Abhängigkeit der durchfahrenen Zyklen wurde bereits für an PIGE immobilisierte Cobaltkomplexe[170] und für immobilisierte Mikropartikel des Berliner Blaus[168] berichtet.

Zwei Erklärungen für das oben diskutierte Verhalten sind denkbar: (i) die Zersetzung der Viologeneinheiten und/oder des gesamten *core/shell*-Systems während eines Potentialzyklus oder (ii) die Desorption der Partikel von der Elektrodenoberfläche während einer Messung. Beide Effekte würden zu einer Verringerung der Peakströme in Abhängigkeit von *v* führen. Dennoch scheint Hypothese (ii) wahrscheinlicher, da aufgrund des chemisch reversiblen Charakters der beiden ETs nicht von einer Zersetzung der Partikel oder der Viologeneinheit aus-

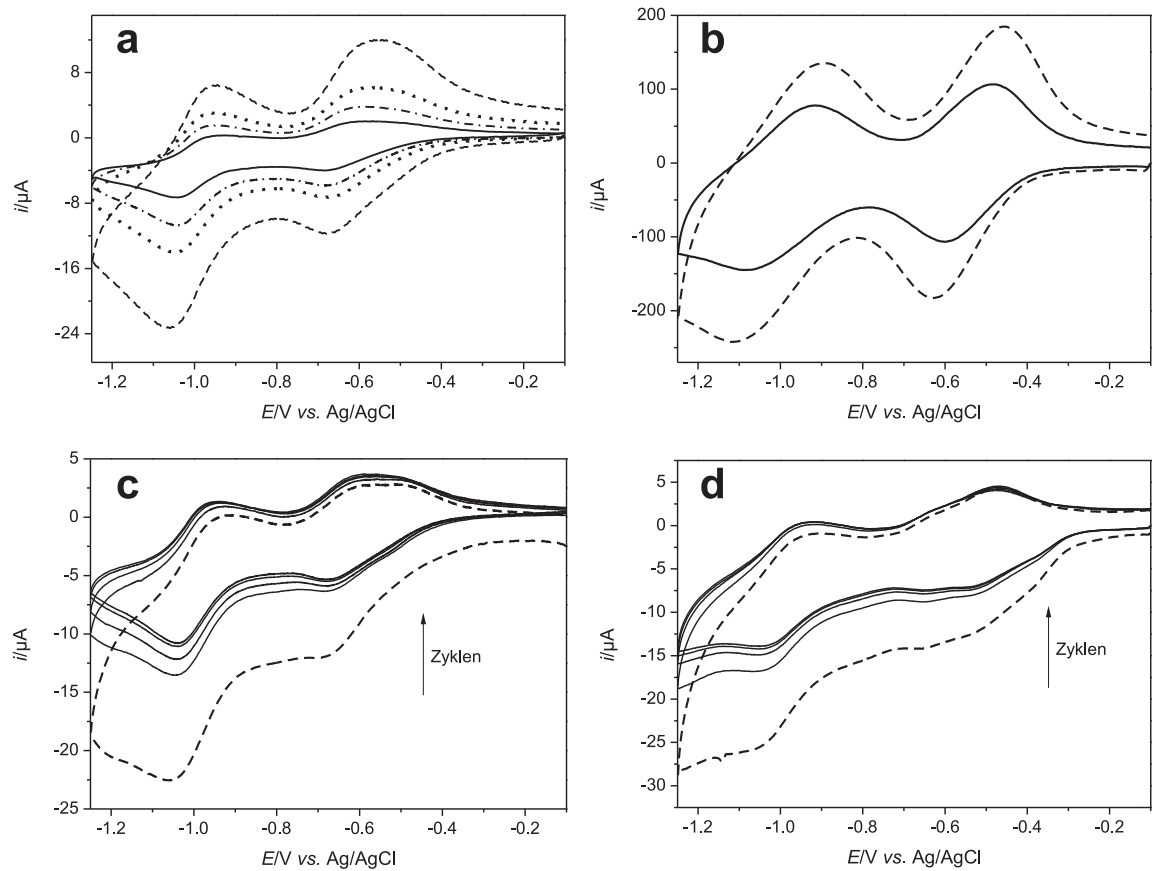


Abbildung 4.40: Grundstromkorrigierte Voltammogramme von $\text{vio@M2cSiO}_2\text{Si}$ in 0,1 M KCl/H₂O an PIGE. a: korrigierte Voltammogramme mit $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$ und $0,5 \text{ V s}^{-1}$; b: korrigierte Voltammogramme mit $v = 10,24 \text{ V s}^{-1}$ (durchgehende Linie) und $20,48 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie); c und d: die ersten fünf Voltammogramme (grundstromkorrigiert) zweier frisch präparierten PIGEs; gestrichelte Linie in c und d: erstes Voltammogramm; a – d: zwischen den einzelnen Zyklen wurde die Lösung kurz gerührt.

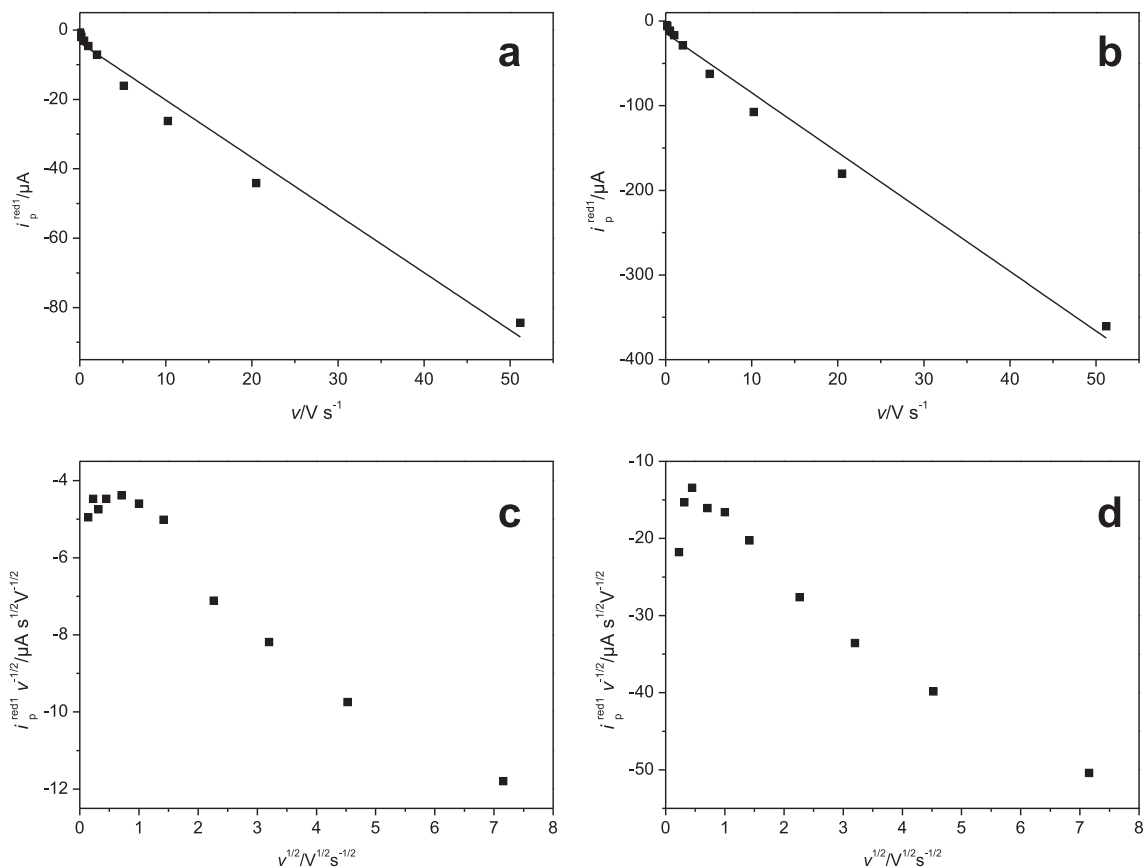


Abbildung 4.41: Abhängigkeit der Peakströme i_p^{red1} von v ; a und b: Auftragung von i_p^{red1} vs. v mit Werten aus zwei unterschiedlichen Messreihen; Linien: Regressionsgeraden, $R^2 = 0,978$ (a) und $R^2 = 0,985$; c und d: Amatore-Plot ($i_p^{\text{red1}} / \sqrt{v}$ vs. \sqrt{v}) [31, 34] der Werte aus a (c) und b (d); statt zwei linearer Regime durchlaufen die Werte ein Maximum im unteren v -Bereich.

zugehen ist. Vielmehr ist eine Desorption der neutralen Partikel von der negativ polarisierten Elektrode anzunehmen.

Die Auftragung der Peakströme der ersten Reduktion i_p^{red1} gegen v zeigt, dass der Stromverlauf bei hohen Werten für v vom erwarteten linearen Verhalten abweicht (Abbildung 4.41a und b). Trägt man jedoch die normierten Ströme $i_p^{\text{red1}} / \sqrt{v}$ gegen \sqrt{v} auf, erkennt man, dass die Werte ein Maximum im unteren v -Bereich durchlaufen (Abbildung 4.41c und d). Da Daten für i_p^{red1} aus nacheinander aufgenommenen Voltammogrammen hervorgehen (alle v wurden nacheinander mit derselben Elektrode gemessen) und $i = f(n)$, ist dieser Verlauf nicht unerwartet. Trotz Vorkonditionierung der Elektrode macht sich also der Abbau der Redoxaktivität mit steigender Anzahl der Zyklen bemerkbar.

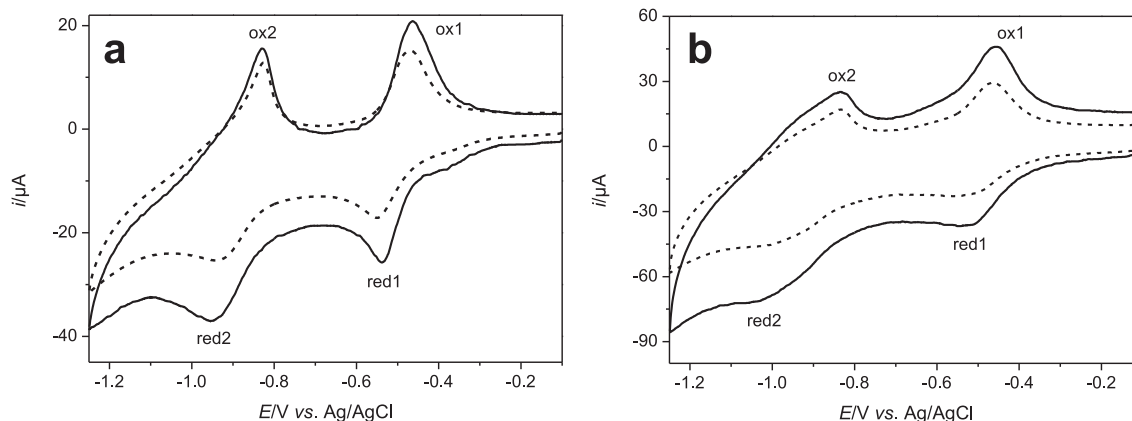


Abbildung 4.42: Cyclovoltammogramme an GC von mechanisch immobilisiertem $\text{vio@M2cSiO}_s\text{i}$ in 0,1 M KCl/H₂O bei verschiedenen v ; a: erster (durchgezogene Linie) und zweiter (gestrichelte Linie) Potentialzyklus einer frisch präparierten GC-Elektrode mit $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$; b: nacheinander aufgenommene Voltammogramme mit $v = 1,003 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) und $2,007 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie); zwischen den einzelnen Voltammogrammen (a und b) wurde die Elektrolytlösung kurz gerührt.

Voltammetrische Untersuchungen in 0,1 M KCl/H₂O an GC

Eine weitere Möglichkeit zur elektrochemischen Untersuchung von redoxaktiven Partikeln bietet die mechanische Immobilisierung auf GC-Elektroden[171]. Trotz oft geringerer Wechselwirkung zwischen Partikel und der harten Elektrodenoberfläche[171] wurden GC-Elektroden bereits erfolgreich zur Untersuchung des Redoxverhaltens von Chrom- und Eisenkomplexen[170, 172] oder zu Studien der Elektrochemie von TCNQ¹²-Mikrokristallen[173] in wässrigen Elektrolyten eingesetzt.

Die Immobilisierung verläuft analog zu den PIGE-Elektroden. Durch das Aufreiben von $\text{vio@M2cSiO}_s\text{i}$ auf eine GC-Scheibenelektrode ($d = 3 \text{ mm}$) erhält man stabile und mit bloßem Auge sichtbare Partikelfilme. Einiges an immobilisiertem Material geht beim Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten verloren, dennoch zeigen Voltammogramme zwei chemisch reversible Redoxpaare (Abbildung 4.42). Ein Teil der Partikel verbleibt demnach auf der Elektrode. Im Gegensatz zu den Experimenten an PIGE sind bei kleinen Werten von v die Peakbreiten stark reduziert.

Die Peakpotentiale E_p und somit auch die Mittelwertpotentiale \bar{E} der beiden Redoxpaare red1/ox1 und red2/ox2 ($\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$; Tabelle 4.13) sind gegenüber den Werten an PIGE leicht erhöht. Der Abstand zwischen $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ ist im Mittel 0,43 V (Tabelle 4.13) und somit ebenfalls größer (analog K_{sem}).

Die erhöhten Mittelwertpotentiale deuten auf einen erleichterten Elektronentransfer von der Elektrode zur elektroaktiven Hülle hin. Zudem ist die Stabilität des Monoradikalkations erhöht. Die GC-Elektrode hat somit einen stabilisierenden Einfluss.

¹²7,7,8,8-Tetracyano-chinodimethan, 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane

Tabelle 4.13: Potentialcharakteristika und K_{sem} von an GC immobilisierten **vio@M2c_{Si}O_{Si}**-Partikeln; K_{sem} wurde aus dem Mittelwert für $\Delta\bar{E}$ berechnet; E gegen Ag/AgCl.

$\bar{E}(\text{red1/ox1})/\text{V}$	$-0,507 \pm 0,013$
$\bar{E}(\text{red2/ox2})/\text{V}$	$-0,900 \pm 0,022$
$\Delta\bar{E}/\text{V}$	$0,430 \pm 0,034$
K_{sem}	$1,9 \cdot 10^7$

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von PIG- und GC-Elektroden eine schnelle und einfache Charakterisierung des Redoxverhaltens von *core/shell*-artigen Systemen in wässrigen Elektrolyten erlaubt.

4.4.5 Vergleich des Redoxverhaltens in wässrigen und nicht-wässrigen Elektrolyten

Beim Transfer der modifizierten Elektrode in einen Elektrolyten bildet sich ein Dreiphasensystem bestehend aus Elektrode (Phase I), Partikel (Phase II) und Elektrolyt (Phase III) aus (Schema 4.43)[174]. Ein solches System wird auch als eine Dreiphasen-Elektrode bezeichnet[174]. Nach diesem Modell muss dem Ladungstransfer (Schema 4.43, e^-) zwischen der Elektrode (Phase I) und redoxaktivem Partikel (Phase II) ein Ladungsausgleich über einen Ionenaustausch zwischen Phase II und Phase III (Elektrolyt) erfolgen (Schema 4.43, *Ionen-transport*)[170, 172, 174]. Dabei muss, um einen Strom zu detektieren, der Diffusionsprozess (Ionen-transport) zwischen Phase II und III eine ausreichend hohe Geschwindigkeit besitzen[170, 172]. Im System $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}/\text{MPA-AuE}$ bedeutet dies, dass nach der Reduktion entweder ein Iodid- oder ein Hexafluorophosphatgegenion¹³ in den Elektrolyten übertragen oder bei der Oxidation wieder aufgenommen werden muss. Aufgrund des kleineren Ionenradius des Chloridanions im Vergleich zu den relativ großen Iodid- und PF_6^- -Spezies könnte der Ladungsaustausch und somit der Stromfluss bei der Verwendung des KCl-Elektrolyten erleichtert sein[172, 175] und so ein chemisch reversibles Verhalten begünstigen.

Ein weiterer Grund für das unterschiedliche Redoxverhalten in den beiden Elektrolytsystemen könnte auf Sauerstoffreste im Elektrolyten zurückgeführt werden. Es ist bekannt, dass beide reduzierten Formen des Viologens V_{sem} und V_{red} mit Sauerstoff zurück zum Dikation V_{ox} reagieren[68, 75].

Das Reduktionspotential von Sauerstoff im System 0,1 M KCl/H₂O/PIGE unterscheidet sich enorm von dem in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}/\text{MPA-AuE}$. Im KCl/H₂O wird O₂ schon bereits bei $\approx -0,4$ V (gegen Ag/AgCl) reduziert, wohingegen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ das Reduktionspotential von Sauerstoff $< -1,5$ V (gegen Fc/Fc⁺) ist. In Wasser wird der Sauerstoff somit

¹³Da das Leitsalz in einem starken Überschuss vorliegt, darf nach dem Transfer in den Elektrolyten von einem hohen Grad an Ionenaustausch auf der Partikeloberfläche ausgegangen werden.

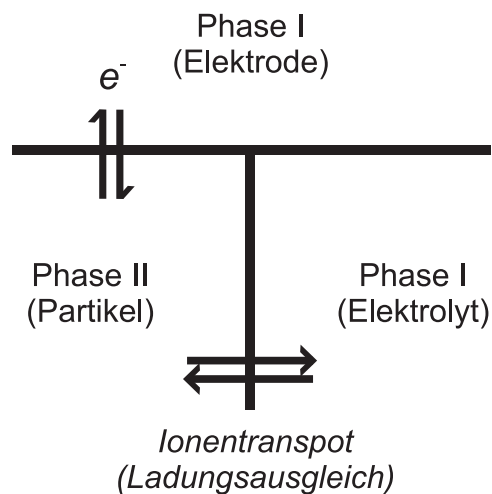


Abbildung 4.43: Schematische Darstellung einer Dreiphasen-Elektrode[174].

schon *vor* der Viologeneinheit zu O_2^- umgesetzt. Somit steht kein oder zumindest weniger Sauerstoff zur Oxidation der Spezies V_{sem} oder V_{red} zur Verfügung. Da in MeCN das Reduktionspotential von O_2 kleiner als das der Viologeneinheit V_{ox} ist, kann V_{sem} und V_{red} durch Luftoxidation wieder zum Dikation umgesetzt werden.

Eine erhöhte Stabilität des Partikelfilms an den Graphitelektroden innerhalb der Zeitskala eines CV-Experiments würde ebenfalls zu einem reversiblen Verhalten beitragen. An MPA-AuE kann außerdem eine mögliche Reaktion der Viologenspezies mit der MPA-Schicht nicht ausgeschlossen werden.

Die Erklärungen sind bislang hypothetisch, könnten jedoch als Ausgangspunkt für die Aufklärung des vorliegenden Mechanismus genutzt werden.

4.5 Elektrochemische Reduktion von **vio@M1d**_{SiOSi}, **vio@M2c**_{SiOSi} und **3**

Die elektrochemische Aktivität der Materialien **vio@M2c**_{SiOSi} an Pt und MPA-AuE (gut separierte Signale) in organischen Elektrolyten sowie die hohe Stabilität der Monoradikalkationen im Festkörper (große K_{sem} -Werte) lässt vermuten, dass die viologenmodifizierten Materialien elektrochemisch durch Elektrolyse einer Partikelsuspension reduziert werden können. Durch Anlegen eines geeigneten Potentials sollte es möglich sein, das Monoradikalkation zu erzeugen und dieses spektroskopisch mittels der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) nachzuweisen. Die Bildung der Radikalspezies durch eine Bulkelektrolyse kommt einer Aktivierung des Materials gleich, da die gebildete Radikalspezies oft als entscheidendes Intermediat beim Einsatz der Viologene als Mediator wirkt[68, 176].

Da die Partikel nicht auf der Elektrode adsorbiert sind sondern suspendiert vorliegen, muss für einen erfolgreichen Elektronentransfer von der Elektrode zur elektrochemisch aktiven Hülle eine ausreichende Kontaktzeit zwischen Partikel und Elektrodenoberfläche gewährleistet sein[177]. Über die DLS-Experimente lassen sich nach der Stokes-Einstein-Gleichung 4.1 die Diffusionskoeffizienten der Partikel abschätzen. In Ethanol ergeben sich für **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} D in der Größenordnung von $10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Dies sind verglichen mit gelösten Molekülen (vgl. Methylviologen $D = (1,42 \pm 0,02) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) relativ kleine Werte für D , dennoch besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit einer Kollision mit der Elektrode. Um das geringe Maß an Beweglichkeit auszugleichen, sollte deshalb die Oberfläche der Elektrode groß sein. Durch den Einsatz von Pt-Netzelektroden mit einer Maschenweite von $\approx 250 - 300 \mu\text{m}$ wird dies gewährleistet.

Durch die Verwendung einer Pt-Netzelektrode in Kombination mit einer ESR-Dünnschichtzelle¹⁴ sollten sich die Bedingungen während der Elektrolyse denen in einer voltammetrischen Dünnschichtzelle ($d_{\text{Schicht}} = 2 - 100 \mu\text{m}$ [115]) annähern. Die Dicke der Diffusionsschicht δ liegt hier aufgrund des geringen Messvolumens (V) im Bereich der Schichtdicke der Zelle (beim Einsatz von Netzelektroden bildet sich zusätzlich auch innerhalb des Maschenzwischenraums eine Diffusionsschicht aus). Somit werden für $\delta > d_{\text{Schicht}}$ alle redoxaktiven Spezies innerhalb der Zelle simultan erfasst[115]. In der Voltammetrie führt dies zu einem symmetrischen Kurvenverlauf und einer direkten Proportionalität von i_p zu v (Gleichung 4.11). In der ESR-Spektroelektrochemie sollte sich dieser Effekt in intensiven Signalen widerspiegeln. Ein detaillierte Beschreibung des Aufbaus der ESR-Zelle ist im experimentellen Teil gegeben.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v V c^0 \quad (4.11)$$

¹⁴Der Einsatz einer Dünnschichtzelle ist nötig, um die Absorption der Mikrowellenstrahlung durch das Lösemittel zu minimieren.

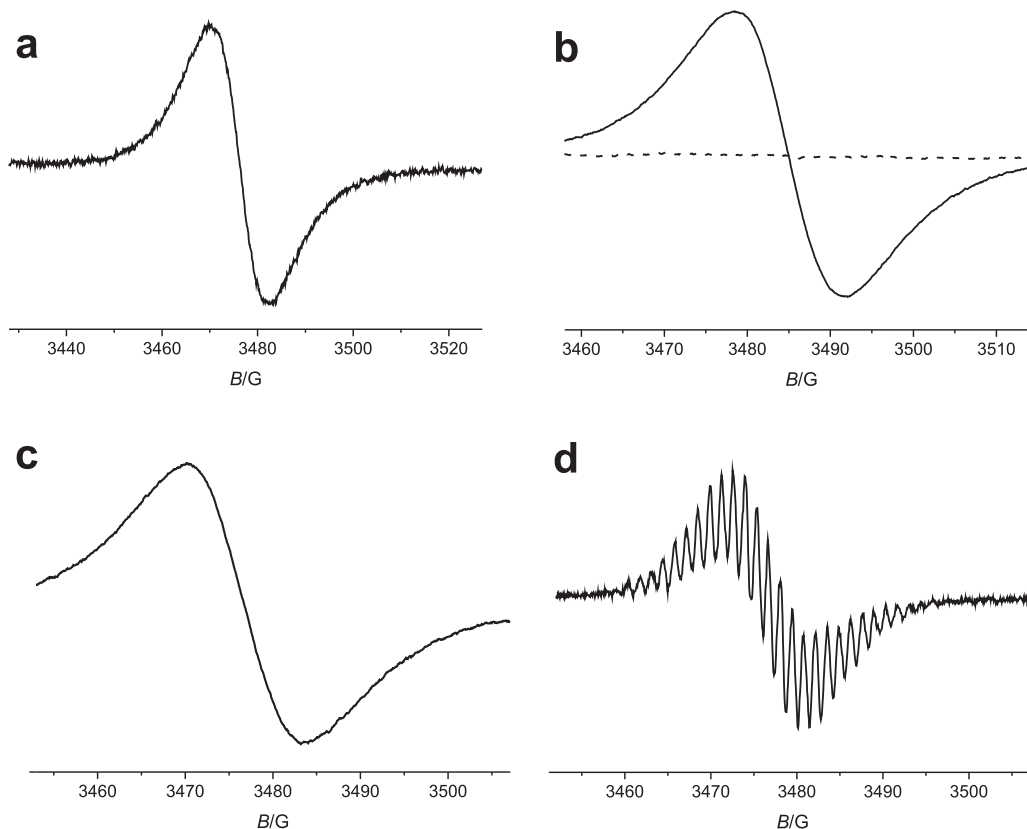


Abbildung 4.44: ESR-Signale bei den Elektrolysen von **vio@M1d**_{SiOSi}, **vio@M2c**_{SiOSi} und **3** an einer Pt-Netzelektrode; a: **vio@M1d**_{SiOSi}, $c = 4,9 \text{ g l}^{-1}$; $U = 3,7 \text{ V}$ ($\approx 60 \text{ min}$), $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $g = 2,0027$; b: **vio@M2c**_{SiOSi}, $c = 5,25 \text{ g l}^{-1}$; $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$; durchgezogene Linie: $U = 3,7 \text{ V}$, $g = 2,0024$, gestrichelte Linie: $U = 0 \text{ V}$; c: **vio@M2c**_{SiOSi}, $c = 5,0 \text{ g l}^{-1}$; $U = 3,5 \text{ V}$, $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$, $g = 2,003$; d: **3**⁺, $c(\mathbf{3}) = 1,9 \text{ mM}$, $U = 3,0 \text{ V}$, $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$, Elektrolysedauer $\approx 10 \text{ min}$. Die Spektren in b und c sind Akkumulationen aus sechzehn nacheinander aufgenommenen Einzelspektren; ein Spektrum wurde innerhalb von 3 min aufgenommen: das ESR-Signal in a wurde nach $\approx 60 \text{ min}$ Elektrolyse aufgenommen.

Die ESR-Spektren (Abbildung 4.44) der Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} (a) und **vio@M2c**_{SiOSi} (b und c) in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ bzw. $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$, aufgenommen während der Elektrolyse mit einer angelegten Klemmenspannung U von $3,7 \text{ V}$ (MeCN) bzw. $3,5 \text{ V}$ (DMF), zeigen tatsächlich ein intensives, breites, isotropes Signal.

Im Gegensatz zum ebenfalls elektrochemisch umgesetzten freien Modifikator **3** ($0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$, $U = 3 \text{ V}$; Abbildung 4.44d) weisen die Spektren der immobilisierten Viologene keine Hyperfeinstruktur (HFS) auf. Dieses Verhalten ist typisch für an Festkörper gebundene Radikale[21, 178, 179] und lässt auf eine gehinderte Rotation der Radikalspezies schließen. Die Abwesenheit einer HFS deutet somit auf eine stabile, *kovalente* Anbindung der Viologeneinheit hin, die selbst durch Elektrolysedauern bis 50 min nicht abgelöst wird. Wären die Viologeneinheiten durch *elektrostatische* Wechselwirkungen immobilisiert, wie es Bard *et*

al. für in Nafionfilmen eingelagerte Viologensalze berichten[96], würde das ESR-Spektrum eine charakteristische HFS aufweisen. Die Autoren erklären dies durch eine ungehinderte Diffusion des Radikals innerhalb des Films, welche im vorliegenden *core/shell*-System durch die kovalente Verankerung der aktiven Zentren verhindert wird.

Das Auftreten eines isotropen Signals weist auf ein gewisses Maß an Beweglichkeit und auf eine homogene Umgebung der Monoradikalkationen hin. Die Partikel sind demnach frei beweglich und nicht an der Elektrode fixiert. Sind die Viologene dagegen starr über ein Siloxannetzwerk an eine Elektrode fixiert, wird ein anisotropes ESR-Signal beobachtet[96].

Bei $U = 0$ V sind in den ESR-Spektren keine Signale zu sehen (Abbildung 4.44b, gestrichelte Linie). Dem zu Folge wird die paramagnetische Spezies während der Elektrolyse gebildet. Wird Luft durch die Suspension geleitet, verschwindet das Signal; Sauerstoff wird durch die Stufe V_{sem} reduziert[75, 76].

Die g -Faktoren der elektrochemisch reduzierten Materialien **vio@M1d**_{SiOSi} (MeCN: $g = 2,0027$) und **vio@M2c**_{SiOSi} (MeCN: $g = 2,0024$; DMF: $g = 2,003$) sind vergleichbar mit dem für $\mathbf{3}^+$ bestimmten Wert von $g = 2,0025$ (DMF). Die elektronische Struktur des Monoradikalkations im Festkörper scheint gegenüber $\mathbf{3}^+$ kaum verändert zu sein.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass bei zunehmender Elektrolysedauer von $\mathbf{3}$ eine geringe Linienverbreiterung im ESR Spektrum zu beobachten ist. Dies ist vermutlich auf Adsorption der Radikalspezies zurückzuführen, wie sie schon in den CV-Experimenten an Pt beobachtet wurde. Ein Verlust der HFS wurde jedoch nicht beobachtet.

Die ESR-spektroelektrochemischen Experimente beweisen, dass die Hülle der viologenmodifizierten Materialien elektrochemisch aktiviert werden kann. Die Verwendung von Pt-Netzelektroden mit großer elektroaktiver Fläche und geringer Maschenweite in Kombination mit ESR-Dünnschichtzellen scheint dabei notwendig zu sein. Platindrahtelektroden mit $d < 1$ mm führten nicht zu detektierbaren ESR-Signalen.

4.6 Chemische Reduktion von **3** und **vio@M2c_{SiOSi}**

Die Reduktion zweifach positiv geladener Viologene zum Monoradikalkation kann nicht nur elektrochemisch sondern auch chemisch vollzogen werden. Dafür eignen sich verschiedene reduzierende Substanzen wie Zinkpulver[180, 181], metallisches Zinn[182] oder sogar das recht schwache Reduktionsmittel NEt_3 [183]. In Wasser kann mit Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) die oxidierte Viologenform V_{ox} unter stark basischen Bedingungen bis zur neutralen Form V_{red} reduziert werden[184–186]. Unter neutralen Bedingungen wird das Monoradikalkation V_{sem} erhalten[85, 186], welches mittels der UV/Vis- oder der ESR-Spektroskopie nachgewiesen wurde[85, 184].

Versetzt man eine sauerstofffreie wässrige Suspension von **vio@M2c_{SiOSi}** (Abbildung 4.45a) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ färbt sich diese sofort blau (b). Die intensive Blaufärbung ist ein eindrucksvoller visueller Hinweis auf die Bildung der Radikalspezies. Der Farbumschlag von gelb nach blau verdeutlicht die Eignung der modifizierten Partikel als Redoxindikator. Mittels Zentrifuge lassen sich die *reduzierten* Partikel gut separieren (Abbildung 4.45c). Dies zeigt, dass der durch die Immobilisierung erwünschte Effekt der leichten Abtrennbarkeit für das vorliegende Material gegeben ist. Trennt man die Partikel vom Überstand und versetzt diesen wiederum mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ist nur eine sehr schwache Blaufärbung zu sehen (Abb. 4.45d), die entweder von nicht abgetrennten Partikeln oder von abgelösten Viologeneinheiten hervorgerufen wird. Die sehr schwache Färbung demonstriert die stabile Verankerung des Viologens auf dem Partikel, die durch eine kovalente Anbindung erreicht wird.

Leitet man Luft in eine Suspension der reduzierten Partikel, färbt sich diese wieder gelb. Somit kann durch Luftoxidation die Reduktion umgekehrt werden. Nach abermaligem Durchspülen mit Argon und erneuter Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nimmt die Suspension wieder eine blaue Farbe an. Reduktion und Oxidation verlaufen reversibel. Diese Eigenschaft ist wichtig für den Einsatz als Redoxmediator, da so mehrere Elektronentransferzyklen mit ein und derselben Spezies vollzogen werden können. Würde der ET dagegen chemisch irreversibel verlaufen, müsste der Mediator in äquimolaren Mengen zugesetzt werden.

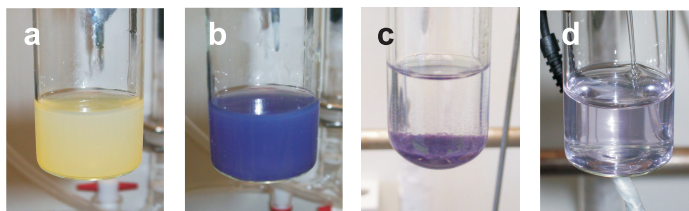


Abbildung 4.45: Chemische Reduktion von **vio@M2c_{SiOSi}** mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen, a: **vio@M2c_{SiOSi}** in Wasser (gelbe Suspension); b: nach Addition von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (blaue Suspension); c: nach Abzentrifugieren; d: abgetrennter Überstand, welcher nochmals mit Argon durchspült und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt wurde.

Einen spektroskopischen Nachweis für das Vorliegen des Monoradikalkations liefert die UV/Vis-

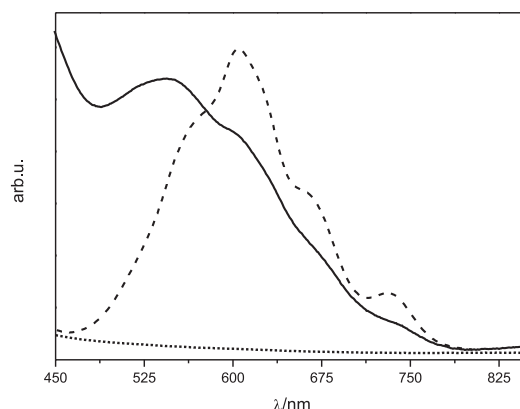


Abbildung 4.46: UV/Vis-Absorptionsspektren in Wasser im Wellenlängenbereich von 450 – 830 nm; gestrichelte Linie: Spektrum von $\mathbf{3}^+$ ($c(\mathbf{3}) = 68 \mu\text{M}$) nach Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($c \approx 37 \text{ mM}$); durchgehende Linie: Suspensionsspektrum von $\mathbf{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ ($c = 0,46 \text{ g l}^{-1}$) nach Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($c = 4 \text{ mM}$); gepunktete Linie: $\mathbf{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ ($c = 0,46 \text{ g l}^{-1}$) ohne Zugabe des Reduktionsmittels; um einen besseren Vergleich zu erlauben, wurden die Intensitäten der Spektren angepasst; die Suspensionsspektren wurden gegen eine Referenzsuspension aus rehydroxylierten Partikeln ($\mathbf{M2c}_{\text{OH}}$) gemessen.

Spektroskopie. Das Absorptionsspektrum einer wässrigen $\mathbf{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ -Suspension zeigt die für das oxidierte Viologen typische Bande bei 260 nm. Versetzt man diese Suspension mit einem Überschuss an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ werden mehrere Signale im Bereich zwischen 450 – 800 nm detektiert, die der Radikalspezies V_{sem} zugeordnet werden können[184]. Das Maximum liegt bei 548 nm und entspricht der Absorption des Dimers/Pimers[85, 86, 96, 187]. Im Spektrum von $\mathbf{3}^+$ liegt das Absorptionsmaximum bei $\approx 600 \text{ nm}$, diese Bande ist für das isolierte Monoradikalkation charakteristisch[21, 85, 96, 184, 187]. Die Schulter bei 563 nm zeigt allerdings, dass auch für $\mathbf{3}^+$ eine gewisse Tendenz zur Dimerbildung vorliegt.

Wie bereits bei den CV-Experimenten festgestellt wurde, ist ein Ladungstransfer zwischen benachbarten Viologeneinheiten auf der Partikeloberfläche möglich. Das Vorliegen von Dimeren ist somit nicht unerwartet. Die Dimerbildung aufgrund des Kontakts zweier oder mehrere Partikel scheint ebenfalls plausibel, da aus den DLS-Experimenten hervorgeht (sehr breite d -Verteilung), dass die Partikel in wässriger Suspension zur Agglomeratbildung neigen.

Für die Untersuchung mittels der ESR-Spektroskopie wurde zur Radikalerzeugung eine DMF-Suspension der $\mathbf{vio@M2c}_{\text{SiOSi}}$ -Partikel mit einer wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung bis zum Umschlagspunkt (V_{ox} : gelb; V_{sem} : blau) titriert. Das ESR-Signal aus der Redoxtitration ist vergleichbar mit demjenigen aus der elektrochemischen Umsetzung (Abb. 4.47a); die g -Faktoren sind identisch (2,003). Die Art der Reduktion hat somit keinen Einfluss auf die elektronische Struktur des immobilisierten Monoradikalkations.

Die Abbildungen 4.47b und c zeigen die ESR-Spektren von $\mathbf{3}^+$ nach der Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (b, DMF/Wasser, $g = 2,0028$) bzw. durch Zn-Pulver (c, MeCN, $g = 2,0025$). Beide ESR-Signale weisen eine HFS auf, wie sie auch in der ESR-Spektroelektrochemie

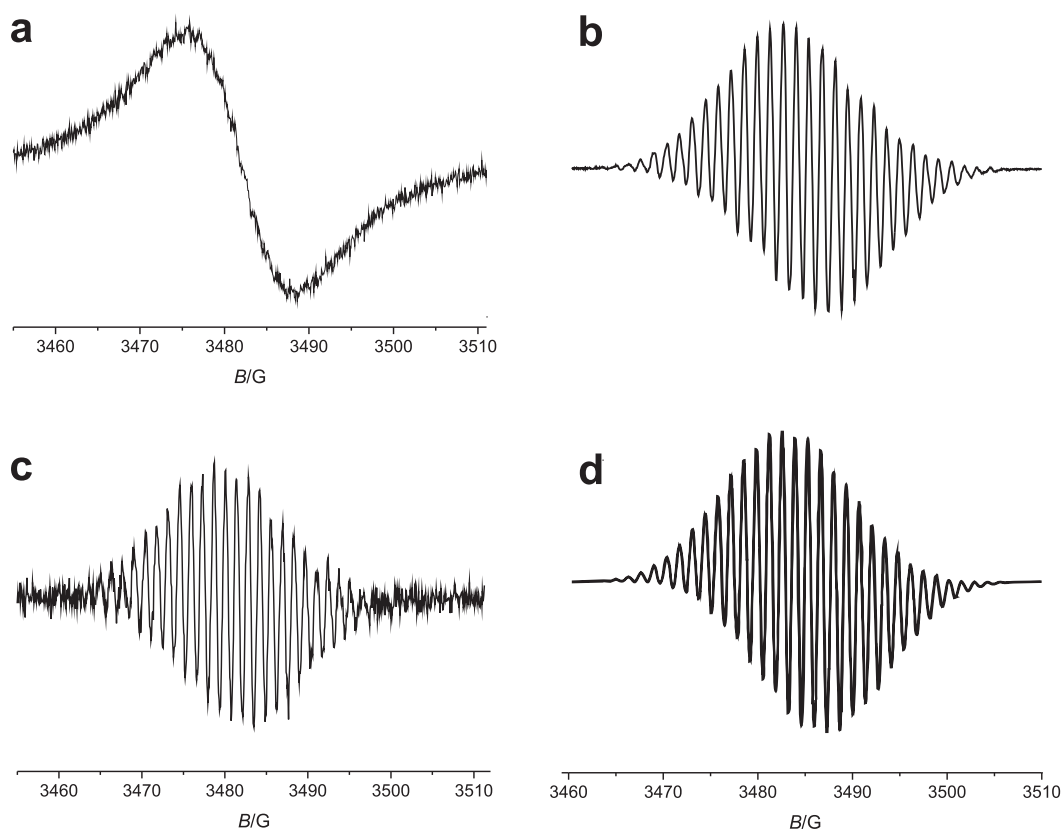


Abbildung 4.47: ESR-Signale von chemisch reduziertem **vio@M2c_{SiOSi}** und **3^{•+}**. a: Spektrum bei der Redox titration von **vio@M2c_{SiOSi}** ($c = 15,8 \text{ g l}^{-1}$) suspendiert in DMF mittels einer wässrigen 5,65 mM $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$ Lösung; b: ESR-Spektrum von **3^{•+}** ($c(\mathbf{3}) = 3,6 \text{ mM}$) generiert mittels $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$ ($c = 8,8 \text{ mM}$) in einer DMF/Wasser Mischung (9/1); c: ESR-Signal bei der Reduktion von **3** ($c(\mathbf{3}) = 0,46 \text{ g l}^{-1}$) mit Zn-Pulver (2 g l^{-1}) in MeCN; d: Simulation des Spektrums von **3^{•+}** in DMF/Wasser (Korrelationsfaktor = 0,9956; Kopplungskonstanten und Simulationsparameter sind im Experimentellen Teil angegeben).

beobachtet wurde (Abb. 4.44). Die g -Faktoren bestätigen die Annahmen, dass der Festkörper nur geringen Einfluss auf die elektronische Struktur der Monoradikalkationen ausübt.

Die Simulation¹⁵ des Spektrums aus der Umsetzung von **3** mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zeigt, dass das freie Elektron über den Ring und die beiden Substituenten an den Stickstoffatomen delokalisiert ist. Die Kopplung des Elektrons mit der Propylkette reicht über zwei Methyleinheiten ($a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 0,986$). Die gute Übereinstimmung des simulierten Spektrums mit dem gemessenen Signal (Korrelationsfaktor = 0,9956) bestätigt die für das Monoradikalkation angenommene Struktur V_{sem} (Schema 4).

Bei der Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel muss beachtet werden, dass das

¹⁵Da eine asymmetrisch aufgebaute Viologeneinheit vorliegt, sind die Protonen der beiden Pyridiniumringe nicht mehr chemisch und magnetisch äquivalent (siehe auch Abschnitt 4.10.2). Daher wurden zur Simulation des Spektrums von **3^{•+}** neun verschiedene Kopplungskonstanten verwendet. Die Zuordnung kann dem Experimentellen Teil entnommen werden.

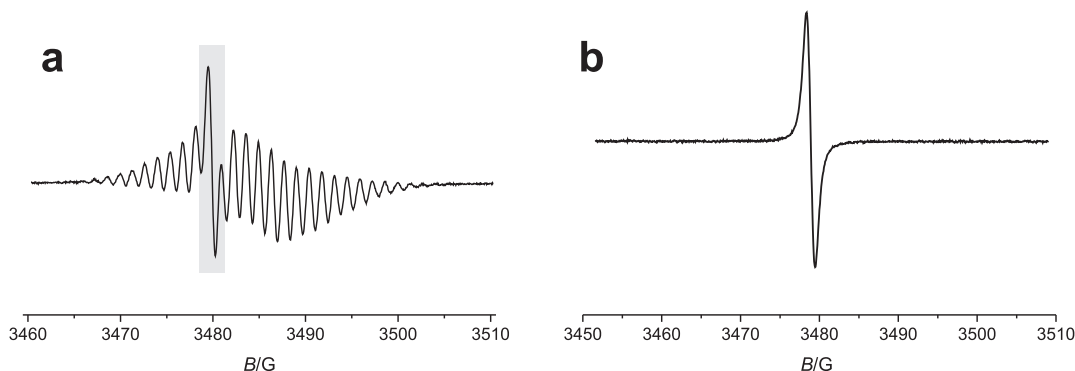


Abbildung 4.48: ESR-Spektrum der Umsetzung von **3** ($c(\mathbf{3}) = 5,1$ mM) mit einem Überschuss an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($c = 51$ mM) (a) und ESR-Signal ($g = 2,0071$) einer Mischung aus **M2b**_{OH} und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Wasser (b); für **M3c**/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in DMF wurde ein analoges Verhalten beobachtet. Die scharfen Signale (bei a grau unterlegt) können den SO_2^- -Radikalanionen, die aus der Dissoziation des Dithionions entstehen, zugeordnet werden[186, 188].

Dithionitanion in Lösung aufgrund einer schwachen SS-Bindung in zwei ESR-aktive SO_2^- -Radikalanionen dissoziiert[186, 188]. Abbildung 4.48 zeigt die ESR-Spektren von $\mathbf{3}^{+}$ mit einem Überschuss an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und das Spektrum von nicht modifizierten Stöber-Partikeln (**M2b**_{OH}) und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Wasser. Das intensitätsstarke und scharfe Signal entspricht jeweils der Absorption des SO_2^- -Radikalanions. Das Spektrum in b zeigt, dass das Signal um 3480 G nicht durch die Viologeneinheit hervorgerufen wird.

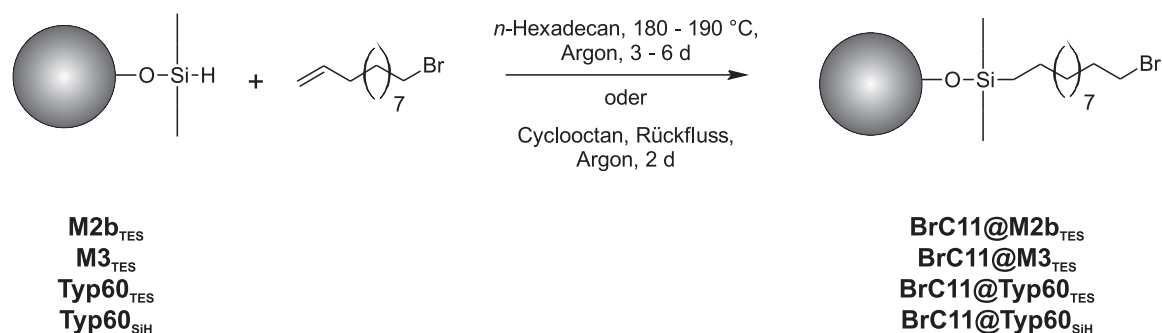
Die Möglichkeit den Redoxzustand der Viologeneinheit im Festkörper sowohl visuell als auch spektroskopisch (UV/Vis- und ESR-Spektroskopie) zu verfolgen und zu identifizieren, ermöglicht den Einsatz der modifizierten Materialien als Redoxindikator. Durch die Heterogenisierung wird zusätzlich eine leichte Abtrennbarkeit gewährleistet (Abb. 4.45), die den experimentellen Aufwand bei der Aufarbeitung eines Reaktionsansatzes erheblich erleichtern kann[101, 102].

4.7 Viologenimmobilisierung auf SiH-terminierten Materialien

4.7.1 Thermisch induzierte Hydrosilylierung – BrC11@M2b_{TES}, BrC11@M3_{TES}, BrC11@Typ60_{TES} und BrC11@Typ60_{SiH}

Synthese

Für die Viologenimmobilisierung über eine mehrstufige Festphasensynthese nach Schema 11 (S. 27) wurden die SiH-terminierten Materialien **M2b**_{TES}, **M3**_{TES}, **Typ60**_{TES} und **Typ60**_{SiH} in einer thermisch induzierten Hydrosilylierungsreaktion mit dem terminalen Olefin 11-Bromundec-1-en modifiziert (Schema 18). Das kovalent gebundene Alkylhalogenid dient als Verbindungsglied (Linker) zwischen Partikeloberfläche und aktiven Zentrum (Viologen). Da für diese Reaktionsart hohe Temperaturen nötig sind ($> 160\text{ °C}$) [11, 66], muss ein hochsiedendes Lösemittel verwendet werden, das zusätzlich die hydrophoben SiH-Materialien gut suspendiert. Zwei verschiedene Lösemittel kamen hierfür zum Einsatz: *n*-Hexadecan und Cyclooctan. Letzteres weist mit 150 °C einen deutlich geringeren Siedepunkt (Sdp.) als *n*-Hexadecan (Sdp.: 285 °C) auf. Cyclooctan kann aber aufgrund seiner hohen Symmetrie (acht chemisch äquivalente Methylengruppen) leicht anhand der einfachen Spektren von Produkten oder Edukten unterschieden werden¹⁶. Der Siedepunkt von Cyclooctan liegt mit 150 °C nicht nur unter dem von *n*-Hexadecan sondern auch 10 °C unter dem für eine erfolgreiche Umsetzung nötige Temperatur von 160 °C [11, 66]. Deshalb wurde in einem 1:2 Gemisch aus Olefin und Lösemittel gearbeitet (bei der Verwendung von *n*-Hexadecan in einer 1:7 Mischung). Die ungesättigte Verbindung besitzt einen Sdp. von $\approx 150\text{ °C}$ bei 46 mbar. Die Reaktionsmischung sollte demnach eine ausreichende Temperatur zulassen (bei $T \approx 160\text{ °C}$ wurde nur ein schwacher Rückfluss festgestellt). Aufgrund ihres nicht-polaren Charakters bilden beide Lösemittel homogene Partikelsuspensionen.



Schema 18: Synthese linkermodifizierter Materialien über eine thermisch induzierte Hydrosilylierungsreaktion an SiH-terminierten Kieselgelmateriale.

¹⁶Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei 1,52 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum von *n*-Hexadecan zeigt mehrere Signale zwischen 0,8 – 1,3 ppm.

Der Überschuss an Olefin sowie lange Reaktionszeiten (2 – 5 d) sollten für eine hohe Beladung der Materialien sorgen. Durch das Arbeiten unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen sollten zudem Nebenreaktionen, wie eine durch Sauerstoff induzierte unkontrollierte Polymerisation, unterdrückt werden. Zudem muss während der Reaktion auf heftiges Rühren geachtet werden, um ein Absetzen der Partikel zu verhindern. Auffällig ist eine schwache Braunfärbung der suspendierten Materialien. Sie ist unabhängig von der Art der SiH-Modifizierung und ist bei beiden verwendeten Lösemitteln zu beobachten.

Nach der Reaktion werden die Partikel mittels Zentrifuge abgetrennt und entweder durch mehrmaliges Dispergieren und Abzentrifugieren in verschiedenen Lösemitteln (**BrC11@M2b**_{TES}, **BrC11@M3**_{TES}, **BrC11@Typ60**_{TES}) oder durch eine Soxhlet-Extraktion mit Petrolether (40/60) gereinigt (**BrC11@Typ60**_{SiH}).

Die angewandte Synthesestrategie zeichnet sich durch eine große Selektivität aus. Die ¹H-NMR-Spektren von Proben der Überstände und Waschlösungen der verschiedenen Ansätze weisen ausschließlich Signale von nicht umgesetztem Alkenylhalogenid sowie Lösemittel auf. Signale von Oligomeren oder Dimeren (aus einer 2+2 Cycloaddition) sind nicht zu identifizieren.

Spektroskopische Charakterisierung

Die DRIFT-Spektren (Abbildung 4.49) der Materialien **BrC11@M2b**_{TES} (a, durchgezogene Linie), **BrC11@M3**_{TES} (a, gestrichelte Linie), **BrC11@Typ60**_{TES} (b, durchgezogene Linie) und **BrC11@Typ60**_{SiH} (b, gestrichelte Linie) zeigen im Bereich um 2900 cm⁻¹ jeweils mehrere Banden, die den CH-Schwingungen des Linkers zugeordnet werden können. Je nach Art des Grundmaterials variiert die Intensität der beobachteten Signale stark. So sind in den Schwingungsspektren der Stöber-Materialien schwache, in den Spektren der Typ60-Kieselgele jedoch intensitätsstarke Banden zu erkennen.

Die Intensitäten der SiH-Banden sind gegenüber denen der Ausgangsmaterialien geschwächt (vgl. Abbildung 4.9 auf S. 47 sowie Abb. 4.10 auf S. 48). Ein Teil der SiH-Funktionen wurde somit umgesetzt. Eine Konversion aller SiH- in SiC-Einheiten kann aufgrund von sterischen Ansprüchen der Modifikatoren ausgeschlossen werden [48, 49, 58], demnach ist ein Restsignal der SiH-Bande auch zu erwarten. Die DRIFT-Spektroskopie zeigt deutlich, dass eine Verbindung, die CH-Einheiten enthält, auf dem Material vorhanden sein muss. Aussage über die Art der Anbindung (kovalent oder Adsorption) können jedoch nicht gemacht werden.

Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren (Abbildung 4.50) der TES-Materialien **BrC11@M2b**_{TES} (a, durchgezogene Linie), **BrC11@M3**_{TES} (a, gestrichelte Linie) und **BrC11@Typ60**_{TES} (b, durchgezogene Linie) zeigen ein intensitätsstarkes Signal um 30 ppm, welches von den Methylengruppen des Linkers hervorgerufen wird. Signale zwischen 100 und 140 ppm (olefinische

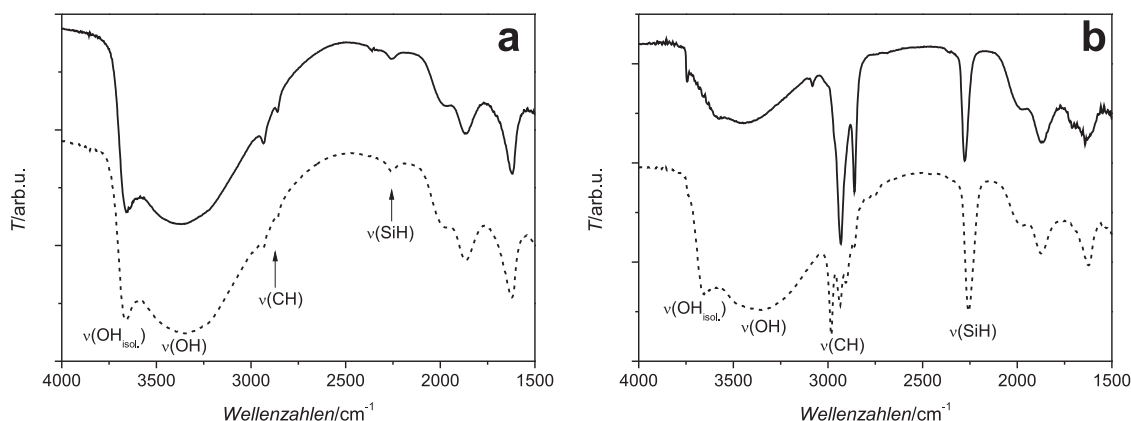


Abbildung 4.49: DRIFT-Spektren (KBr-Matrix) der Materialien **BrC11@M2b**_{TES} (a, durchgezogene Linie) und **BrC11@M3**_{TES} (a, gestrichelte Linie), **BrC11@Typ60**_{TES} (b, durchgezogene Linie) und **vio@Typ60**_{SiH} (b, gestrichelte Linie).

¹³C-Atome) sind nicht sichtbar. Eine Adsorption von 11-Bromundec-1-en kann somit ausgeschlossen werden. Zusätzlich sind die Signale der CH₃- (≈ 20 ppm) und der CH₂-Gruppen (≈ 60 ppm) von restlichen Ethoxygruppen in der TES-Schicht zu sehen (in den Spektren der Stöber-Materialien sind diese Signale aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche sehr schwach). Im ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum von **BrC11@Typ60**_{SiH} sind zusätzlich zum relativ scharfen und intensiven Signal der Alkylkette (≈ 30 ppm) schwache Signale im Bereich zwischen 110 – 150 ppm zu erkennen. Womöglich ist ein kleiner Anteil des Olefins auf der Oberfläche adsorbiert. Zudem sind noch Signale zwischen 60 und 80 ppm zu sehen, die weder dem Produkt noch dem Edukt zugeordnet werden können. Eine mögliche Erklärung könnte der Reinigungsprozess liefern. Material **BrC11@Typ60**_{SiH} wurde im Gegensatz zu den TES-Materialien mittels Soxhletextraktion von Lösemittel und Eduktresten befreit. Durch die lange Extraktionsdauer (> 12 h) könnten Verunreinigungen aus den Extraktionshülsen auf das Kieselgel gelangt sein. Das Material wurde als Rohprodukt für die weiteren Umsetzungen verwendet.

Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse (TES-Signale zu Linker-Signal) in den ¹³C-Spektren der Stöber-Materialien **BrC11@M2b**_{TES} und **BrC11@M3**_{TES} mit dem Typ60-Kieselgel **BrC11@Typ60**_{TES} fällt auf, dass die TES-Signale in den Spektren der Stöber-Partikel im Gegensatz zu denen der Typ60-Materialien relativ schwach ausgeprägt sind. Dies suggeriert eine höhere spezifische Oberflächenkonzentration im Falle der Stöber-Partikel (Linker-Signal ist größer als die TES-Signale), jedoch lässt die CP/MAS-NMR-Spektroskopie keine quantitativen Aussagen zu, da die Signalintensität von der Kontaktzeit der Kreuzpolarisierung (CP = cross polarization) abhängt [4, 152, 153, 189]. Die Polarisierung fällt je nach Umgebung unterschiedlich aus, und somit erfahren die ¹³C-Atome eine unterschiedliche Anregung.

Die ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren der linkermodifizierten Materialien zeigen die für eine

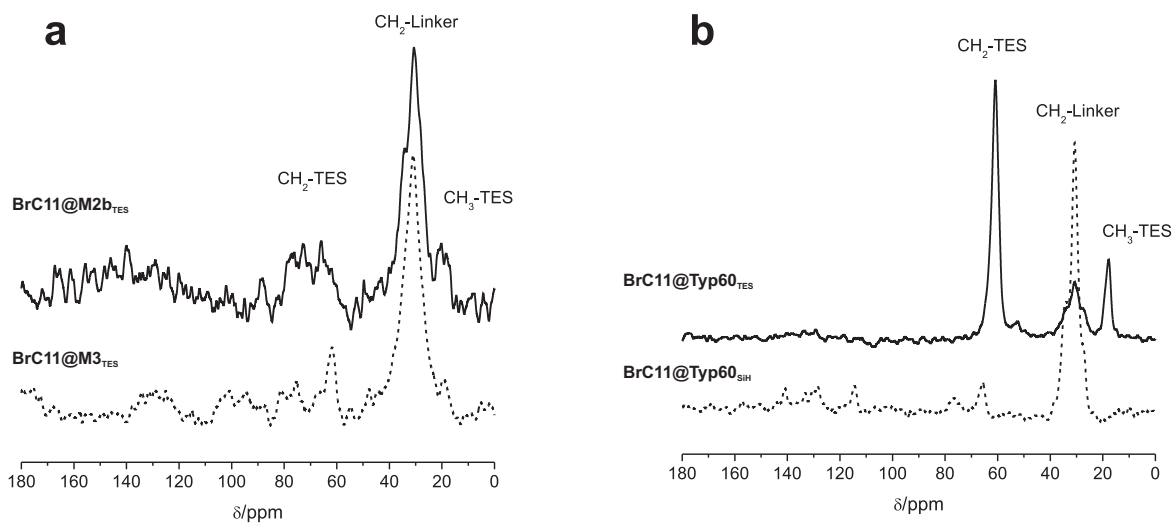


Abbildung 4.50: $^{13}\text{C}\{50,32\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der Materialien **BrC11@M2b**_{TES} (a, durchgezogene Linie), **BrC11@M3**_{TES} (a, gestrichelte Linie), **BrC11@Typ60**_{TES} (b, durchgezogene Linie) und **BrC11@Typ60**_{SiH} (b, gestrichelte Linie).

SiO_2 -Matrix charakteristischen Q^3 - und Q^4 -Gruppen zwischen -100 und -110 ppm (Abbildung 4.51). Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit der ^{29}Si -Kerne (4,7 %) und der kleinen spezifischen Oberfläche sind die an der Oberfläche lokalisierten T -Gruppen (erwartet zwischen -55 und -65 ppm [152, 153]) in den Spektren sowohl der Stöber- als auch der Typ60-Materialien nicht zu identifizieren.

Die Signale der T_{H} -Gruppen können in den Spektren der Typ60-Kieselgele weiterhin analysiert werden. Entspricht der erhaltene Signalsatz von **BrC11@Typ60**_{SiH} noch weitestgehend demjenigen des SiH-Grundmaterials (**Typ60**_{SiH}), sind im Spektrum von **BrC11@Typ60**_{TES} erhebliche Unterschiede zu erkennen. Das Signal der T_{H}^1 -Gruppen ist verschwunden, wohingegen ein neues Signal bei -84 ppm zu sehen ist. Dieses entspricht der Resonanz der T_{H}^3 -Gruppen. Durch die hohen Temperaturen und mögliche Wasserspuren im Lösemittel wird vermutlich eine horizontale Polymerisation [126] in der TES-Schicht zwischen Siliziumatomen mit Alkoxyresten ausgelöst. Werden dabei alle Ethoxyfunktionen durch Kondensationen eliminiert, entstehen aus T_{H}^1 - und T_{H}^2 - die T_{H}^3 -Gruppen.

Sowohl die DRIFT- als auch die CP/MAS-NMR-Spektroskopie bestätigen (qualitativ) die erfolgreiche Anbindung von 11-Bromundec-1-en an die verschiedenen hydridmodifizierten Kieselgelmaterialien. Einen direkten Nachweis für eine kovalente Anbindung wird auch durch die DRIFT- und CP/NMR-Spektroskopie nicht erbracht. Dennoch entsprechen die vorliegenden Daten dem angenommenen Anbindungsmechanismus.

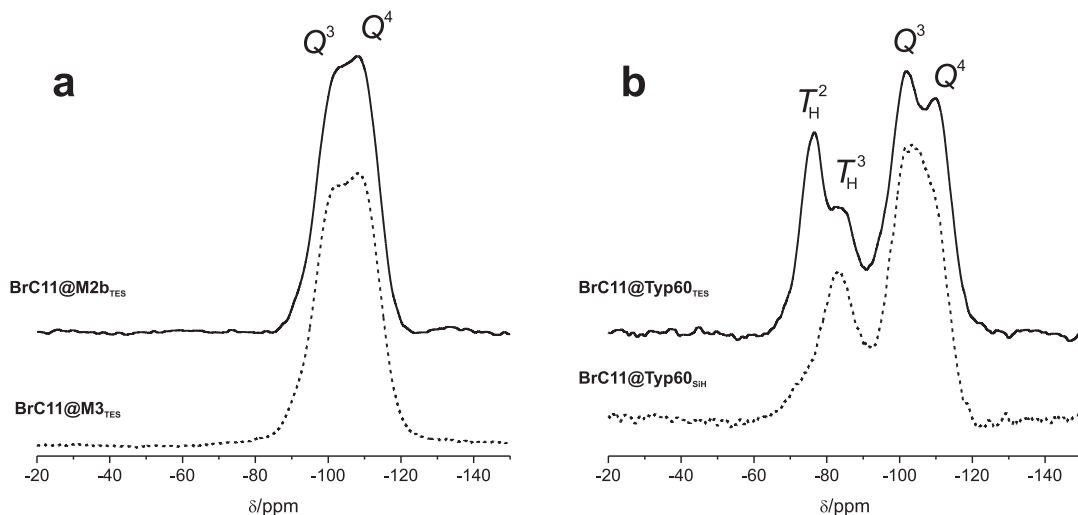


Abbildung 4.51: $^{29}\text{Si}\{59,62\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der Materialien **BrC11@M2b**_{TES} (a, durchgezogene Linie), **vio@M3**_{TES} (a, gestrichelte Linie), **vio@Typ60**_{TES} (b, durchgezogene Linie) und **vio@Typ60**_{SiH} (b, gestrichelte Linie).

Tabelle 4.14: Kohlenstoffgehalt und daraus berechnete Werte für die spezifische Oberflächenkonzentration Γ_{BrC11} der Materialien **BrC11@M3**_{TES}, **BrC11@Typ60**_{TES} und **BrC11@Typ60**_{SiH}; 15C und 11C: der C-Anteil setzt sich aus 15 (15C) oder 11 (11C) Kohlenstoffatomen zusammen.

	C/%	$\Gamma_{\text{BrC11}}/\mu\text{mol g}^{-1}$	
		15C	11C
BrC11@M3 _{TES}	0,47	26	36
BrC11@Typ60 _{TES}	3,75	208	283
BrC11@Typ60 _{SiH}	4,56		345

Spezifische Oberflächenkonzentration Γ_{BrC11}

Durch die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (Tabelle 4.14) wurde die spezifische Oberflächenkonzentration Γ_{BrC11} der linkermodifizierten Kieselgele abgeschätzt. Bei den TES-beschichteten Materialien ist aufgrund des unbekanntes Anbindungsgrades die genaue Anzahl an Kohlenstoffatomen nicht bekannt (vgl. **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi}, Abschnitt 4.3.2). Geht man von einer vollständigen Substitution der EtO-Gruppen aus tragen elf, bei der einfachen Kondensation fünfzehn Kohlenstoffatome zum C-Gehalt bei. Der tatsächliche Wert liegt innerhalb dieser Grenzen. Die für die Stöber-Partikel bestimmten Werte für Γ_{BrC11} liegen mit Werten von 26 – 36 $\mu\text{mol g}^{-1}$ deutlich unter denen der für die Typ60-Materialien ($> 200 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabelle 4.14).

Trotz kürzerer Reaktionszeit liegt der Wert von **BrC11@Typ60**_{SiH} deutlich über dem von **BrC11@Typ60**_{TES}. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich bei **BrC11@Typ60**_{SiH} um das Rohprodukt handelt und Verunreinigungen durch Lösemittel-

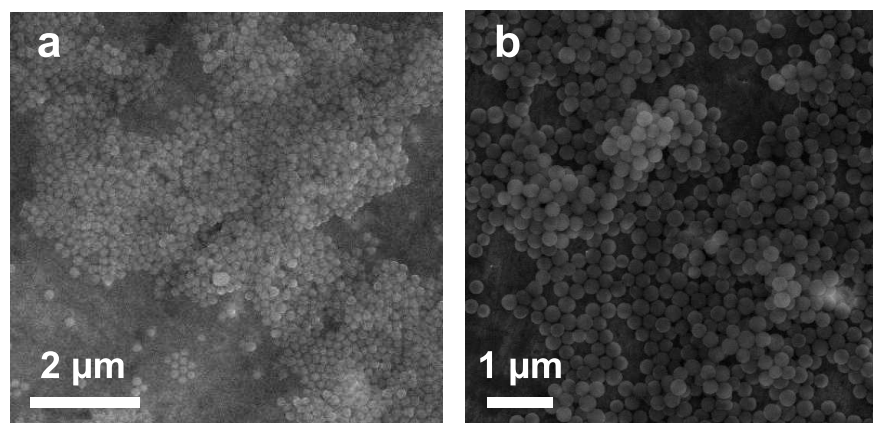


Abbildung 4.52: REM-Aufnahmen der linkermodifizierten Materialien **BrC11@M2b_{TES}** (a) und **BrC11@M3_{TES}** (b); Arbeitsabstand: 9,7 mm (a) und 9,6 mm (b); Beschleunigungsspannung: je 20 kV.

oder Eduktreste nicht auszuschließen sind.

Geometrie und Durchmesser der linkermodifizierten Stöber-Partikel

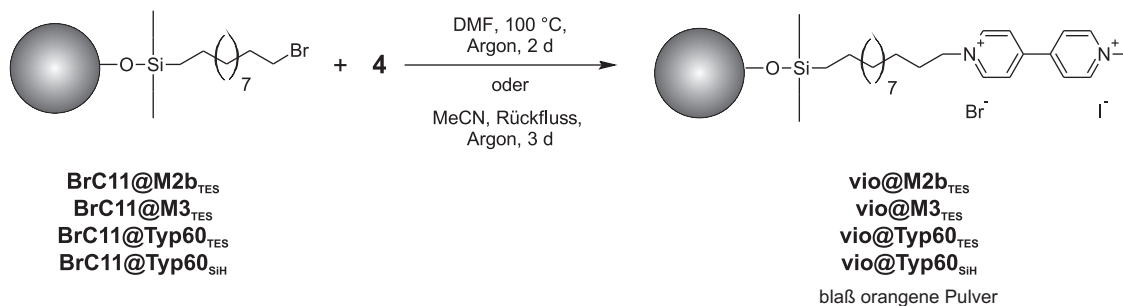
Die sphärische Geometrie der Stöber-Partikel **BrC11@M2b_{TES}** und **BrC11@M3_{TES}** bleibt durch die Immobilisierung des Linkers trotz der hohen Reaktionstemperaturen unbeeinflusst. Dies wird durch die Rasterelektronenmikroskopie bestätigt (Abbildung 4.52). Die Partikeldurchmesser der modifizierten Kieselgele **BrC11@M2b_{TES}** und **BrC11@M3_{TES}** ($d_{\text{REM}} = 174 \pm 8 \text{ nm}$ und $244 \pm 17 \text{ nm}$) sind statistisch nicht von den Durchmessern der getemperten Materialien **M2b** ($165 \pm 13 \text{ nm}$) und **M3** ($235 \pm 17 \text{ nm}$) zu unterscheiden. Eine vermehrte Polymerisation des Linkers auf der Partikeloberfläche kann somit ausgeschlossen werden.

4.7.2 Viologenimmobilisierung – **vio@M2b_{TES}**, **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}**

Synthese

Im letzten Schritt der Festphasensynthese wird die Viologeneinheit durch die Reaktion zwischen dem gebundenen Alkylhalogenid und **4** gebildet. Die Umsetzung der Materialien **BrC11@M2b_{TES}**, **BrC11@M3_{TES}**, **BrC11@Typ60_{TES}** sowie **BrC11@Typ60_{SiH}** erfolgt in trockenem DMF bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C (Schema 19).

Ein stark polares Lösemittel ist nötig, um das Iodidsalz **4** vollständig zu lösen bzw. während der Reaktion in Lösung zu halten. Da DMF einen hohen Siedepunkt und einen geringen Dampfdruck besitzt, kann in einem geschlossenen Gefäß gearbeitet werden. Die Farbe der



Schema 19: Immobilisierung der Viologeneinheit durch Umsetzung der linkermodifizierten Materialien mit 4.

Suspension ändert sich von anfangs gelb zu orange. Dies ist ein erstes Anzeichen für eine erfolgreiche Umsetzung zum Viologen. Die modifizierten Partikel wurden mittels Zentrifuge von der Reaktionslösung abgetrennt und zusätzlich durch mehrmaliges Dispergieren und Abzentrifugieren gereinigt. Die Verwendung stark polarer Lösemittel (DMF und MeCN) stellt sicher, dass auch Salzreste von der Oberfläche des Materials entfernt werden. Die viologenmodifizierten Materialien werden im Folgenden als **vio@M2b_{TES}**, **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}** bezeichnet.

Spektroskopische Charakterisierung

Die DRIFT-Spektren (Abbildung 4.53) der viologenmodifizierten Stöber-Materialien **vio@M2b_{TES}** und **vio@M3_{TES}** unterscheiden sich nur wenig von denen der linkermodifizierten Stöber-Partikel. Jedoch ist in den Spektren der Typ60-Materialien **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}** deutlich eine neue Bande bei 1654 bzw. 1658 cm^{-1} zu sehen. Diese kann der C=N-Schwingung der Viologeneinheit zugeordnet werden und ist somit ein Beweis für die erfolgreiche Umsetzung. In den Spektren der Stöber-Materialien wird diese Schwingung vermutlich durch eine intensitätsstarke Bande der SiO_2 -Matrix oder von adsorbiertem Wasser überlagert.

Die Schwingungsbanden der SiH-Funktionen sind in den Spektren aller Materialien stark reduziert (**vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}**) oder ganz verschwunden (**vio@M2b_{TES}** und **vio@M3_{TES}**). Dies deutet auf einen Abbau der Rest-SiH-Einheiten in der TES-Schicht hin, welcher möglicherweise durch Wasserspuren im verwendeten Lösemittel ausgelöst wurde (Hydrolyse).

^{13}C -CP/MAS-NMR-Experimente an den Materialien **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}** bestätigen die erfolgreiche Viologenbildung. Die Spektren zeigen im Bereich zwischen 110 – 160 ppm die Signale des Bipyridiniumgerüsts (Abbildung 4.54). Aufgrund der schwachen Intensitäten und breiten Signale ist eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich.

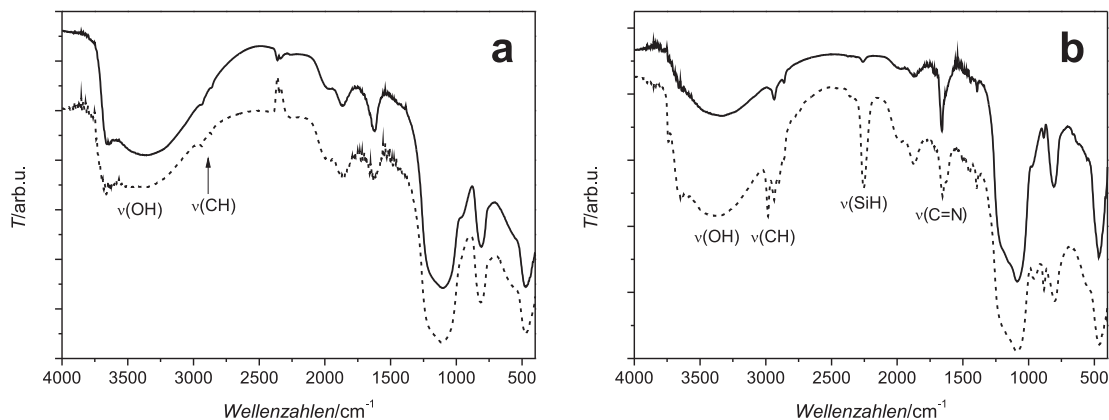


Abbildung 4.53: DRIFT-Spektren (KBr-Matrix) der viologenmodifizierten Materialien. a: **vio@M2b**_{TES} (durchgezogene Linie) und **vio@M3**_{TES} (gestrichelte Linie); b: **vio@Typ60**_{TES} (gestrichelte Linie) und **vio@Typ60**_{SiH} (durchgezogene Linie).

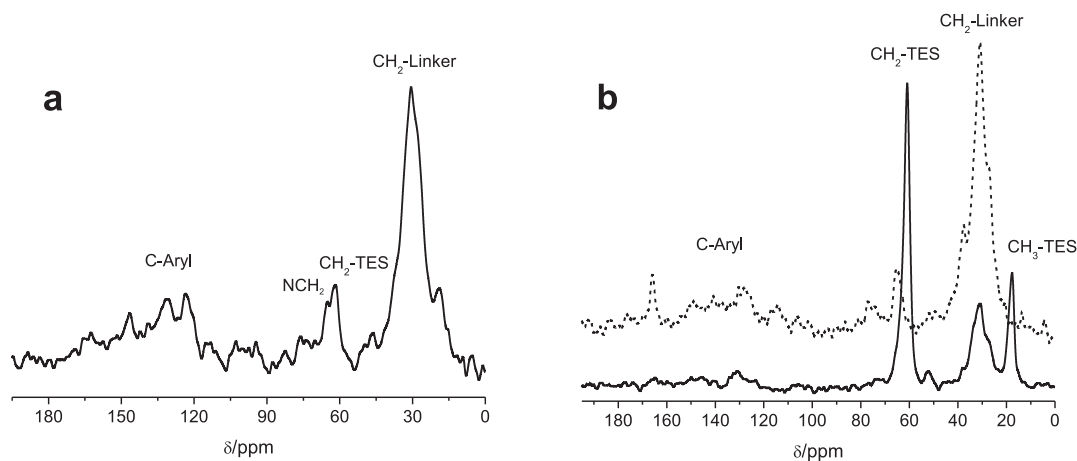


Abbildung 4.54: $^{13}\text{C}\{50,32\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren der Materialien **vio@M3**_{TES} (a), **vio@Typ60**_{TES} (b, durchgezogene Linie) und **vio@Typ60**_{SiH} (b, gestrichelte Linie); Ein ^{13}C -CP/MAS-NMR-Experiment an **vio@M2b**_{TES} war aufgrund einer sehr geringen Substanzmenge nicht möglich.

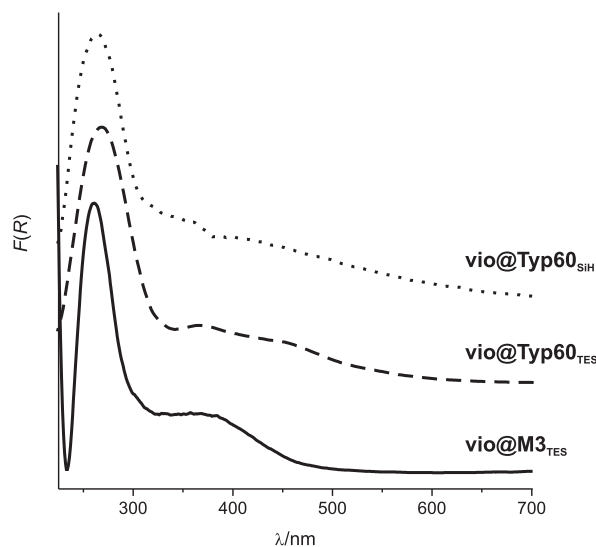


Abbildung 4.55: Kubelka-Munk-Funktionen der Reflexions-UV/Vis-Spektren der Materialien **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}**.

Im ¹³C-Spektrum von **vio@Typ60_{SiH}** ist weiterhin ein Signal bei ≈ 70 ppm zu sehen (vgl. Spektrum von **BrC11@Typ60_{SiH}**, Abb. 4.50). Die Verbindung, welche dieses Signal hervorruft, scheint sehr stark an die Kieselgelmatrix gebunden zu sein, da sie selbst durch die polaren Lösemittel DMF und MeCN nicht entfernt werden konnte. Eine Zuordnung des Signals kann allein aus den NMR-spektroskopischen Ergebnissen nicht erfolgen. Des Weiteren können die aromatischen Signale nicht eindeutig der Viologeneinheit zugeordnet werden, da bereits im Spektrum von **BrC11@Typ60_{SiH}** Signale im Tieffeldbereich beobachtet wurden.

Signale in den ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Spektren der Kieselgele **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}** zeigen gegenüber den linkermodifizierten Materialien keine signifikanten Änderungen.

Die Kubelka-Munk-Funktionen der UV/Vis-Reflexionsspektren der Materialien **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}** zeigen alle die für Viologene charakteristische Bande um 260 nm[82, 92] (Abbildung 4.55). Die relativ breite Bande zwischen 350 – 500 nm wird der Absorption des Charge-Transfer-Komplexes aus Gegenion und Bipyridiniumeinheit zugeordnet[92]. Diese weist für die Stöber-Partikel **vio@M3_{TES}** eine definierte Struktur auf. Für die Typ60-Materialien wird ein relativ breites, mit mehreren Maxima versehenes Signal beobachtet, das auf unterschiedliche Umgebungen der Viologenspezies zurückzuführen ist (amorphes und poröses Kieselgel).

Durch Kombination der DRIFT-, NMR- und Reflexions-UV/Vis-Spektroskopie kann die erfolgreiche Viologenimmobilisierung bestätigt werden. Die Viologeneinheiten liegen auch auf der Partikeloberfläche als Salz vor. Dies geht aus dem Vorhandensein der Charge-Transfer-Bande in den UV/Vis-Spektren hervor.

Tabelle 4.15: Kohlenstoffgehalt und entsprechende spezifische Oberflächenkonzentrationen Γ_{vio} der Materialien **vio@M2b**_{TES}, **vio@M3**_{TES}, **vio@Typ60**_{TES} und **vio@Typ60**_{SiH}; 26C und 22C: der C-Anteil setzt sich aus 26 (26C) oder 22 (22C) Kohlenstoffatomen zusammen.

	C/%	$\Gamma_{\text{vio}}/\mu\text{mol g}^{-1}$	
		26C	22C
vio@M2b _{TES}	0,54	17	20
vio@M3 _{TES}	0,39	12	15
vio@Typ60 _{TES}	4,02	129	152
vio@Typ60 _{SiH}	5,01		189

Spezifische Oberflächenkonzentration Γ_{vio}

Die spezifische Oberflächenkonzentration Γ_{vio} an Viologeneinheiten wurde wieder über den C-Gehalt der Materialien bestimmt. Für die Berechnung von Γ_{vio} der TES-Materialien gelten zu Γ_{BrC11} analoge Überlegungen. Durch die neu eingeführten Kohlenstoffatome des Bipyridiniumgerüsts sowie der Methylgruppe sollte gegenüber den linkermodifizierten Materialien ein deutlich höherer Wert für den Kohlenstoffgehalt gemessen werden. Tatsächlich werden jedoch kleinere oder nur geringfügig erhöhte Werte festgestellt (Tabelle 4.15). Im Vergleich zu Γ_{BrC11} (Tabelle 4.14) sind die daraus berechneten Γ_{vio} bis um die Hälfte reduziert. Möglicherweise wird während der Umsetzung der linkermodifizierten Materialien ein Teil der TES-Schicht vom Partikel abgelöst. Wasserreste im verwendeten Lösemittel könnten diesen Prozess durch eine Hydrolyse einleiten.

Morphologie der viologenmodifizierten Materialien

REM-Aufnahmen (Abbildung 4.56) der viologenmodifizierten Materialien **vio@M2b**_{TES} (a) und **vio@M3**_{TES} (b) zeigen sphärische Partikel. Mit $d = 156 \pm 9$ (**vio@M2b**_{TES}) und $d = 229 \pm 16$ nm (**vio@M3**_{TES}) liegen die Werte für d innerhalb der Standardabweichungen der Durchmesser von **M2b** (165 ± 13 nm) und **M3** (235 ± 17 nm). Die Ergebnisse unterstreichen die besondere Stabilität der Stöber-Partikel. Während der gesamten Festphasensynthese bleibt die sphärische Geometrie sowie der Durchmesser der Partikel erhalten.

Auswirkungen der Immobilisierung auf die Morphologie der **vio@Typ60**_{TES}-Teilchen wurden ebenfalls nicht festgestellt (Abbildung 4.57a). Dahingegen zeigen die REM-Aufnahmen des **vio@Typ60**_{SiH}-Materials nun stark irreguläre Teilchen (Abbildung 4.57b). Einzelne größere Partikel ($\approx 20 - 50 \mu\text{m}$) sind kaum mehr zu identifizieren. Dagegen haben sich viele kleinere Teilchen gebildet, die sich zu Agglomeraten zusammenschließen. Möglicherweise bietet die poröse Struktur der Typ60-Materialien eine hinreichend große Angriffsfläche, die für den Abbau und/oder die Zersetzung der SiO₂-Partikel durch unerwünschte Nebenreaktionen

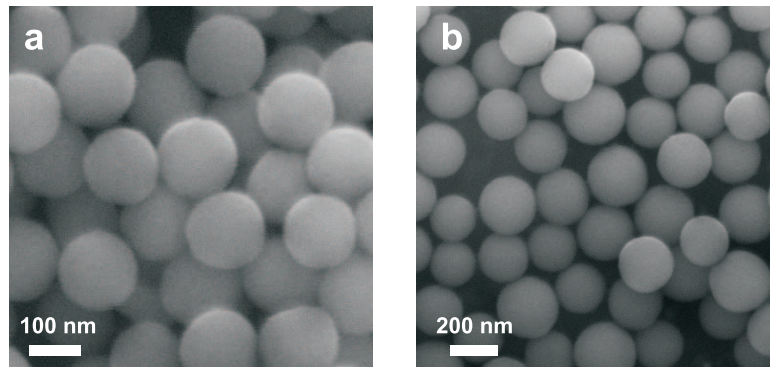


Abbildung 4.56: REM-Aufnahmen der viologenmodifizierten Materialien **vio@M2b_{TES}** (a) und **vio@M3_{TES}** (b); Arbeitsabstand: 12,9 mm (a) und 12,8 mm (b); Beschleunigungsspannung: je 10 kV.

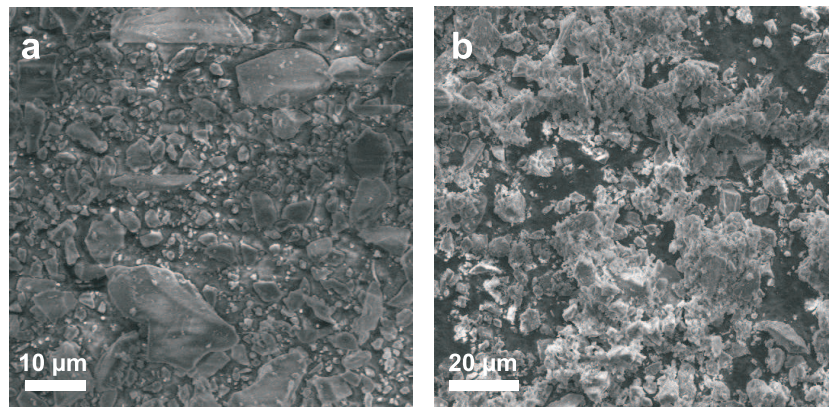


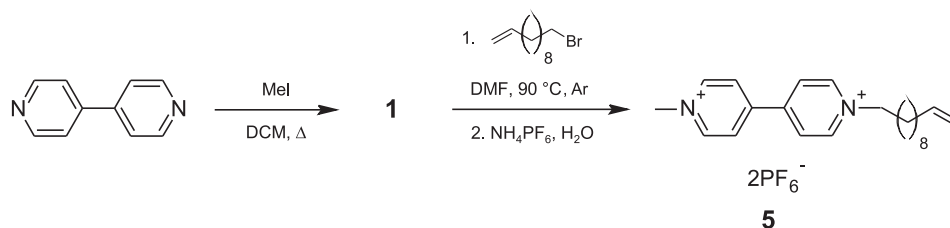
Abbildung 4.57: REM-Aufnahmen der Materialien **vio@Typ60_{TES}** (a) und **vio@Typ60_{SiH}** (b); für a und b: Beschleunigungsspannung: 5 kV; Arbeitsabstand: 14,3 mm.

ausreicht. Über die Art der Reaktionen kann anhand der vorliegenden Daten keine Aussage gemacht werden.

Trotz der erheblich geringeren spezifischen Oberflächen stellen Stöber-Partikel eine besonders wertvolle Trägermatrix dar. Selbst harsche Bedingungen, wie sie bei der thermisch induzierten Hydrosilylierungsreaktion herrschen, haben keinen Einfluss auf die Geometrie oder den Durchmesser der Partikel. Durch ihre Verwendung kann eine definierte und homogene Umgebung der aktiven Zentren sichergestellt werden.

4.8 Elektrochemische Verhalten der über eine Festphasensynthese erhaltenen viologenmodifizierten Materialien

Das Redoxverhalten der Materialien **vio@M3**_{TES}, **vio@Typ60**_{TES} und **vio@Typ60**_{SiH} wurde analog zu den Kieselgelen **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} (siehe Abschnitt 4.4.3) mittels der Cyclovoltammetrie in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN an chemisch modifizierten Goldelektroden (MPA-AuE) untersucht¹⁷. Da die Viologeneinheit im letzten Schritt der Festphasensynthese gebildet wird, und nicht als *freier* Modifikator (wie z.B. Verbindung **3**) vorliegt und angebunden wird (vgl. Schema 2 auf S. 12), werden die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien mit denen des asymmetrisch aufgebauten Viologens **5** (1-Methyl-1'-undec-10-enyl[4,4']bipyridinium·2PF₆) verglichen, welches nach Schema 20 dargestellt werden kann. Verbindung **5** wurde von M. Passon im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit synthetisiert und mittels der Cyclovoltammetrie elektrochemisch charakterisiert[190]. Werte aus dieser Arbeit sind entsprechend gekennzeichnet.



Schema 20: Synthese von **5** ausgehend von Bipyridin[190].

Im Folgenden sind alle Potentiale gegen das Formalpotential des Standardredoxpaares Fc/Fc⁺ angegeben. Die mit dem Kaliumsalz der Mercaptopropionsäure modifizierten Goldelektroden wurden analog zu der in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Prozedur präpariert.

4.8.1 **vio@M3**_{TES}

Wie bereits bei **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} beobachtet, scheiden sich die **vio@M3**_{TES}-Partikel vornehmlich als Cluster auf der MPA-AuE-Oberfläche ab. Die Rest-SiH-Gruppen auf der Partikeloberfläche haben somit keinen Einfluss auf die Art der Elektrodenbedeckung (Abbildung 4.58).

Cyclovoltammogramme (Abbildung 4.59) bei langsamen (a) und hohen Vorschubgeschwindigkeiten (b) zeigen zwei chemisch irreversible Signale red1 und red2, vergleichbar zu denen der SiOSi-Materialien. Die Redoxwellen red1 und red2 sind auch bei hohen *v*-Werten stets gut separiert. Unter der Annahmen, dass $\Delta E^{\text{red}} = \Delta E^0$, sollte auch in **vio@M3**_{TES} das Monoradikal keine Disproportionierungsreaktion eingehen.

¹⁷Pt- und GC-Elektroden, die über Nacht in einer DCM Suspension der modifizierten Partikel **vio@M3**_{TES} eingetaucht waren, lieferten keine elektrochemischen Signale.

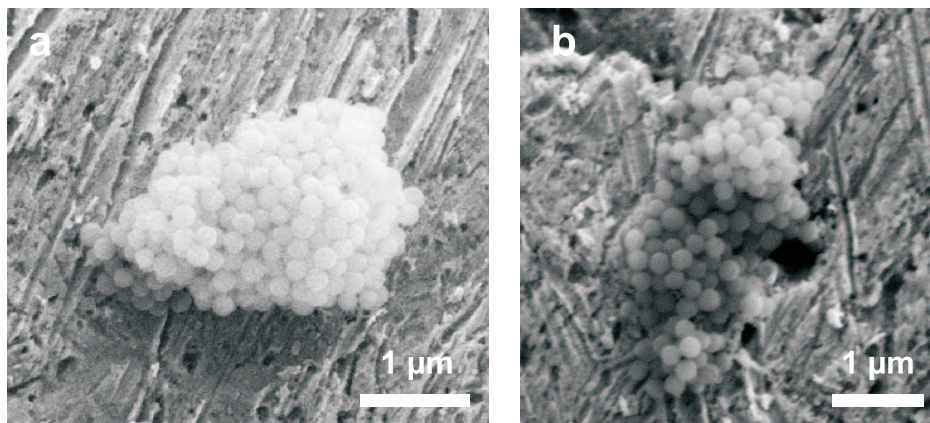


Abbildung 4.58: REM-Aufnahmen, einer mit **vio@M3_{TES}** modifizierten MPA-AuE; a und b: Beschleunigungsspannung = 10 kV, Arbeitsabstand = 9,7 mm.

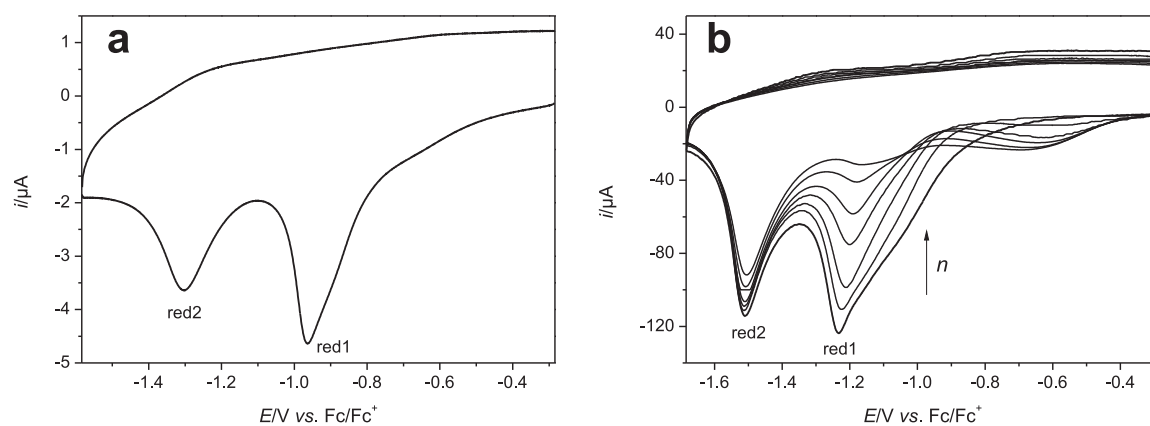


Abbildung 4.59: Cyclovoltammogramme von **vio@M3_{TES}** an MPA-AuE bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten: $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (a) und $v = 5,12 \text{ V s}^{-1}$ (b) in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$; a: erste i - E -Kurve einer frisch präparierten Elektrode; b: die ersten sieben Potentialzyklen ($v = 5,12 \text{ V s}^{-1}$) einer frisch präparierten Elektrode; zwischen den einzelnen Zyklen wurde die Lösung gerührt.

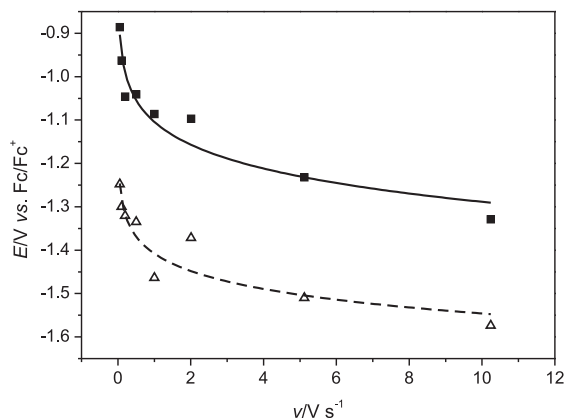


Abbildung 4.60: Abhängigkeit der Reduktionspotentiale E_p^{red1} (Quadrate) und E_p^{red2} (Dreiecke) von v ($0,05 - 10,24 \text{ V s}^{-1}$); durchgezogene Linie: nicht-linearer Fit ($y = a \cdot x^b$) der Auftragung von E_p^{red1} gegen v : $a = -1,104$; $b = 0,067$; $R^2 = 0,9232$, gestrichelte Linie: nicht-linearer Fit ($y = a \cdot x^b$) der Auftragung von E_p^{red2} gegen v : $a = -1,408$; $b = 0,041$; $R^2 = 0,8556$.

Nach dem Durchfahren mehrerer Potentialzyklen mit der gleichen Elektrode taucht auch hier ein neues Signal auf ($\approx -0,7 \text{ V}$). Offensichtlich ist an die Reduktion von **vio@M3**_{TES} ebenfalls eine chemische Folgereaktion gekoppelt, die eine neue elektroaktive Spezies generiert. Da dieses Verhalten für beide, auf unterschiedlichen Anbindungsstrategien basierenden viologenmodifizierten Materialien (TES und SiOSi) beobachtet wird (vgl. Abschnitt 4.4.3), liegt die Vermutung nahe, dass die aus der Folgereaktion neu gebildete elektroaktive Spezies im Zusammenhang mit dem Viologengrundkörper steht. Dieser ist in beiden Materialtypen vorhanden.

Die Potentiallagen der chemisch irreversiblen Signale red1 und red2 sind stark abhängig von v . Mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit driften beide Reduktionsmaxima in den kathodischen Bereich (siehe hierzu Abschnitt 4.4.3). Für E_p^{red1} bedeutet dies eine Verschiebung von $-0,89 \text{ V}$ bei $0,05 \text{ V s}^{-1}$ zu $-1,33 \text{ V}$ bei $10,24 \text{ V s}^{-1}$. E_p^{red2} driftet im selben v -Bereich von $-1,25$ nach $-1,57 \text{ V}$ (Abbildung 4.60). Der Verlauf von E_p^{red1} und E_p^{red2} gegen v ähnelt stark demjenigen bei **vio@M2c**_{SiOSi} (Abb. 4.33). Für ΔE^{red} ergeben sich Werte von $0,24 - 0,38 \text{ V}$, dies entspricht einer Semichinonbildungskonstante K_{sem} von $1,2 \cdot 10^4 - 1,2 \cdot 10^6$.

Aus Abbildung 4.59b ist ersichtlich, dass auch für **vio@M3**_{TES} an MPA-AuE der Strom eine Funktion der Anzahl durchlaufener Potentialzyklen n ist. Mit steigender Anzahl n nimmt dieser konstante Werte an. Diese i - E -Kurven können — wie schon für **vio@M2c**_{SiOSi} — zur Grundstromkorrektur des ersten Zyklus genutzt werden (Abbildung 4.61). Die Signale in den korrigierten Voltammogrammen weisen die für eine adsorbierte Spezies typische symmetrische Peakform auf[113].

Bei der Auftragung von i_p^{red1} gegen v wird eine starke Streuung der Werte um den erwarteten linearen Verlauf beobachtet (Abbildung 4.62a). Eine Abflachung im Verlauf von i_p^{red1} gegen v bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten, wie sie für **vio@M2c**_{SiOSi} beobachtet wurde, kann

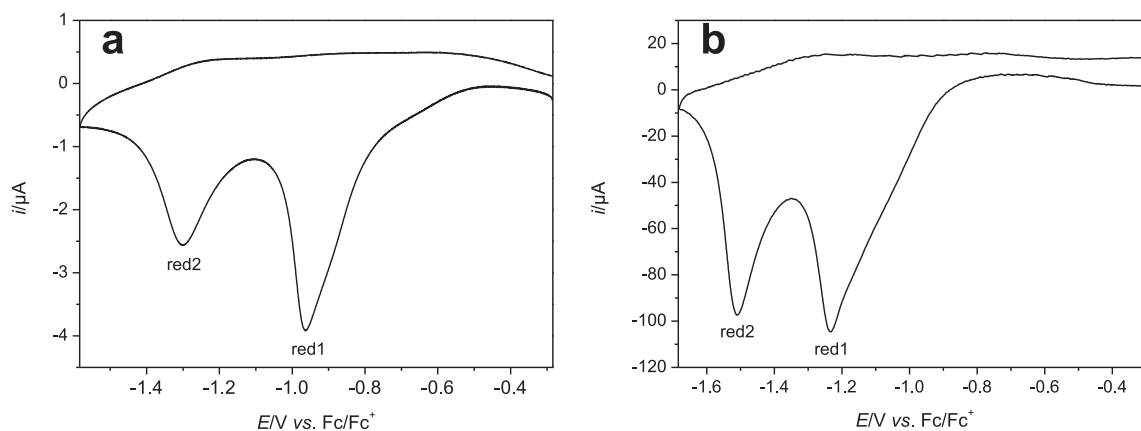


Abbildung 4.61: Grundstromkorrigierte Voltammogramme von **vio@M3**_{TES} an MPA-AuE mit $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (a) und $5,12 \text{ V s}^{-1}$ (b) in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$. Die beiden i - E -Kurven in a und b entsprechen den korrigierten Voltammogrammen (erster Zyklus) aus Abbildung 4.59.

nicht festgestellt werden. Die Auftragung der normierten Ströme $i_p^{\text{red1}}/\sqrt{v}$ gegen \sqrt{v} liefert aufgrund der Abweichungen keine eindeutig auswertbaren Diagramme (Abbildung 4.62b), eine Aussage über mögliche *electron hopping*-Prozesse kann somit nicht gemacht werden. Ein möglicher Grund für die Abweichungen im Stromverlauf könnte auf stark unterschiedliche Bedeckungsgrade der Elektrode zurückgeführt werden (für jede v muss eine neue Elektrode präpariert werden, da $i = f(n)$).

Im Gegensatz zur immobilisierten Viologenspezies in **vio@M3**_{TES} weist das freie Viologen **5** zwei elektrochemisch reversible ETs auf (in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an einer nicht-modifizierten Goldelektrode; Abbildung 4.63)[191].

Berücksichtigt man den Effekt der Spannungsvorschubgeschwindigkeit auf die Potentiallagen, sind die Reduktionspotentiale von **vio@M3**_{TES} für $v \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$ vergleichbar mit den Formalpotentialen E_1^0 und E_2^0 von **5** (Tabelle 4.16) sowie den Mittelwertpotentialen von **MV**²⁺ (Tabelle 4.8 in 4.4.1).

Das über eine Festphasensynthese dargestellte Material **vio@M3**_{TES} zeigt ein zu **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} vergleichbares Redoxverhalten. Dieses ist unabhängig von der Anbindungsart, durch die die Viologeneinheit auf der Partikeloberfläche verankert wird.

4.8.2 **vio@Typ60**_{TES} und **vio@Typ60**_{SiH}

Materialien **vio@Typ60**_{TES} und **vio@Typ60**_{SiH} bilden auf den chemisch modifizierten Goldelektroden eine ebenfalls stabile Schicht (Abbildung 4.64). Da beide Kieselgele aus ir-

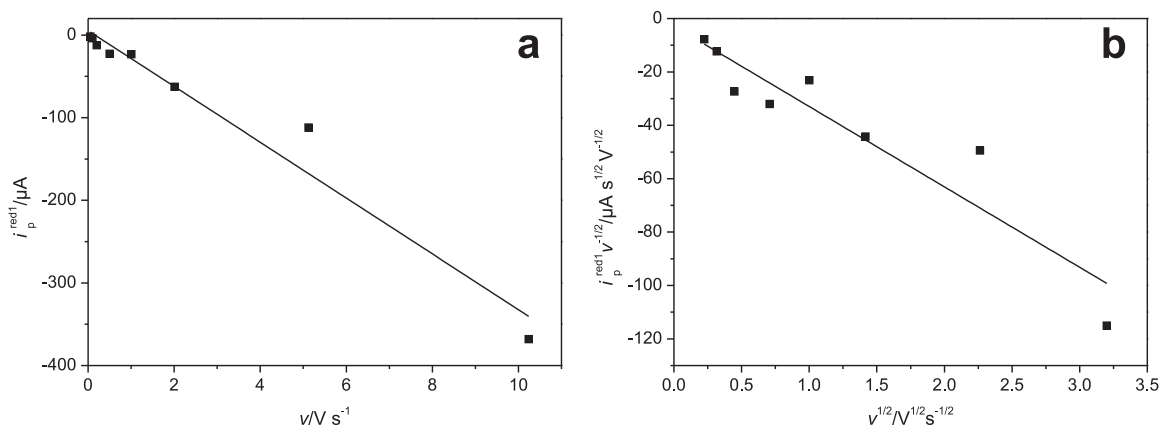


Abbildung 4.62: Abhängigkeit der Peakströme i_p^{red1} von v ; a: Auftragung von i_p^{red1} gegen v (Regressionsgerade: $R^2 = 0,9543$); b: Auftragung der normierten Ströme $i_p^{\text{red1}}/\sqrt{v}$ gegen \sqrt{v} nach Amatore *et al.*[31, 34] ($R^2 = 0,8546$).

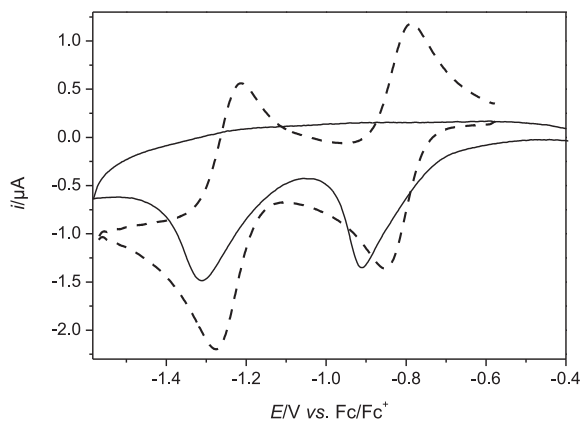


Abbildung 4.63: Vergleich des Redoxverhaltens von **5** und **vio@M3_{TES}** in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN. Durchgezogene Linie: **vio@M3_{TES}**, MPA-AuE ($d = 3$ mm), $v = 0,05$ V s⁻¹; gestrichelte Linie: **5**, $c = 0,133$ mM, Goldelektrode ($d = 3$ mm), $v = 0,05$ V s⁻¹ (Daten wurden aus Ref.[191] entnommen); beide Voltammogramme sind grundstromkorrigiert.

Tabelle 4.16: Vergleich der Potentialcharakteristika von **5** (Au-Elektrode) und **vio@M3_{TES}** (MPA-AuE) sowie die daraus berechneten Werte von K_{sem} . Alle Potentiale wurden gegen das Formalpotential des Standardredoxpaares Fc/Fc⁺ korrigiert[67].

	5^a	vio@M3_{TES}
E_1^0/V	$-0,816 \pm 2$	$-0,886^b$
E_2^0/V	$-1,244 \pm 3$	$-1,248^b$
$\Delta E^0/\text{V}$	$0,428 \pm 3^c$	$0,362^c$
K_{sem}	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{6d}$

^a Werte wurden aus Ref.[191] entnommen

^b E_p^{red} Werte aus Voltammogrammen mit $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$

^c berechnet unter der Annahme, dass $\Delta E_p^{\text{red}} = \Delta E^0$ ist[82]

^d berechnet aus dem Mittelwert von ΔE_p^{red}

regulären Teilchen bestehen, ist ihre Identifizierung in den Sekundärelektronenbildern erschwert (a und b). Die Detektion der Rückstreuelektronen liefert einen besseren Materialkontrast und erlaubt die eindeutige Differenzierung zwischen den Si-basierten Kieselgelteilchen (dunkel) und der Goldelektrode (hell). Zudem zeigen die EDX-Spektren (hier nicht gezeigt) der als Kieselgel identifizierten dunklen Phasen, die für die SiO₂-Matrix typischen Si-K_α und -K_β-Linien.

vio@Typ60_{TES}

Voltammogramme von **vio@Typ60_{TES}** in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN an MPA-AuE zeigen ebenfalls zwei chemisch irreversibel ETs (Abbildung 4.65). Auch hier wird nach dem Durchfahren mehrerer Potentialzyklen ein neuer Peak im anodischen Bereich registriert ($> -0,8 \text{ V}$). Dies unterstreicht die Vermutung, dass die aus der Folgereaktion entstandene Spezies an das Bipyridiniumgerüst gekoppelt ist. Die Reduktionspotentiale $E_p^{\text{red}1}$ sowie $E_p^{\text{red}2}$ sind gegenüber denen von **vio@M3_{TES}** (Tabelle 4.17) in den kathodischen Bereich verschoben.

Vergleicht man die Peakströme in den Voltammogrammen von **vio@M3_{TES}** und **vio@Typ60_{TES}** bei gleichem v (Abbildung 4.66), fällt auf, dass trotz der wesentlich höheren spezifischen Oberflächenkonzentration von **vio@Typ60_{TES}**, die Absolutwerte der Ströme für **vio@M3_{TES}** größer ausfallen.

Die durchgehende redoxaktive Hülle des *core/shell*-Systems sollte einen vollständigen Ladungstransfer über den gesamten Partikel und über Partikelagglomerate (direkter Kontakt der Hüllen) erlauben. Beim porösen Typ60-Material scheint kein durchgängiger Elektronentransfer gewährleistet zu sein (Abbruch des Ladungstransfers in Poren oder an Kanten). Der Vergleich der Ströme setzt allerdings voraus, dass ein identischer Bedeckungsgrad der

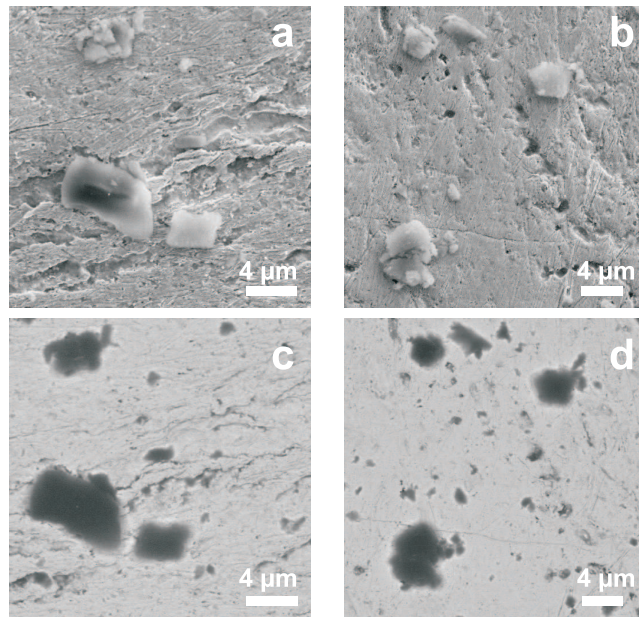


Abbildung 4.64: Oberflächencharakterisierung zweier mit **vio@Typ60_{TES}** (a und c) oder **vio@Typ60_{SiH}** (b und d) modifizierten MPA-AuEs; a und b: Detektion der Sekundärelektronen; c und d: Detektion der Rückstreuelektronen (Si: dunkel; Au: hell); a – d: Beschleunigungsspannung = 10 kV, Arbeitsabstand = 12,3 mm.

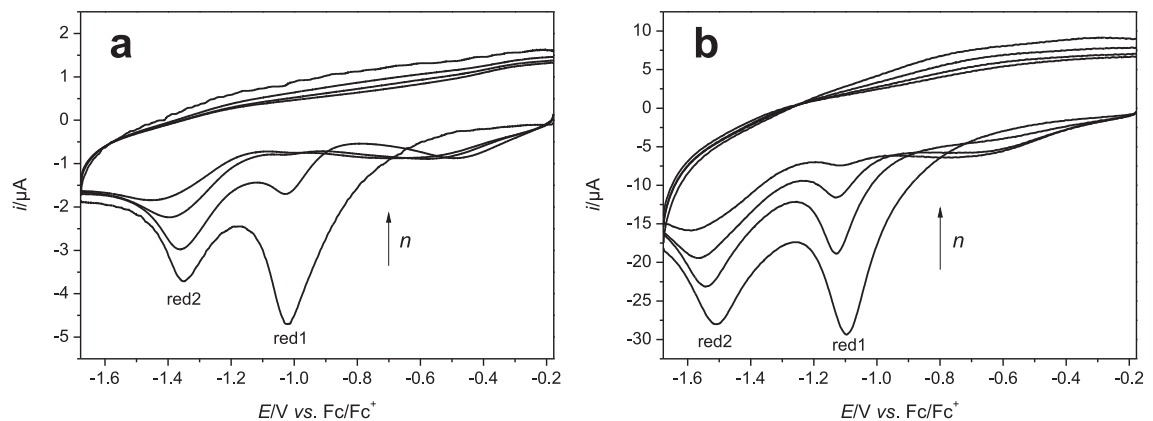


Abbildung 4.65: Voltammetrische Charakterisierung von **vio@Typ60_{TES}** in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an MPA-AuE. a: $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$; b: $1,0 \text{ V s}^{-1}$; für die Aufnahmen der Voltammogramme in a und b wurde jeweils eine frisch präparierte Elektrode eingesetzt; zwischen den Zyklen wurde die Elektrolytlösung gerührt.

Tabelle 4.17: Vergleich der Reduktionspotentiale von **vio@M3**_{TES} und **vio@Typ60**_{TES} bei $v = 1,003 \text{ V s}^{-1}$ (vgl. Tab. 4.16; **vio@M3**_{TES}: $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$) sowie der daraus berechneten Werte für ΔE und K_{sem} . E vs. Fc/Fc^+ [67].

	vio@M3 _{TES}	vio@Typ60 _{TES}
$E_{\text{p}}^{\text{red1}}/\text{V}$	-1,003	-1,097
$E_{\text{p}}^{\text{red2}}/\text{V}$	-1,380	-1,509
$\Delta E_{\text{p}}^{\text{red}}/\text{V}$	0,377	0,412
K_{sem}	$2,5 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^6$

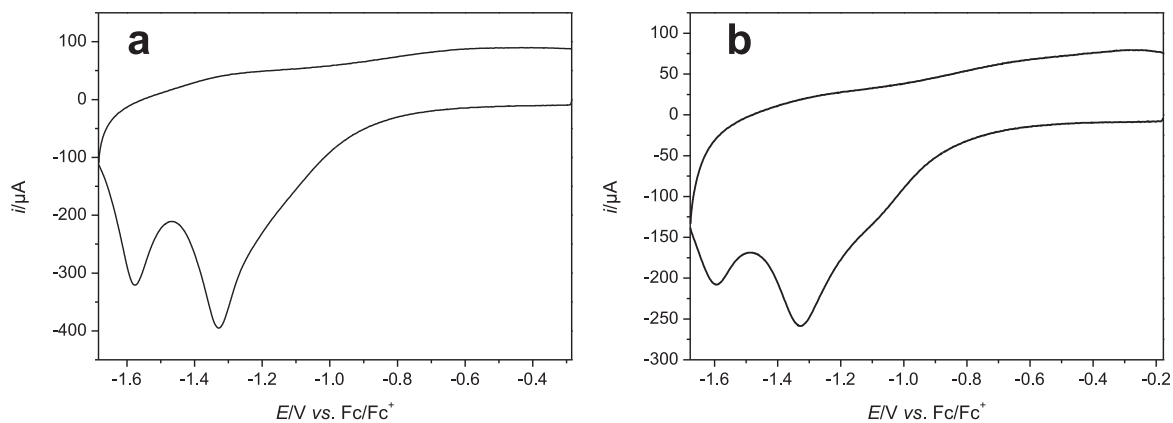


Abbildung 4.66: Cyclovoltammogramme von **vio@M3**_{TES} (a) und **vio@Typ60**_{TES} (b) an MPA-AuE mit $v = 10,24 \text{ V s}^{-1}$.

Elektrode vorliegt. Da sich jedoch die Partikel in Form und Größe stark unterscheiden, darf dieser nur als eine Abschätzung angesehen werden. Eine exakte quantitative Analyse ist nicht möglich. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die Stöber-Materialien trotz ihrer geringen spezifischen Viologenkonzentration eine enorme Redoxaktivität aufweisen.

vio@Typ60_{SiH}

Im Gegensatz zu **vio@M3_{TES}** und **vio@Typ60_{TES}** zeigt das über die Chlorierungs/Reduktions-Sequenz hergestellte Material **vio@Typ60_{SiH}** in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN an MPA-AuE nur sehr schwache Signale (Abbildung 4.67), die nicht dem Mechanismus der Reduktion bis zur Neutralform V_{red} zugeordnet werden können (Schema 4).

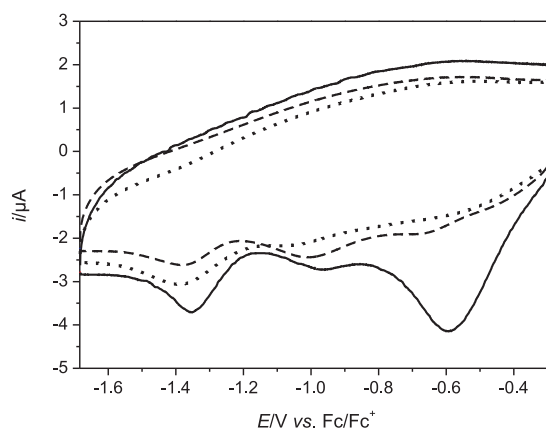


Abbildung 4.67: Cyclovoltammogramme von **vio@Typ60_{SiH}** an MPA-AuE in in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN mit $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$. Gezeigt sind die ersten drei Zyklen einer frisch präparierten Elektrode (zwischen den Potentialdurchläufen wurde der Elektrolyt gerührt); durchgezogene Linie: erster Zyklus; gestrichelte Linie: zweiter Zyklus; gepunktete Linie: dritter Zyklus.

Ein ausreichender Kontakt der Viologeneinheiten zur Elektrode scheint trotz der Adsorption der Partikel an MPA-AuE nicht gegeben zu sein. Da sich die Form der Partikel während der Festphasensynthese ändert, könnten Einschlussverbindungen durch Zusammenschlüsse einzelner Kieselgelpartikel entstehen, die für einen Elektronentransfer unzugänglich werden. Die Verwendung von Typ60 Kieselgel für die Viologenimmobilisierung sollte deshalb — wenn möglich — vermieden werden. Für die Darstellung eines viologenmodifizierten Kieselgel nach Schema 11 (S. 27) ist das über die Chlorierungs/Reduktions-Sequenz zugängliche Material offensichtlich nicht geeignet.

4.9 Elektrochemische Reduktion der TES-basierten Materialien

Die elektrochemische Reduktion von **vio@M3**_{TES} und **vio@Typ60**_{TES} an Pt-Netzelektroden in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN führt zur Bildung von immobilisierten Monoradikalkationen. Abbildung 4.68 zeigt die ESR-Signale bei der Elektrolyse mit $U = 3,7$ V. Beide Spektren zeigen ein relativ breites Signal ohne Hyperfeinstruktur (HFS) analog zu **vio@M1d**_{SiOSi} und **vio@M2c**_{SiOSi} (Abbildung 4.44). Die g -Faktoren wurden zu 2,0035 und 2,0030 bestimmt. Selbst nach ausgiebiger Elektrolyse (> 40 min) wird keine HFS detektiert. Die Verankerung auf der Partikeloberfläche bleibt stabil.

Wie zu erwarten ist, zeigt Material **vio@Typ60**_{SiH} keine nennenswerte ESR-Aktivität (Abbildung 4.68c). Auch beim Erhöhen der Klemmenspannung von 3,7 V auf 4,0 V ändert sich das ESR-Signal nicht. Dieses Verhalten bekräftigt die aus den CV-Experimenten gezogenen Schlüsse und verdeutlicht nochmals die geringe Redoxaktivität des **vio@Typ60**_{SiH}.

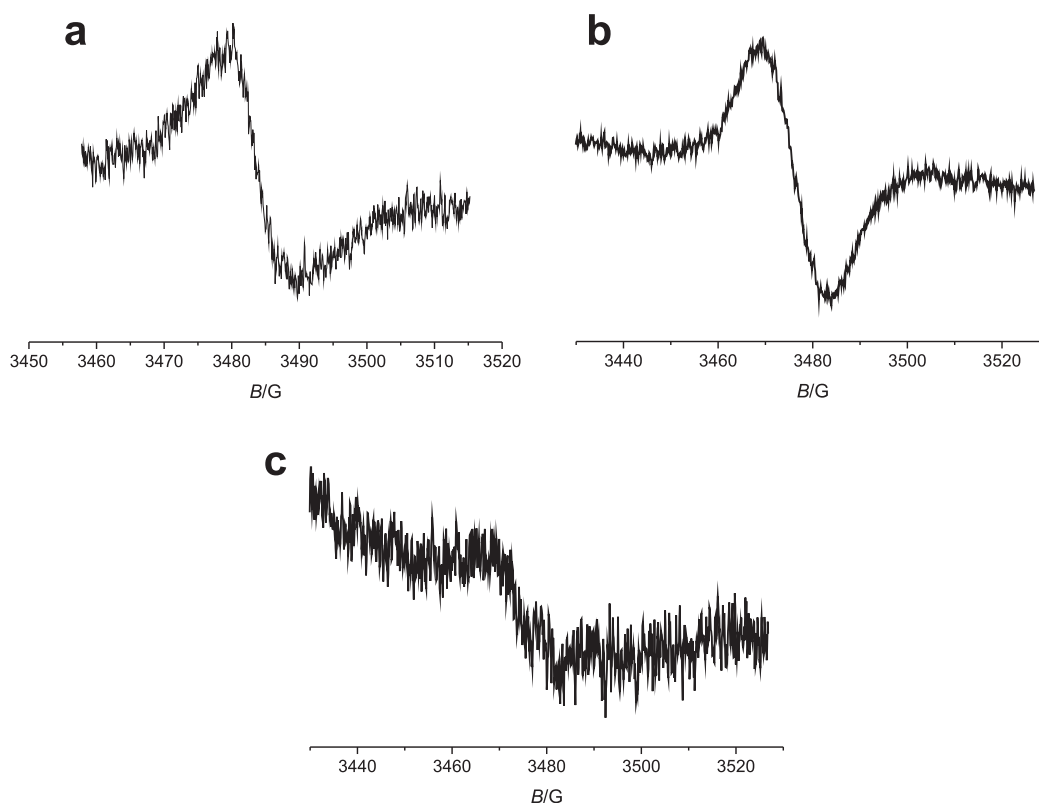


Abbildung 4.68: ESR-Spektren bei der Elektrolyse von **vio@M3**_{TES} (a, $c = 25,5$ g l⁻¹, $g = 2,0035$), **vio@Typ60**_{TES} (b, $c = 2,5$ g l⁻¹, $g = 2,0030$) und **vio@Typ60**_{SiH} (c, $c = 2,5$ g l⁻¹); a – c: $U = 3,7$ V; alle Spektren sind Akkumulationen von sechzehn direkt nacheinander aufgenommenen Messungen; Dauer einer Messung = 3 min.

Abbildung 4.69a zeigt das Spektrum bei der Elektrolyse von **5** mit $U = 3,0$ V. Die beobachtete Hyperfeinstruktur ist auf die freie Beweglichkeit der Modells substanz in Lösung

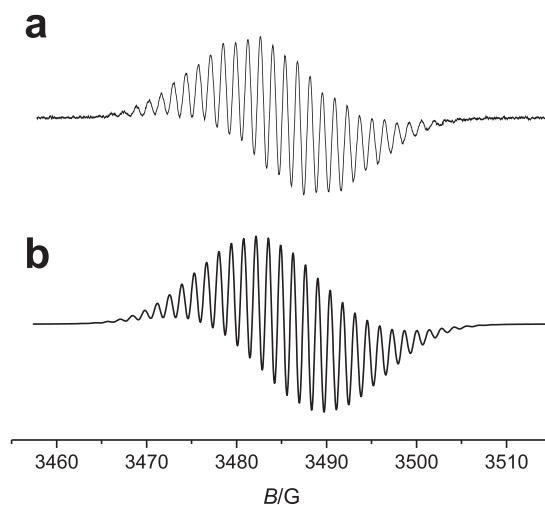


Abbildung 4.69: ESR-Signal von $5^{\bullet+}$ nach ≈ 80 min Elektrolyse einer 5 mM Lösung von **5** in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an einer Pt-Netzelektrode mit $U = 3,0$ V; $g = 2,0028$.

zurückzuführen. Dies demonstriert abermals die stabile Verankerung der Viologeneinheit auf der Partikeloberfläche, die durch die angewandte Synthesestrategie erreicht wird. Die Simulation des ESR-Signals von $5^{\bullet+}$ stimmt gut mit den experimentellen Daten überein (Abbildung 4.69b, Korrelationsfaktor = 0,9862) und bestätigt somit das Vorliegen des Monoradikalkations in der angenommenen Struktur. Die schwächste Kopplung wird für die zum Stickstoff β -ständige Methylengruppe beobachtet $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,049 \text{ G}$ ¹⁸. Der g -Faktor liegt mit einem Wert von 2,0028 nahe den Werten der immobilisierten Spezies.

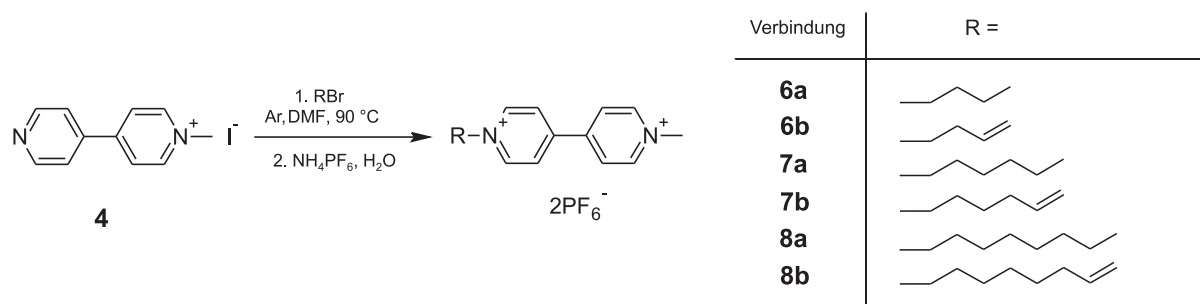
Die elektrochemische Aktivierung gelingt auch für die TES-basierten Materialien **vio@M3**_{TES} und **vio@Typ60**_{TES}. Im Gegensatz dazu weist **vio@Typ60**_{SiH} nur eine sehr geringe Redoxaktivität auf. Die Änderung der Morphologie während der Festphasensynthese scheint einen direkten Einfluss auf die Viologeneinheiten zu besitzen. Möglicherweise bilden sich Einschlussverbindungen, die für einen Elektronentransfer nicht zugänglich sind.

¹⁸siehe hierzu Abschnitt. 4.10.2

4.10 Asymmetrische Viologenderivate – Modellsubstanzen

4.10.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese der asymmetrisch aufgebauten Viologene **6a** – **8b** erfolgt durch die Alkylierung von **4** mit den entsprechenden Alkyl- oder ω -Alkenylbromiden (Schema 21) analog zur Synthese von **5** (Schema 20)[190]¹⁹. Die Umsetzung mit RBr erfordert lange Reaktionszeiten. Trotz der Verwendung des relativ stark polaren Lösemittels DMF bildet sich bereits während der Alkylierungsreaktion ein roter Niederschlag. Die Farbe der Dihalogensalze ist auf die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes aus Bromidion und Bipyridiniumgerüst zurück zu führen[192]. Durch eine Metathesereaktion mit NH_4PF_6 in wässriger Lösung erhält man die korrespondierenden Hexafluorophosphate der Viologene. Ein schneller und einfacher Nachweis zur vollständigen Entfernung der Halogenide bietet die Umsetzung der Waschlösung mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung[193]. Bleibt die Bildung eines Niederschlags oder ein Farbumschlag aus, kann von einem vollständigen Austausch der Gegenionen ausgegangen werden. Umkristallisieren aus heißem Methanol liefert schließlich reine Produkte in mäßigen bis guten Ausbeuten (Tabelle 4.18). Die Ausbeute korreliert grob mit der Kettenlänge des neu eingeführten Alkyl- oder Alkenylsubstituenten (Tabelle 4.18). Dies kann durch das Löslichkeitsverhalten der Verbindungen **6a** – **8b** erklärt werden: Bei der Metathesereaktion in Wasser nimmt die Niederschlagsmenge mit zunehmender Länge der unpolaren Alkyl- oder Alkenylkette zu. Der Schmelzpunkt der Verbindungen folgt keinem klaren Trend. Für die Viologene werden Werte von 205 °C bis über 270 °C beobachtet (Tabelle 4.18).



Schema 21: Synthese der asymmetrischen Viologene **6a** - **8b**. Der Austausch des Gegenions mittels einer Metathesereaktion mit NH_4PF_6 dient zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Solventien.

Der Basispeak in den FT-ICR-MS²⁰-Spektren zeigt für alle Verbindungen einen gegenüber dem Molekülpeak $[\text{M}]^+$ um 145 m/z erhöhten Wert (M = Molekülmasse des Viologendikations ohne Gegenion). Dies entspricht der Masse eines PF_6^- -Gegenions. Während des Ionisationsprozesses bildet sich demnach ein relativ stabiler Komplex aus der zweifach positiv

¹⁹Zur Synthese (und elektrochemischen Charakterisierung) eines symmetrischen Bis-Viologens ausgehend von **4** und 1,4-Dibrombutan, siehe Anhang, Abschnitt 7.1, S. 172 ff.

²⁰FT-ICR-MS: Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (*fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy*).

Tabelle 4.18: Farbe/Form, Ausbeuten, Schmelzpunkte und berechnete ($[M+PF_6]_{\text{ber.}}^+$) sowie mittels FT-ICR-MS bestimmte m/z -Verhältnisse ($[M+PF_6]_{\text{exp.}}^+$, gemessen in 0,1 % NaCl/MeOH) der Viologene **6a** – **8b**; M entspricht der Molekülmasse des Viologendikations ohne Gegenion.

	Farbe/Form	Ausbeute/%	Smp./°C	$[M+PF_6]_{\text{ber.}}^+$	$[M+PF_6]_{\text{exp.}}^+$	Δ^a /ppm
6a	feines farblo- ses Pulver	10	233 – 234	373,12628	373,12640	0,32
6b	braunes Pulver	14	233 ^b	371,11063	371,11052	0,30
7a	farblose Nadeln	25	241 – 242	401,15758	401,15737	0,52
7b	braunes Pulver	16	205	399,14193	399,14209	0,40
8a	gelbliches Pulver	23	> 270	429,18888	429,18908	0,47
8b	gelbliche Kristalle	31	245	427,17323	427,17317	0,14

^a relative Massenabweichung

^b Zersetzung (wird schwarz)

geladenen Viologeneinheit und einem PF_6^- -Anion. Tabelle 4.18 fasst die experimentellen und berechneten Werte für $[M+PF_6]^+$ zusammen. Bei den Halogenidsalzen konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Dies verdeutlicht die hohe Redoxstabilität der PF_6^- -Ionen, die deshalb häufig für elektrochemische Untersuchungen in organischen Lösemitteln verwendet werden[194, 195].

Einen weiteren Nachweis für die erfolgreiche Umsetzung zu den Produkten liefert die 1H -NMR-Spektroskopie. Das Triplett bei $\approx 4,9$ ppm in den Spektren der Verbindungen **6a**, **7a** und **8a** kann der durch die Alkylierungsreaktion neu gebildeten Methylengruppe am Stickstoffatom zugeordnet werden. In den Spektren der Olefine **6b**, **7b** und **8b** fällt dieses Signal mit der Resonanz der Methylenprotonen der Doppelbindung zusammen. Dies geht aus dem entsprechenden Integral dieses Signalsatzes hervor. Die chemischen Verschiebungen der restlichen Signale entsprechen den erwarteten Werten der für die Viologene **6a** – **8b** angenommenen Strukturen.

Die IR-Spektroskopie belegt das Vorliegen eines Viologen- PF_6^- -Salzes. Die intensiven und scharfen Signale um 830 cm^{-1} und 550 cm^{-1} in den Spektren der Verbindungen **6a** – **8b** (Abbildung 4.70a zeigt das Spektrum von **6a**) entsprechen Schwingungen des PF_6^- -Gegenions[196, 197]. Die restlichen Banden können der organischen Viologeneinheit zugeordnet werden.

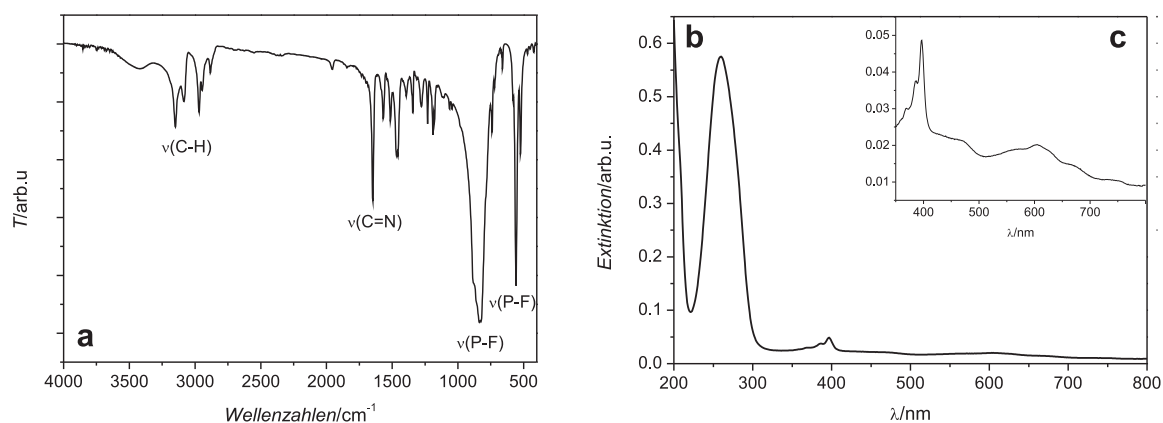


Abbildung 4.70: Spektroskopische Charakterisierung von **6a**. a: IR-Spektrum (KBr-Pressling); die Zuordnung der charakteristischen Banden ist dem Spektrum zu entnehmen; b: UV/Vis-Spektrum in MeCN, $c = 31,6 \mu\text{M}$; c: Vergrößerung des Bereichs zwischen 350 – 800 nm.

Die UV/Vis-Lösungsspektren in reinem MeCN zeigen die für das Dikation typische Absorption[82] um 260 nm (Abbildung 4.70b). Zusätzlich zu diesem intensitätsstarken Signal ist ein schwaches bei ≈ 400 nm sowie zwischen 500 und 700 nm zu erkennen. Dies deutet auf einen kleinen Teil der zum Monoradikalkation reduzierten Spezies V_{sem} hin[21, 85, 96, 184]. Vermutlich sind Spuren von Verunreinigungen vorhanden, die ein ausreichend hohes Reduktionspotential besitzen, um die Spezies V_{ox} in einer homogenen Elektronentransferreaktion zu reduzieren.

Die elektronische Struktur der gesättigten und ungesättigten Verbindung unterscheidet sich praktisch nicht. Die Bandenlagen der Verbindungen **6b**, **7b** und **8b** zeigen zu denen der Viologene **6a**, **7a** und **8a** keine Unterschiede. Ein Einfluss der Doppelbindung auf das π -System des aromatischen Systems kann somit ausgeschlossen werden.

Vergleicht man die Absorptionsmaxima der Viologene **6a** – **8b** mit denen der immobilisierten Spezies in **vio@M3**_{TES}, **vio@Typ60**_{TES} und **vio@Typ60**_{SiH} (260 nm, 268nm und 264 nm), bestätigt dies die Annahme, dass die elektronische Struktur der Viologenspezies im Festkörper nicht beeinflusst wird (siehe Abschnitt 4.7.2). Signifikante Unterschiede sind nicht zu erkennen.

Es sei darauf hingewiesen, dass eine Elementaranalysen der Viologensalze aufgrund des hohen Fluoranteils der beiden Gegenionen mit dem vorhandenen Gerät nicht vorgenommen werden konnte. Hierbei würde eine zu große Menge an HF entsteht, das die Trennsäule irreparabel beschädigen würde.

4.10.2 ESR-Spektroelektrochemie

Die asymmetrischen Viologene **6a** – **8b** zeigen in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt-Elektroden zwei separierte elektrochemisch reversible Redoxpaare, die nach Ref.[190] der Reduktion zur

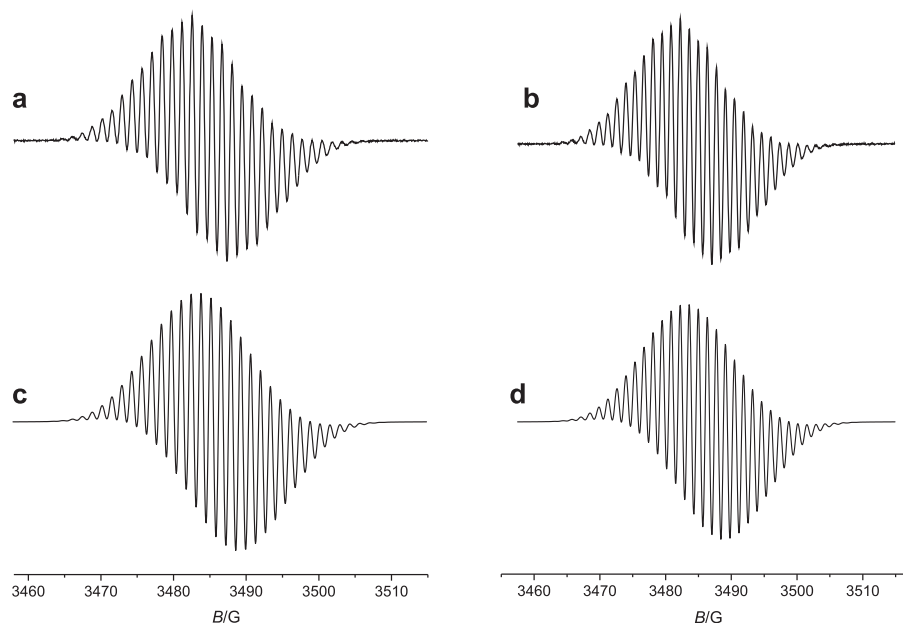


Abbildung 4.71: Experimentelle (a und b) und simulierte (c und d) ESR-Spektren bei der Elektrolyse von **6a** ($c = 5$ mM) und **6b** ($c = 5$ mM) in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt; a: ESR-Signal von $\mathbf{6a}^{\bullet+}$ nach ≈ 43 min Elektrolyse bei $U = 3,0$ V; b: ESR-Signal von $\mathbf{6b}^{\bullet+}$ nach ≈ 43 min Elektrolyse bei $U = 3,0$ V; c: zu a korrespondierendes simuliertes Spektrum von $\mathbf{6a}^{\bullet+}$; d: zu b korrespondierendes simuliertes Spektrum von $\mathbf{6b}^{\bullet+}$.

Neutralform und der Reoxidation zum Dikation zugeordnet werden können. Wie schon für **5** gezeigt, sollten auch die Verbindungen **6a** – **8b** elektrochemisch zum Monoradikalkation umgesetzt werden können.

Die ESR-Spektren bei den Elektrolysen von **6a** und **6b** ($c = 5$ mM) an einer Pt-Netzelektrode in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ ($U = 3,0$ V) zeigen intensive Signale, welche eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur aufweisen (Abbildung 4.71). Für die g -Faktoren der Viologenmonoradikalkationen wurden Werte von 2,0028 ($\mathbf{6a}^{\bullet+}$, $\mathbf{7a}^{\bullet+}$ – $\mathbf{8b}^{\bullet+}$) und 2,0029 ($\mathbf{6b}^{\bullet+}$) bestimmt (Tabelle 4.19). Ein Einfluss der Doppelbindung auf die elektronische Struktur der Radikalspezies wird nicht beobachtet. Die Werte der g -Faktoren zeigen eine gute Übereinstimmung zu denen der immobilisierten Viologeneinheiten. Dies unterstreicht abermals, dass die Trägermatrix keinen signifikanten Einfluss auf die einfach reduzierte Viologenspezies hat (vgl. Abschnitt 4.5 und 4.9).

Die Elektrolysendauer sollte nicht zu kurz gewählt werden, da intensive Signale erst nach einer ausgiebigen Umsetzung von V_{ox} erreicht werden (40 – 90 min). Abbildung 4.72 zeigt den zeitlichen Verlauf des ESR-Signals von $\mathbf{8a}^{\bullet+}$ über einen Zeitraum von ≈ 40 min ($U = 3,0$ V). Die Struktur des Signals ändert sich während der laufenden Elektrolyse nicht, jedoch steigt die Intensität mit zunehmender Dauer stark an, bis schließlich ein stationärer Zustand erreicht wird.

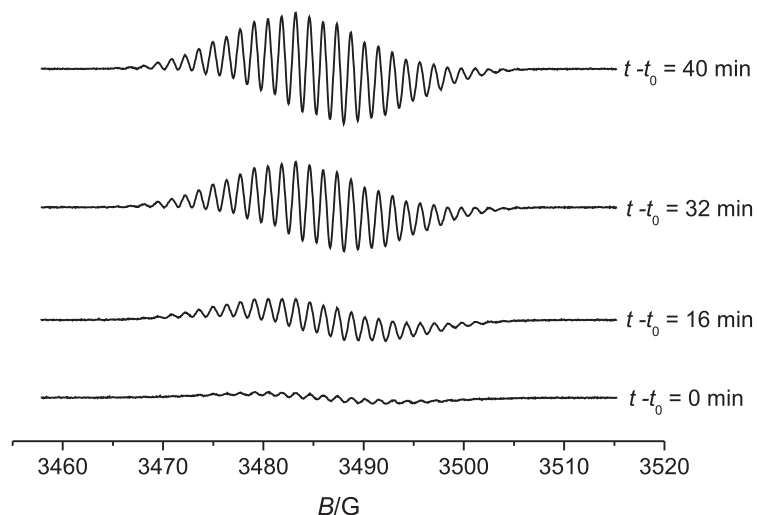


Abbildung 4.72: Zeitlicher Verlauf der ESR-Signale während der Elektrolyse von **8a** ($c = 5 \text{ mM}$) in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt ($U = 3,0 \text{ V}$). Die Zeit t_0 entspricht dem Startpunkt der Aufnahme des ersten Spektrums.

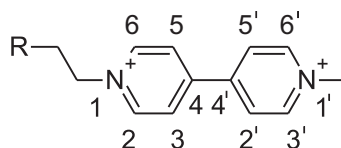


Abbildung 4.73: Nummerierung der C-Atome des Bipyridiniumgerüsts.

Die simulierten ESR-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Signalen (Abbildung 4.71). Für die Simulationen wurde der asymmetrische Aufbau der Viologene **6a** – **8b** berücksichtigt: da die Protonen und Stickstoffatome der beiden Pyridiniumeinheiten durch die unterschiedlichen Substituenten an den N-Atomen nicht chemisch und magnetisch äquivalent sind, ergeben sich insgesamt neun verschiedene Kopplungskonstanten (Tabelle 4.19). Für die Protonen in den Positionen 2/6, 3/5, 2'/6' und 3'/5' (Abb. 4.73) wurde identisches Verhalten angenommen (Spiegelebenen entlang der CC-Einfachbindung in Position 4 und 4').

Die aus der Simulation entnommenen, optimalen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst. Wie schon für **3⁺** festgestellt, wird die schwächste Kopplung zu den Protonen der Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zur NCH₂-Gruppe beobachtet ($a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1 - 1,45 \text{ G}$). Die stärkste Kopplung findet mit den beiden N-Atomen im Bipyridiniumsystem und mit den drei äquivalenten H-Atomen der NCH₃-Gruppe statt (Tabelle 4.19).

Tabelle 4.19: Charakteristische ESR-Parameter der Monoradikalkationen $6\mathbf{a}^+$ – $8\mathbf{b}^+$; die Kopplungskonstanten a wurden über die Simulation der experimentellen Spektren bestimmt und sind in G angegeben; Werte in Klammern entsprechen der Anzahl koppelnder Protonen; Daten von 5^+ sind ebenfalls angegeben; Startwerte für die Simulationen wurden aus Ref.[198] entnommen.

	Spin	$6\mathbf{a}^+$	$6\mathbf{b}^+$	$7\mathbf{a}^+$	$7\mathbf{b}^+$	$8\mathbf{a}^+$	$8\mathbf{b}^+$	5^+
g -Faktor		2,0028	2,0029	2,0028	2,0028	2,0028	2,0028	2,0028
$a_{\text{H}}(\text{ArH})$ (2)	$\frac{1}{2}$	1,559	1,410	1,573	1,66	1,127	1,386	1,601
$a_{\text{H}}(\text{ArH})$ (2)	$\frac{1}{2}$	1,265	1,463	1,457	1,374	1,351	1,313	1,491
$a_{\text{H}}(\text{ArH})$ (2)	$\frac{1}{2}$	1,583	1,584	1,418	1,608	1,386	1,351	1,577
$a_{\text{H}}(\text{ArH})$ (2)	$\frac{1}{2}$	1,312	1,639	1,304	1,333	1,161	1,112	1,373
$a_{\text{H}}(\text{NCH}_3)$ (3)	$\frac{1}{2}$	4,105	4,042	4,048	4,075	4,146	4,106	4,031
$a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)$	$\frac{1}{2}$	2,795	2,701	2,626	2,713	2,910	2,970	2,774
$a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)$	$\frac{1}{2}$	1,010	1,442	1,204	1,039	1,314	1,219	1,049
a_{N}	1	4,119	4,044	4,136	4,104	4,138	3,437	4,129
a_{N}	1	4,138	4,034	4,191	4,113	3,441	4,140	4,156
Korrelationsfaktor		0,9866	9840	0,9827	0,9863	0,9883	0,9869	0,9862

4.10.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D mittels PGSE- ^1H -NMR-Experimenten

Das gepulste Gradienten-Spin-Echo- ^1H -NMR-Experiment (PGSE-NMR-Experiment²¹) erlaubt es, die translatorische Diffusion (Selbstdiffusion) einer diamagnetischen Spezies in Lösung zu messen[199–202]. Hierfür wird die Resonanzfrequenz der Substratmoleküle durch die Verwendung eines Feldgradienten G räumlich kodiert, und die Abnahme der Signalintensität I innerhalb einer bestimmten Zeit Δ (*Diffusionszeit*, Zeit zwischen den Mittelpunkten zweier Pulse) in Abhängigkeit von der Gradientenstärke gemessen. Die Signalintensität I ist nach Gleichung 4.12 oder 4.13 zudem abhängig vom Diffusionskoeffizienten D [201, 202].

$$I = I_0 e^{D\gamma^2\delta^2 G^2(\Delta - \delta/3)} \quad (4.12)$$

$$\ln(I/I_0) = - [\gamma^2\delta^2 G^2(\Delta - \delta/3)] D \quad (4.13)$$

(mit γ = magnetogyrisches Verhältnis, G = Gradientenstärke, δ = Pulsdauer und I_0 = Signalintensität bei abgeschaltetem Gradienten). Trägt man $\ln(I/I_0)$ gegen G^2 auf, kann über die Steigung der Geraden unter Verwendung der Gleichung 4.13 der Diffusionskoeffizient bestimmt werden[201, 202].

Ist die untersuchte Verbindung zudem redoxaktiv — wie im vorliegenden Fall die Viologene[190] — und weist einen reversiblen sowie diffusionskontrollierten Elektronentransfer auf,

²¹PGSE = *pulsed gradient spin echo*

ist D durch die Bestimmung eines Faradayschen Stroms mittels der Cyclovoltammetrie nach Gleichungen 2.3 (Makroelektroden) oder 4.9 (Mikroelektroden) zugänglich[112, 157, 158].

Da der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 4.1 direkt von der Viskosität abhängig ist, müssen die PGSE- ^1H -NMR-Experimente unter zu den CV-Experimenten identischen Bedingungen durchgeführt werden. Dies beinhaltet die Verwendung des Elektrolyten NBu_4PF_6 in analoger Konzentration (0,1 M). Aus Gründen der Empfindlichkeit müssen für die NMR-Experimente allerdings deutlich höhere Substratkonzentrationen eingesetzt werden (ca. um den Faktor 100 erhöht). Trotz dieses Unterschiedes ist ein Vergleich der Methoden möglich[203]. Der Einfluss der D-Atome in den für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösemitteln wurde vernachlässigt.

Beide Methoden — PGSE-NMR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie — beruhen auf zwei völlig unterschiedlichen Messprinzipien. Somit erlaubt die Kombination beider Techniken eine unabhängige Kontrolle der erhaltenen Werte. Ansätze dieser Art wurden bereits erfolgreich für die Untersuchung von verschiedenen Redoxsystemen eingesetzt[204–207]. Die Bestimmung von D in Gegenwart eines Elektrolyten mittels der PGSE-NMR-Spektroskopie wurde jedoch in der Literatur bisher noch nicht berichtet.

Methoden-Implementierung – Bestimmung von $D(\text{Fc})$ in nicht-wässrigen Systemen

Das in der Elektrochemie häufig als Potentialstandard verwendete Ferrocen (Fc) eignet sich aufgrund seines diamagnetischen (NMR) und reversiblen (Elektrochemie) Verhaltens bestens um die beiden Methoden bezüglich der erhaltenen Werte für D miteinander zu vergleichen. Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Fc in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt-Makro- ($d = 3$ mm) und Pt-Mikroelektroden ($d = 10$ μm) in einem Konzentrationsbereich von 0,02 – 0,2 mM und mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0,05 – 1,0 V s^{-1} (Makroelektrode, Abb. 4.74a)²² sowie 0,001 – 0,01 V s^{-1} (Mikroelektrode, b) ergeben einen Diffusionskoeffizienten von $D_{\text{CV}}(\text{Fc}) = 2,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ²³. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten ($1,92 - 2,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)[208–210] und stellt somit ein verlässliches Ergebnis für $D(\text{Fc})$ dar.

Abbildung 4.75 zeigt das Spektrum sowie die Zuordnung der Signale einer Fc-Probe in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM-d}_2$ ohne angelegten Feldgradienten. Das Fc-Singulett bei 4,16 ppm (zehn Protonen der beiden Cyclopentadienylringe) wird durch die Signale des Elektrolyten nicht gestört und kann somit gut integriert werden.

Da die Auswertung des Diffusionskoeffizienten auf Änderungen der Signalintensität bei sich änderndem Feldgradienten beruht, ist es wichtig, dass alle Protonen erfasst werden und

²²In diesen Geschwindigkeitsbereichen zeigt das Redoxpaar Fc/Fc^+ ein elektrochemisch reversibles Verhalten; $\Delta E_p = 70 \pm 3$ mV; $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}} = 1,01 \pm 0,03$; $i_p^{\text{ox}}/\sqrt{v}c = 2,62 \pm 0,08 \mu\text{As}^{1/2}\text{mM}^{-1}\text{V}^{-1/2}$; $E^0 = 0,204 \pm 0,002$ V.

²³Entspricht dem Mittelwert aus acht unabhängige Experimente mit insgesamt 26 Einzelkonzentrationen.

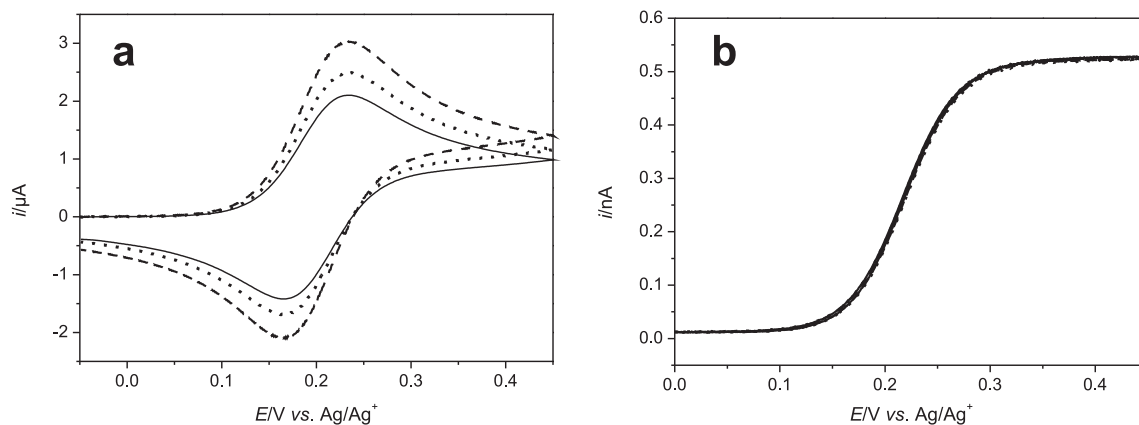


Abbildung 4.74: Cyclovoltammogramme von Fc in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an einer Pt-Makro- (a) und einer Pt-Mikroelektrode (b); a: $c(\text{Fc}) = 0,112 \text{ mM}$; $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie), $0,07 \text{ V s}^{-1}$ (gepunktete Linie) und $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie); b: $c(\text{Fc}) = 0,123 \text{ mM}$, $v = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ (durchgezogene Linie), $0,002 \text{ V s}^{-1}$ (gepunktete Linie), $0,005 \text{ V s}^{-1}$ (gestrichelte Linie).

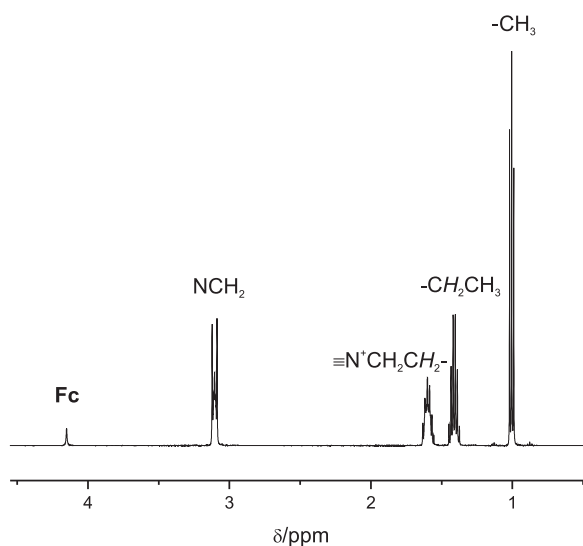


Abbildung 4.75: $^1\text{H}\{500,16 \text{ MHz}\}$ -NMR Spektrum von Fc ($c(\text{Fc}) = 11,6 \text{ mM}$) in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM-d}_2$; die Zuordnung der Signale ist dem Spektrum zu entnehmen.

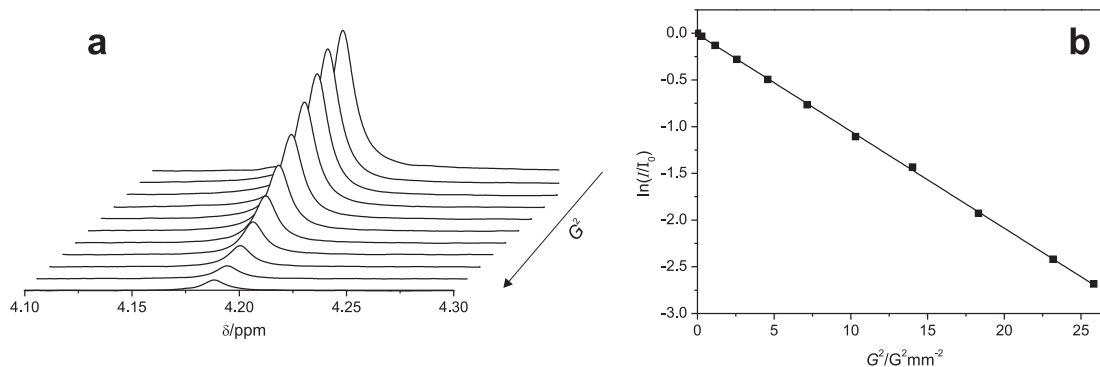


Abbildung 4.76: $^1\text{H}\{500,16\text{ MHz}\}$ -NMR-Signal der Cyclopentadienylprotonen von Fc ($c(\text{Fc}) = 11,6\text{ mM}$) in $0,1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM-d}_2$ in Abhängigkeit eines angelegten Feldgradienten (a, $G = 5 - 95\%$) sowie Auftragung von $\ln(I/I_0)$ gegen G^2 (b). Aus der Steigung ($0,1038\text{ mm}^2\text{G}^{-2}$) der Regressionsgeraden ($R^2 = 0,9997$) ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D_{\text{NMR}}(\text{Fc}) = 2,27 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (Experiment 1 in Tabelle 4.20).

zum detektierten Integral beitragen. Deshalb ist eine Bestimmung der Spin-Gitter- oder der longitudinalen Relaxationszeit T_1 vor jedem Experiment nötig. Ist die Zeit zwischen Anregung und Signaldetektion (typischerweise $5 \times T_1$) zu kurz, werden nicht alle Protonen voll erfasst. Der Wert für das gemessene Integral ist zu gering und es entsteht ein systematischer Fehler beim Verändern des Feldgradienten. Die Wichtigkeit einer T_1 -Bestimmung zeigen die Experimente an Fc in MeCN-d_3 . Für verschiedene Proben (und somit verschiedene Umgebungen/Gitter) wurden Relaxationszeiten von $1,8 - 9,3\text{ s}$ gemessen. Zudem lieferten Wiederholungsexperimente an einer Probe, über einen Zeitraum von 72 h , Werte für T_1 von $1,1 - 1,8\text{ s}$. Es wird klar, dass für jedes neue Experiment, auch bei Messungen mit derselben Probe, ein neues T_1 -Experiment durchgeführt werden muss.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten²⁴ wurden zehn Spektren bei jeweils unterschiedlicher Gradientenstärke ($G = 5\% - 95\%$) aufgenommen. Abbildung 4.76a zeigt den Abfall des Fc-Signals mit zunehmendem G . Die Auftragung von $\ln(I/I_0)$ gegen G^2 (Abbildung 4.76b) ergibt $D_{\text{NMR}}(\text{Fc}) = 2,27 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$.

Der Mittelwert über vier Messungen beträgt $2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ (Tabelle 4.20). Dieses Ergebnis korreliert gut mit den Daten aus den CV-Messungen ($D_{\text{CV}}(\text{Fc}) = 2,1 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) und demonstriert somit die Eignung der PGSE-NMR-Methode zur Bestimmung von D in Gegenwart eines Elektrolyten.

Werte für $D_{\text{NMR}}(\text{Fc})$ in den Elektrolyten $0,1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{CD}_3\text{CN}$, $0,1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF-d}_7$ und $0,1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMSO-d}_6$ wurden analog zu den Messungen in DCM bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst. Die über die PGSE- ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten Werte von $D_{\text{NMR}}(\text{Fc})$ in den Lösemitteln MeCN-d_3 , DMF-d_7 sowie DMSO-d_7

²⁴Alle PGSE-NMR-Experimente, die in diesem Kapitel diskutiert werden, wurden in Zusammenarbeit mit V. Feldmann und W. Leis am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Tabelle 4.20: PGSE-NMR-Daten von Fc in 0,1 M NBu₄PF₆/DCM-d₂ bei $T = 25$ °C.

Experiment	c/mM	$D_{\text{NMR}}(\text{Fc}) \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	R^{2a}
1	11,60 ^b	2,27	0,9997
2	11,60 ^b	2,59	0,9993
3	12,60 ^c	2,17	0,9998
4	12,60 ^c	2,51	0,9995
Ø		2,4 ± 0,2	

^a R^2 -Werte der linearen Regression der Auftragung von $\ln(I/I_0)$ gegen G^2

^b und ^c Proben derselben Stammlösung im entsprechenden Elektrolyten

zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit den über CV-Messungen erhaltenen Daten ($D_{\text{CV}}(\text{Fc})$)[211, 212] (Tabelle 4.22).

Vergleicht man die Werte innerhalb eines Lösemittels, fällt die hohe Reproduzierbarkeit der Messungen auf. Eine gegenüber den restlichen Messungen erhöhte Standardabweichung tritt einzig bei den Messungen in DCM-d₂ auf. Der hohe Dampfdruck und niedriger Siedepunkt stellen hier möglicherweise ein Problem dar. Ein unnatürlicher Teilchenfluss könnte durch Druckschwankungen in der Probe oder einen Temperaturgradienten induziert werden.

Nach der Stokes-Einstein-Gleichung 4.1[145] sollte sich der Diffusionskoeffizient linear zum reziproken Wert der Viskosität η verhalten. Die vorliegenden Daten bestätigen dies. Die gute Übereinstimmung der NMR- sowie CV-Daten zeigt, dass trotz der unterschiedlichen Konzentrationen in den NMR- und CV-Experimenten die Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten an einer Elektrode (CV) mit der Selbstdiffusion in einer ruhenden Lösung (NMR) gleichgesetzt werden kann[203].

NMR-spektroskopische Bestimmung von D der Viologene **5** – **8b** sowie MV^{2+}

Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Viologene **6a** – **8b** sowie **5** und MV^{2+} in 0,1 M NBu₄PF₆ wurden Substratkonzentrationen von 12,4 – 21,8 mM eingesetzt. Für die Auswertung wurden die Integrale der ¹H-Signale der NCH₂- (t) sowie der NCH₃-Gruppen (s) bei $\approx 4,6$ ppm (Triplet) und $\approx 4,4$ ppm (Singulett) verwendet (Abbildung 4.78). Im Gegensatz zu den Messungen in Aceton-d₆ (siehe Abschnitt 4.10.1) sind hier die Signale der CH₂-Gruppe am Stickstoff und die Signale der Doppelbindungsprotonen separiert (b) und somit das Signal t integrierbar. Vergleichbare T_1 -Zeiten (t : 0,9 – 1,7 s und s : 1,3 – 1,8 s) erlauben die gleichzeitige Auswertung beider Signale innerhalb einer Messung.

Für die Analyse der NMR-Daten wurden zwei unterschiedliche Auswerteverfahren A1 und A2 eingesetzt. A1 entspricht einer in der Spektrometersoftware (TopSpin Version 2.0, DO-

Tabelle 4.21: PGSE-NMR-Daten von Fc in 0,1 M NBu₄PF₆/CD₃CN, 0,1 M NBu₄PF₆/DMF-d₇ und 0,1 M NBu₄PF₆/DMSO-d₆; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Lösemittel	c/mM	$D_{\text{NMR}}(\text{Fc}) \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	R^{2a}
CD ₃ CN	12,00	2,45	0,9999
	13,10 ^b	2,55	0,9998
	13,10 ^b	2,61	0,9999
	13,10 ^b	2,52	0,9998
	22,60	2,54	0,9999
Ø		2,53 ± 0,06	
DMF-d ₇	10,75 ^c	1,05	0,9999
	10,75 ^c	1,07	0,9996
	12,40	1,07	0,9994
Ø		1,06 ± 0,01	
DMSO-d ₆	11,70 ^d	4,68	0,9999
	11,70 ^d	4,73	0,9999
	11,70 ^d	4,67	0,9999
Ø		4,69 ± 0,03	

^a R^2 -Werte der linearen Regression der Auftragung von $\ln(I/I_0)$ gegen G^2

^b, ^c und ^d Proben derselben Stammlösung im entsprechenden Elektrolyten

Tabelle 4.22: Diffusionskoeffizienten von Fc in verschiedenen organischen Elektrolyten bestimmt über PGSE-NMR- ($D_{\text{NMR}}(\text{Fc})$) und CV-Experimente ($D_{\text{CV}}(\text{Fc})$), sowie Viskositäten η der verwendeten reinen Lösemittel bei 25 °C (Werte für η wurden aus Ref.[213] entnommen).

	$D_{\text{NMR}}(\text{Fc}) \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{CV}}(\text{Fc}) \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	η/cp
DCM	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,1	0,413
MeCN	2,5 ± 0,6	2,5 ± 0,1[211]	0,369
DMF	1,06 ± 0,01	1,07 ± 0,06[212]	0,794
DMSO	0,469 ± 0,003	0,49 ± 0,01 ^a	1,990

^a die Messungen wurden von J. Janisch im Arbeitskreis Speiser am Institut für Organische Chemie durchgeführt

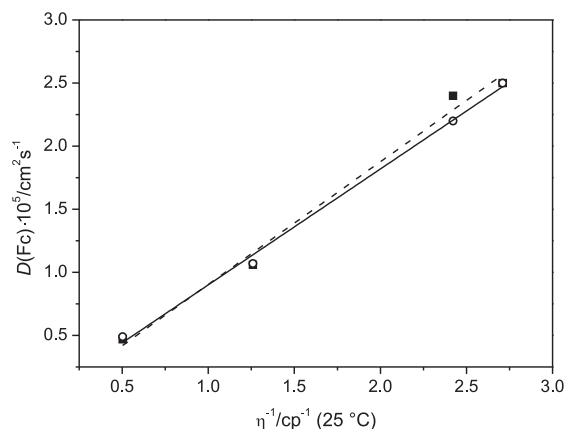


Abbildung 4.77: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten $D_{\text{NMR}}(\text{Fc})$ (Rechtecke) und $D_{\text{CV}}(\text{Fc})$ (Kreise) von der Viskosität. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. Gestrichelte Linie: lineare Regression der PGSE-NMR-Daten ($R^2 = 0,9856$); durchgezogene Linie: lineare Regression der CV-Daten ($R^2 = 0,9957$); beide Geraden wurden ohne Wichtung der Standardabweichung bestimmt.

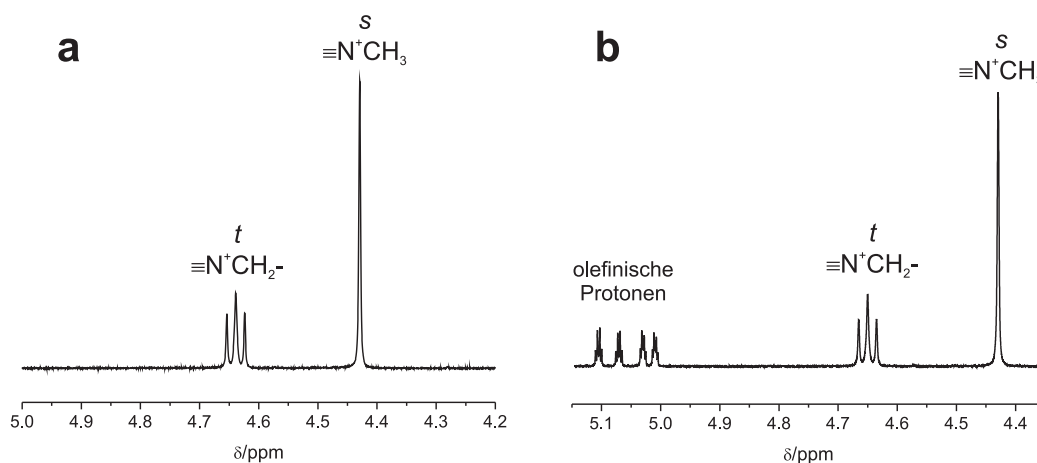


Abbildung 4.78: Ausschnitt aus den $^1\text{H}\{500,16\text{ MHz}\}$ -NMR-Spektren der asymmetrischen Viologene **7a** (a, $c(\mathbf{7a}) = 14,6\text{ mM}$) und **7b** (b, $c(\mathbf{7b}) = 15,4\text{ mM}$) in $0,1\text{ M NBU}_4\text{PF}_6/\text{MeCN-d}_3$, aufgenommen ohne Feldgradient. Die Zuordnung und Kennzeichnung der Signale, die zur Bestimmung von D benutzt wurden (t und s), sind im Spektrum wiedergegeben.

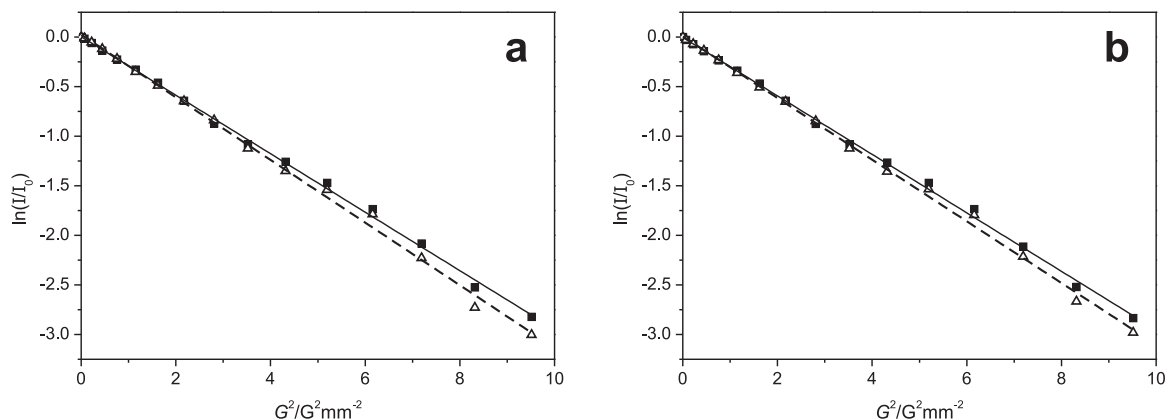


Abbildung 4.79: Auftragung von $\ln(I/I_0)$ vs. G^2 für die Viologene **7a** (Quadrate, $c(\mathbf{7a}) = 14,2$ mM) und **7b** (Dreiecke, $c(\mathbf{7b}) = 15,4$ mM); Werte wurden im System 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN-d}_3$ bestimmt; a: Auswertung der t -Signale (durchgezogene Linie: Regressionsgerade der Werte von **7a** mit $R^2 = 0,9982$; gestrichelte Linie: **7b**, $R^2 = 0,9968$; b: Auswertung der s -Signale (durchgezogene Linie: **7a**, $R^2 = 0,9983$; gestrichelte Linie: **7b**, $R^2 = 0,9978$).

SY Software, Bruker) implementierten Datenanalyse, welche auf einem exponentiellen Fit-Algorithmus beruht[202]. Nach A2 bestimmte Werte wurden analog zu den Fc-Messungen ermittelt (Auftragung von $\ln(I/I_0)$ vs. G^2 , linearer Fit-Prozess, Abbildung 4.79).

Die über die PGSE-NMR-Spektroskopie ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Verbindungen **5** – **8b** liegen in allen Fällen über denen, aus CV-Experimenten bestimmten Werten[190] (Tabelle 4.23). Beide Methoden liefern jedoch für Verbindung **5** den kleinsten Wert für D . Viologen **5** besitzt das höchste Molekulargewicht und sollte demnach auch den kleinsten Diffusionskoeffizienten aufweisen ($D \propto M^{-1}$)[203, 214, 215]. Die lange Kohlenstoffkette des Zweitsubstituenten sollte zudem dafür sorgen, dass **5** den größten hydrodynamischen Radius r_{hydro} unter den untersuchten Viologenen aufweist. Somit ist der kleine Wert für D konsistent mit der Stokes-Einstein-Beziehung ($D \propto r_{\text{hydro}}^{-1}$, Gl. 4.1).

Der Ursprung der Abweichung zwischen den CV- und NMR-Werten ist schwer zu erfassen. Mögliche Ursachen sind:

- Fehler in der Substratkonzentration in den CV Experimenten (D_{NMR} ist unabhängig von c !).
- Temperaturunterschiede während der Messungen (NMR: $T = 25$ °C, CV: Messungen bei Raumtemperatur, keine T -Kontrolle).
- Passivierung der Elektrode durch Adsorptionseffekte.

Letzteres scheint unwahrscheinlich. Dies zeigen die Ergebnisse der Messungen der Modellsubstanz MV^{2+} . Im Elektrolytsystem 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ sind an die beiden beobachteten

Tabelle 4.23: Diffusionskoeffizienten D_{NMR} (A1 und A2) und D_{CV} der Viologene **6a** – **8b** sowie **5** und MV^{2+} . Werte für D_{CV} der Verbindungen **6a** – **8b** und **5** wurden aus Ref.[190] entnommen.

	$D_{\text{CV}} \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ }^a$	$D_{\text{NMR}}(\text{A1}) \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$		$D_{\text{NMR}}(\text{A2}) \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	
		t	s	$t (R^2)$	$s (R^2)$
6a	$1,05 \pm 0,11$	1,52	1,52	1,58 (0,9979)	1,59 (0,9978)
6b	$1,19 \pm 0,22$	1,18	1,18	1,17 (0,9999)	1,18 (0,9999)
7a	$1,11 \pm 0,01$	1,46	1,46	1,46 (0,9982)	1,46 (0,9983)
7b	$1,13 \pm 0,13$	1,51	1,52	1,56 (0,9968)	1,54 (0,9978)
8a	$0,88 \pm 0,22$	1,35	1,36	1,35 (0,9991)	1,32 (0,9986)
8b	$1,06 \pm 0,14$	1,51	1,52	1,66 (0,9920)	1,65 (0,9922)
5	$0,63 \pm 0,07$	1,08	1,08	1,09 (0,9998)	1,07 (0,9999)
MV^{2+}	$1,42 \pm 0,02^b$	-	1,24	-	1,24 (0,9999)

^a bestimmt aus CV-Messungen an Platin in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ [190]

^b für die Bestimmung von D siehe Abschnitt 4.4.1

Elektronentransferreaktionen Adsorptionseffekte gekoppelt (Abschnitt 4.4.1). Dadurch ist der gemessene Strom und somit auch D , gegenüber einem rein diffusionskontrollierten Prozess erhöht (vgl. Gl. 2.3 und Gl. 2.4 in Kapitel 2): Der Wert für $D_{\text{NMR}}(\text{MV}^{2+})$ ist *geringer* als der über die Cyclovoltammetrie ermittelte Diffusionskoeffizient $D_{\text{CV}}(\text{MV}^{2+})$ (Tabelle 4.23).

Eine Abweichung aufgrund von Temperaturschwankungen sollte ebenfalls ausgeschlossen werden können, da für eine merkliche Änderung des D -Wertes deutliche Temperaturunterschiede nötig sind[216].

Als wahrscheinlichste Erklärung bleiben Fehler in den Substratkonzentrationen während der CV-Messungen. Da hier Konzentrationen im μM -Bereich verwendet werden, können schon kleine Fehler zu großen Abweichungen in den Stromwerten führen. Berücksichtigt man jedoch zusätzlich die Messunsicherheiten beider Methoden, zeigen die Ergebnisse eine hinreichend gute Übereinstimmung. Deshalb kann auch hier davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Viologenkonzentrationen klein genug sind, um die beiden unterschiedlichen Diffusionsprozesse als äquivalent anzusehen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden erfolgreich neuartige, redoxaktive *core/shell*-Systeme synthetisiert und spektroskopisch sowie elektrochemisch charakterisiert. Als Trägermatrix (*core*) dienten sphärische, nicht-poröse Stöber-Kieselgelpartikel mit Durchmessern von 100 – 300 nm. Aufgrund ihrer definierten Struktur und homogenen Oberfläche stellen diese Materialien für elektrochemische Anwendungen ein nahezu ideales Ausgangsmaterial dar. Die kovalente Immobilisierung redoxaktiver Zentren (Viologene) gelang durch die Kondensation eines Alkoxysilanderivates sowie durch eine mehrstufige Festphasensynthese, ausgehend von SiH-terminierten Kieselgelmaterien. Die Redoxaktivität der Hülle wurde mit verschiedenen elektroanalytischen Methoden wie der Cyclo- und differentiellen Puls-Voltammetrie nachgewiesen.

Trägermaterialien

Die verwendeten Stöber-Materialien wurden über einen Sol-Gel-Prozess aus Tetraethylorthosilicat und NH_4OH als Katalysator dargestellt. Dabei zeigte sich, dass durch einfache Temperaturvariationen die Größe der Partikel gezielt in eine bestimmte Richtung gesteuert werden kann (Serien **M1** und **M2**), da sich d proportional zu T^{-1} verhält ($\Delta d = 400$ nm bei $\Delta T = 50$ °C). Der Bereich, in dem die Temperatur den größten Einfluss auf d hat, wurde zwischen 40 und 50 °C identifiziert. Schwankungen um nur wenige Grad können hier dramatische Auswirkungen auf d haben (Abb. 4.6). Materialien die innerhalb oder nahe diesem T -Bereich dargestellt wurden, weisen deshalb eine große Standardabweichung des Partikeldurchmessers auf.

Die Materialien besitzen eine hohe Dichte. Die He-Pyknometrie zeigt, dass die skelettale Dichte identisch zu der von amorphem Kieselgel ist ($2,2 \text{ g cm}^{-3}$). Die Bulkdicke wurde mittels der Gay-Lussac-Pyknometrie in Wasser auf $1,9 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Das Erreichen eines dichten SiO_2 -Netzwerkes kann auf die angewandte post-synthetische Hochtemperaturbehandlung bei 600 °C zurückgeführt werden.

Zusätzlich zur hohen Dichte der Kieselgele besitzen die Partikel nur ein geringes Maß an Mikroporen. Dies geht aus der Analyse der BET-Daten hervor. Die experimentellen Werte der spezifischen externen Oberfläche korrelieren mit den berechneten Oberflächen für ideale Kugeln. Die gute Übereinstimmung zeigt, dass die Stöber-Partikel als fast perfekt sphärische Einheiten angesehen werden können, die somit für alle aktiven Zentren eine äquivalente Umgebung darstellen.

Oberflächenaktivierung des Trägermaterials

Ein schneller und einfacher Zugang zur weiteren Modifizierung der Materialien bietet die Rehydroxylierung der Materialien, bei der eine OH-terminierte Kieselgeloberfläche entsteht. Diese wurde direkt mit entsprechenden Alkoxysilanen durch Kondensationsreaktionen modifiziert oder durch weitere Umsetzungen in eine SiH-terminierte Oberfläche umgewandelt, die die Anbindung von terminalen Olefinen erlaubt. Neben der schon literaturbekannten Beschichtung mit Triethoxysilan, erwies sich die Anbindung von Dimethylchlorsilan als weitere geeignete Methode zur Generierung einer SiH-Oberfläche. In zukünftigen Arbeiten muss die Reaktivität dieser Oberflächenfunktionen gegenüber der Addition an terminale Doppelbindungen weiter untersucht werden. Die in dieser Arbeit gemachten Vorversuche sollten sich hierbei als hilfreich erweisen.

Im Gegensatz zu amorphem und porösem Kieselgel (Typ60, kommerzielles Standardkieselgel für die Säulenchromatographie) erwiesen sich die Stöber-Materialien als chemisch sehr robustes System. Während beim Typ60-Material nach der Beschichtung mit TES die ursprünglichen Morphologie der Kieselgelteilchen verloren ging, behalten die Stöber-Partikel ihre sphärische Geometrie sowie ihren Durchmesser bei. Durch Anwendung einer Chlorierungs/Reduktions-Sequenz kann die Zerstörung der Teilchen bei der Verwendung von Typ60-Kieselgel umgangen werden. Jedoch zeigte sich hier, dass das Material Cl-Verunreinigungen enthält, die vermutlich durch den Chlorierungsprozess eingeschleppt werden (Referenzmessungen an SiH-modifiziertem *fumed silica* bestätigten die Ergebnisse). Da einige Chlorverbindungen selbst redoxaktiv sind, sollte diese Methode für elektrochemische Anwendungen, wenn möglich, umgangen werden.

Viologenimmobilisierung

Die Immobilisierung der Viologeneinheit auf Stöber-Partikeln mit $d = 100 - 250$ nm gelang über zwei Reaktionswege: (i) die direkte Modifizierung von OH-terminierten Kieselgelpartikeln mit einem Viologen-Alkoxysilanderivat (**vio@M1d**_{SiOSi}, **vio@M2c**_{SiOSi}) und (ii) durch eine mehrstufige Festphasensynthese ausgehend von TES-modifiziertem Kieselgel (**vio@M2b**_{SiOSi}, **vio@M3**_{TES}). Beide Wege liefern ein *core/shell*-System mit definierter

Struktur. Eine Änderung der Geometrie oder des Durchmessers konnte nicht festgestellt werden. Werte für die spezifischen Oberflächenkonzentrationen Γ_{vio} der Viologeneinheit liegen zwischen $12 - 100 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Weg (i) besteht durch den schnellen und einfachen Zugang zum modifizierten Material mittels einer einstufigen Umsetzung des Viologenmodifikators mit rehydroxylierten Partikeln. Route (ii) verläuft in mehreren Stufen. Die Anbindung des Linkers — das terminale Olefin 11-Bromundec-1-en — wurde durch eine thermisch induzierte Hydrosilylierungsreaktion realisiert. Diese verläuft äußerst selektiv. Oligomere oder Produkte aus Cycloaditionen der ungesättigten Verbindung wurden nicht beobachtet. Die Reaktion mit einem 1-Methyl[4,4']bipyridinium-Salz liefert schließlich das Viologen. Es darf davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung des gebundenen Alkylhalogenids auch auf weitere Nukleophile ausgedehnt werden kann.

Die Festphasensynthese zur Viologenimmobilisierung kann auch auf SiH-terminierte Typ60-Materialien angewandt werden (**vio@Typ60_{TES}**, **vio@Typ60_{SiH}**). Blieb eine Zersetzung der Kieselgelpartikel bei dem durch eine Chlorierungs/Reduktions-Sequenz hergestellten Material noch aus, wurde dies bei der Viologenimmobilisierung zum Problem. Dies unterstreicht abermals die hohe chemische Beständigkeit der Stöber-Partikel verglichen mit dem kommerziellen Typ60-Material.

Redoxverhalten der viologenmodifizierten Materialien

Die viologenmodifizierten Stöber-Partikel sind redoxaktiv. Das zeigen voltammetrische Untersuchungen in organischen und wässrigen Elektrolyten der auf verschiedenen Elektrodenmaterialien immobilisierten Kieselgele. Bei der Verwendung von Pt-Elektroden in nicht-wässrigen Elektrolyten hat sich die differentielle Pulsvoltammetrie als eine besonders wertvolle Methode herauskristallisiert. Durch den geringen Grundstrombeitrag zum Voltammogramm wurden ausgeprägte Signale, die der Viologenreduktion bis zur Neutralform zugeordnet wurden, erhalten. Die Halbstufenpotentiale korrelieren gut mit den Mittelwertpotentialen des entsprechenden freien Modifikators sowie der Modellverbindung **MV²⁺**.

Die Interaktion der Partikel mit der Elektrodenoberfläche kann durch deren chemische Modifikation erhöht werden. Die viologenmodifizierten Kieselgelmateriale zeigen eine hohe Affinität gegenüber mercaptopropionatbeschichteten Goldelektroden. Die Voltammogramme zeigen zwei starke, jedoch chemisch irreversible Signale, die der ersten und zweiten Reduktion der Viologeneinheit zugewiesen werden. Die quantitative Analyse der Ströme zeigt, dass dem heterogenen Elektronentransfer von Elektrode zur immobilisierten Viologenspezies ein Ladungstransport — *electron hopping* — innerhalb der Hülle oder entlang der Partikelcluster angeschlossen ist. Durch die Auftragung des normierten Stroms $i_p^{\text{red1}}/\sqrt{v}$ vs. \sqrt{v} nach Amatore *et al.* konnten die Spannungsvorschubgeschwindigkeits-Bereiche identifiziert wer-

den, in denen ein adsorptionsartiges (kleine v) oder ein diffusionsartiges (große v) Verhalten den Verlauf der Voltammogramme dominiert.

Im Gegensatz zu den Messungen in organischen Elektrolytsystemen zeigen die Voltammogramme im wässrigen Milieu zwei chemisch reversible Redoxpaare, deren Mittelwertpotentiale im Einklang mit den Werten der Modellverbindung Methylviologen sind. Für die Untersuchungen an den modifizierten Partikeln erwiesen sich Glaskohle- sowie paraffinimprägnierte Graphitelektroden als äußerst wirkungsvolle Werkzeuge. Durch ein mechanisches Aufbringen der Partikel wurden stabile Filme auf den Elektroden erzeugt, die im Gegensatz zu den auf den chemisch modifizierten Goldelektroden adsorbierten Partikelschichten eine erhöhte Stabilität aufweisen. Diese Art der Partikelimmobilisierung bietet einen schnellen und einfachen Zugang zum Redoxverhalten von *core/shell*-artigen Systemen.

Die immobilisierte Viologen-Monoradikalkationspezies (V_{sem}) zeigte in allen Systemen (wässrige und organische Elektrolyte) eine hohe Stabilität gegenüber einer Disproportionierungsreaktion (Gl. 4.4). Dies drückt sich durch große Werte der Semichinonbildungskonstante K_{sem} aus. Die hohe Stabilität ist wichtig, um den Einsatz als Redoxindikator und/oder -mediator zu ermöglichen, da in beiden Fällen V_{sem} ein wichtiges Intermediat im Gesamtprozess darstellt.

Elektrochemische und chemische Reduktion

Immobilisierte Radikalspezies (V_{sem} , Monoradikalkation) und somit eine paramagnetisches Material wurden sowohl elektrochemisch, durch eine Bulkelektrolyse, als auch chemisch, durch die Reduktion des Dikations mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erzeugt. Die Radikalbildung wurde mittels *in situ* ESR- und UV/Vis-spektroskopischen Messungen bestätigt.

Für die Elektrolyse erwiesen sich Pt-Netzelektroden in Kombination mit ESR-Dünnschichtzellen als erfolgreiche Kombination. Die ESR-Ergebnisse zeigen, dass sich die Radikalspezies in einer homogenen Umgebung befinden (isotropes Signal) und durch die kovalente Anbindung stark auf dem Partikel verankert sind (eine Hyperfeinstruktur ist nicht sichtbar). Selbst nach ausgiebiger Elektrolyse konnten keine abgelösten Viologenspezies detektiert werden.

Die chemische Reduktion ist mit einem eindrucksvollen Farbumschlag von gelb nach blau verbunden, der sowohl spektroskopisch als auch mit dem bloßen Auge verfolgt werden kann. Dies verdeutlicht die Eignung des Materials für die Verwendung als Redoxindikator. Die reduzierten Viologeneinheiten konnten aufgrund der Heterogenisierung zudem leicht mittels Zentrifuge abgetrennt werden. Die Reduktion kann durch Luftoxidation umgekehrt werden. Somit ist ein Einsatz der viologenmodifizierten Partikel als O_2 -Nachweis denkbar.

Vergleich mit gelösten Modellsubstanzen

Ein Vergleich der spektroskopischen Ergebnisse (UV/Vis, ESR) der immobilisierten Viologenspezies mit einer kleinen Molekülbibliothek asymmetrisch aufgebauter Viologene zeigt, dass die elektronische Struktur der oxidierten Spezies V_{ox} sowie des Monoradikalkations V_{sem} durch die Trägermatrix nicht signifikant beeinflusst wird. Durch die Anwendung des *Interphasen*-Konzepts kann somit ein annähernd molekulares Verhalten der aktiven Spezies erreicht werden.

Ausblick

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf der Synthese von neuartigen viologenmodifizierten *core/shell*-Systemen (*Interphasen*-Konzept) und deren sorgfältige spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung. Weitere Arbeiten müssen zeigen, ob die Materialien auch in komplexen Elektronentransferreaktionen — z.B. in enzymatischen Systemen — als Mediatoren eingesetzt werden können. Die Studien zum Redoxverhalten der modifizierten Materialien liefern hierfür die nötigen Grundlagen. Zudem sollten die erarbeiteten synthetischen Konzepte als Basis genutzt werden können, um neuartige Hybridmaterialien für den gezielten Einsatz in elektrochemischen Anwendungen zu entwickeln.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon mit einem Reinheitsgrad von 5,0 verwendet. Das Argon wurde vor Gebrauch über vier Säulen, die P_2O_5 , $MgClO_4$, KOH-Plätzchen bzw. BTS-Katalysator enthalten, geleitet. Für die elektrochemischen Experimente wurde das Inertgas vor Gebrauch über Blaugel geleitet.

Alle verwendeten Chemikalien wurden von Alfa Aesar, abcr, Sigma-Aldrich, Fluka, Roth, TCI, vwr, Merk, Acros-Organics, Roth, P&M-Invest, J.T. Baker, EGA-Chemie oder Riedel de Haen bezogen. Die verwendeten Lösemittel wurden, soweit nicht anders angegeben, aus dem Chemikalienlager der Universität Tübingen entnommen. Alle Chemikalien und Lösemittel besaßen einen Reinheitsgrad $> 97\%$, Ausnahmen sind angegeben. DMF- d_7 , DMSO- d_6 , CD_3CN , DCM- d_2 , $CDCl_3$, D_2O und Aceton- d_6 wurden von Merck, Deutereo oder euriso-top bezogen. Die deuterierten Lösemittel wurden bei $\approx 8\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. DMF- d_7 , CD_3CN und DMSO- d_6 wurden bei RT gelagert.

Diethylether, THF, Dioxan sowie *n*-Hexan wurden unter einer Argonatmosphäre unter Rückfluss über Na/Benzophenon getrocknet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre abdestilliert. Die trockenen Lösemittel wurden über Molekularsieb (3 \AA ; aktiviert über Nacht unter Vakuum bei $400\text{ }^\circ\text{C}$) und unter Argonatmosphäre gelagert. Toluol wurde entweder über Na/Benzophenon oder über CaH_2 getrocknet und ebenfalls über aktiviertem Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. DCM wurde nacheinander zuerst über P_2O_5 , dann über K_2CO_3 getrocknet, jeweils abdestilliert und anschließend über aktiviertem basischen Al_2O_3 (aktiviert bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ und unter vermindertem Druck) gelagert. MeCN wurde sukzessiv zuerst über P_2O_5 , CaH_2 und abermals P_2O_5 getrocknet. Nach jedem Schritt wurde das Lösemittel abdestilliert, die Lagerung erfolgte über neutralem Al_2O_3 (aktiviert wie oben beschrieben) oder über Kieselgelperlen (aktiviert bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum). DMF und PC

wurden jeweils dreimal über eine 0,5 m lange Vigreuxkolonne unter Schutzgasatmosphäre destilliert und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å) gelagert. DMF wurde vor der Reinigungsprozedur über aktiviertem Molsieb (3 Å) vorgetrocknet. DMSO wurde durch Ausfrieren und anschließendes Abdekantieren von Restwasser und Verunreinigungen gereinigt. Für alle Synthesen und Analysen wurde vollentsalztes (VE-) Wasser verwendet. 11-Bromundec-1-en (97 %) und *n*-Hexadecan wurden über aktiviertem Molsieb (3 Å) getrocknet und gelagert. Dimethylchlorsilan, Chlorhexenyldimethylsilan und 2,6-Lutidin wurden unter Schutzgasatmosphäre gelagert. NEt₃ wurde über KOH-Plätzchen destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert. Cyclooctan (99 %+, Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Perfluor-*tert*-butanol wurde vor der Synthese über Molsieb (3 Å) getrocknet und unter einer Argonatmosphäre gelagert.

6.2 Geräte und Methoden

6.2.1 Spektroskopische und spektrometrische Methoden

NMR-Experimente in Lösung wurden mit folgenden Spektrometern durchgeführt: Bruker Ultra Shield 400, Bruker ARX 250, Bruker DRX 250, Bruker Avance II+ 400 sowie Bruker Avance II WB 400. Als externer Standard diente Tetramethylsilan, als interner Standard diente das Rest-¹H-Signal des verwendeten Lösemittels. CP/MAS-NMR-Festkörperspektren wurden mit einem Bruker DSX 400, einem Bruker DSX 200 oder einem Bruker ASX 300 Spektrometer aufgenommen.

FTIR- sowie DRIFT-Spektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer aufgenommen. Für die FTIR-Messungen wurden KBr-Presslinge, für die DRIFT-Experimente wurde reines KBr als Einbettmatrix verwendet. Das KBr (Sigma-Aldrich, für die Spektroskopie) wurde in regelmäßigen Abständen im Trockenschrank bei 70 ° getrocknet.

UV/Vis-Lösungs- und -Suspensionsspektren wurden mit einem Bruker Lambda 35 Spektrometer in Quarzküvetten ($d = 1$ cm) aufgenommen. Die verwendeten Lösemittel wurden vor der Zugabe des Substrats gefiltert (0,2 μm, Millipore oder Machery-Nagel). Bei Messungen von Partikelsuspensionen wurde als Referenz eine Suspension, die eine äquivalente Menge an nicht-modifiziertem Material enthielt, eingesetzt. Reflexions-UV/Vis-Spektren wurden an einem Shimadzu UV 2100 Spektrometer aufgezeichnet. Die Festkörperproben wurden in runden Quarzküvetten ($d = 0,5$ oder 1 cm) gegen BaSO₄ als Referenz mittels einer Ulbricht-Kugel vermessen.

Raman-Spektren wurden mit einem Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 Spektrometer, ausgestattet mit einem Nd-YAG Laser der Wellenlänge 533 nm aufgenommen. (Auflösung: 1 cm⁻¹). Proben wurden auf Objektträgern aus Glas platziert.

Alle ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur und unter Schutzgasatmosphäre mit einem ESR 300E Spektrometer von Bruker aufgenommen. Die Proben wurden in Dünnschichtzellen aus Quarz vermessen ($d \approx 1$ mm). Die Proben der chemisch reduzierten Viologene wurden in Schlenkkolben unter einer Argonatmosphäre präpariert und anschließend in die ESR-Messzelle transferiert. Bei der Reduktion mit Zink wurde darauf geachtet, dass kein Zinkpulver in die ESR-Zelle überführt wurde (das Zn-Pulver setzt sich schnell ab und der Überstand kann verwendet werden). Die Zelle wurde zuvor gründlich mit Argon gespült. Für die Redox Titration von **vio@M2c_{SiO_{Si}}** wurde das Material in trockenem DMF (Acros-Organics, extra trocken, 3 Å Molsieb, AcroSeal Flaschen mit Septum) mittels Ultraschall suspendiert und mit einer wässrigen Na₂S₂O₄-Lösung tropfenweise so lange versetzt, bis ein Farbumschlag von orange nach blau beobachtet wurde. Lösemittel wurden durch Spülen mit Argon entlüftet. Um das Eindringen von Luft zu mindern, wurden die Glasstopfen zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Konzentrationen und verwendete Lösemittel sind im Text angegeben. Die Simulationen der ESR-Spektren wurden mit dem frei zugänglichen Programm P.E.S.T. Winsim v.1.0 2002 (<http://epr.niehs.nih.gov/>) durchgeführt. Kopplungskonstanten a sind bei der entsprechenden Verbindung angegeben (Werte in Klammern entsprechen der Anzahl an koppelnden Kernen). Startwerte für Kopplungskonstanten wurden z.T. aus Ref.[198] übernommen.

FT-ICR-MS Messungen wurden mit einem Bruker Daltonic APEX 2 Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden in MeOH (0.1 % NaCl) gelöst. Schwer lösliche Verbindungen wurden in DMSO oder DMF gelöst und durch Zugabe von MeOH verdünnt.

6.2.2 PGSE-NMR-Experimente

Alle PGSE-NMR Experimente wurden mittels einem Bruker Avance II+ Spektrometer, das mit einem Multikern-TBO- oder -PABBO-Probenkopf mit linearem Z-Gradienten ausgestattet ist, durchgeführt (¹H-Resonanzfrequenz: 500,13 MHz). Für die Messungen wurden die Standardpulssequenzen stegp1s1d (Fc-Messungen) oder stegp1s (Viologene **5 – 8b** und **MV²⁺**) von Bruker verwendet. Ferrocenproben wurden in den Elektrolyten 0,1 M NBu₄PF₆/DMF-d₇, 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN-d₃, 0,1 M NBu₄PF₆/DMSO-d₆ und NBu₄PF₆/DCM-d₂ mit Substratkonzentrationen von 10 – 23 mM vermessen. Verbindungen **5 – 8b** und **MV²⁺** wurden in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN-d₃ vermessen. Die Substratkonzentration betrug 12,4 – 21,8 mM. Alle Proben wurden unter einer Argonatmosphäre präpariert und gemessen. Die verwendeten Lösemittel wurden mit Argon gesättigt. Fc-Messungen wurden bei 23 °C, die Viologenmessungen bei 25 °C durchgeführt.

Werte für $D(\text{Fc})$ in den verschiedenen Lösemitteln sind Mittelwerte aus drei bis fünf Einzelmessungen. Für jede Einzelmessung wurden zehn verschiedene Stufen des Gradienten eingestellt. Die Diffusionszeit (Δ , siehe Gl. 4.13)[202] in den Fc-Messungen wurde auf 0,1 s eingestellt. Die Pulsdauer (δ , Gl. 4.13) betrug zwischen 700 und 1700 μs .

Für die Experimente an **5 – 8b** und MV^{2+} wurde für Δ eine Dauer von 0,075 s gewählt. Die Pulsdauer betrug zwischen 1900 und 2300 μs . Eine Einzelmessung enthielt sechzehn Gradientenstufen.

Der Diffusionskoeffizient wurde nach Gleichung 4.13 über die Steigung der Auftragung von $\ln(I/I_0)$ gegen G^2 ermittelt oder über das in der Spektrometersoftware implementierte DOSY-Programm (exponentielles Fit-Verfahren)[202].

Vor der Durchführung eines PGSE-NMR-Experiments wurde für jede Probe der geeignete Pulswinkel sowie für die relevanten Protonensignale die longitudinale Relaxationszeit T_1 über ein *inversion recovery*-Experiment bestimmt (Bruker Pulssequenz t1ir). Um eine quantitative Erfassung aller Protonen zu erzielen, wurde die Dauer zur Aufzeichnung des FID¹ auf mindestens $5 \times T_1$ eingestellt.

Die Gradientenstärke wurde durch Messungen der Eigendiffusion von D_2O bestimmt und überprüft. Dazu wurde eine D_2O -Lösung, die 0,1 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ enthält, verwendet und die Änderung des ^1H -Signals von HOD mittels des DOSY-Programms ausgewertet ($\Delta = 0,075$ s, $\delta = 1900$ μs): $D(\text{D}_2\text{O}) = 1,872 - 1,875 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (Ref.[217]: $D(\text{D}_2\text{O}) = 1,87 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; $D(\text{HOD in D}_2\text{O}) = 1,9 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); TBO $G_{100\%} = 5,35$ G mm^{-1} , PABBO $G_{100\%} = 5,15$ G mm^{-1} .

6.2.3 REM- und EDX-Analysen

REM

Alle REM-Aufnahmen wurden mit einem FEI SEM Dual Beam Quanta 3d FEG, einem Philips XL 30 oder einem Zeiss FE SEM Ultra Plus Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Die Kieselgelproben wurde entweder mit Kohlenstoffklebeband direkt auf einem Al-Träger fixiert oder aus stark verdünnten Ethanol suspensionen (≈ 10 ml Ethanol auf 5 – 10 mg Kieselgel) durch Verdampfen des Lösemittels auf den Al-Träger direkt abgeschieden (Rotationsbeschichtung, *spin coating*). Die Proben wurden nicht besputtert.

Der Durchmesser d_{REM} der Partikel wurde durch Ausmessen von n Partikeln in m Sekundärelektronenbildern bestimmt (Tabelle 4.2).

Modifizierte PIGE wurden mittels Kohlenstoffklebeband auf den Al-Haltern fixiert. Modifizierte MPA-AuE wurden ebenfalls mit Kohlenstoffklebeband fixiert oder mit Leitsilber direkt auf den Aluminiumträger geklebt. Für die REM-Aufnahmen der beschichteten MPA-AuEs wurden anstelle von Scheibenelektroden Goldplättchen ($\approx 0,7$ mm \times 0,3 mm) benutzt. Die Präparation erfolgte analog zu der unter 6.3.1 beschriebenen Prozedur.

¹FID = *free induction decay*

EDX

EDX-Spektren wurden mit einem Zeiss FE SEM Ultra Plus Rasterelektronenmikroskop mit integriertem EDX-Analysator (EDAX-Trident, SD Detektor, Auflösung 127 eV). Zur Aufnahme von EDX-Spektren wurde eine ausreichende Menge an Kieselgelpartikeln mittels Kohlenstoffklebeband auf dem Al-Probenhalter fixiert. Dabei ist zu beachten, dass eine ausreichend dicke Partikelschicht aufgetragen wird ($>$ Eindringtiefe). Für die EDX-Analyse der modifizierten Elektroden wurden diese wie oben beschrieben auf den Al-Trägern fixiert. Die Zuordnung der Peaks erfolgte über die integrierten EDAX-GENESIS-Software oder mit dem Programm MikroAnalyst MA-Table (<http://www.mikroanalytik.de/software.phtml>).

6.2.4 Sonstige Methoden und Geräte

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktanalysator von Electrothermal bestimmt. Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert und sind Mittelwerte aus mindestens drei Einzelmessungen.

N₂-Adsorptions/Desorptions-Isotherme wurden mit einem ASAP 2010 v 4.01G oder einem ASAP 2020 v 1.04H Instrument von micromeritics gemessen. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde die BET-multipoint-Methode angewandt. Vor den Messungen wurden die Proben unter Vakuum und erhöhten Temperaturen getrocknet (**M1**: $>$ 6 h, 120 °C; **M2c**: 2,5 h, 80 °C; **M3**: mehrere Stunden, 270 °C).

Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Anteils wurden mit einem EuroEA Analysator von HEKAtech durchgeführt. Um adsorbiertes Wasser von der Kieselgeloberfläche zu entfernen wurden für die Messungen der modifizierten Partikel die Proben zuvor bei erhöhter Temperatur (70 – 80 °C) unter Vakuum getrocknet.

Zur Abtrennung der Partikel wurde eine Beckmann L80 Ultrazentrifuge oder eine Baxter Megafuge 2630 Zentrifuge verwendet.

Messungen des hydrodynamischen Durchmessers wurden mittels der dynamischen Lichtstreuung mit einem Coulter 4Nplus Submikron Partikelanalysator (HeNe-Laser 632,8 nm) gemessen. Die Konzentration der Partikelsuspensionen wurde so eingestellt, dass während der Messung eine Intensität von $5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht wurde. Alle Messungen wurden bei 20 ° in Kunststoffküvetten von 1 cm Pfadlänge durchgeführt. Um Partikelagglomerate aufzulösen, wurden die Proben zuvor mindestens 30 min lang im Ultraschallbad behandelt. Die Messungen wurden mittels einer SDP-Analyse (*size distribution processor analysis*) ausgewertet. Der Detektionswinkel betrug in Abhängigkeit von der Größe der Partikel 60° oder 90°. Die verwendeten Lösemittel wurden vor der Messung gefiltert (0,2 µm Filter von Millipore oder Machery-Nagel).

Dichtemessungen an den Partikel wurden mit einem He-Pyknometer² (AccuPyc 1330 Py-

²Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart von A. Fuchs durchgeführt.

knometer von micromeritics) in Messzellen mit einem Volumen von 3 cm³ durchgeführt. Die Probenmenge betrug zwischen 0,3 und 0,6 cm³. Zur Kalibration des Geräts wurden sechs Messungen an einer Kugel mit dem theoretischen Volumen von 0,7185 cm³ durchgeführt. Aus den sechs unabhängigen Messungen wurden Werte zwischen 0,7182 und 0,7197 erhalten (maximaler Fehler $\pm 0,2\%$).

Dichtemessungen nach Gay-Lussac in Wasser wurden mit 5 ml, 10 ml oder 25 ml Pyknometern (Superior Marienfeld) bei 20 – 24 °C durchgeführt. Um Verfälschungen der Ergebnisse durch adsorbiertes Wasser zu vermeiden, wurden die Kieselgelproben vor den Messungen getrocknet (**M1**: über Nacht, 100 °C, Vakuum; **M2c**: 4,5 h, 80 °C im Ofen; **M3** und Typ60: mehrere Stunden, 70 °C). Das Abkühlen der Proben erfolgte unter Argon oder im Exsikkator über CaCl₂. Die Proben wurden mittels Ultraschallbad suspendiert (10 – 15 min). Werte für ρ sind Mittelwerte aus zwei bis vier Einzelmessungen (für eine Fehlerbetrachtung siehe Abschnitt 4.1.7).

Für die Bestimmung der spezifischen Viologen-Oberflächenkonzentration Γ_{vio} von **vio@M2c**_{SiO₂} über den Iodidgehalt nach Fajans wurden 101,8 mg der modifizierten Partikel in 40 ml einer 6,25 mM wässrigen KPF₆-Lösung mit Hilfe von Ultraschall suspendiert (30 min) und mittels Zentrifuge von der Salzlösung abgetrennt. Anschließend wurden aliquote Teile (2 – 4 ml) des Überstandes mit einer 7,7 mM AgNO₃-Lösung gegen Fluorescein (0,2 % in EtOH) titriert. Der Wert für Γ_{vio} entspricht einem Mittelwert aus sechs individuellen Titrationen.

6.3 Elektrochemische Experimente

NBu₄PF₆ wurde über eine Metathesereaktion aus NBu₄Br und NH₄PF₆ nach Ref.[218] dargestellt. Für alle elektrochemischen Experimente in nicht-wässrigen Elektrolyten wurde eine Konzentration von 0,1 M verwendet. Für die voltammetrischen Untersuchungen in Wasser (Millipore Wasser) wurde KCl (0,1 M) als Leitsalz verwendet.

Alle elektrochemischen Experimente wurden mit einem Eco-Autolab PGSTAT100 Potentiostaten mit der Steuerungssoftware GPES 4.9.007 von Metrohm (Filderstadt) oder einem BAS100B-*Electrochemical Workstation* Potentiostaten von BASi-Instruments (West Lafayette, IN/USA) durchgeführt. Voltammetrische Messungen wurde in einer Glaszelle (Messvolumen ≈ 11 ml) mit einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung[218] unter Argonatmosphäre bei RT aufgezeichnet. Als Arbeitselektroden wurden in Teflon oder PEEK³ gefasste Pt-, GC- oder Au-Scheibenelektroden mit einem nominellen Durchmesser von 3 mm (Metrohm, Filderstadt) oder eine in Glas gefasste Pt-Makro- ($d_{\text{nominell}} = 1$ mm, $A = 0,0067 \pm 0,0005$ cm²[190], Metrohm) oder Pt-Mikro-Elektrode ($r = 5,01$ μm [211]) verwendet (BASi-Instruments, West Lafayette, IN/USA). Die elektroaktive Fläche der Pt- (0,067

³PEEK = Polyetheretherketon.

cm²) und GC-Elektrode (0,065 cm²) wurden über Kalibrationsmessungen mit Fc ($D(\text{Fc}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ [211]) in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN ermittelt. Als Gegenelektrode wurde eine Platindrahtwendel ($d = 1$ mm) verwendet. Als Referenzelektrode im nicht-wässrigen Elektrolyten wurde eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode mit einem Ag/AgClO₄ (0,01 M in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN)-System verwendet[219]. Für Messungen in 0,1 M KCl/H₂O wurde als Referenzelektrode ein Ag/AgCl-System (gesättigt) verwendet (MF 2063, BASi, West Lafayette, IN/USA). Diese Referenzelektrode wurde in einer 3 M wässrigen NaCl-Lösung gelagert. Für die Messungen der modifizierten Partikel in Wasser wurden paraffinimprägnierte Graphitelektroden⁴ (Graphitstäbe: VEB Elektrokohle, Berlin Lichtenberg) mit einem nominellen Durchmesser von 5 mm oder GC-Elektroden (3 mm) verwendet.

Alle Messungen in nicht-wässrigen Systemen wurden gegen das Formalpotential E^0 des externen Potentialstandard Fc/Fc⁺[67] im entsprechenden Lösemittel korrigiert (MeCN: 84 ± 1 mV, PC: 54 ± 1 mV, DCM: 204 ± 2 mV; alle Werte gegen Ag/Ag⁺). Potentialwerte im System 0,1 M KCl/H₂O sind gegen Ag/AgCl angegeben. Cyclovoltammogramme von gelösten Spezies sind, soweit nicht anders angegeben, grundstromkorrigiert. Differentielle Pulsvoltammogramme und Cyclovoltammogramme unter hemisphärischen Diffusionsbedingungen wurden nicht korrigiert. Substratkonzentrationen ($c = 0,02 - 0,28$ mM) wurden durch Zugabe von definierten Anteilen einer Substratstammlösung (typischerweise 2 – 5 mM) eingestellt. Dazu wurde eine Eppendorfpipette mit 100 μ l-Tips verwendet. Für die Stammlösungen von Fc wurde der entsprechenden Elektrolyt verwendet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **3** in MeCN und PC wurde für die Herstellung der Stammlösung (2 – 3 mM) trockenes DMF verwendet (Acros-Organics, extra trocken, 3 Å Molsieb, AcroSeal Flaschen mit Septum). Für die Messungen von **MV**²⁺ in MeCN wurde Propylencarbonat verwendet (≈ 5 mM). Stammlösungen von **9** hatten eine Konzentration von 5 mM. Die genauen Konzentrationen und verwendeten Spannungsvorschubgeschwindigkeiten sind dem Text zu entnehmen. MeCN, PC und H₂O wurden mittels Durchspülen von Argon entlüftet. DCM wurde durch mehrmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und anschließendes Anlegen eines Vakuums von Sauerstoff befreit (*freeze-pump-thaw*-Technik).

Alle Kontakte der elektrochemischen Zelle sowie Elektroden wurden in regelmäßigen Abständen von der gebildeten Oxidschicht befreit. Stark verschmutzte Arbeitselektroden (z.B. bei Adsorptionseffekten) wurden mit 0,3 μ m α -Al₂O₃-Pulver (Buehler, Lake Bluff, IL/USA) und VE-Wasser auf einem Poliertuch (Metrohm oder BASi-Instruments) von anhaftendem Schmutz befreit. Die Mikroelektrode wurde in regelmäßigen Abständen mittels einer 0,5 M NaOH-Lösung gereinigt.

⁴Die PIG Elektroden wurden freundlicherweise von Prof. F. Scholz (Universität Greifswald) bereitgestellt.

6.3.1 Modifizierte Elektroden

Modifizierte Pt-Elektroden

Für die Beschichtung von Pt-Elektroden mit **vio@M2c**_{SiOSi} wurden einige Tropfen einer DCM-Suspension auf die Elektrode aufgebracht und das Lösemittel im schwachen Argonstrom vorsichtig abgeblasen. Die modifizierten Elektroden wurden mit DCM gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält gold-farbene Filme.

Modifizierte MPA-AuE

Für die Beschichtung mit Mercaptopropionsäure werden die Goldelektroden zuerst gründlich mit α -Al₂O₃ (0.3 μ m, Buehler, Lake Bluff, IL/USA) und Wasser auf einem Poliertuch gereinigt und gründlich mit Wasser gespült. Anschließend werden die trockenen Elektroden über Nacht in eine 11,5 M MPA/Ethanol-Lösung gestellt. Nach Abspülen mit EtOH werden die Elektroden 1 – 3 h lang in reines Ethanol eingetaucht. Nach abermaligem Abspülen mit Ethanol werden Lösemittelrückstände im Argonstrom abgeblasen und die Elektrode in eine wässrige KOH-Lösung (0,1 M) gestellt (≥ 15 min). Die Elektroden werden gründlich mit Wasser/EtOH/Wasser gewaschen und Restlösemittel im Argonstrom entfernt. Die MPA-modifizierten AuE werden anschließend mindestens 6 h lang in eine gerührte DCM-Suspension der viologenmodifizierten Partikeln eingetaucht. Lose Partikel werden mit DCM abgepült und die modifizierte Elektrode wird abermals im Argonstrom, dann unter Vakuum getrocknet. Die modifizierten Goldelektroden erscheinen matt.

Mechanische Immobilisierung an PIGE und GC

Zur mechanischen Immobilisierung der Partikel auf PIGE oder GC-Elektroden wird das Kieselgel (Spatelspitze) auf einem Uhrglas oder einer Glasplatte vorgelegt und durch Reiben der Elektrode (kreisförmige Bewegungen) auf dem Pulver aufgebracht. Die PIG-Elektroden wurden vor der Messung mit VE-Wasser gewaschen. Die GC-Elektroden wurden direkt eingesetzt. In beiden Fällen erhält man mit bloßem Auge sichtbare Partikelfilme[167].

Nach der Messung wurden die PIGEs auf Filterpapier in 8-förmigen oder geraden Bewegungen poliert[167]. Dabei ist zu beachten, dass die Elektrode auf verschiedenen Stellen des Filterpapiers aufgesetzt wird, da sonst die bereits abgelösten Partikel wieder aufgenommen werden[167]. Stark anhaftende Partikel können mit einem Poliertuch entfernt werden. Die GC-Elektroden wurden mit einem staubfreien Tuch gereinigt.

6.3.2 ESR-Spektroelektrochemie

Für die ESR-Spektroelektrochemieexperimente wurde eine Dünnschichtzelle aus Quarz verwendet (Abbildung 6.1). Als Arbeitselektrode diente ein Pt-Netz (Maschenweite: 200 – 400

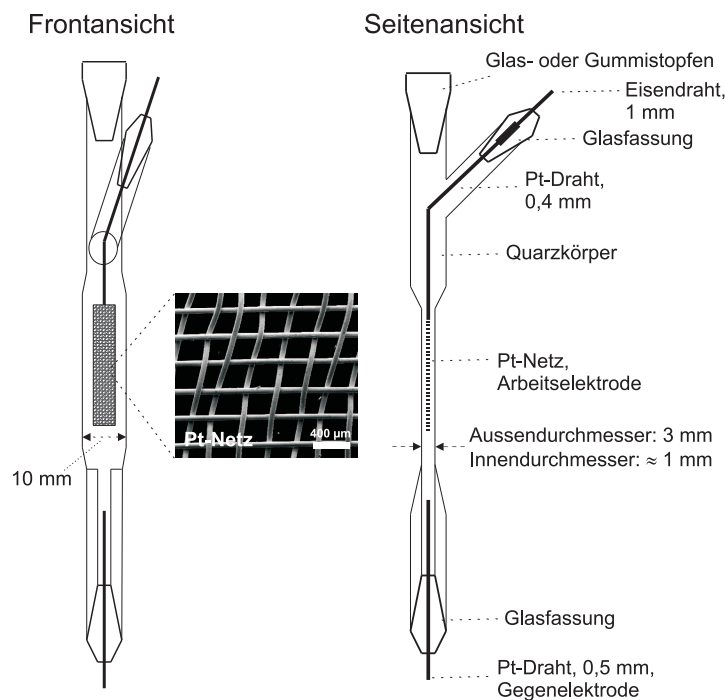


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau der für die ESR-Spektroelektrochemie verwendeten Dünnschichtzelle.

μm). Für die Messungen an **9** wurde ein Pt-Draht ($d \approx 1 \text{ mm}$) als Arbeitselektrode verwendet. Als Gegenelektrode wurde jeweils ein Platindraht eingesetzt.

Während des gesamten Experiments wurde die Klemmenspannung U konstant gehalten. Für die elektrochemische Reduktion der gelösten Viologene **3**, **5** und **6a – 8b** in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ oder $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$ wurde eine Klemmenspannung von 3 V angelegt. Spektren wurden nach dem Erreichen eines stationären Zustandes ($10 - 90 \text{ min}$) aufgezeichnet (Signalintensität konstant). Für die Messungen an **9** wurde eine Klemmenspannung von $4,0 \text{ V}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$) oder $3,9 \text{ V}$ ($\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$) angelegt. Die Elektrolysedauer betrug $\approx 5 - 10 \text{ min}$.

Für die Elektrolyse der viologenmodifizierten Materialien in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ und $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$ wurde eine Spannung von $3,7 \text{ V}$ bzw. $3,5 \text{ V}$ angelegt. Die Partikel wurden für die Messungen zuvor in Schlenkkolben mittels Ultraschall suspendiert. Die ESR-Signale sind Akkumulationen von sechzehn direkt nacheinander aufgenommene Spektren. Eine Messung wurde innerhalb von 3 min aufgenommen.

Alle verwendeten Lösemittel wurden mittels Argon entlüftet. Die Zelle wurde gründlich mit Argon gespült. Stopfen und Elektrodenaufsätze wurden mit Parafilm abgedichtet. Die Elektroden sowie die Quarz- zelle wurden nach der Messung gründlich mit Aceton, Ethanol und H_2O gewaschen.

6.3.3 UV/Vis-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis-Spektroelektrochemieexperimente wurden mit einem Metrohm-Autolab PG-STAT101 Potentiostaten (Nova-Software, Version 1.8), der mit einem Avantes AraSpec 2048 UV/Vis-Spektrometer (Deuterium-Halogen Lichtquelle 215 – 2500 nm, 2048×14 CCD Detektor, Gitter: 300 Linien/mm, 50 μm Blende) gekoppelt war, in einer Messzelle aus Quarz ($d = 1 \text{ mm}$) durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde ein Platinnetz und als Gegenelektrode ein Platindraht verwendet. Als Referenzelektrode wurde ein Ag/AgNO₃-System (0,01 M) in 0,1 NBu₄PF₆/MeCN verwendet.

6.3.4 Simulationen

Die Simulationen der Cyclovoltammogramme wurden mit dem Programm DigiSim, Version 2.1 (BASi-Instruments, West Lafayette, IN/USA) durchgeführt.

6.4 Synthesen

6.4.1 Stöber-Materialien M1 – M4

Die verwendeten Mengen an Edukten, Lösemittel und Katalysator sowie die eingestellte Reaktionstemperatur, Ausbeute und d_{REM} der Stöber-Materialien **M1**, **M2**, **M3** und **M4** sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Synthese der Materialien stützt sich auf eine Vorschrift aus Ref.[12]. Die Synthese der Stöber-Materialien **M1a – f** wurde bereits in Ref.[39] beschrieben. Die analytischen Daten sind dem Haupttext zu entnehmen (Abschnitt 4.1).

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Mischung aus Wasser und Ethanol wird in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler vorgelegt und auf die entsprechende Temperatur (Tabelle 6.1) erwärmt. Nach Einstellen des thermischen Gleichgewichtes wird nacheinander und jeweils in einer Portion zuerst eine wässrige NH_4OH -Lösung, dann TEOS zum Reaktionsgemisch gegeben. Das farblose Sol wird ≈ 2 h lang bei entsprechender Temperatur gehalten und die Partikel nach Abkühlen auf RT mittels Zentrifugen abgetrennt. Das Kieselgel wird zuerst mit Wasser, anschließend mit Ethanol gewaschen. Dazu werden die Partikel mit Hilfe von Ultraschall suspendiert und durch Abzentrifugieren von der Waschlösung getrennt. Die Menge an eingesetztem Wasser und Ethanol entspricht in etwa jeweils dem doppelten Volumen an anfangs eingesetztem EtOH. Die farblosen Partikel werden zuerst bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck von Restlösemittel befreit und anschließend bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum über Nacht (ü.N.) getempert. Man erhält ein farbloses bis graues Pulver.

6.4.2 Rehydroxylierung

Die Prozedur zur Rehydroxylierung der Kieselgelmateriale stützt sich ebenfalls auf Ref.[12] sowie auf Ref.[129]. Das Typ60-Grundmaterial besitzt bereits einen gewissen Anteil an OH-Gruppen. Um jedoch sicherzustellen, dass die maximale Anzahl an Silanolgruppen zur Verfügung steht, wurde dieses ebenfalls mit Säure behandelt und somit aktiviert[129]. Ansatzmengen und Ausbeuten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Rehydroxylierung/Aktivierung bei RT – **M2b_{OH}**, **M2c_{OH}**, **M3_{OH}** und **Typ60_{OH}**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Kieselgel wird in 3 %iger Salzsäure suspendiert und ü.N. bei RT gerührt. Anschließend wird abzentrifugiert und das opake Material gründlich mit Wasser (**M2c_{OH}**) oder mit einem Wasser/Alkohol-Gemisch (EtOH oder MeOH, **M2b_{OH}**, **M3_{OH}** und **Typ60_{OH}**) gewaschen. Nach jedem Waschgang wird abzentrifugiert und mittels Ultraschall wieder suspendiert. Zuletzt wird das Material bei $100 - 110\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet. Die analytischen Daten sind dem Abschnitt 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.1: Für die Synthese der Materialien **M1** – **M4** verwendete Reaktionstemperaturen, V_{TEOS} , V_{EtOH} , $V_{\text{NH}_4\text{OH}}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie Ausbeute.

	$T/^\circ\text{C}$	$V_{\text{TEOS}}/\text{ml}$	$V_{\text{EtOH}}/\text{ml}$	$V_{\text{NH}_4\text{OH}}/\text{ml}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	Ausbeute/g(%)	d_{REM}/nm
M1a	RT	7,5	100	5	18	1,51(75)	576 ± 21
M1b	35	7,5	100	5	18	1,55(77)	551 ± 22
M1c	45	7,5	100	5	18	1,57(78)	491 ± 33
M1d	55	7,5	100	5	18	1,46(72)	267 ± 23
M1e	65	1,88	25	1,25	4,5	0,37(73)	189 ± 14
M1f	75	1,88	25	1,25	4,5	0,32(64)	188 ± 14
M2a^a	40	15	200	10	36	1,94(48)	254 ± 17
M2b^a	60	7,5	100	5	18	1,28(64)	165 ± 13
M2c^a	70	7,5	100	5	18	1,38(69)	125 ± 14
M3	50	22,5	300	15	54	5,26(87)	235 ± 17
M4	55	15	200	10	36	3,24(80)	241 ± 30^b

^a die Synthesen der Materialien **M2a** – **c** wurden von A. Hartjes im Rahmen eines Berufspraktikums durchgeführt

^b Durchmesser des rehydroxylierten Materials

Rehydroxylierung unter Rückfluss – **M1d_{OH}**, **M2a_{OH}**, **M4_{OH}**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Material wird in 3 %iger Salzsäure suspendiert und 1 – 3 h lang unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen, zentrifugiert ab und wäscht das Kieselgel zuerst mit Wasser dann mit Ethanol. Nach jedem Reinigungsschritt werden die Partikel mittels Zentrifuge abgetrennt und mit Hilfe von Ultraschall resuspendiert. Das Material wird anschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

6.4.3 TES-Beschichtung – **M2b_{TES}**, **M3_{TES}**, **Typ60_{TES}**

M2b_{TES}

Es werden 0,88 g **M2b_{OH}** (getrocknet bei 100 °C unter Vakuum) in ≈ 20 ml trockenem Toluol suspendiert (Ultraschall) und mit 300 μl (1,63 mmol) Triethoxysilan (95 %) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Rückflusstemperatur erhitzt (Ölbadtemperatur: 120 °C) und 15 h lang gerührt. Man lässt abkühlen und gibt 30 ml Petrolether (40/60) zur Suspension. Die Partikel werden abzentrifugiert und zuerst mit 50 ml Petrolether (40/60), dann mit 50 ml DCM gewaschen. Nach jedem Schritt wird abzentrifugiert und die Stöber-Partikel werden mittels Ultraschall resuspendiert. Das graue Material wird im Vakuum vorgetrocknet und schließlich bei 100 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: $\approx 1,00$ g. DRIFT

Tabelle 6.2: Ansatzmengen sowie Ausbeuten der Rehydroxylierung von verschiedenen Kieselgelmaterialien.

	$T/^\circ\text{C}$	m/g	V_{HCl}/ml	Ausbeute/g
M2b _{OH}	RT	1,27	55	0,90
M2c _{OH}	RT	1,34	250	1,07
M3 _{OH}	RT	4,10	167	4,11
Typ60 _{OH}	RT	5,43	≈ 200	4,77
M1d _{OH}	≈ 100	1,12	55	1,02
M2a _{OH}	≈ 100	≈ 1	≈ 100	- ^a
M4 _{OH}	≈ 100	2,70	166	0,91 ^b

^a nicht bestimmt^b ein Teil des Materials ging beim Trocknen verloren

(KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3645, 3332 (breit), ≈ 2950 (mehrere Banden, schwach), 2240 (SiH), 1866, 1621, 1117, 817.

M3_{TES}

Die getrockneten Partikel **M3**_{OH} (4,10 g, 100 °C ü.N. im Vakuum) werden in 100 ml trockenem Toluol unter Argonatmosphäre im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wird 1 ml (5,15 mmol, 95 %) Triethoxysilan zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 d lang bei Rückflusstemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension mit 100 ml Petrolether (40/60) versetzt und die Partikel mittels Zentrifuge abgetrennt. Das Produkt wird zweimal mit jeweils 200 ml Petrolether (40/60) und einmal mit 200 ml DCM gewaschen. Nach jedem Waschgang werden die Partikel mittels Zentrifuge abgetrennt und im Ultraschallbad wieder suspendiert. Unter vermindertem Druck wird ein Großteil der Restlösemittel entfernt. Anschließend werden die farblosen Partikel bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,02 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3658, ≈ 3300 , ≈ 2950 (mehrere Banden, schwach), 2246 (SiH), 1862, 1619, 1117, 817.

Typ60_{TES}

Trockenes **Typ60**_{OH}-Material (4,77 g) wird mittels Ultraschall in 140 ml trockenem Toluol suspendiert und mit 2,5 ml Triethoxysilan (95 %) versetzt. Das Gemisch wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und 2 d lang bei dieser Temperatur und heftigem Rühren gehalten. Nach Abkühlen auf RT werden 110 ml Petrolether (40/60) zugegeben und die Partikel abzentrifugiert. Das Produkt wird nacheinander zuerst mit 3×250 ml Petrolether (40/60) dann mit 250 ml DCM gewaschen. Die Partikel werden nach jedem Schritt abzentrifugiert

und erneut mit Ultraschall suspendiert. Restlösemittel wird im Vakuum entfernt und das farblose Material schließlich unter vermindertem Druck bei 100 °C 2 h lang getrocknet. Ausbeute: 4,90 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3650, \approx 3300 (breit), 2981, 2935, 2902, 2239 (SiH), 1986, 1870, 1620, 1087, 800, 952, 881, 800; $^{13}\text{C}\{50,32 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 18 (CH₃, -OEt), 60 (CH₂, -OEt); $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -67 (T_{H}^1), -75 (T_{H}^2), -85 (T_{H}^3), -101 (Q^3), -110 (Q^4); EDX: Energie in keV (20 kV Beschleunigungsspannung) 1,75 (Si-K _{α} und Si-K _{β}).

6.4.4 Chlorierungs/Reduktions-Sequenz – Typ60_{SiH}, fs_{SiH}

Ein detaillierter Aufbau der Reaktionsanlage kann Ref.[61] und Ref.[66] entnommen werden.

Typ60_{SiH}

Es werden 14,3 g Kieselgel (Typ60, Acros-Organics) in einem Quarzrohr mit mittig eingesetzter Fritte vorgelegt und 4 h lang bei 100 °C vorgetrocknet (das Quarzrohr ist über einen Dreiweghahn mit der Pumpe und einer Waschflasche mit Wasser verbunden). Man erhöht die Temperatur innerhalb von 4 h auf 800 °C und tempert das Material über Nacht. Mittels Argonstrom werden 15 ml SOCl₂ durch das Quarzrohr geleitet (der Kolben mit SOCl₂ wird dabei auf \approx 70 °C erwärmt). Anschließend wird Wasserstoff durch das Rohr geleitet und die Temperatur 2 h lang auf 900 °C erhöht. Man lässt unter Wasserstoffatmosphäre auf \approx 630 °C abkühlen und wechselt schließlich auf Argon. Nach Erreichen von RT erhält man ein leicht gräulich gefärbtes Pulver. Ausbeute: 9,86 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} \approx$ 3747, 3510 (breit, schwach), 2287 (SiH), 1978, 1874, 1631, 1132, 1039, 879, 808; $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -83 (T_{H}^3), -100 (Q^3), -107 (Q^4); EDX: Energie in keV (20 kV Beschleunigungsspannung) 1,75 (Si-K _{α} und Si-K _{β}), 2,63 (Cl-K _{α}).

fs_{SiH}

In einem Quarzrohr mit mittig liegender Fritte werden 3,6 g *fumed silica* vorgelegt, in einen Röhrenofen eingeführt und über einen Dreiweghahn mit einer Pumpe und einer mit Wasser befüllten Waschflasche verbunden. Das *fumed silica* muss mit einem Stück Quarzwolle im Rohr fixiert werden, da durch den Argon- und Wasserstoffstrom das feine Material stark aufgewirbelt wird. Das Kieselgel wird unter Vakuum (\approx 10 mbar) zuerst 4 h lang bei 100 °C vorgetrocknet und dann innerhalb von 4 h auf 800 °C erhitzt. Diese Temperatur wird weitere 14 h lang gehalten. Anschließend werden ebenfalls bei 800 °C 10 ml SOCl₂ mittels Argonstrom durch das Quarzrohr geleitet (der Kolben mit SOCl₂ wird dabei auf \approx 70 °C erhitzt). Ist alles Thionylchlorid verbraucht, leitet man Wasserstoff durch das Rohr und erhöht die Temperatur auf 880 °C. Nach 90 min bei 880 – 900 °C wechselt man wieder auf Argon und

lässt abkühlen. Ist eine Temperatur unter 300 °C erreicht, kann das Argon abgestellt und das Quarzrohr luftdicht verschlossen werden. Man erhält ein opakes voluminöses Material. Ausbeute: 3 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3747, 2290 (SiH); $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -82 (T_{H}^3), -100 (Q^3), -110 (Q^4); EDX: Energie in keV (20 kV Beschleunigungsspannung) 1,75 (Si- K_{α} und Si- K_{β}), 2,65 (Cl- K_{α}).

6.4.5 Umsetzung mit Chlorsilanen – **M4**_{SiMe₂H}, **Typ60**_{SiMe₂H} und **Typ60**_{SiMe₂hexenyl}

Die Umsetzung von OH-terminierten Kieselgelen mit Chlorsilanen wurde nach einer Variation der Vorschrift in Ref.[129] durchgeführt.

M4_{SiMe₂H}

Die rehydroxylierten Partikel **M4**_{OH} (927 mg, ü.N. bei 100 °C unter Vakuum getrocknet) werden in einem Stickstoffkolben vorgelegt und in 7 ml trockenem DCM (Acros-Organics, extra trocken, 3 Å Molsieb, AcroSeal Flasche) mit Hilfe von Ultraschall suspendiert. Anschließend wird mit 150 μl (1,3 mmol) 2,6-Lutidin, dann mit 100 μl Dimethylchlorsilan versetzt (man beobachtet die Bildung eines Aerosols). Man rührt eine Stunde lang bei RT und versetzt dann mit \approx 30 ml Et₂O. Das Kieselgel sowie das gebildete Pyridiniumsalz werden abzentrifugiert und der Rückstand zuerst mit 50 ml Wasser (entfernt das Pyridiniumsalz), 2 \times 50 ml Petrolether (40/60) und schließlich mit 50 ml Et₂O⁵ gewaschen (nach jedem Schritt werden die Partikel abzentrifugiert und im Ultraschallbad wieder suspendiert). Man lässt an Luft vortrocknen und entfernt Restlösemittel im Vakuum. Schließlich wird das graue hydrophobe Material über Nacht bei 100 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 740 mg. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3351 (breit), 2148 (schwach, SiH), 1863, 1630, 1112; $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 0,3 (M_{H}), -101 (Q^3), -109 (Q^4).

Typ60_{SiMe₂H}

Es werden 1,7 g getrocknetes **Typ60**_{OH} in \approx 10 ml trockenem DCM suspendiert und zuerst mit 0,51 ml (4,4 mmol) 2,6-Lutidin, dann mit 0,4 ml (3,67 mmol) Dimethylchlorsilan versetzt (Aerosolbildung). Man rührt das Reaktionsgemisch 90 min lang bei RT und versetzt dann mit 30 ml Et₂O. Anschließend wird das Kieselgel sowie das ausgefallene Pyridiniumsalz über eine Fritte von der Reaktionslösung getrennt. Der Rückstand wird zuerst gründlich mit Wasser (entfernt das Pyridiniumsalz), dann mit EtOH und schließlich mit Et₂O gewaschen. Der farblose hydrophobe Feststoff wird unter Vakuum bei RT getrocknet. Ausbeute: 1,72 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3652, 3299 (breit), 2965, 2908, 2147 (stark, SiH), 1872,

⁵Bei der Verwendung von Et₂O muss darauf geachtet werden, dass während des Abzentrifugierens der Druck im Zentrifugenröhrchen durch die sich aufbauende Hitze während des Betriebs der Zentrifuge nicht zu stark ansteigt.

1084; $^{13}\text{C}\{50,32\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 1,0 (CH_3); $^{29}\text{Si}\{59,62\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -1,5 (M_{H}), -100 (Q^3), -109 (Q^4).

Typ60_{SiMe₂hexenyl}

Unter Argonatmosphäre werden 1,06 g trockenes **Typ60**_{OH}-Kieselgel in 10 ml trockenem DCM (Acros-Organics, extra trocken, 3 Å Molsieb, AcroSeal Flasche) suspendiert und zuerst mit 0,43 ml (3,75 mmol) 2,6-Lutidin, dann mit 0,6 ml (2,89 mmol, 95 %) Chlorhexenyldimethylsilan versetzt (Aerosolbildung). Das Reaktionsgemisch wird ≈ 22 h bei RT gerührt und anschließend das modifizierte Kieselgel über eine Fritte getrennt. Der Rückstand wird zuerst mit 120 ml DCM, dann mit jeweils 60 ml an EtOH, H₂O, EtOH und wiederum DCM gewaschen. Das farblose Material wird unter Vakuum von Restlösemittel befreit und anschließend bei 80 °C unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet. Ausbeute: 1,12 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3491 (breit), 3082, 2960, 2927, 2859, 1641, 1446, 1411, 1091, 794; $^{13}\text{C}\{50,32\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 1 (SiCH_3), 19 – 35 (SiCH_2 , CH_2 -Kette), 115 – 153 (Doppelbindung); $^{29}\text{Si}\{59,62\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 14 (M_{H}), -101 (Q^3), -110 (Q^4).

6.4.6 Synthese von 1-Methyl[4,4']bipyridiniumiodid (4)

Verbindung **4** wurde nach Ref.[136] dargestellt. Unter einer Argonatmosphäre werden 3,58 g (22,9 mmol) 4,4'-Bipyridin in 45 ml trockenem DCM gelöst und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Man gibt 1,16 ml (25,7 mmol) MeI hinzu und rührt die gelbe Suspension über Nacht. Der Niederschlag wird an Luft abgesaugt und mit 300 ml EtOAc gewaschen. Der Rückstand wird in 60 ml heißem MeOH aufgenommen und die Lösung auf ≈ 11 °C gekühlt. Die gebildeten gelben Kristalle werden abfiltriert und mit 400 ml EtOAc gewaschen. Die Mutterlauge wird eingengt und wieder auf ≈ 11 °C gekühlt. Der Niederschlag wird wiederum abfiltriert und die vereinigten Rückstände bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,16 g (76 % d. Th.). Smp.: 247 – 248 °C (Ref.[136]: > 248 °C); $^1\text{H}\{400,16\text{ MHz}\}$ -NMR (D_2O): δ/ppm 4,40 (s, 3H, CH_3), 7,89 (d, 2H, $J = 6,10$ Hz, ArH), 8,35 (d, 2H, $J = 6,61$ Hz, ArH), 8,74 (d, 2H, $J = 6,10$ Hz, ArH), 8,87 (d, 2H, $J = 6,61$ Hz, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$ 171,09167, gefunden $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$ 171,091638; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3118 (m), 3088 (m), 3025 (ss, breit), 1960 (s), 1653 (s), 1602 (s), 1548 (s), 1417 (s), 1334 (s), 1222 (s), 1195 (s), 864 (s), 813 (s), 714 (s), 487 (s); Elementaranalyse: berechnet $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{I}]$ C 44,32 % H 3,72 % N 9,40 %, gefunden: C 44,49 % H 3,65 % N 9,40 %.

6.4.7 Synthese von 1,1'-Dimethyl[4,4']Bipyridinium-2PF₆ (MV²⁺·2PF₆⁻)

Es werden 1,36 g (4,57 mmol) **4** vorgelegt und in 20 ml trockenem DMF (Alfa, ChemSeal) gelöst. Anschließend gibt man 0,57 ml (9,13 mmol) Methyljodid hinzu und erwärmt das Gemisch auf 90 °C. Nach Rühren über Nacht lässt man abkühlen und nutscht den ausgefallenen roten Feststoff ab. Man wäscht mit 60 ml EtOAc nach und nimmt den Filterkuchen in 20 ml Wasser auf. Zur gerührten Salzlösung werden 25 ml einer gesättigten wässrigen NH₄PF₆-Lösung gegeben und die Suspension 45 min lang bei RT gerührt. Man saugt ab und wäscht mit ≈ 35 ml Wasser. Der Rückstand wird in einer heißen Mischung aus 40 ml MeOH und ≈ 5 ml Aceton aufgenommen. Man lässt abkühlen und nutscht den blass gelben Rückstand ab, digeriert mit etwas Wasser und trocknet das Produkt im Vakuum (3 d). Ausbeute: 1,75 g (80 % d. Th.). ¹H{400,16 MHz}-NMR (DMF-d₇): δ/ppm 4,87 (s, 6H, 2×CH₃), 9,68 (d, 4H, *J* = 6,61 Hz, ArH), 9,11 (d, 4H, *J* = 6,61 Hz, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): *m/z* berechnet [C₁₂H₁₄N₂PF₆]⁺ 331,07933, gefunden [C₁₂H₁₄N₂PF₆]⁺ 331,07931.

6.4.8 Synthese von 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-1'-methyl-[4,4']bipyridiniumdiiodid (**3**)

Verbindung **3** wurde nach einer Variante der in Ref.[94] beschriebenen Methode dargestellt. Es werden 386 mg (1,295 mmol) **4** unter Argonatmosphäre in 7,5 ml trockenem DMF gelöst und mit 0,6 ml (2,91 mmol) Trimethoxy(3-iodpropyl)silan (95 %) versetzt. Die Reaktionslösung wird im geschlossenen Gefäß auf 90 °C erwärmt und 21 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die rote Suspension mit 100 ml trockenem Toluol versetzt und der gebildete Niederschlag abzentrifugiert. Das Rückstand wird zweimal mit je 45 ml Toluol gewaschen (nach jedem Waschgang wird abzentrifugiert und mittels Ultraschall resuspendiert) und das rote Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 650 mg (85 % d. Th.). Smp.: > 220 °C (wird schwarz); ¹H{400,16 MHz}-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm 0,62 (m, 2H, SiCH₂), 2,02 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 3,47 (s, 6H, -OCH₃), 4,44 (s, 3H, NCH₃), 4,66 (t, 2H, *J* = 7,20 Hz, NCH₂), 8,77 (d, 2H, *J* = 6,82 Hz, ArH), 8,79 (d, 2H, *J* = 7,02, ArH), 9,29 (d, 2H, *J* = 6,82 Hz, ArH), 9,38 (d, 2H, *J* = 6,82 Hz, ArH); ¹³C{¹H}-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm 5,39 (SiCH₂), 24,67 (SiCH₂CH₂), 48,05 (NCH₃), 50,16 (-OCH₃), 62,80 (NCH₂), 126,05 (Ar: CH), 126,51 (Ar: CH), 145,71 (Ar: CH), 146,57 (Ar: CH), 148,13 (Ar: C), 148,46 (Ar: C); FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3429 (breit, m) 3086 (m), 3012 (breit, ss), 2945 (s), 2841 (s), 1637 (ss), 1554 (m), 1504 (m), 1442 (s), 1350 (m), 1272 (m), 1226 (m), 1184 (s), 1083 (ss), 817 (ss), 779 (s), 574 (m), 484 (m), 443 (m); UV/Vis (H₂O): λ/nm Dikation: 228 (max), 260; Monoradikalkation: 563, 603 (max), 663, 729, ESR in DMF/H₂O/Na₂S₂O₄ **3**^{•+}: *g* = 2,0028; Kopplungskonstanten: *a*/*G* *a*_H(ArH) = 1,487 (2), *a*_H(ArH) = 1,505 (2), *a*_H(ArH) = 1,518 (2), *a*_H(ArH) = 1,308 (2), *a*_H(NCH₃) = 4,145 (3), *a*_H(NCH₂CH₂) = 2,601 (2), *a*_H(NCH₂CH₂) = 0,986 (2), *a*_N = 4,137 (1), *a*_N = 4,088 (1), Korrelationsfaktor: 0,9956, Linienbreite: 0,399 G.

6.4.9 Viologenimmobilisierung auf OH-terminierten Partikeln – **vio@M1d_{SiOSi}** und **vio@M2c_{SiOSi}**

Synthese von **vio@M1d_{SiOSi}**

Zu einer auf 60 °C erwärmten Suspension aus 1,02 g **M1d_{OH}** (getrocknet) in 20 ml trockenem DMF wird eine Lösung aus 15 ml trockenem DMF, die 352 mg (0,6 mmol) 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-1'-methyl-[4,4']bipyridiniumdiodid **3** enthält, hinzugegeben. Der Ansatz wird im geschlossenen Kolben auf 100 °C erwärmt und 3 d lang heftig gerührt. Man lässt die rote Suspension auf RT abkühlen und trennt die Partikel mittels Zentrifuge ab. Anschließend wird das Material zuerst mit 45 ml DMF, dann mit 45 ml MeCN und schließlich mit 2×45 ml EtOAc gewaschen. Nach jedem Reinigungsschritt wird abzentrifugiert und im Ultraschallbad resuspendiert. Die Partikel werden zwei Tage lang bei 60 – 70 °C unter Vakuum getrocknet. Man erhält ein oranges Pulver. Ausbeute: 0,93 g (91 %, bezogen auf die Menge an eingesetztem **M1d_{OH}**). REM: $d_{\text{REM}} = 238 \pm 21$ ($n = 88$, $m = 5$), DLS: $d_{\text{DLS}}(\text{EtOH}) = 250$ nm; $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -91 (Q^2), -101 (Q^3), -108 (Q^4); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Test (H_2O): positiv, Blaufärbung; Reflexions-UV/Vis: λ/nm 267, 388; ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3,7$ V: $g = 2,027$; Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{vio}} = 35$ $\mu\text{mol g}^{-1}$ (C/%: 0,58; Mittelwert aus zwei Einzelmessungen); EDX: Energie in keV (20 kV Beschleunigungsspannung) 1,75 (Si- K_α und Si- K_β), 3,97, 4,27 (I- L_α und - L_β).

Darstellung von **vio@M2c_{SiOSi}**

Es werden 978 mg **M2c_{OH}** vorgelegt und bei 100 °C eine Stunde lang im Vakuum getrocknet. Nach Abkühlen auf RT unter Argonatmosphäre werden die Partikel in 60 ml einer Mischung aus trockenem DMF und MeCN (1:1) suspendiert (Ultraschall). Die Suspension wird auf 60 °C erhitzt und 212 mg (0,36 mmol) **3** gelöst in 14 ml DMF/MeCN (1:1) zugegeben. Die Temperatur wird auf 100 °C erhöht und das Reaktionsgemisch 2 d lang unter Argonatmosphäre in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Man lässt abkühlen, versetzt mit 55 ml trockenem MeCN und separiert die Partikel mittels Zentrifuge. Der Rückstand wird nacheinander zuerst mit 120 ml trockenem MeCN, dann mit 90 ml einer trockenen Mischung aus DMF/MeCN (5:4) und schließlich mit 135 ml trockenem THF gefolgt von 135 ml trockenem DCM gewaschen. Nach jedem Schritt wurden die Partikel mittels Ultraschall resuspendiert und abzentrifugiert (es wurde auf eine schnelle Durchführung geachtet, da mit der vorhandenen Zentrifuge nicht unter Schutzgas gearbeitet werden kann). Schließlich wird das orange Material im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Ausbeute: 880 mg (90 % bezogen auf die Menge an eingesetztem **M2c_{OH}**). REM: $d_{\text{REM}} = 132 \pm 10$ ($n = 155$, $m = 2$), DLS: $d_{\text{DLS}}(\text{H}_2) = 170$ nm, $d_{\text{DLS}}(\text{EtOH}) = 194$ nm; DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3655, 3300, 3055, 2943, 2891, 1724, 1674, 1632; $^{13}\text{C}\{100,56 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 9,7 (SiCH₂), 25,3 (CH₂), 48,4

(NCH₃ und -OCH₃), 61,2 (NCH₂), 128,2 und 145,9 (Aromaten); ²⁹Si{79,46 MHz}-CP/MAS-NMR: δ /ppm $-92 (Q^2)$, $-100 (Q^3)$, $-109 (Q^4)$ ⁶; Na₂S₂O₄-Test (H₂O): positiv, Blaufärbung; AgNO₃-Test (H₂O): positiv (gelber Niederschlag); UV/Vis (H₂O): λ /nm Dikation: 226, 264; Monoradikalkation: 548, 602, 671, 743; Reflexions-UV/Vis: λ /nm 261, 382; ESR in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN, $U = 3,7$ V: $g = 2,0024$; ESR in 0,1 M NBu₄PF₆/DMF, $U = 3,5$ V: $g = 2,003$; ESR in DMF/Na₂S₂O₄: $g = 2,003$; Γ_{vio} : Fajans: $48 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$; Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{vio}} = 100 \pm 1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (C/%: $1,68 \pm 0,02$; Mittelwert aus drei Einzelmessungen); EDX: Energie in keV (20 kV Beschleunigungsspannung) 1,75 (Si-K _{α} und Si-K _{β}) 3,94, 4,25, 4,54 (alle I-L _{α} und -L _{β}).

6.4.10 Thermisch induzierte Hydrosilylierung – BrC11@M2b_{TES}, BrC11@M3_{TES}, BrC11@Typ60_{TES} und BrC11@Typ60_{SiH}

BrC11@M2b_{TES}

Getrocknetes **M2b**_{TES} (1 g) wird in 10 ml trockenem *n*-Hexadecan und 2,658 g (11,4 mmol) 11-Bromundec-1-en suspendiert (Ultraschall) und das Reaktionsgemisch mit Argon gesättigt. Die Suspension wird im geschlossenen Kolben auf 180 °C erwärmt und 3 d lang bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt die farblose Suspension auf RT abkühlen und gibt ≈ 100 ml Petrolether (40/60) hinzu. Die Partikel werden abzentrifugiert und je zweimal mit 50 ml Petrolether (40/60) und 50 ml DCM gewaschen (nach jedem Waschgang wird abzentrifugiert und mittels Ultraschall resuspendiert). Das farblose Material wird im Vakuum von Restlösemittel befreit und anschließend bei 70 °C über Nacht unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 0,48 g. REM: $d_{\text{REM}} = 174 \pm 8$ ($n = 17$, $m = 1$); DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3656, ≈ 3375 , 2935, 2858, 2254, 1867, 1620, 1118, 814; ¹³C{50,32 MHz}-CP/MAS-NMR: δ /ppm 21 (CH₂, -OEt, sehr schwach), 30 (breit, CH₂-Gruppen des Linkers), 66 ppm (CH₂, -OEt, sehr schwach); ²⁹Si{59,62 MHz}-CP/MAS-NMR: δ /ppm $-101 (Q^3)$, $-110 (Q^4)$.

BrC11@M3_{TES}

Es werden 4,0 g **M3**_{TES} (getrocknet bei 100 °C ü.N. unter Vakuum) in einer Mischung aus 40 ml trockenem *n*-Hexadecan und 5,5 ml (≈ 25 mmol) trockenem 11-Bromundec-1-en (95 %) suspendiert (Ultraschall) und die Lösung wird mittels Durchspülen von Argon von Sauerstoff befreit. Das Reaktionsgemisch wird unter Argonatmosphäre im geschlossenen Kolben auf 185 °C erwärmt und 6 d lang heftig gerührt. Man lässt die braune Suspension abkühlen und versetzt mit 150 ml Petrolether (40/60). Die Partikel werden abzentrifugiert

⁶Die ¹³C- und ²⁹Si-CP/MAS-NMR-Experimente wurden an der Fakultät für Chemie und Biochemie (Universität Bochum) durchgeführt

und nacheinander mit 3×200ml Petrolether (40/60) und 2×200 ml DCM gewaschen. Nach jedem Schritt wird abzentrifugiert und mittels Ultraschall resuspendiert. Das farblose Material wird im Vakuum von Restlösemittel befreit und schließlich bei 80 °C im Vakuum über Nacht getrocknet. Ausbeute: 3,92 g. REM: $d_{\text{REM}} = 244 \pm 17$ nm ($n = 99$, $m = 5$); DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3663, \approx 3300, 2988, 2937, 2863, 2259, 1866, 1621, 1117, 812; $^{13}\text{C}\{50,32$ MHz}-CP/MAS-NMR: δ/ppm 31 (breit, CH_2 -Gruppen des Linkers), 62 ppm (CH_2 , -OEt); $^{29}\text{Si}\{59,62$ MHz}-CP/MAS-NMR: δ/ppm -102 (Q^3), -108 (Q^4); Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{BrC11}} = 26 \pm 5$ $\mu\text{mol g}^{-1}$ (C/% 0,47 \pm 0,09, Mittelwert aus fünf Einzelmessungen).

Analyse der Reaktionslösung:

$^1\text{H}\{400,16$ MHz}-NMR (CDCl_3): 11-Bromundec-1-en: δ/ppm 1,25 – 1,28 (CH_2 -Gruppen, Linker und Lösemittel), 1,83 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2,03 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 3,40 (t, 2H, $J = 6,95$ Hz, CH_2Br), 4,95 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,80 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); *n*-Hexadecan: 0,87 (t, CH_3), 1,25 – 1,28 (CH_2 -Gruppen, Linker und Lösemittel); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{100,62$ MHz}-NMR (CDCl_3): δ/ppm 11-Bromundec-1-en: 28 – 34 (CH_2 -Gruppen), 114,1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 139,1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); *n*-Hexadecan: 14,12 (CH_3), 22 – 31 (CH_2).

BrC11@Typ60_{TES}

Unter Schutzgasatmosphäre werden 4,54 g **Typ60**_{TES} (getrocknet bei 100 °C ü.N. unter Vakuum) vorgelegt und in 40 ml trockenem *n*-Hexadecan und 5 ml (\approx 23 mmol, 95 %) 11-Bromundec-1-en suspendiert (Ultraschall, \approx 15 min). Die homogene Suspension wird im geschlossenen Kolben auf 185 °C erwärmt und 6 d lang heftig gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, wird mit 150 ml Petrolether (40/60) versetzt und das Material abzentrifugiert. Die farblosen Partikel werden in 200 ml Petrolether mittels Ultraschall resuspendiert und abermals abzentrifugiert. Der Reinigungsschritt wird noch zweimal mit jeweils 200 ml Petrolether (40/60) und zweimal mit jeweils 200 ml DCM wiederholt. Das Kieselgel wird unter Vakuum von Restlösemittel befreit und anschließend bei 80 °C über Nacht unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 4,16 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3655, \approx 3300 (breit), 2981, 2935, 2906, 2860, 2256, 1978, 1872, 1624, 1087, 958, 883, 800; $^{13}\text{C}\{50,32$ MHz}-CP/MAS-NMR: δ/ppm 18 (CH_3 , -OEt), 31 (breit, CH_2 -Gruppen des Linkers), 61 (CH_2 , -OEt); $^{29}\text{Si}\{59,62$ MHz}-CP/MAS-NMR: δ/ppm -77 (T_{H}^2), -84 (T_{H}^3), -103 (Q^3), -111 (Q^4); Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{BrC11}} = 208$ $\mu\text{mol g}^{-1}$ (C/% 3,743, Mittelwert aus zwei Einzelmessungen).

BrC11@Typ60_{SiH}

Die getrockneten **Typ60**_{SiH}-Partikel (657 mg, 100 °C und Vakuum, 30 min) werden in 10 ml Cyclooctan (99 %+) mit Ultraschall suspendiert und das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 4,5 ml (\approx 23 mmol, 95 %) trockenem 11-Bromundec-1-en versetzt. Die Lösung wird

zum Sieden gebracht (Ölbadtemperatur: 180 °C) und 2 d lang heftig gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden 50 ml Petrolether (40/60) hinzugegeben und das Kieselgel mittels Zentrifuge abgetrennt. Das braune Material wird in einer Soxhletapparatur mit Petrolether (40/60) über Nacht von Eduktresten befreit. Das hellbraune Kieselgel wird an Luft vorgetrocknet und anschließend unter Vakuum von Restlösemittel befreit (mehrere Stunden). Ausbeute: 636 mg. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} \approx 3400$ (breit, schwach), 2932, 2859, 2277, 1976, 1870, 1640, 1074, 880, 809; $^{13}\text{C}\{50,32 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: $\delta/\text{ppm} \approx 31$ (breit, CH_2 -Gruppen des Linkers), 114 – 141 (Restolefin oder Verunreinigung); $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: $\delta/\text{ppm} -84$ (T_{H}^3) mit einer Schulter bei -74 ppm (T_{H}^2), -104 (Q^3), -110 (Q^4).

Analyse der Reaktionslösung:

$^1\text{H}\{400.16 \text{ MHz}\}$ -NMR (CDCl_3): δ/ppm Cyclooctan: 1,52 (CH_2 -Gruppen); 11-Bromundec-1-en: $\approx 1,2 - 1,4$ (CH_2 -Gruppen), 1,84 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2,03 (quartett, 2H, CH_2CHCH_2), 3,39 (m, 2H, CH_2Br), 5,79 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4,96 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

6.4.11 Viologenimmobilisierung auf linkermodifiziertem Kieselgel – **vio@M2b_{TES}**, **vio@M3_{TES}**, **vio@Typ60_{TES}** und **vio@Typ60_{SiH}**

vio@M2b_{TES}

Material **BrC11@M2b_{TES}** (326 mg, getrocknet bei 60 °C im Vakuum, 20 min) wird in 20 ml trockenem MeCN suspendiert (Ultraschall) und mit 102 mg (342 μmol) 1-Methyl[4,4']bipyridiniumiodid **4** versetzt. Anschließend wird das Gemisch auf Rückflusstemperatur erhitzt (Ölbadtemperatur: 95 °C) und insgesamt 3 d lang heftig gerührt. Nach $\approx 24 \text{ h}$ und 48 h werden zuerst 22 ml, dann 5 ml trockenes MeCN hinzugegeben (bei dieser Temperatur verdampft das MeCN schnell). Man lässt abkühlen und versetzt die Suspension mit 80 ml MeCN, zentrifugiert die Partikel ab und wäscht mit 50 ml MeCN, 50 ml Wasser, 50 ml MeCN und schließlich mit 50 ml DCM. Nach jedem Schritt wird abzentrifugiert und mittels Ultraschall resuspendiert. Man entfernt restliches Lösemittel im Vakuum und trocknet dann das schwach braune Material bei 50 °C unter vermindertem Druck. Ausbeute: 240 mg. REM: $d_{\text{REM}} = 156 \pm 9 \text{ nm}$ ($n = 49$, $m = 3$); DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3653, ≈ 3365 (breit), 2933, 2860, 2256 (schwach, SiH), 1859, 1622, 1101, 808; Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{vio}} = 20 \mu\text{mol g}^{-1}$ (C/% 0,54, Mittelwert aus zwei Einzelmessungen); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Test (H_2O): schwache Blaufärbung.

vio@M3_{TES}

Es werden 2,551 g **BrC11@M3_{TES}** (getrocknet, 1 h bei 80 °C unter Vakuum) in 50 ml trockenem DMF suspendiert (Ultraschall) und mit einer Lösung aus 14 ml trockenem DMF, das 0,503 g (1,7 mmol) **4** enthält, versetzt. Die Suspension wird nochmals im Ultraschallbad behandelt ($\approx 6 \text{ min}$) und im geschlossenen Kolben auf 100 °C erwärmt. Nach zweitägigem

Rühren lässt man abkühlen und versetzt mit 30 ml MeCN. Man zentrifugiert ab und wäscht nacheinander mit 80 ml DMF, 90 ml MeCN und 90 ml Petrolether (40/60). Nach jedem Schritt wird abzentrifugiert und mittels Ultraschall resuspendiert. Die Partikel werden zuerst an Luft, dann unter Vakuum bei RT und schließlich bei 60 °C unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet. Ausbeute: 2,292 g. REM: $d_{\text{REM}} = 229 \pm 16$ nm ($n = 73$, $m = 4$); DLS: $d_{\text{EtOH}} = 236$ nm; DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3662, ≈ 3300 (breit), 2993, 2858, 2259 (schwach, SiH), 1866, 1621, 1117, 810; Reflexions-UV/Vis: λ/nm 260, ≈ 380 (breit); $^{13}\text{C}\{50,32 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 19 (CH_2 , -OEt), 30 (breit, CH_2 -Gruppen des Linkers), 62 (NCH_2 und $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 127 – 147 (Aromaten); $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -90 (Q^2), -100 (Q^3), -109 (Q^4); ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3,7$ V: $g = 2,0035$; Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{vio}} = 15 \pm 3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (C/% $0,39 \pm 0,08$, Mittelwert aus drei Einzelmessungen).

vio@Typ60_{TES}

Zu einer homogenen Suspension aus 3,75 g getrocknetem **BrC11@Typ60_{TES}** in 60 ml trockenem DMF wird eine Lösung aus 20 ml trockenem DMF, das 1 g (3,35 mmol) **4** enthält, gegeben. Das Gemisch wird im geschlossenen Reaktionskolben auf 100 °C erwärmt und 2 d lang heftig gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden 120 ml MeCN hinzugegeben und die Partikel mittels Zentrifuge von der Lösung separiert. Das orange-gelbe Material wird in 200 ml DMF mittels Ultraschall resuspendiert und wiederum abzentrifugiert. Der Reinigungsschritt wird zuerst mit 2×200 ml MeCN, dann mit 2×200 ml Petrolether (40/60) wiederholt. Die Partikel werden an Luft vorgetrocknet und schließlich bei 70 °C unter Vakuum von Restlösemittel befreit. Ausbeute: 3,55 g. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3737, 3649, ≈ 3300 (breit), 2981, 2935, 2904, 2860, 2254 (SiH), 1975, 1872, 1654, 1620, 1087, 958, 885, 800; Reflexions-UV/Vis: λ/nm 260, ≈ 380 (breit), 450; $^{13}\text{C}\{50,32 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm 18 (CH_3 , -OEt), 31 (breit, CH_2 -Gruppen des Linkers), 61 (CH_2 , -OEt), 131 – 165 (Aromaten); $^{29}\text{Si}\{59,62 \text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: δ/ppm -75 (T_{H}^2), -84 (T_{H}^3), -102 (Q^3), -110 (Q^4); ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3,7$ V: $g = 2,003$; Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{vio}} = 134 \mu\text{mol g}^{-1}$ (C/% 4,02, Mittelwert aus zwei Einzelmessungen).

vio@Typ60_{SiH}

Getrocknetes **BrC11@Typ60_{SiH}**-Kieselgelmateriale (520 mg) wird in 20 ml trockenem DMF suspendiert und mit 100 mg (0,336 mmol) **4** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d lang bei 100 °C im geschlossenen Kolben gerührt. Man lässt abkühlen und separiert das Kieselgel mit einer Fritte. Das Material wird nacheinander zuerst mit 120 ml Wasser, 60 ml EtOH und schließlich mit 120 ml Petrolether (40/60) digeriert. Nach Trocknen unter Vakuum bei RT erhält man ein blass oranges Pulver. Ausbeute: 520 mg. DRIFT (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} \approx 3300$

(breit), 2935, 2862, 2262, 1976, 1867, 1658, 1087, 806; Reflexions-UV/Vis: λ/nm 264, 350 – 500 nm; $^{13}\text{C}\{50,32\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: $\delta/\text{ppm} \approx 31$ (breit, CH_2 -Gruppen des Linkers), 128 – 166 (schwach, Aromaten); $^{29}\text{Si}\{59,62\text{ MHz}\}$ -CP/MAS-NMR: $\delta/\text{ppm} -90$ (Q^2), -100 (Q^3), -109 (Q^4); Elementaranalyse: $\Gamma_{\text{vio}} = 189 \mu\text{mol g}^{-1}$ (C/% 5,01, Mittelwert aus zwei Einzelmessungen).

6.4.12 Asymmetrische Viologene – Modellsubstanzen 6a – 8b

1-Butyl-1'-methyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (6a)

Zu einer Lösung aus 8 ml trockenem DMF und 500 mg (1,68 mmol) 1-Methyl[4,4']bipyridiniumiodid **4** werden unter Schutzgasatmosphäre 0,27 ml (2,52 mmol) 1-Brombutan gegeben und die Reaktionslösung anschließend über Nacht auf 90 °C erhitzt. Man lässt abkühlen, saugt den entstandenen roten Niederschlag ab und wäscht mit 40 ml EtOAc. Der in der Waschlösung (DMF/EtOAc) neu gebildete Feststoff wird abgesaugt und mit der ersten Produktfraktion vereinigt. Das rote Viologensalz wird im Vakuum bei RT mehrere Stunden lang getrocknet, in 6 ml Wasser gelöst und unter Rühren mit 8 ml einer 0,8 M wässrigen NH_4PF_6 -Lösung versetzt. Es bildet sich sofort ein voluminöser farbloser Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und mit 70 ml kaltem Wasser gewaschen. Schließlich wird aus heißem Methanol umkristallisiert. Nach Trocknen unter Vakuum erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 91 mg (10 % d. Th.). Smp.: 233 – 234 °C; $^1\text{H}\{400,16\text{ MHz}\}$ -NMR (Aceton- d_6): δ/ppm 0,98 (t, 3H, $J = 7,38\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1,47 (m, 2H, $J = 7,50\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 2,17 (m, 2H, NCH_2CH_2), 4,73 (s, 3H, NCH_3), 4,96 (t, 2H, $J = 7,50\text{ Hz}$, NCH_2), 8,82 und 8,84 ($2 \times d$ überlagert, 4H, $2 \times J = 6,36\text{ Hz}$, ArH), 9,37 (d, 2H, $J = 6,61\text{ Hz}$, ArH), 9,44 (d, 2H, $J = 6,61\text{ Hz}$, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 373,12628, gefunden $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 373,12640; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3149 (s), 3068 (s), 2968 (s), 2947 (m), 2883 (m), 1647 (s), 1568 (m), 1514 (m), 1458 (s), 1342 (m), 1276 (m), 1230 (m), 1190 (s), 835 (ss), 557 (ss), 524 (s); UV/Vis (MeCN): λ/nm 260, ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3\text{ V}$, **6a**⁺: $g = 2,0028$; Kopplungskonstanten: a/G $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,559$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,265$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,583$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,312$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_3) = 4,105$ (3), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,795$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,010$ (2), $a_{\text{N}} = 4,119$ (1), $a_{\text{N}} = 4,138$ (1); Korrelationsfaktor: 0,9866; Linienbreite: 0,466 G.

1-But-3-enyl-1'-methyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (6b)

Es werden 2,03 g (11,9 mmol) **4** in 32 ml trockenem DMF gelöst und mit 1 ml (21,8 mmol) 3-Brombut-1-en versetzt. Die Reaktionslösung wird auf 90 °C erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit 160 ml EtOAc gewaschen. Der in der Waschlösung gebildete Niederschlag wird ebenfalls abgesaugt

und mit der ersten Fraktion vereinigt. Das rote Salz wird in ≈ 40 ml Wasser gelöst und mit einer wässrigen NH_4PF_6 -Lösung (0,1 M, 10 ml) versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser (30 ml) gewaschen und aus heißem Methanol umkristallisiert. Zuletzt werden die erhaltenen bräunlichen Kristalle im Vakuum bei RT getrocknet. Ausbeute: 0,87 g (14 % d. Th.). Smp: 233 °C (wird schwarz); $^1\text{H}\{400,16 \text{ MHz}\}$ -NMR (Aceton- d_6): δ/ppm 2,96 (q, 2H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, CH_2CHCH_2), 4,72 (s, 3H, NCH_3), 5,02 – 5,12 (überlagert, 4H, NCH_2 und $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,94 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) 8,80 – 8,85 (4H, ArH), 9,35 (d, 2H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, ArH), 9,39 (d, 2H, $J = 6,8 \text{ Hz}$, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet $[\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 371,11063, gefunden $[\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 371,11052; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3141 (m), 3082 (m), 1643 (s), 1566 (m), 1512 (m), 1463 (s), 1342 (schwach), 1226 (schwach), 1193 (m), 1174 (m), 960 (m), 837 (ss, Schulter bei 881), 557 (ss), 528 (s); UV/Vis (MeCN): λ/nm 260, ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3 \text{ V}$, $\mathbf{6b}^+$: $g = 2,0029$; Kopplungskonstanten: a/G $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,410$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,463$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,584$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,639$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_3) = 4,042$ (3), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,701$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,442$ (2), $a_{\text{N}} = 4,044$ (1), $a_{\text{N}} = 4,034$ (1); Korrelationsfaktor: 0,9840; Linienbreite: 0,569 G.

1-Hexyl-1'-methyl[4,4']bipyridinium-2PF₆ (7a)

Eine Mischung aus 0,35 ml (2,52 mmol) 1-Bromhexan und 495 mg (1,66 mmol) 1-Methyl[4,4']bipyridiniumiodid in 8 ml trockenem DMF wird auf 90 °C erwärmt und unter Schutzgasatmosphäre über Nacht gerührt. Man kühlt 24 h lang auf ≈ 11 °C ab, saugt den roten Niederschlag ab und wäscht mit 40 ml EtOAc. Der in der Waschlösung neu gebildete Feststoff wird ebenfalls abfiltriert und die vereinigten Rückstände im Vakuum von Restlösemittel befreit. Anschließend wird das Viologensalz in 5 ml Wasser aufgenommen und mit 10 ml einer 0.8 M wässrigen NH_4PF_6 -Lösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit 70 ml kaltem Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus heißem Methanol und Trocknen im Vakuum erhält man feine farblose Nadeln. Ausbeute: 228 mg (25 % d. Th.). Smp.: 241 – 242 °C; $^1\text{H}\{400,16 \text{ MHz}\}$ -NMR (Acetone- d_6): δ/ppm 0,84 (t, 3H, $J = 7,12 \text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1,30 – 1,47 (6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,17 (m, 2H, NCH_2CH_2), 4,70 (s, 3H, NCH_3), 4,92 (t, 2H, $J = 7,63 \text{ Hz}$, NCH_2), 8,77 und 8,80 (2 \times d, 4H, ArH), 9,31 (d, 2H, $J = 6,61 \text{ Hz}$, ArH), 9,43 (d, 2H, $J = 6,61 \text{ Hz}$, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH) m/z berechnet $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 401,15758, gefunden $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 401,15737; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3143 (s), 3080 (s), 2960 (s), 2933 (s), 2871 (s), 1645 (ss), 1570 (s), 1510 (s), 1452 (s), 1382 (m), 1346 (m), 1278 (m), 1226 (s), 1193 (s), 1176 (m), 844 (ss), 557 (ss), 513 (s); UV/Vis (MeCN): λ/nm 260, ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3 \text{ V}$, $\mathbf{7a}^+$: $g = 2,0028$; Kopplungskonstanten: a/G $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,573$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,457$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,418$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,304$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_3) = 4,048$ (3), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,626$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,204$ (2), $a_{\text{N}} = 4,136$ (1), $a_{\text{N}} = 4,191$ (1); Korrelationsfaktor: 0,9827; Linienbreite: 0,609 G.

1-Hex-5-enyl-1'-methyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (7b)

Es werden 0,5 g (1,68 mmol) **4** in 8 ml trockenem DMF gelöst und mit 0,36 ml (2,52 mmol) 5-Bromhex-1-en versetzt. Die Lösung wird auf 90 °C erwärmt und über Nacht heftig gerührt. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf ≈ 11 °C ab, filtriert ab und wäscht den roten Feststoff mit 40 ml EtOAc. Der aus der Waschlösung ausgefallene Niederschlag wird ebenfalls abgesaugt, die beiden Fraktionen vereinigt und im Vakuum über Nacht von Restlösemittel befreit. Der Rückstand wird in 14 ml Wasser gelöst und solange mit einer 0,8 M wässrigen NH₄PF₆-Lösungen versetzt, bis sich kein neuer farbloser Niederschlag mehr bildet. Man filtriert wieder ab und wäscht mit 70 ml kaltem Wasser. Das Rohprodukt wird in heißem MeOH gelöst. Nach längerem Stehenlassen bei RT bilden sich bräunliche Kristalle, welche von der methanolischen Lösung durch Abfiltrieren getrennt werden. Der Rückstand wird mit 30 ml Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 147 mg (16 % d. Th.). Smp.: 205 °C; ¹H{400,16 MHz}-NMR (Aceton-d₆): δ /ppm 1,57 und 2,17 (6H, CH₂CH₂CH₂CHCH₂), 4,73 (s, 3H, NCH₃), 4,97 (4H, NCH₂ und CH=CH₂), 5,79 (m, 1H, CH=CH₂), 8,81 und 8,83 (2×d, 4H, 2× $J = 6,1$ Hz, ArH), 9,34 (d, 2H, $J = 5,34$ Hz, ArH), 9,44 (d, 2H, $J = 5,34$ Hz, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet [C₁₇H₂₂N₂PF₆]⁺ 399,14193, gefunden [C₁₇H₂₂N₂PF₆]⁺ 399,14209; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ 3143 (s), 3078 (m), 2981 (schwach), 2954 (m), 2924 (m), 2866 (schwach), 1645 (s), 1570 (s), 1512 (s), 1452 (s), 1346 (m), 1278 (m), 1224 (schwach), 1195 (schwach), 835 (ss), 713 (m), 557 (s), 509 (s); UV/Vis (MeCN): λ /nm 260, ESR in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN, $U = 3$ V, **7b**⁺: $g = 2,0028$; Kopplungskonstanten: a/G $a_H(\text{ArH}) = 1,666$ (2), $a_H(\text{ArH}) = 1,374$ (2), $a_H(\text{ArH}) = 1,608$ (2), $a_H(\text{ArH}) = 1,333$ (2), $a_H(\text{NCH}_3) = 4,075$ (3), $a_H(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,713$ (2), $a_H(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,039$ (2), $a_N = 4,104$ (1), $a_N = 4,113$ (1); Korrelationsfaktor: 0,9863; Linienbreite: 0,450 G.

1-Methyl-1'-octyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (8a)

Unter Schutzgasatmosphäre werden 536 mg (1,8 mmol) **4** in 8 ml trockenem DMF gelöst und mit 0,47 ml (2,7 mmol) 1-Bromoctan versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei einer Temperatur von 90 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Der rote Niederschlag wird abfiltriert und mit 40 ml EtOAc gewaschen. Die Waschlösung (DMF/EtOAc) wird nochmals filtriert, die vereinigten Feststoffe in 30 ml Wasser gelöst und mit 8 ml einer wässrigen NH₄PF₆-Lösung (1,2 M) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus heißem Methanol umkristallisiert. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser (5 ml) werden die gelblichen Kristalle unter Vakuum bei RT getrocknet. Ausbeute: 241 mg (23 % d. Th.). Smp.: > 270 °C; ¹H{400,16 MHz}-NMR (Aceton-d₆): δ /ppm 0,85 (t, 3H, $J = 6,85$ Hz, CH₂CH₃), 1,26 – 1,47 (10H, CH₂-Gruppen), 2,18 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4,71 (s, 3H, NCH₃), 4,94 (t, 2H, NCH₂), 8,79 und 8,82 (2×d, 4H, 2× $J = 6,61$ Hz, ArH), 9,34 (d, 2H, $J = 6,87$ Hz, ArH), 9,42 (d, 2H, $J = 6,87$ Hz,

ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet $[\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 429,18888, gefunden $[\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 429,18907; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3143 (m), 3080 (m), 2924 (s), 2858 (m), 1647 (s), 1571 (m), 1512 (m), 1469 (s), 1452 (s), 1346 (m), 1280 (m), 1222 (m), 1195 (m), 1182 (m), 831 (s, breit), 713 (s), 557 (s); UV/Vis (MeCN): λ/nm 261, ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3 \text{ V}$, $\mathbf{8a}^+$: $g = 2,0028$; Kopplungskonstanten: a/G $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,127$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,351$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,386$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,161$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_3) = 4,146$ (3), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,910$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,314$ (2), $a_{\text{N}} = 4,138$ (1), $a_{\text{N}} = 3,441$ (1); Korrelationsfaktor 0,9883; Linienbreite: 0,354 G.

1-Methyl-1'-oct-7-enyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (8b)

Es werden 932 mg (3,13 mmol) **4** in 14 ml trockenem DMF gelöst und mit 0,79 ml (4,69) mmol 8-Bromoct-1-en versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erwärmt und über Nacht gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit 40 ml EtOAc gewaschen. Das Filtrat (DMF/EtOAc) wird abermals abgesaugt und die vereinigten Salze in 100 ml Wasser gelöst. Anschließend wird eine wässrige NH_4PF_6 -Lösung (15 ml, 0,7 M) zugegeben und der entstandene Feststoff wiederum abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser (35 ml) wird aus heißem Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristalle werden von der Lösung separiert, mit wenig Wasser gewaschen und unter Vakuum bei RT getrocknet. Ausbeute: 559 mg (31 % d. Th.). Smp.: 245 °C; $^1\text{H}\{400,16 \text{ MHz}\}$ -NMR (Aceton- d_6): δ/ppm 1,38 – 1,51 (6H, CH_2 -Gruppen), 2,02 (2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,21 (m, 2H, $J = 7,8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,72 (s, 3H, NCH_3), 4,96 (4H, NCH_2 und $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,78 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 8,80 und 8,83 (2×d, 4H, $J = 6,61$ und $6,36 \text{ Hz}$, ArH), 9,35 (d, 2H, $J = 6,61 \text{ Hz}$, ArH), 9,42 (d, 2H, $J = 6,87 \text{ Hz}$, ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 427,17323, gefunden $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PF}_6]^+$ 427,17317; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3145 (s), 3082 (m), 2929 (s), 2860 (m), 1647 (s), 1571 (s), 1512 (s), 1452 (s), 1348 (m), 1278 (m), 1224 (s), 1197 (m), 1182 (m) 835 (ss, breit), 713 (s), 557 (s), 505 (m); UV/Vis (MeCN): λ/nm 261; ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 3 \text{ V}$, $\mathbf{8b}^+$: $g = 2,0028$; Kopplungskonstanten: a/G $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,386$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,313$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,351$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,112$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_3) = 4,106$ (3), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,970$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,219$ (2), $a_{\text{N}} = 3,437$ (1), $a_{\text{N}} = 4,140$ (1); Korrelationsfaktor 0,9869; Linienbreite 0,315 G.

1-Methyl-1'-undec-10-enyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (5)

Verbindung **5** wurde von M. Passon synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie sowie FT-ICR-MS charakterisiert[190]. Der Vollständigkeit halber sollen die in der vorliegenden Arbeit für **5** ermittelten Daten aus der FT-IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie der ESR-Spektroelektrochemie hier angegeben werden. Der Schmelzpunkt der Verbindungen wurde ebenfalls bestimmt.

Smp.: 235 – 236 °C (wird schwarz); FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3141 (s), 3080 (m), 2924 (ss), 2854 (s), 1645 (s), 1570 (s), 1512 (s), 1452 (s), 1346 (m), 1280 (m), 1222 (m), 1195 (m), 1109 (m) 835 (s, breit), 742 (m), 715 (m), 557 (s), 514 (s); UV/Vis (MeCN): λ/nm 260; ESR in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN, $U = 3$ V, **5**^{•+}: $g = 2,0028$; Kopplungskonstanten: a/G $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,601$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,491$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,577$ (2), $a_{\text{H}}(\text{ArH}) = 1,373$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_3) = 4,031$ (3), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 2,774$ (2), $a_{\text{H}}(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 1,049$ (2), $a_{\text{N}} = 4,129$ (1), $a_{\text{N}} = 4,156$ (1); Korrelationsfaktor 0,9862; Linienbreite 0,577 G.

6.4.13 Synthese von 1-(4-Brombutyl)-1'-methyl[4,4']bipyridinium·2PF₆ (**10a**)

Es werden 4,03 g (13,52 mmol) **4** vorgelegt und in 50 ml trockenem DMF (Acros-Organics, extra trocken, 3 Å Molsieb, AcroSeal Flasche) gelöst. Das Gemisch wird im geschlossenen Kolben auf 110 °C erwärmt und mit 1,7 ml (14,24 mmol) 1,4-Dibrombutan versetzt. Die rote Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildet sich ein feiner, roter Niederschlag, welcher abgesaugt und mit 300 ml Petrolether (40/60) gewaschen wird. Der Rückstand wird in 330 ml Wasser aufgenommen und mit 100 ml einer wässrigen Lösung, die 4,97 g (30,5 mmol) NH₄PF₆ enthält, versetzt. Die gelbe Suspension wird ≈ 20 min lang gerührt und anschließend der gebildete Feststoff abgenutscht. Man wäscht nacheinander zuerst mit 300 ml Wasser (Ag⁺-Test: negativ), dann mit 200 ml Petrolether (40/60) und trocknet den Rückstand im Vakuum bei 60 °C. Das Rohprodukt wird in 200 ml heißem Aceton aufgenommen und die Lösung abfiltriert. Man lässt einen Großteil des Acetons verdampfen, fällt das Produkt mit Wasser in der Kälte (≈ 11 °C), nutsch ab und wäscht den Rückstand mit 200 ml Wasser. Nach Trocknen im Ofen bei 70 °C erhält man ein gelbliches Pulver, das einer Mischung aus Bromid und Iodid ($\approx 1:1,5$) entspricht. Ausbeute: 3,417 g. ¹H{400,16}-NMR (Aceton-d₆) $\delta/\text{ppm} \approx 2$ (m, NCH₂CH₂, überlagert durch Aceton-Restsignal) 2,33 (m, CH₂CH₂Br(I)), 3,34 (t, $J = 6,95$ Hz (CH₂I)), 3,57 (t, $J = 6,95$ Hz (CH₂Br)), Integrationsverhältnis der Signale bei 3,34 und 3,57: $\approx 1,5:1$, 4,59 (s, CH₃), 5,03 (t, $J = 7,33$ Hz, NCH₂), 8,77 – 8,89 (ArH), 9,32 – 9,48 (ArH); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet [C₁₅H₁₉N₂BrPF₆]⁺ 451,03679, gefunden [C₁₅H₁₉N₂BrPF₆]⁺ 451,03701, berechnet [C₁₅H₁₉N₂IPF₆]⁺ 499,02292, gefunden [C₁₅H₁₉N₂IPF₆]⁺ 499,02267; Na₂S₂O₄ (H₂O): Blaufärbung; NEt₃ (DMF): Blaufärbung.

6.4.14 Synthese von 1',1''-Butanyl-bis(1-methyl[4,4']bipyridinium)·4PF₆ (**9**)

In einem Stickstoffkolben mit Argonatmosphäre werden 2,701 g (4,19 mmol unter der Annahme, dass ausschließlich die Iodverbindung vorliegt) einer Mischung aus **10a** und **10b** vorgelegt und in trockenem DMF (60 ml, Acros-Organics, extra trocken, 3 Å Molsieb, AcroSeal Flasche) gelöst. Anschließend werden 1,25 g (4,19 mmol) **4** dazugegeben und die rote Reaktionslösung im geschlossenen Gefäß auf 90 °C erwärmt. Das Gemisch wird 21 h lang

gerührt. Man lässt abkühlen, nutscht den gebildeten Niederschlag ab und wäscht mit 200 ml Petrolether (40/60). Zur zweiphasigen Waschlösung (DMF und Ether) werden 200 ml Toluol (Mediator) gegeben und der ausgefallenen Feststoff abgesaugt. Die vereinigten Rückstände werden in einer Mischung aus ≈ 800 ml Wasser und 60 ml Aceton aufgenommen und mit 2,26 g (13,87 mmol) NH_4PF_6 (gelöst in 80 ml einer 1:1 Mischung aus Aceton und Wasser) versetzt. Um eine gute Durchmischung zu erreichen, wird die Suspension 20 min lang mit Ultraschall behandelt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 550 ml Wasser gewaschen (Ag^+ -Test: negativ). Schließlich wird der gelbe Rückstand im Vakuum bei 60°C getrocknet. Ausbeute: 1,47 g (36 % d. Th.). $^1\text{H}\{400,16\}$ -NMR (CD_3CN) δ/ppm 2,16 (d, 4H, NCH_2CH_2), 4,42 (s, 6H, CH_3), 4,70 (t, 4H, NCH_2), 8,38 – 8,93 (4 \times d, 16H, ArH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{100,62\}$ -NMR (CD_3CN): δ/ppm 26,9 NCH_2CH_2 , 48,3 (CH_3), 60,7 (NCH_2), 126,5 (Ar: CH), 127,0 (Ar: CH), 146,2 (Ar: CH), 145,3 (Ar: CH), 149,3 (Ar: C), 149,5 (Ar: C); FT-ICR-MS (0,1 % NaCl/MeOH): m/z berechnet $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_{12}]^{2+}$ 344,08716, gefunden $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_{12}]^{2+}$ 344,08704; UV/Vis (0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$): λ/nm 260 nm; UV/Vis (0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$): λ/nm 260 nm; ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $U = 4,0$ V, $\mathbf{9}^+$: $g = 2,0098$; ESR in 0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$, $U = 3,9$ V, $\mathbf{9}^+$: $g = 2,0092$.

6.4.15 Synthese von $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$

Reinigung von LiAlH_4

In einem Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und CaCl_2 -Trockenrohr werden 16,03 g krudes LiAlH_4 (grau) vorgelegt und mit 700 ml trockenem Et_2O übergossen. Das graue Reaktionsgemisch wird anschließend 24 h lang unter heftigem Rühren am Rückfluss gehalten. Um ein Verdampfen des Ethers zu verhindern wird die Kühlflüssigkeit mit Hilfe eines Kryostaten auf 10°C abgekühlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Etherphase mit Hilfe einer Fritte von unlöslichen Rückständen befreit (*Achtung*: der graue Rückstand reagiert heftig mit Wasser/Luftfeuchtigkeit). Der Ether wird im milden Vakuum bei einer Temperatur von $25 - 30^\circ\text{C}$ abgezogen (die Lösung wird dabei gerührt). Ist der Ether fast vollständig entfernt (milchige Suspension) wird die Temperatur auf $\approx 55^\circ\text{C}$ erhöht. Der farblose Rückstand wird anschließend 1 h lang im Vakuum bei $\approx 55^\circ\text{C}$ getrocknet. Das gereinigte, farblose und sehr feste Produkt kann mit Hilfe eines Spatels (*vorsichtig*) zerkleinert werden. Ausbeute: 13,76 g.

$\text{Li}[\text{pftb}]$

Die Synthese des Lithiumsalzes $\text{Li}[\text{pftb}]$ stützte sich auf die Arbeitsvorschrift in Ref.[220].

Variante 1: Zu einer Suspension bestehend aus 6,38 g (0,168 mol) gereinigtem⁷ LiAlH₄ und 600 ml trockenem *n*-Hexan werden unter Schutzgasatmosphäre, bei Raumtemperatur und unter heftigem Rühren innerhalb von 2 h 177,77 g (0,753 mol) Perfluor-*tert*-butanol zuge-
tropft (Gasentwicklung). Um den Verlust an Perfluor-*tert*-butanol gering zu halten, wird die
Kühlflüssigkeit im Rückflusskühler mit Hilfe eines Kryostaten auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach be-
endeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Rückflusstemperatur erwärmt und 5 h lang
gerührt. Man kühlt die klare Reaktionslösung über Nacht auf $\approx 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und trennt den farblos-
en Niederschlag durch Abdekantieren von der Reaktionslösung ab. Schließlich wird der leicht
gräuliche Rückstand bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Roh-
produkt kann direkt weiter verwendet werden. Ausbeute: 137 g (85 % d. Th., Rohprodukt).
¹⁹F{376,54 MHz}-NMR (DCM-d₂/Et₂O): δ/ppm $-75,87$ (s, CF₃); ²⁷Al{104,27 MHz}-NMR
(DCM-d₂/Et₂O): δ/ppm $34,47$ (s); ⁷Li{155,52}-NMR (DCM-d₂/Et₂O): δ/ppm $-0,72$ (s);
FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 1361 (CC/CF), 1305 (CC/CF), 1276 (CC/CF), 1247 (CC/CF), 1218
(s, CC/CF), 974 (s, CC/CF), 835 (m, AlO/CC), 727 (s, CC/CO), 563 (schwach, AlO), 538
(schwach, CC); die Zuordnung der IR- und Raman-Banden erfolgte nach Ref.[193].

Variante 2: In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler (Kühlflüssigkeit: $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)
und Tropftrichter werden 1,63 g (43 mmol) gereinigtes LiAlH₄ in ≈ 400 ml trockenem
Toluol suspendiert. Zum Gemisch werden innerhalb von 1 h tropfenweise insgesamt 42,5 g
(178 mmol) Perfluor-*tert*-butanol hinzugegeben (Gasentwicklung). Ist der gesamte Alkohol
zugegeben, wird das rötliche Reaktionsgemisch vorsichtig auf Rückflusstemperatur erhitzt
(die Reaktionslösung schäumt z.T. stark auf) und über Nacht gerührt. Man kühlt die Re-
aktionslösung 4 h lang auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, dekantiert die Lösung ab und trocknet schließlich den
gräulichen Rückstand im Vakuum über Nacht. Ausbeute: 28,8 g (73 %, Rohprodukt).

NBu₄[pftb]

Es werden 28,77 g (29,54 mmol) Li[pftb] in einem Gemisch aus Wasser und Aceton (500
ml, 5:1) suspendiert und mit 9,52 g (29,54 mmol) NBu₄Br, gelöst in Wasser und Aceton
(100 ml, 5:1), versetzt. Die opake Reaktionsmischung wird 1 h lang bei Raumtempera-
tur gerührt. Durch schwaches Erwärmen ($25 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) über Nacht wird das Aceton aus
der Reaktionslösung entfernt. Anschließend wird der farblose Niederschlag abgenutscht und
der Rückstand solange mit Wasser gewaschen (≈ 2 l) bis ein Halogenidnachweis mittels
AgNO₃ negativ ausfällt. Anschließend wird das Rohprodukt mit 400 ml *n*-Hexan digeriert
und im Ofen bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Das farblose Pulver wird in 1,8 l DCM aufgenommen
und von unlöslichen Nebenprodukten durch Abfiltrieren befreit. Die organische Phase wird
langsam am Rotationsverdampfer abgezogen und das farblose Produkt im Ofen bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$
mehrere Tagen lang getrocknet (falls nötig, kann die Reinheit des Produkts durch Um-

⁷Das nach Ref.[220] gereinigte LiAlH₄ wurde freundlicherweise von S. Bulut (Institut für Anorganische und Ana-
lytische Chemie, Universität Freiburg) zur Verfügung gestellt.

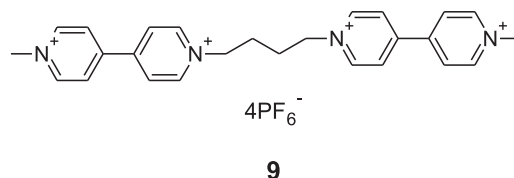
kristallisieren aus DCM erhöht werden). Ausbeute: 32,77 g (92 % d. Th.). Smp.: 197 – 198 °C; $^1\text{H}\{400,16\}$ -NMR (DCM- d_2) δ/ppm 1,02 (t, 12H, $J = 7,20$ Hz, CH_3), 1,42 (m, 8H, CH_2CH_3), 1,58 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,05 (m, 8H, NCH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{100,56\}$ -NMR (DCM- d_2) δ/ppm 13,9 (CH_3), 20,4 (CH_2CH_3), 24,5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 59,8 (t, $J_{\text{CN}} = 2,72$ Hz, NCH_2), 79,9 (breit, $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$) 122,1 (q, $J_{\text{CF}} = 292,4$ Hz, CF_3); $^{19}\text{F}\{376,50\}$ -NMR (DCM- d_2) δ/ppm $-75,73$ (s, CF_3); $^{27}\text{Al}\{104,27\}$ -NMR (DCM- d_2) δ/ppm 34,63 (s); FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3010 (schwach, CH), 2979 (m, CH), 2949 (schwach, CH), 2889 (m, CH), 1352 (schwach, CC), 1303 (s), 1278 (s, CC/CF), 1236 (s, CC/CF), 1220 (s, CC/CF), 1176 (s, CC/CF), 974 (s, CC/CF), 831 (m, AlO/CC), 754 (schwach, CC/CO), 729 (s, CC/CO), 561 (m, AlO), 538 (m, CC/CO), 451 (m, CC/CO), Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 2975 (s, CH), 2943 (s, CH), 2881 (s, CH), 1458 (m) 1452 (m), 1351 (schwach, CC/CF), 1319 (schwach), 1272 (schwach, CC/CF), 1234 (schwach, CC/CF), 1171 (schwach, CC/CF), 1128 (schwach, CC/CF), 1107 (m), 1061 (m), 905 (m), 796 (s), 741 (s), 569 (schwach, AlO/CC), 557 (schwach, AlO/CC), 534 (m, CC/CO); die Zuordnung der IR- und Raman-Banden erfolgte nach Ref.[193].

Kapitel 7

Anhang

7.1 Synthese und elektrochemische Charakterisierung von 1',1''-Butanyl-bis(1-methyl[4,4']bipyridinium)·4PF₆ (**9**)

Im Rahmen der Arbeiten zu den asymmetrischen Viologen **6a** – **8b** wurde das literaturbekannte (siehe z.B.[221–224]) symmetrische Bis-Viologen **9** (1',1''-Butanyl-bis(1-methyl[4,4']bipyridinium)·4PF₆)



synthetisiert und sein Redoxverhalten mit Hilfe der Cyclo- und der differentiellen Puls-Voltammetrie untersucht. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration sowie von der Art des Leitsalzanions gerichtet. Beides sind Faktoren, die einen maßgeblichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Viologene — vor allem auf die Potentiallagen — haben[68, 156, 225, 226]. Der Einfluss eines schwach koordinierenden Anions[220, 227] auf das elektrochemische Verhalten des Bis-Viologens **9** wurde bisher noch nicht untersucht. Diese Klasse von Anionen weisen aufgrund ihres großen Volumen-zu-Ladungs-Verhältnisses und ihrer geringen Nukleophilie nur schwache Wechselwirkungen mit Kationen auf[195, 220, 228]. Sie wurden bereits erfolgreich zur Stabilisierung von reaktiven Intermediaten in anodischen Elektrodenprozessen eingesetzt. So konnte das Verhalten von chemisch irreversiblen Elektronentransferreaktionen in einen elektrochemisch reversiblen Prozess umgekehrt werden[228]. Auch über den Einsatz zur Stabilisierung von reaktiven kationischen Siliziumspezies während einer Elektrolyse wurde bereits berichtet[229].

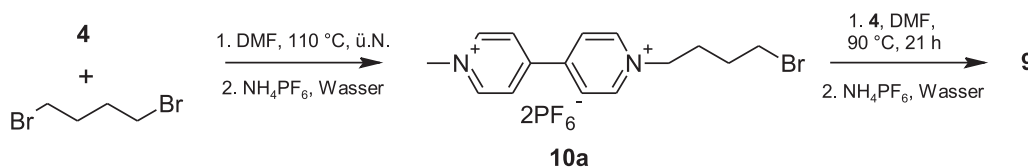


Abbildung 7.1: Synthese des Bis-Viologens **9** ausgehend von Iodidsalz **4** und 1,4-Dibrombutan über das asymmetrische Viologen **10a**.

Die geringe Kation-Anion-Wechselwirkung kann zudem eine elektrochemische Kommunikation zwischen zwei Redoxzentren innerhalb eines Moleküls erlauben[195]. In CV-Experimenten macht sich dieser Effekt durch eine Aufspaltung der Redoxwellen oder gar durch eine vollständige Separierung der einzelnen Redoxprozesse bemerkbar[230–235]. In der Literatur wurde bisher allerdings meist über anodische Prozesse, bei denen eine positiv geladene Spezies gebildet wird, berichtet. Effekte bei der kathodischen Voltammetrie wurden bisher nur wenig diskutiert[236].

In der vorliegenden Arbeit wurde das schwach koordinierende Anion Perfluor-*tetra-tert*-butoxyaluminat $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ verwendet (das Anion wird im Folgenden mit pftb abgekürzt), welches erstmals von Krossing *et al.* synthetisiert wurde[193, 220]. Es wurde als das entsprechende Tetrabutylammoniumsalz[193] ($\text{NBu}_4[\text{pftb}]$) eingesetzt. Als Lösemittel für die elektrochemische Charakterisierung von **9** wurde MeCN verwendet. Voltammetrische Experimente in einem Gemisch aus DCM und MeCN zeigten bereits, dass die Verwendung des pftb-Anions Effekte sowohl auf die Mittelwertpotentiale als auch die Wechselwirkung der beiden redoxaktiven Viologenzentren hat (erhöhte Peakseparation)[190, 191].

7.1.1 Synthese der Bis-Viologeneinheit **9**

Die Synthese des Bis-Viologens **9** erfolgt ausgehend von **4** in zwei Stufen (Schema 7.1). Im ersten Schritt wird das Iodidsalz **4** mit 1,4-Dibrombutan in DMF alkyliert. Nach Umsalzen mit NH_4PF_6 in Wasser erhält man das asymmetrische Viologen **10a**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Aceton- d_6 weist im Bereich von 3,2 – 3,7 ppm zwei Triplets (3,34 und 3,57 ppm) mit einem Signalverhältnis von 1,5 zu 1 auf (Abbildung 7.2a). Das Triplett bei tieferem Feld entspricht den Protonen der zum Br in α -Stellung befindlichen Methylengruppe (CH_2Br). Das dazu hochfeldverschobenen Signal bei 3,34 ppm kann Protonen einer Methylengruppe mit einem Iodsubstituenten zugeordnet werden (CH_2I).

Offensichtlich wird während der Synthese von **10a** das Bromatom in 1,4-Dibrombutan oder in **10a** durch das Iodidgegenion aus **4** substituiert. Dies führt zur Bildung von **10b**,

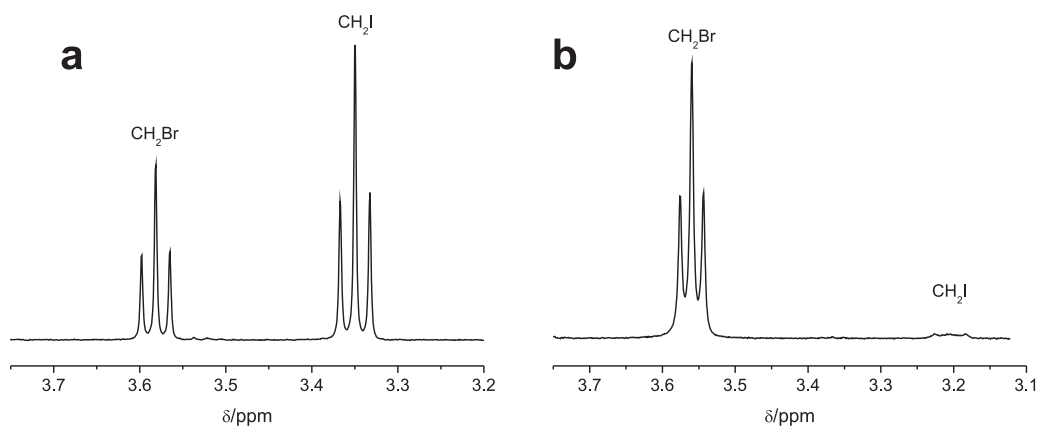
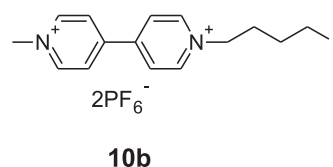


Abbildung 7.2: $^1\text{H}\{400,16\text{ MHz}\}$ -NMR-Spektren in Aceton- d_6 (a) und D_2O (b) aus der Umsetzung von **4** mit 1,4-Brombutan; a: Edukt **4** wurde als Iodidsalz eingesetzt; b: **4** wurde als Hexafluorosphatsalz eingesetzt.



welches gar als Hauptprodukt (vgl. Intensitätsverhältnis im ^1H -NMR-Spektrum: 1,5:1; Iodid/Bromid) aus der Umsetzung von **4** mit 1,4-Dibrombutan hervorgeht.

Die Bildung von **10a** sowie von **10b** wird auch durch die FT-ICR-Massenspektrometrie bestätigt. Für beide Verbindungen werden die entsprechenden m/z -Verhältnisse gefunden. Wie schon für die asymmetrischen Viologene **6a** – **8b** wird auch bei **10a** und **10b** eine Adduktbildung aus Viologeneinheit und einem PF_6^- -Anion beobachtet (Tabelle 7.1).

Wird — vor der Umsetzung von **4** mit 1,4-Dibrombutan — das Iodidgegenion in **4** durch eine Metathesereaktion mit NH_4PF_6 in Wasser gegen das PF_6^- -Ion ausgetauscht, wird die Bildung von **10b** praktisch nicht beobachtet. Ein sehr schwaches Signal bei $\approx 3,2$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum (D_2O) deutet auf das Vorhandensein von Spuren an **10b** hin, welches vermutlich aus Rest- I^- -Ionen gebildet wurde. Da sowohl die Brom- (**10a**) als auch die Iodverbindung (**10b**) als Alkylierungsreagenz dienen können (Schema 7.1, zweite Stufe), kann auf den Einsatz des 4-PF_6^- -Salzes verzichtet und das Produktgemisch ohne eine zusätzliche Aufarbeitung weiter verwendet werden.

Im letzten Schritt der Synthese wird durch die Umsetzung von **10a/10b** mit **4** die Bis-Viologeneinheit gebildet. Durch eine weitere Metathesereaktion mit NH_4PF_6 in Wasser wird schließlich Verbindung **9** erhalten. Dies wird sowohl durch die NMR- als auch durch die UV/Vis-Spektroskopie bestätigt. Die erhaltenen Daten (siehe Abschnitt 6.4.14, S. 168) korrelieren gut mit entsprechenden Literaturwerten[221, 224].

Tabelle 7.1: Berechnete sowie experimentell (FT-ICR-MS in 0,1 % NaCl/MeOH) gefundene m/z -Verhältnisse der Verbindungen **10a** und **10b**.

	$[\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{BrPF}_6]^+$	$[\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{IPF}_6]^+$
berechneter Wert	451,03679	499,02292
experimenteller Wert	451,03701	499,02267
Δ/ppm	0,47	0,50

Die FT-ICR-MS zeigt ein m/z -Verhältnis von 344. Dies entspricht der Masse des zweifach positiv geladenen Komplex aus **9** und zwei PF_6^- -Ionen ($[\text{M}+2\text{PF}_6]^{2+}$). Offensichtlich bildet jede Viologeneinheit in **9** ein $[\text{M}+\text{PF}_6]^+$ -Addukt. Signale eines dreifach positiv geladenen $[\text{M}+\text{PF}_6]^{3+}$ - ($m/z = 181$) und eines einfach positiv geladenen $[\text{M}+3\text{PF}_6]^+$ -Komplexes ($m/z = 833$) können ebenfalls identifiziert werden.

Vollständigkeitshalber sei auf die von Furue *et al.* entwickelte Route zur Synthese von **9** hingewiesen, bei der zuerst die beiden Bipyridineinheiten mit 1,4-Dibrombutan verknüpft werden und das Produkt anschließend durch einen Überschuss an MeBr oder MeI in das Bis-Viologen überführt wird[221, 237]. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Darstellung von **9** jedoch nur die oben diskutierte Synthesestrategie angewandt.

7.1.2 Elektrochemische Untersuchungen

Das Redoxverhalten von Verbindung **9** wurde in zwei unterschiedlichen Elektrolyten untersucht: $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ und $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$. Das Leitsalz wurde dabei für jeden Elektrolyten in drei verschiedenen Konzentrationen (0,1, 0,05 und 0,01 M) eingesetzt. Als Arbeitselektrode wurde jeweils eine Pt-Scheibenelektrode ($d = 1$ mm) verwendet. Alle Potentiale sind gegen die Formalpotentiale des Redoxpaares Fc/Fc^+ im entsprechenden Elektrolyten angegeben. Diese wurden über cyclovoltammetrische Messungen¹ in den Systemen 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (79 ± 3 mV), 0,01 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (78 ± 3 mV) und 0,01 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ (76 ± 2 mV) bestimmt. Für das System 0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ wurde ein Wert von 74 mV bestimmt[191]. Aufgrund der geringen Abweichungen der einzelnen Werte wurde der Mittelwert über die unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen im entsprechenden Elektrolyten als Potentialnullpunkt verwendet. Für $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ ergibt dies einen Wert von 79 mV und für $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ einen Wert von 75 mV. Aus den nahezu identischen Werten für E^0 ist ersichtlich, dass das schwach koordinierende Anion

¹Aus Messungen im entsprechenden Elektrolyten mit $v = 0,1 - 1,993$ V s^{-1} und $c(\text{Fc}) = 0,030 - 0,119$ mM; in diesem Geschwindigkeits- sowie Konzentrationsbereich zeigt das Redoxpaar Fc/Fc^+ ein reversibles Verhalten: $\Delta E_p = 73 \pm 9$ mV (0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$), 73 ± 9 mV (0,01 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$) und 72 ± 4 mV (0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$); $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}} = 0,99 \pm 0,12$; $i_p^{\text{ox}}/\sqrt{v}c = 0,65 \pm 0,06$ $\mu\text{As}^{1/2}\text{mM}^{-1}\text{V}^{-1/2}$ (Werte für $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ und $i_p^{\text{ox}}/\sqrt{v}c$ sind Mittelwerte über alle Einzelmessungen der unterschiedlichen Elektrolyten und der Leitsalzkonzentrationen).

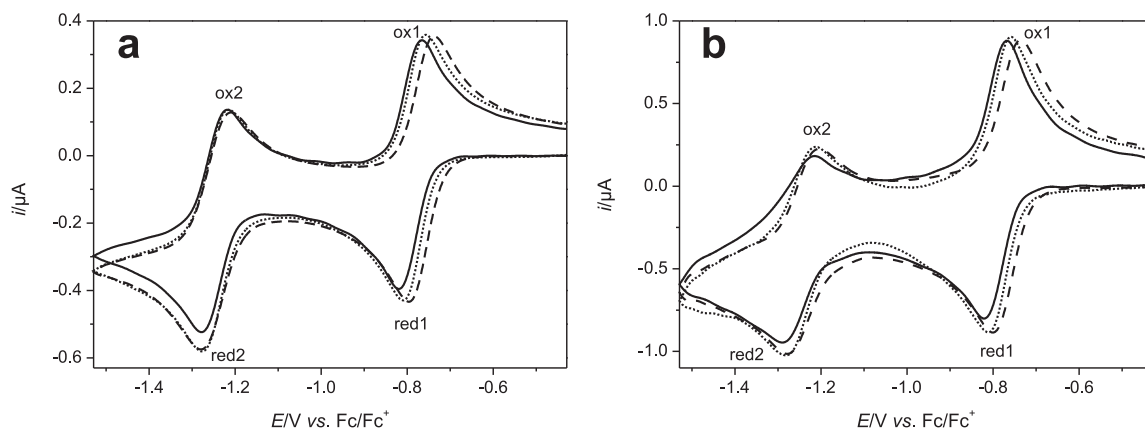


Abbildung 7.3: Cyclovoltammogramme von **9** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ mit $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (a, $c(\mathbf{9}) = 0,075 \text{ mM}$) und $v = 1,0 \text{ V s}^{-1}$ (b, $c(\mathbf{9}) = 0,052 \text{ mM}$); a und b: gestrichelte Linie: $0,01 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; gepunktete Linie: $0,05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; durchgezogene Linie: $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; alle Voltammogramme sind grundstromkorrigiert.

auf das ungeladene Ferrocen und/oder das einfach positiv geladene Ferrocenium-Ion keinen signifikanten Einfluss ausübt.

Voltammetrie in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt

Für die cyclovoltammetrischen Messungen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ wurden Substratkonzentrationen von $c(\mathbf{9}) = 0,025 - 0,075 \text{ mM}$ mit Vorschubgeschwindigkeiten von $0,05 - 1,993 \text{ V s}^{-1}$ vermessen. Für die DPV-Experimente wurden Konzentrationen von $0,075 - 0,124 \text{ mM}$ verwendet. Für jede Leitsalzkonzentration ($0,01 - 0,1 \text{ M}$) wurden analoge Substratkonzentrationen/Bedingungen eingestellt/verwendet. Abbildung 7.3 zeigt exemplarische Voltammogramme von **9** bei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Für alle Leitsalzkonzentrationen werden zwei chemisch reversible Peakpaare (red1/ox1 und red2/ox2) beobachtet. Allerdings treten bei niedrigen Konzentrationen in Kombination mit hohen Vorschubgeschwindigkeiten z.T. erhebliche Adsorptionseffekte, vor allem bei der Reduktion zur Neutralform, auf, welche vergleichbar mit den Effekten bei MV^{2+} sind (Abschnitt 4.4.1, S. 66).

Werte der Peakseparation ΔE_p im System $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ des ersten und des zweiten Redoxpaares sind unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und der Substratkonzentration. Somit kann von einem elektrochemisch reversiblen ET ausgegangen werden. Dagegen nehmen die Werte für $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ und $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$ in $0,01 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ sowohl mit der Vorschubgeschwindigkeit als auch mit ansteigender Konzentration zu. Dies weist auf einen nicht zu vernachlässigenden iR -Drop hin. Tabelle 7.2 zeigt Werte für $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ einer exemplarischen Messreihe in $0,1 \text{ M}$ und $0,01 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$. Im Elektrolyten $0,05$

Tabelle 7.2: Werte der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ von **9** in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0,01 M NBu₄PF₆/MeCN (Werte in Klammern); alle Potentiale sind in mV angegeben.

$v/V \text{ s}^{-1}$	0,025 mM	0,052 mM	0,075 mM
0,05	51(55)	52(65)	52(58)
0,1	51(55)	51(57)	52(59)
0,2	51(59)	53(57)	52(60)
0,5	52(55)	55(61)	55(64)
1,0	54(59)	55(65)	56(65)
1,993	52(59)	55(66)	56(72)

M NBu₄PF₆/MeCN wird nur ein minimaler Anstieg mit zunehmender v und c beobachtet. Das System kann praktisch als elektrochemisch reversibel angesehen werden.

Mit Durchschnittswerten von 51 ± 3 mV und 54 ± 4 mV liegen die Werte der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ (Tabelle 7.3) bei einer Leitsalzkonzentration von 0,1 M bzw. 0,05 M leicht unterhalb der erwarteten 59 mV. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Elektronentransfers der Reduktion von V_{ox} zu V_{sem} der beiden Viologeneinheiten in **9** bei nahezu gleichem Potential ablaufen, d.h. die Formalpotentiale $E_1^0(\mathbf{9}/\mathbf{9}^{3+})$ und $E_2^0(\mathbf{9}^{3+}/\mathbf{9}^{2+})$ der ET-Reaktionen liegen dicht zusammen[238–240]: $\Delta E^0 \approx 25$ mV (Abschätzung über Simulation, siehe Abbildung 7.4). Im System 0,01 M NBu₄PF₆/MeCN liegt der Mittelwert bei 59 ± 7 . Werte für $E_p(\text{red2/ox2})$ (Tabelle 7.3) liegen bei 65 ± 9 (0,1 M NBu₄PF₆), 69 ± 11 (0,05 M) und 72 ± 5 (0,01 M). Aus den zu $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ erhöhten Werten geht hervor, dass die beiden Formalpotentiale $E_3^0(\mathbf{9}^{2+}/\mathbf{9}^{1+})$ und $E_4^0(\mathbf{9}^{1+}/\mathbf{9}^0)$ im Gegensatz zu $E_1^0(\mathbf{9}/\mathbf{9}^{3+})$ und $E_2^0(\mathbf{9}^{3+}/\mathbf{9}^{2+})$ weiter auseinander liegen.

Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}}$ ist im Mittel über alle Messungen $1,27 \pm 0,07$ und somit größer als der theoretisch erwartete Wert von 1,0. Dies kann zum einen auf die oben erwähnten an die ET-Reaktionen gekoppelten Adsorptionseffekte erklärt werden oder zum anderen durch die unterschiedlichen Abstände der Formalpotentiale E_1^0/E_2^0 und E_3^0/E_4^0 . Nur für $\Delta E^0 \approx 35$ mV entspricht der Peakstrom der einfachen Summation beider einzelnen Elektrodenprozesse. Sind die Werte für ΔE^0 der beiden Signalpaare red1/ox1 und red2/ox2 wie im vorliegenden Fall verschieden (vgl. ΔE_p -Werte), so kann ein Vergleich der Peakströme nur als Näherung angesehen werden.

Beide Peakströme i_p^{red1} und i_p^{red2} sind proportional zu \sqrt{v} . Somit kann ein diffusionskontrolliertes System angenommen werden. Jedoch gilt auch hier die gleiche Überlegung wie für das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}}$, da eine Änderung von ΔE^0 und somit von i_p vor allem bei einer kleinen Leitsalzkonzentration (Anstieg von ΔE_p) nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Mittelwertpotentiale \bar{E} sowie die über DPV-Experimente (Abbildung 7.5) bestimmten Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ sind abhängig von der Leitsalzkonzentration: mit abnehmender

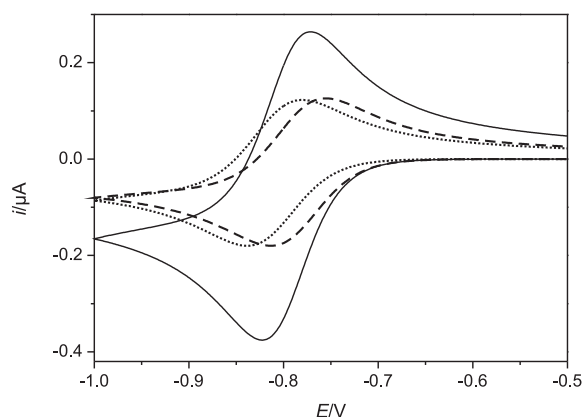


Abbildung 7.4: Simulierte Cyclovoltammogramme zweier Ein-ET-Reaktionen mit $E^0 = -785$ mV (gestrichelte Linie) und $E^0 = -810$ mV (gepunktete Linie) sowie das simulierte Voltammogramm der daraus resultierenden Zwei-ET-Reaktion ($\Delta E^0 = 25$ mV); Simulationsparameter: $D = 1,0 \cdot 10^{-5}$ (für alle Spezies), $k_s = 1 \cdot 10^4$ (für alle ET-Reaktionen), $c = 0,1$ mM, $A = 0,0067$ cm², Symmetriefaktor $\alpha = 0,5$ (für alle ET-Reaktionen); die Peakpotentialdifferenz ΔE_p des Peakpaares im Voltammogramm der Zwei-ET-Reaktion (durchgezogene Linie) beträgt 52 mV und ist somit kleiner als der für eine elektrochemisch reversible Ein-ET-Reaktion aus Simulationsrechnungen entnommene Wert von ≈ 59 mV[111] (vgl: gestrichelte und gepunktete Linie).

NBu₄PF₆-Konzentration verschieben sich beide Potentiale in den anodischen Bereich (Tabelle 7.3). Für $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ ist der Effekt mit einem Wert von ≈ 30 mV deutlich stärker als für $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ (≈ 10 mV Änderung). Da die Anzahl der positiven Ladungen in **9** während des Potentialhinlaufs sukzessive verringert wird, scheint der Einfluss der Leitsalzanionen auf das Redoxverhalten des Bis-Viologens mit fortschreitender Reduktion von **9** abzunehmen.

Tabelle 7.3: Potentialcharakteristika von **9** in NBu₄PF₆/MeCN bei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen $c(\text{NBu}_4\text{PF}_6)$ bestimmt über CV- und DPV-Experimente; alle E sind in mV und gegen das Formalpotential des Redoxpaares Fc/Fc⁺ angegeben.

CV	$c(\text{NBu}_4\text{PF}_6)$	$\bar{E}(\text{red1/ox1})$	$\Delta E_p(\text{red1/ox1})$	$\bar{E}(\text{red2/ox2})$	$\Delta E_p(\text{red2/ox2})$
	0,1	-796 ± 4	51 ± 3	-1253 ± 6	65 ± 9
	0,05	-787 ± 4	54 ± 4	-1250 ± 5	69 ± 11
	0,01	-769 ± 4	59 ± 7	-1243 ± 3	72 ± 5
DPV		$E_{1/2}^1$		$E_{1/2}^2$	
	0,1	-792 ± 2		-1248 ± 2	
	0,05	-784 ± 1		-1246 ± 2	
	0,01	-767 ± 2		-1246 ± 3	

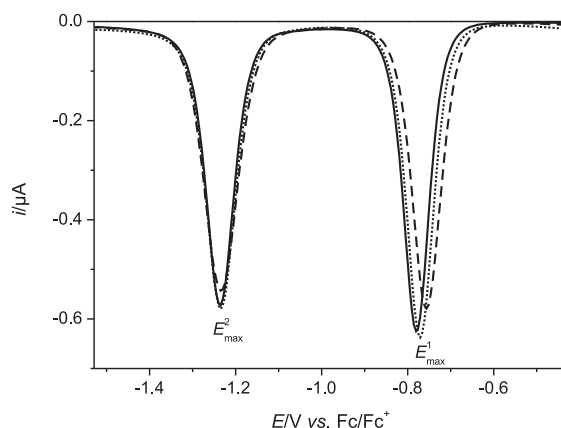


Abbildung 7.5: Differentielle Pulsvoltammogramme von **9** ($c(\mathbf{9}) = 0,124 \text{ mM}$) in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt; gestrichelte Linie: $0,01 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; gepunktete Linie: $0,05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; durchgezogene Linie: $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; die Voltammogramme sind nicht grundstromkorrigiert.

Voltammetrie in $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ an Pt

Für die elektrochemische Untersuchung von **9** in $0,1 \text{ M}$, $0,05 \text{ M}$ und $0,01 \text{ M NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ wurden zu $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ analoge Substratkonzentrationen (CV: $0,025 - 0,075 \text{ mM}$; DPV: $0,075 - 0,124 \text{ mM}$) und Vorschubgeschwindigkeiten ($0,05 - 1,993 \text{ V s}^{-1}$) verwendet.

Abbildung 7.6 zeigt Voltammogramme von **9** in $0,1 \text{ M}$, $0,05 \text{ M}$ und $0,01 \text{ M NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$, aufgenommen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (a: $0,1 \text{ V s}^{-1}$; b: $1,0 \text{ V s}^{-1}$). Wie schon für $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ sind zwei chemisch reversible Redoxpaare (red1/ox1 und red2/ox2) zu sehen. Im Gegensatz zu den Messungen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ fällt auf, dass die Peakströme in den Voltammogrammen mit gleicher Substrat- jedoch verschiedener Leitsalzkonzentration beträchtliche Unterschiede aufweisen. Die kleinsten Beträge für den Peakstrom werden im Elektrolyten $0,01 \text{ M NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ beobachtet. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in den z.T. starken Adsorptionseffekten während den Messungen zu finden sein. Auch Migrationseffekte, vor allem bei niedriger Leitsalzkonzentration, könnten die Stromwerte in den $i-E$ -Kurven beeinträchtigen[241]. Dennoch sind die Reduktionspeakströme i_p^{red1} und i_p^{red2} annähernd linear zu \sqrt{v} . Das Verhältnis beider Ströme $i_p^{\text{red1}}/i_p^{\text{red2}}$ liegt zwischen $1,05 - 1,22$ und ist somit, wie schon im System $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ beobachtet, immer größer als der erwartete Wert von $1,0$.

Die Peakseparationen $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ (Tabelle 7.4) und $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$ (Tabelle 7.5) sind abhängig von der Leitsalzkonzentration und von der Vorschubgeschwindigkeit. Mit fallenden Werten für $c(\text{NBu}_4[\text{pftb}])$ und ansteigender v nehmen die Wert für $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ und $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$ zu. Ein Anstieg mit größer werdender Vorschubgeschwindigkeit deutet auf eine kinetische Limitierung des Elektronentransfers in diesem v -Bereich hin (k_s ist klein).

Für die kleinste Leitsalzkonzentration ($0,01 \text{ M}$) ist neben der Abhängigkeit von v auch ein Anstieg von $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$ mit zunehmender Substratkonzentration zu beobachten. Dies

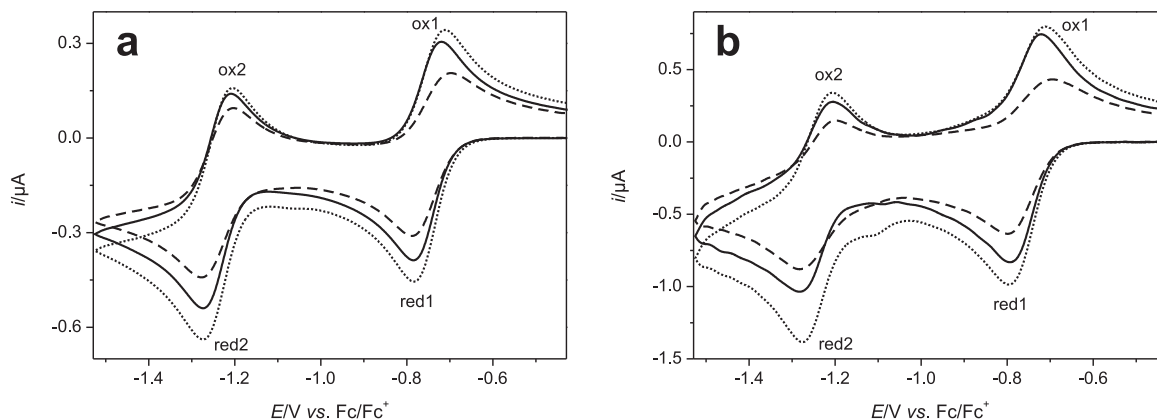


Abbildung 7.6: Cyclovoltammogramme von **9** in $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ mit $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ (a, $c(\mathbf{9}) = 0,075 \text{ mM}$) und $v = 1,0 \text{ V s}^{-1}$ (b, $c(\mathbf{9}) = 0,052 \text{ mM}$); a und b: gestrichelte Linie: $0,01 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; gepunktete Linie: $0,05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; durchgezogene Linie: $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; die Voltammogramme sind grundstromkorrigiert.

Tabelle 7.4: Werte der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red1}/\text{ox1})$ von **9** in $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ ($0,1 \text{ M}/0,05 \text{ M}/0,01 \text{ M}$); alle Potentiale sind in mV angegeben.

$v/\text{V s}^{-1}$	$0,025 \text{ mM}$	$0,052 \text{ mM}$	$0,075 \text{ mM}$
0,05	71/66/71	63/68/74	64/70/85
0,1	62/66/75	63/68/78	64/71/93
0,2	63/68/78	64/71/84	68/75/102
0,5	65/72/84	67/77/94	69/81/113
1,0	65/71/84	69/83/95	71/89/122
1,993	67/75/86	71/89/104	75/97/135

Tabelle 7.5: Werte der Peakseparation $\Delta E_p(\text{red2}/\text{ox2})$ von **9** in $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ ($0,1 \text{ M}/0,05 \text{ M}/0,01 \text{ M}$); alle Potentiale sind in mV angegeben.

$v/\text{V s}^{-1}$	$0,025 \text{ mM}$	$0,052 \text{ mM}$	$0,075 \text{ mM}$
0,05	64/67/75	63/66/75	65/72/75
0,1	69/69/76	64/69/74	66/68/74
0,2	70/70/77	65/67/75	66/68/74
0,5	84/72/95	69/67/77	67/69/74
1,0	105/79/-	76/70/83	78/74/77
1,993	-/81/-	81/72/90	79/77/84

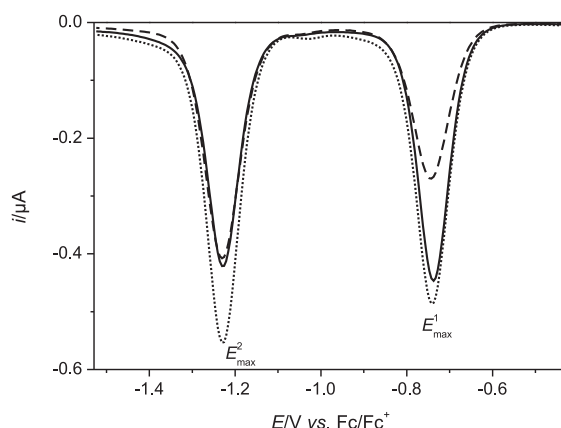


Abbildung 7.7: Differentielle Pulsvoltammogramme von **9** ($c(\mathbf{9}) = 0,124 \text{ mM}$) in $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$; gestrichelte Linie: $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; gepunktete Linie: $0,05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; durchgezogene Linie: $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$; die Voltammogramme sind nicht grundstromkorrigiert.

lässt auf einen Einfluss des iR -Drops schließen. Allerdings zeigen die Werte für $\Delta E_p(\text{red2/ox2})$ über den gesamten c -Bereich ein annähernd konstantes Verhalten. Dies steht im Widerspruch zur Schlussfolgerung für $\Delta E_p(\text{red1/ox1})$. Jedoch sind die Adsorptionseffekte vor allem bei der Reduktion bis zur Neutralform V_{red} sehr stark (vgl. Tabelle 7.5, eine Auswertung der Peakseparation für $c = 0,025 \text{ mM}$ war nicht möglich). Da für eine adsorptionskontrollierte ET-Reaktion ΔE_p gegen 0 geht, könnte dieser Effekt den Auswirkungen des iR -Drops (Vergrößerung von ΔE_p) entgegenwirken.

Für alle Leitsalzkonzentrationen sind die Werte der Peakseparation gegenüber denen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ erhöht. Dies bedeutet, dass die Differenz der Formalpotentiale in beiden Peakpaaren gegenüber denen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ größer ist. Die Verwendung des schwach koordinierenden pftb-Anions erhöht also die elektrochemische Kommunikation zwischen den beiden redoxaktiven Viologenzentren in **9**. Eine Aufspaltung der Signale, wie sie z.B. für Bis-Ferrocenverbindungen festgestellt wurde[232, 242], kann jedoch nicht beobachtet werden.

Die schwache Wechselwirkung des Anions mit **9** macht sich auch in den Mittelwertpotentialen und den Halbstufenpotentialen (bestimmt über DPV-Experimente, Abbildung 7.7) bemerkbar. Werte für $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ sowie für $E_{1/2}^1$ und $E_{1/2}^2$ sind nahezu unabhängig von der Leitsalzkonzentration (Tabelle 7.6).

Die Zunahmen von $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ mit steigender $c(\text{NBu}_4[\text{pftb}])$ ist mit 10 mV bzw. 4 mV deutlich geringer als im Elektrolyten $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$. Für $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ liegt die Abweichung sogar im Bereich der beiden Standardabweichungen der Werte und sind somit statistisch nicht zu unterscheiden. Die Änderungen in den DPV-Werten sind ebenfalls nicht signifikant.

Vergleicht man die Mittelwert- sowie die Halbstufenpotentiale mit denen in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ zeigt sich, dass die Reduktion von **9** zu V_{sem} und V_{ox} bei der Verwendung von $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$

Tabelle 7.6: Potentialcharakteristika von **9** in $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ bei unterschiedlichen Leit salzkonzentrationen $c(\text{NBu}_4[\text{pftb}])$; alle E sind in mV und gegen das Formalpotential des Redoxpaares Fc/Fc^+ angegeben.

CV	$c(\text{NBu}_4\text{PF}_6)$	$\bar{E}(\text{red1/ox1})$	$\bar{E}(\text{red2/ox2})$
	0,1	-752 ± 4	-1242 ± 5
	0,05	-749 ± 6	-1241 ± 4
	0,01	-742 ± 6	-1238 ± 4
DPV		$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$
	0,1	-752 ± 2	-1242 ± 2
	0,05	-751 ± 2	-1241 ± 3
	0,01	-757 ± 11	-1242 ± 3

thermodynamisch erleichtert ist. Für eine Leitsalzkonzentration von 0,1 M ergibt sich ein Unterschied für $\bar{E}(\text{red1/ox1})$ und $\bar{E}(\text{red2/ox2})$ von 44 mV bzw. 11 mV. Die im Vergleich zum pftb-Anion größere Nukleophilie des PF_6^- -Anions erhöht die Tendenz zur Ionenpaarbildung[228]. Die Abschirmung/Kompensation der positiven Ladungen in **9** ist somit im Gegensatz zum System $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ erhöht: die Reduktion des Bis-Viologens wird erschwert. Ähnliche Effekte des Einflusses der PF_6^- - und pftb-Anionen auf das Redoxverhalten von **9** wurden bereits für das Lösemittelgemisch DCM/MeCN (1:2) beschrieben[190, 191].

ESR- und UV/Vis-Spektroelektrochemie

Die elektronische Struktur der Radikalspezies von **9** wurde mittels der ESR-Spektroelektrochemie untersucht. Abbildung 7.8 zeigt die ESR-Spektren bei der Elektrolyse von **9** in den Elektrolyten 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (a) und 0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ (b). Die g -Faktoren sind mit Werten von 2,0098 (0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$) und 2,0092 (0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$) nahezu identisch. Ein signifikanter Unterschied in der elektronischen Struktur liegt somit nicht vor. Trotz der unterschiedlichen Reduktionspotentiale üben die unterschiedlichen Leitsalzanionen keinen merklichen Einfluss auf das Diradikal $\mathbf{9}^{2(+)}$ aus.

Beide ESR-Signale weisen eine gegenüber den asymmetrischen Viologenen **5** – **8b** deutlich vermindert Hyperfeinstruktur (HFS) auf. Dies könnte durch eine intramolekulare Wechselwirkung der beiden Viologenmonoradikalkationen (Dimer-/Pimerbildung), die zu einer Spinpaarung und somit zu einer diamagnetischen Spezies führt, erklärt werden[243–245]. Eine partielle Dimerbildung wird durch die UV/Vis-Spektroelektrochemie bestätigt. Abbildung 7.9 zeigt die Spektren der elektrochemisch generierten Radikalspezies $\mathbf{9}^{2(+)}$ in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (a) und 0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ (b). Die Banden um 550 nm weisen auf das Vorhandensein einer Pimerspezies hin[86, 96, 187]. Das Signal ≈ 600 nm wurde der isolierten Viologeneinheit zugeordnet[21, 85, 96, 184, 187] (vgl. Abschnitt 4.6, S. 97). Über eine partielle Dimerbildung bei reduzierten Bis-Viologenen in Wasser wurde bereits berichtet[246].

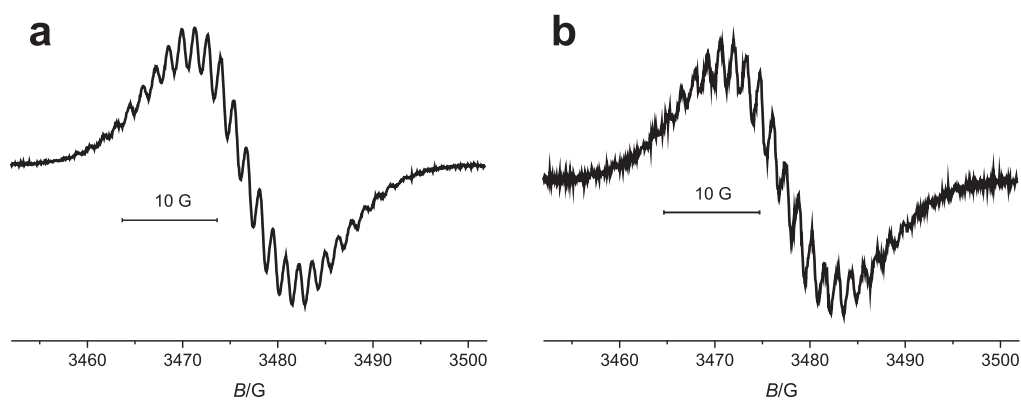


Abbildung 7.8: ESR-Spektren bei der Elektrolyse von **9** in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (a) und 0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ (b) an einer Pt-Drahtelektrode ($d \approx 1$ mm); a: ESR-Signal von $\mathbf{9}^+$ nach ≈ 5 min Elektrolyse; $U = 4,0$ V; $g = 2,0098$; $c(\mathbf{9}) = 2,3$ mM; b: ESR-Signal von $\mathbf{9}^+$ nach ≈ 10 min Elektrolyse; $U = 3,9$ V; $g = 2,0092$; $c(\mathbf{9}) = 2,5$ mM.

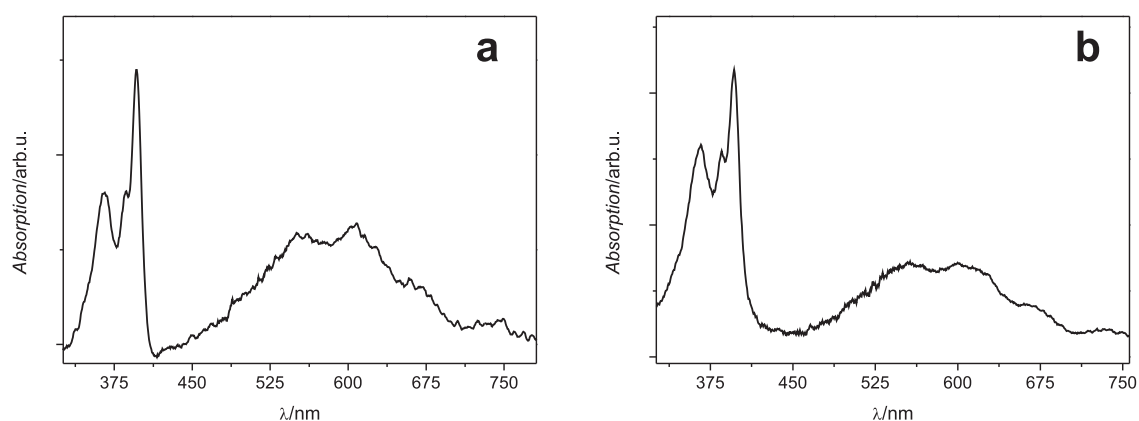


Abbildung 7.9: UV/Vis-Spektren von $\mathbf{9}^{2(+)}$ in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (a, $c(\mathbf{9}) = 0,27$ mM) und 0,1 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]/\text{MeCN}$ (b, $c(\mathbf{9}) = 0,27$ mM); die Spektren wurde während der kathodischen Voltammetrie (Pt-Netzelektrode) mit $v = 0,005$ V s^{-1} beim Durchfahren der ersten Redoxwelle aufgenommen.

Zusammenfassung

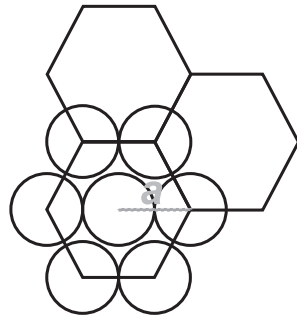
Durch den Einsatz eines schwach koordinierenden Anions wird, im Vergleich zur Verwendung von PF_6^- -Anionen, eine verstärkte elektrochemische Kommunikation zwischen den beiden Viologeneinheiten in **9** beobachtet. Dies geht aus den erhöhten Werten für die Peakseparation — vor allem für das erste Redoxpaar (red1/ox1) — hervor. Zusätzlich wird die Reduktion von **9** beim Einsatz des pftb-Anions erleichtert. Die elektronische Struktur des Diradikals $\mathbf{9}^{2(+)}$ bleibt dabei im Vergleich zum System $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ unbeeinflusst. Im Falle von PF_6^- kann durch die Variation der Leitsalzkonzentration Einfluss auf die Mittelwertpotentiale genommen werden. Dabei zeigte sich, dass durch eine Erniedrigung der NBu_4PF_6 -Konzentration die Mittelwertpotentiale in den anodischen Bereich verschoben werden.

Im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit diskutierten redoxaktiven *core/shell*-Systeme, die eine positiv geladene Hülle aufweisen, könnte der Einsatz von schwach koordinierenden Anionen und/oder die Verwendung von unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen nicht nur eine Schaltbarkeit (*an/aus*) der Aktivität der Materialien erlauben, sondern auch ein gezieltes Einstellen der Redoxeigenschaften — im Besonderen des Reduktionspotentials der *Interphase* — ermöglichen.

7.2 Berechnung der spezifischen Oberflächenkonzentration einer mit hexagonal angeordneten Partikel modifizierten Elektrode

Modell zur Berechnung der spezifischen Oberflächenkonzentration Γ einer partikelmodifizierten Elektrode in Abschnitt 4.4.2 (S. 73):

hexagonal angeordnete Partikel:



ein Hexagon enthält drei Partikel (Partikel, die die Kanten besetzen, zählen zu $\frac{1}{3}$). Der Durchmesser einer Kugel entspricht der Kantenlänge a . Die Fläche des Hexagons A_{Hexagon} berechnet sich nach:

$$A_{\text{Hexagon}} = \frac{3}{2}a^2\sqrt{3} \quad (7.1)$$

die Elektrodenoberfläche $A_{\text{El.}}$ berechnet sich aus dem Elektrodenradius $r_{\text{El.}}$ nach:

$$A_{\text{El.}} = \pi r_{\text{El.}}^2 \quad (7.2)$$

für $d_{\text{El.}} = 3 \text{ mm}$ ($r_{\text{El.}} = 0,15 \text{ cm}$) ergibt sich $A_{\text{El.}} = 0,07069 \text{ cm}^2$.

Für die Anzahl, der auf der Elektrode befindlichen Partikel n_{P} gilt:

$$n_{\text{P}} = \frac{A_{\text{El.}}}{A_{\text{Hexagon}}} \cdot 3 \quad (7.3)$$

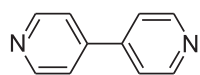
mit der Fläche einer Kugel $A_{\text{Kugel}} (= \pi d_{\text{Partikel}}^2)$ und n_{P} lässt sich nach Gleichung 7.4 die Gesamtfläche A_{P} der auf der Elektrode befindlichen Partikel berechnen.

$$A_{\text{P}} = A_{\text{Kugel}} \cdot n_{\text{P}} \quad (7.4)$$

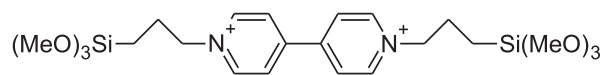
Mit Γ_{vio} lässt sich dann nach Gleichung 7.5 Γ berechnen.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\text{vio}} A_{\text{P}}}{A_{\text{El.}}} \quad (7.5)$$

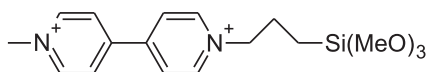
7.3 Nummerierung/Nomenklatur der Verbindungen und Materialien



1

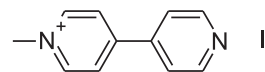


2

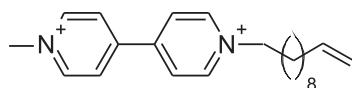


2I⁻

3

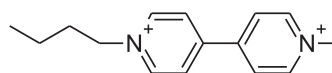


4



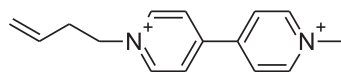
2PF₆⁻

5



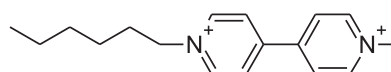
2PF₆⁻

6a



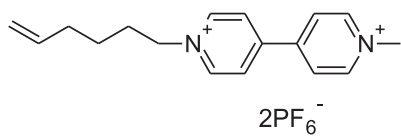
2PF₆⁻

6b

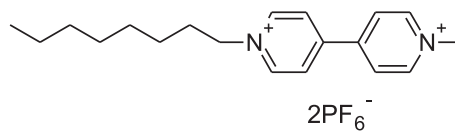


2PF₆⁻

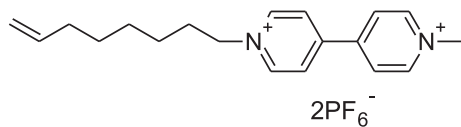
7a



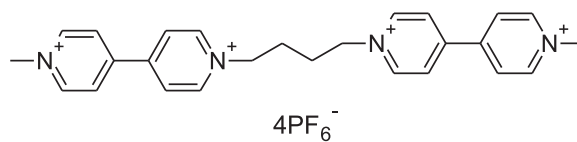
7b



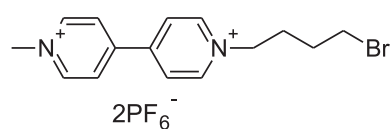
8a



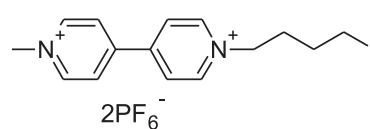
8b



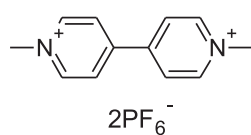
9



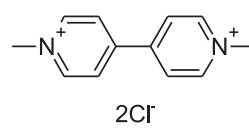
10a



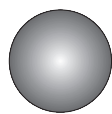
10b



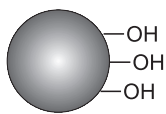
MV²⁺·2PF₆⁻



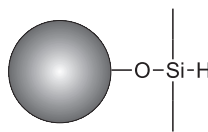
MV²⁺·2Cl⁻



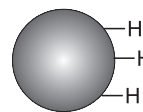
M1a - f
M2a - c
M3
M4



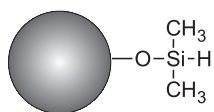
M1d_{OH}
M2a_{OH} - c_{OH}
M3_{OH}
M4_{OH}
Typ60_{OH}



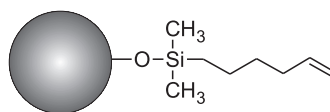
M2b_{TES}
M3_{TES}
Typ60_{TES}



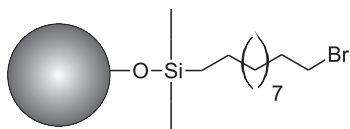
Typ60_{SiH}
fs_{SiH}



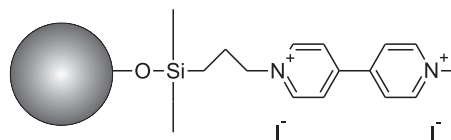
M4_{SiMe,H}
Typ60_{SiMe,H}



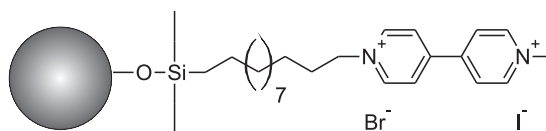
Typ60_{SiMe,hexenyl}



BrC11@M2b_{TES}
BrC11@M3_{TES}
BrC11@Typ60_{TES}
BrC11@Typ60_{SiH}



vio@M1d_{SiOSi}
vio@M2c_{SiOSi}



vio@M2b_{TES}
vio@M3_{TES}
vio@Typ60_{TES}
vio@Typ60_{SiH}

Literatur

- [1] R. SCHLÖGL und S. B. ABD HAMID, *Angew. Chem.* 116, 1656–1667 (2004); *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1628–1637 (2004).
- [2] A. THOMAS und M. DRIESS, *Angew. Chem.* 121, 1922–1924 (2009); *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 1656–1667 (2009).
- [3] Z.-L. LU, E. LINDNER und H. A. MAYER, *Chem. Rev.* 102, 3543–3578 (2002).
- [4] E. LINDNER, T. SCHNELLER, F. AUER und H. A. MAYER, *Angew. Chem.* 111, 2288–2309 (1999); *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2155–2174 (1999).
- [5] C. U. PITTMAN JR., *Comprehensive Organometallic Chemistry (Hrsg: G. Wilkinson, F. G. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford* 8, S. 553–611 (1982).
- [6] A. BUDNY, F. NOVAK, N. PLUMERÉ, B. SCHETTER, B. SPEISER, D. STRAUB, H. A. MAYER und M. REGINEK, *Langmuir* 22, 10605–10611 (2006).
- [7] E. LINDNER, M. KEMMLER, T. SCHNELLER und H. A. MAYER, *Inorg. Chem.* 34, 5489–5495 (1995).
- [8] E. LINDNER, T. SCHNELLER, F. AUER, P. WEGNER und H. A. MAYER, *Chem. Eur. J.* 3, 1833–1845 (1997).
- [9] D. ASTRUC, F. LU und J. R. ARANZAES, *Angew. Chem.* 117, 8062–8083 (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7852–7872 (2005).
- [10] S. BACHMANN, J. WEGMANN und K. A. ALBERT, *GIT Spezial Separation* 20, 24–26 (2000).
- [11] N. PLUMERÉ, B. SPEISER, B. DIETRICH, K. ALBERT, J. J. PESEK und M. T. MATYSKA, *Langmuir* 25, 13481–13487 (2009).
- [12] N. PLUMERÉ und B. SPEISER, *Electrochim. Acta* 53, 1244–1251 (2007).
- [13] F. NOVAK, N. PLUMERÉ, B. SCHETTER, B. SPEISER, D. STRAUB, H. A. MAYER, M. REGINEK, K. ALBERT, G. FISCHER, C. MEYER, H.-J. EGELHAAF und B. BØRRESEN, *J. Solid State Electrochem.* 14, 289–303 (2010).

- [14] T. KUSAMOTO, J. RUIZ und D. ASTRUC, *New J. Chem.* *33*, 2204–2207 (2009).
- [15] G. BHALAY, A. DUNSTAN und A. GLEN, *Synlett* *12*, 1846–1859 (2000).
- [16] A. EL-ANSARY und L. M. FADDAH, *Nanotechnology, Science and Applications* *3*, 65–76 (2010).
- [17] R. W. MURRAY, *Chem. Rev.* *108*, 2688–2720 (2008).
- [18] C. A. BEASLEY und R. W. MURRAY, *Langmuir* *25*, 10370–10375 (2009).
- [19] K. B. YOON, *Chem. Rev.* *93*, 321–339 (1993).
- [20] S. SANKARARAMAN, K. B. YOON, T. YABE und J. K. KOCHI, *J. Am. Chem. Soc.* *113*, 1419–1421 (1991).
- [21] K. B. YOON und J. K. KOCHI, *J. Am. Chem. Soc.* *110*, 6586–6588 (1988).
- [22] K. SZOT, R. P. LYNCH, A. LESNIEWSKI, E. MAJEWSKA, J. SIRIEIX-PLENET, L. GAILLON und M. OPALLO, *Electrochim. Acta.* *56*, 10306–10312 (2011).
- [23] Z.-Y. ZHOU, X. KANG, Y. SONG und S. CHEN, *J. Phys. Chem. C* *116*, 10592–10598 (2012).
- [24] L. XIAO, G. G. WILDGOOSE und R. G. COMPTON, *Anal. Chim. Acta* *620*, 44–49 (2008).
- [25] D. M. MARTINO, H. VAN WILLIGEN und M. T. SPITLER, *J. Phys. Chem. B* *101*, 8914–8919 (1997).
- [26] M. OPALLO, J. NIEDZIOLKA, M. SACZEK-MAJ, G. SHUL, E. UTZIG, J. MROWIEC-BIALON, J. STYGAR und W. WIECZOREK, *Electrochim. Acta* *48*, 4149–4155 (2003).
- [27] H. KURIHARA, T. FUCHIGAMI und T. TAJIMA, *J. Org. Chem.* *73*, 6888–6890 (2008).
- [28] S. J. KWON und A. J. BARD, *J. Am. Chem. Soc.* *134*, 10777–10779 (2012).
- [29] F.-F. ZHANG, Q. WAN, X. L. WANG, Z. D. SUN, Z. Q. ZHU, Y. Z. XIAN, L. T. JIN und K. YAMAMOTO, *J. Electroanal. Chem.* *571*, 133–138 (2004).
- [30] X. Y. LING, D. N. REINHOUDT und J. HUSKENS, *Langmuir* *22*, 8777–8783 (2006).
- [31] C. AMATORE, Y. BOURET, E. MAISONHAUTE, J. I. GOLDSMITH und H. D. AB-RUÑA, *Chem. Eur. J.* *7*, 2206–2226 (2001).
- [32] E. STECKHAN, *Angew. Chem.* *98*, 681–699 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed.* *25*, 693–701 (1986).

- [33] F. NOVAK, B. SPEISER, H. MOHAMMAD und H. A. MAYER, *Electrochim. Acta.* 49, 3841–3853 (2004).
- [34] C. AMATORE, Y. BOURET, E. MAISONHAUTE, J. I. GOLDSMITH und H. D. AB-
RUÑA, *ChemPhysChem.* 2, 130–134 (2001).
- [35] J. S. BECK, J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D.
SCHMITT, C. T-W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPPARD, S. B. MCCULLEN, J. B.
HIGGINS und J. L. SCHLENKER, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834–10843 (1992).
- [36] D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G. H. FREDRICKSON, B. F. CHMELKA
und G. D. STUCKY, *Science* 279, 548–552 (1998).
- [37] V. FELDMANN, *Funktionalisierte Silica-Nanopartikel als Kontrastmittel für die Ma-
gnetresonanztomographie, Diplomarbeit, Universität Tübingen* (2009).
- [38] V. FELDMANN, *Multifunctional Silica Particles as Contrast Agents for Optical
and Magnetic Resonance Imaging, Dissertation, Universität Tübingen*, [http://tobias-
lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2011/5911/](http://tobias-lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2011/5911/) (2011).
- [39] A. RUFF, *Metallkomplex-modifizierte-Kieselgelpartikel — Synthese und Cha-
rakterisierung von Stöber-SiO₂-Materialien und Co-Schiff-Basen-Komplexen für
deren Modifizierung, Diplomarbeit, Universität Tübingen*, [http://tobias-lib.uni-
tuebingen.de/volltexte/2008/3504/](http://tobias-lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2008/3504/) (2008).
- [40] W. STÖBER, A. FINK und E. BOHN, *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–69 (1968).
- [41] T. MATSOUKAS und E. GULARI, *J. Colloid Interface Sci.* 124, 252–261 (1988).
- [42] T. MATSOUKAS und E. GULARI, *J. Colloid Interface Sci.* 132, 13–21 (1989).
- [43] A. VAN BLAADEREN und A. P. M. KENTGENS, *J. Non-Cryst. Solids* 149, 161–178
(1992).
- [44] A. VAN BLAADEREN und A. VRIJ, *J. Colloid Interface Sci.* 156, 1–18 (1993).
- [45] H. GIESCHE, *J. Eur. Ceram. Soc.* 14, 189–204 (1994).
- [46] H. GIESCHE, *J. Eur. Ceram. Soc.* 14, 205–214 (1994).
- [47] A. K. VAN HELDEN, J. W. JANSEN und A. VRIJ, *J. Colloid Interface Sci.* 81, 354–368
(1981).
- [48] K. K. UNGER, N. BECKER und P. ROUMELIOTIS, *J. Chromatogr.* 125, 115–127
(1976).
- [49] P. ROUMELIOTIS und K. K. UNGER, *J. Chromatogr.* 149, 211–224 (1978).

- [50] J. J. PESEK, M. T. MATYSKA, M. OLIVA und M. EVANCHIC, *J. Chromatogr. A* 818, 145–154 (1998).
- [51] J. E. SANDOVAL und J. J. PESEK, *Anal. Chem.* 63, 2634–2641 (1991).
- [52] J. M. BURIK, *Chem. Rev.* 102, 1271–1308 (2002).
- [53] T. K. MISCHKI, G. P. LOPINSKI und D. D. M. WAYNER, *Langmuir* 25, 5626–5630 (2009).
- [54] V. FELDMANN, J. ENGELMANN, S. GOTTSCHALK und H. A. MAYER, *J. Colloid Interface Sci.* 366, 70–79 (2012).
- [55] J. E. GOMEZ und J. E. SANDOVAL, *Anal. Chem.* 82, 7444–7451 (2010).
- [56] C.-H. CHU, E. JONSSON, M. AUVINEN, J. J. PESEK und J. E. SANDOVAL, *Anal. Chem.* 65, 808–816 (1993).
- [57] L. HEERIBOUT, J. B. D’ESPINOSE DE LA CAILLERIE, A. P. LEGRAND und G. MIGNANI, *J. Colloid Interface Sci.* 215, 296–299 (1999).
- [58] M. S. NADIYE-TABBIRUKA, *Colloid. Polym. Sci.* 281, 36–44 (2003).
- [59] J. NAWROCKI, *J. Chromatogr. A* 779, 29–71 (1997).
- [60] M. J. WIRTH, R. W. P. FAIRBANK und H. O. FATUNMBI, *Science* 275, 44–47 (1997).
- [61] N. PLUMERÉ, B. SPEISER, H. A. MAYER, D. JOOSTEN und L. WESEMANN, *Chem. Eur. J.* 15, 936–946 (2009).
- [62] L. A. BELYAKOVA, A. M. VARVARIN und V. M. LINKOV, *Colloids Surf., A* 168, 45–52 (2000).
- [63] J. HOLM und J. T. ROBERTS, *Langmuir* 25, 7050–7056 (2009).
- [64] H. GRUBER-WOELFLER, S. R. AMY, Y. J. CHABAL, G. SCHITTER, E. POLO, M. RINGWALD und J. G. KHINAST, *Chem. Comm.* 1329–1331 (2008).
- [65] B. MARCINIEC, J. GULIŃSKI, W. URBANIAK und Z. W. KORNETKA, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation; Pergamon: Oxford* 1. Auflage, S. 11 (1992).
- [66] N. PLUMERÉ, *Redox-active Modification of Silica Surfaces via Silicon-Carbon Bond Formation, Dissertation, Universität Tübingen*, <http://tobias-lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2009/3726/> (2009).
- [67] G. GRITZNER und J. KŮTA, *Pure Appl. Chem.* 56, 461–466 (1984).
- [68] C. L. BIRD und A. T. KUHN, *Chem. Soc. Rev.* 10, 49–82 (1981).

- [69] L. MICHAELIS und E. S. HILL , *J. Gen. Physiol.* 859–873 (1933).
- [70] D. BYRNE , *Amtsblatt der Europäischen Union, RICHTLINIE 2003/112/EG DER KOMMISSION vom 1. Dezember 2003 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG der Rates zwecks Aufnahme des Wirkstoffs Paraquat L 321/32–L 321/35* (2003).
- [71] S. SMOLKA, *PAN Germany, Pestizid Aktions-Netzwerk e.V., Pressemitteilung vom 01.07.2003* <http://www.pan-germany.org/deu/home.html> (2003).
- [72] R. J. MORTIMER, *Electrochim. Acta* 44, 2971–2981 (1999).
- [73] A. SARKAR, T. MUKHERJEE und S. KAPOOR, *Res. Chem. Intermed.* 36, 173–179 (2010).
- [74] J. R. DARWENT, K. KALYANASUNDARAM und G. PORTER, *Proc. R. Soc. Lond. A* 373, 179–187 (1980).
- [75] S. V. MAKAROV, E. V. KUDRIK, R. VAN ELDIK und E. V. NAIDENKO , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4074–4076 (2002).
- [76] C. P. ANDRIEUX, P. HAPIOT und J. M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem.* 189, 121–133 (1985).
- [77] Y.-W. KANG, C. KANG, J.S. HONG und S.E. YUN, *Biotechnol. Lett* 23, 599–604 (2001).
- [78] S. SUYE, Y. ARAMOTO, M. NAKAMURA, I. TABATA und M. SAKAKIBARA, *Enzyme Microb. Technol.* 30, 139–144 (2002).
- [79] B. STREHLITZ, B. GRÜNDIG, K.-D. VORLOP, P. BARTHOLMES, H. KOTTE und U. STOTTMEISTER, *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 676–678 (1994).
- [80] N. PLUMERÉ, J. HENIG und W. H. CAMPBELL, *Anal. Chem.* 84, 2141–2146 (2012).
- [81] S. HÜNIG und J. GROSS, *Tetrahedron Lett.* 9, 2599–2604 (1968).
- [82] S. HÜNIG und W. SCHENK , *Liebigs Ann. Chem.* 1523–1533 (1979).
- [83] S. HÜNIG, B. J. GARNER, G. RUIDER und W. SCHENK , *Liebigs Ann. Chem.* 1036–1060 (1973).
- [84] M. KATHIRESAN, L. WALDER, F. YE und H. REUTER, *Tetrahedron Lett.* 51, 2188–2192 (2010).
- [85] W. S. BAKER, B. I. LEMON III und R. M. CROOKS, *J. Phys. Chem. B* 105, 8885–8894 (2001).

- [86] S. HEINEN und L. WALDER, *Angew. Chem.* 112, 811–814 (2000); *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 806–809 (2000).
- [87] V.-A. CONSTANTIN, D. BONGARD und L. WALDER, *Eur. J. Org. Chem.* 913–921 (2012).
- [88] M. KATHIRESAN und L. WALDER, *Macromolecules* 43, 9248–9256 (2010).
- [89] M. KATHIRESAN und L. WALDER, *Macromolecules* 44, 8563–8574 (2011).
- [90] M. ALVARO, B. FERRER, V. FORNÉS, H. GARCÍA und J. C. SCAIANO, *J. Phys. Chem. B* 106, 6815–6820 (2002).
- [91] U. DIAZ, A. CANTÍN und A. CORMA, *Chem. Mater.* 19, 3686–3693 (2007).
- [92] M. ALVARO, G. BIZZOCA, B. FERRER, H. GARCÍA, M. DE MIGUEL und L. TERUEL, *ChemPhysChem* 11, 3456–3464 (2010).
- [93] K. NIKITIN und D. FITZMAURICE, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8067–8076 (2005).
- [94] R. MARTÍN, P. C. HEYDORN, M. ALVARO und H. GARCÍA, *Chem. Mater.* 21, 4505–4514 (2009).
- [95] V.-A. CONSTANTIN, L. CAO, S. SADAF und L. WALDER, *Phys. Status Solidi B* 12, 2395–2398 (2012).
- [96] J. G. GAUDIELLO, P. K. GHOSH und A. J. BARD, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3027–3032 (1985).
- [97] T. OHSAKA, N. OYAMA, K. SATO und H. MATSUDA, *J. Electrochem. Soc.* 132, 1871–1879 (1985).
- [98] F. M. RAYMO und R. J. ALVARADO, *Chem. Rec.* 4, 204–218 (2001).
- [99] D. C. S. TSE, T. KUWANA und G. P. ROYER, *J. Electroanal. Chem.* 98, 345–353 (1979).
- [100] N. S. LEWIS und M. S. WRIGHTON, *J. Phys. Chem.* 88, 2009–2017 (1984).
- [101] T. SAWAMURA, S. KURIBAYASHI, S. INAGI und T. FUCHIGAMI, *Org. Lett.* 12, 644–646 (2010).
- [102] T. SAWAMURA, S. KURIBAYASHI, S. INAGI und T. FUCHIGAMI, *Adv. Synth. Catal.* 352, 2757–2760 (2010).
- [103] T. FUCHIGAMI und T. FUJITA, *J. Org. Chem.* 59, 7190–7192 (1994).

- [104] S. HARA, T. HATAKEYAMA, S.-Q. CHEN, K. ISHI-I, M. YOSHIDA, M. SAWAGUCHI, T. FUKUHURA und N. YONEDA, *J. Fluorine Chem.* 87, 1998 (189-192).
- [105] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 96, 823–840 (1984); *Angew. Chem. Int Ed.* 23, 831–847 (1984).
- [106] B. SPEISER, *Chem. uns. Zeit* 15, 21–26 (1981).
- [107] B. SPEISER, *Chem. uns. Zeit* 15, 62–67 (1981).
- [108] A. J. BARD und L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications 1. Auflage*, Wiley, New York, S. 215–248 (1980).
- [109] A. J. BARD und L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications 1. Auflage*, Wiley, New York, S. 220 (1980).
- [110] R. S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 38, 1406 (1966).
- [111] A. J. BARD und L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications 1. Auflage*, Wiley, New York, S. 229–230 (1980).
- [112] R. S. NICHOLSON und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964).
- [113] A. J. BARD und L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications 1. Auflage*, Wiley, New York, S. 522 (1980).
- [114] A. J. BARD, *J. Chem. Educ.* 60, 302–304 (1983).
- [115] A. J. BARD und L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications 1. Auflage*, Wiley, New York, S. 409–413 (1980).
- [116] D. L. GREEN, S. JAYASUNDARA, Y.-F. LAM und M. T. HARRIS, *J. Non-Cryst. Solids* 315, 166–179 (2003).
- [117] A. VAN BLAADEREN, J. VAN GEEST und A. VRIJ, *J. Colloid Interface Sci.* 154, 481–501 (1992).
- [118] X.-D. WANG, Z.-X. SHEN, T. SANG, X.-B. CHENG, M.-F. LI, L.-Y. CHEN und Z.-S. WANG, *J. Colloid Interface Sci.* 341, 23–29 (2010).
- [119] Y. HUANG und J. E. PEMBERTON, *Colloids Surf., A* 360, 175–183 (2010).
- [120] G. H. BOGUSH, M. A. TRACY und C. F. ZUKOSKI IV, *J. Non-Cryst. Solids* 104, 95–106 (1988).
- [121] C. G. TAN, B. D. BOWEN und N. EPSTEIN, *J. Colloid Interface Sci.* 118, 290–293 (1987).

- [122] L. T. ZHURAVLEV, *Colloids Surf., A* 173, 1–38 (2000).
- [123] B. SCHETTER, *Synthese und Charakterisierung von Kieselgel-Nanopartikeln mit Ferrocenmodifikation und einiger neuer N,N'-disubstituierter Ferrocenoylharnstoffderivate, Diplomarbeit, Universität Tübingen* (2003).
- [124] D. GAJAN und C. COPERET, *New J. Chem.* 35, 2403–2408 (2011).
- [125] H. QIU, L. WANG, X. LIU und S. JIANG, *Analyst* 134, 460–465 (2009).
- [126] R. G. ACRES, A. V. ELLIS, J. ALVINO, C. E. LENAHAAN, D. A. KHODAKOV, G. F. METHA und G. G. ANDERSSON, *J. Phys. Chem. C* 116, 6289–6297 (2012).
- [127] J. ALAUZUN, A. MEHDI, C. REYE und R. J. P. CORRIU, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 8718–8719 (2006).
- [128] F.-M. MEI, L.-J. CHEN und G.-X. LI, *Appl. Organometal. Chem.* 24, 86–91 (2010).
- [129] E. LINDNER, A. BADER, E. GLASER, B. PFLEIDERER, W. SCHUMANN und E. BAYER, *J. Organomet. Chem.* 355, 45–53 (1988).
- [130] J. E. SANDOVAL und J. J. PESEK, *Anal. Chem.* 61, 2067–2075 (1989).
- [131] J. CHEN, M. S. YANG und S. M. ZHANG, *Composites Part A* 42, 471–477 (2011).
- [132] M. S. NADIYE-TABBIRUKA, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 23, 415–427 (2009).
- [133] H. LANGHALS und A. J. ESTERBAUER, *Chem. Eur. J.* 15, 4793–4796 (2009).
- [134] D. P. ALLEN, M. M VAN WINGERDEN und R. H. GRUBBS, *Org. Lett.* 11, 1261–1262 (2009).
- [135] P. M. S. MONK, *The Viologens. Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine, John Wiley & Sons Ltd.*, S. 32–52. (1998).
- [136] D.-J. FENG, X.-Q. LI, X.-Z. WANG, X.-K. JIANG und Z.-T. LI, *Tetrahedron* 60, 6137–6144 (2004).
- [137] P. M. S. MONK, *The Viologens Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine, John Wiley & Sons Ltd.*, S. 55–63 (1998).
- [138] C. GERTHSEN, H. O. KNESER und H. VOGEL, *Gerthsen Physik, 16. Auflage, Springer, Heidelberg*, S. 526 (1989).
- [139] R. S. S. MURTHY, J. P. BLITZ und D. E. LEYDEN, *Anal. Chem.* 58, 3167–3172 (1986).
- [140] R. S. S. MURTHY und D. E. LEYDEN, *Anal. Chem.* 58, 1228–1233 (1986).

- [141] M. P. MILLER, *Appl. Spectrosc. Rev.* 23, 329–345 (1987).
- [142] V. YA. DAVYDOV, A. V. KISELEV und L. T. ZHURAVLEV, *Trans. Faraday Soc.* 60, 2254–2264 (1964).
- [143] C. A. R. COSTA, C. A. P. LEITE und F. GALEMBECK, *J. Phys. Chem. B* 107, 474–4755 (2003).
- [144] J. W. GOOCH, *Encyclopedic dictionary of polymers*, Springer, Atlanta, 1. Auflage, S. 458 (2007).
- [145] A. EINSTEIN, *Ann. Physik* 19, 289–306 (1906).
- [146] D. STRAUB, *Modifikation von Kieselgel-Nanopartikeln mit katalytisch aktiven Rutheniumkomplexen*, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen (2004).
- [147] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319 (1938).
- [148] K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL und T. SIEMIENIEWSKA, *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619 (1985).
- [149] H. GIESCHE, K. K. UNGER, U. MÜLLER und U. ESSER, *Colloids Surf.* 37, 93–113 (1989).
- [150] S. P. RIGBY, *Catal. Today* 53, 207–223 (1999).
- [151] D. EISENBACH UND E. GALLEI, *Chem. Ing. Tech.* 45, 1261–1264 (1973).
- [152] K. ALBERT und E. BAYER, *J. Chromatogr.* 544, 345–370 (1991).
- [153] K. A. ALBERT, *J. Sep. Sci.* 26, 215–224 (2003).
- [154] W. LEIS, *unveröffentlichte Ergebnisse* (2012).
- [155] J. M. KOLTHOFF, *Z. Anal. Chem.* 70, 395–397 (1927).
- [156] H. T. VAN DAM und J. J. PONJÉÉ, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1555–1558 (1974).
- [157] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 103, 175–177 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed.* 30, 170–171 (1991).
- [158] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 105, 1327–2815 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed.* 32, 1268–1288 (1993).
- [159] R. W. MURRAY, *Acc. Chem. Res.* 13, 135–141 (1980).
- [160] A. J. BARD und L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications* 1. Auflage, Wiley, New York, S. 190–196 (1980).

- [161] F. CONZUELO, M. GAMELLA, S. CAMPUZANO, M. A. RUIZ, A. J. REVIEJO und J. M. PINGARRÓN, *J. Agric. Food Chem.* *58*, 7141–7148 (2010).
- [162] S. CAMPUZANO, R. GÁLVEZ, M. PEDRERO, F. J. M. DE VILLENA und J. M. PINGARRÓN, *J. Electroanal. Chem.* *526*, 92–100 (2002).
- [163] A. RICCI, C. ROLLI, S. ROTHACHER, L. BARALDO, C. BONAZZOLA, E. J. CALVO, N. TOGNALLI und A. FAINSTEIN, *J. Solid State Electrochem.* *11*, 1511–1520 (2007).
- [164] B. SPEISER, in *Encyclopedia of Electrochemistry* (Hrsg: A. J. Bard, M. Stratmann und H. J. Schäfer), Vol. 8, Wiley-VCH, Weinheim, Kap. 1 (2004).
- [165] S. KIM, S.-E. YUN und C. KANG, *J. Electroanal. Chem.* *465*, 153–159 (1999).
- [166] R. DICOSIMO, C.-H. WONG, L. DANIELS und G. M. WHITESIDES, *J. Org. Chem.* *46*, 4622–4623 (1981).
- [167] F. SCHOLZ, U. SCHRÖDER und R. GULABOSKI, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer, Berlin, S. 19 ff (2005).
- [168] A. DOSTAL, B. MEYER, F. SCHOLZ, U. SCHRÖDER, A. M. BOND, F. MARKEN und S. J. SHAW, *J. Phys. Chem.* *99*, 2096–2103 (1995).
- [169] S. KOMORSKY-LOVRIĆ, F. QUENTEL, M. L'HER und F. SCHOLZ, *J. Solid State Electrochem.* *12*, 165–169 (2008).
- [170] A. M. BOND, R. COLTON, F. DANIELS, D. R. FERNANDO, F. MARKEN, Y. NAGAOSA, R. F. M. VAN STEVENINCK und J. N. WALTER, *J. Am. Chem. Soc.* *115*, 9556–9562 (1993).
- [171] F. SCHOLZ, U. SCHRÖDER und R. GULABOSKI, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer, Berlin, S. 21 ff. (2005).
- [172] A. M. BOND und F. MARKEN, *J. Electroanal. Chem.* *372*, 1994 (125-135).
- [173] A. M. BOND, S. FLETCHER und P. G. SYMONS, *Analyst* *123*, 1891–1904 (1998).
- [174] F. SCHOLZ, U. SCHRÖDER und R. GULABOSKI, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer, Berlin, S. 11–18 (2005).
- [175] H. A. GEMBORYS und B. R. SHAW, *J. Electroanal. Chem.* *208*, 95–107 (1986).
- [176] P. M. S. MONK, *The Viologens Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, John Wiley & Sons Ltd., S. 220–229 (1998).
- [177] Y.-G. ZHOU N. V. REES und R. G. COMPTON, *RSC Adv.* *2*, 379–384 (2012).

- [178] W. J. ALBERY, R. G. COMPTON und C. C. JONES, *J. Am. Chem. Soc.* *106*, 469–473 (1984).
- [179] G. INZELT, R. W. DAY, J. F. KINSTLE und J. CHAMBERS, *J. Phys. Chem.* *87*, 4592–4598 (1983).
- [180] D. R. ROSSEINSKY und P. M. S. MONK, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* *90*, 1127–1131 (1994).
- [181] A. C. FAHRENBACH, J. C. BARNES, D. A. LANFRANCHI, H. LI, A. COSKUN, J. J. GASSENSMITH, Z. LIU, D. BENÍTEZ, A. TRABOLSI, W. A. GODDARD III, M. ELHABIRI und J. F. STODDART, *J. Am. Chem. Soc.* *134*, 3061–3072 (2012).
- [182] D. W. CLACK, J. C. EVANS, C. R. MORRIS und C. C. ROWLANDS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1541–1545 (1988).
- [183] J. SUN, Y. LIU, D. CHEN und Q. ZHANG, *Acta Phys. Chim. Sin.* *15*, 1088–1091 (1999).
- [184] T. M. BOCKMAN und J. K. KOCHI, *J. Org. Chem.* *55*, 4127–4135 (1990).
- [185] J. G. CAREY, J. F. CAIRNS und J. E. COLCHESTER, *Chem. Comm.* 1280–1281 (1969).
- [186] D. H. P. THOMPSON, W. C. BARRETTE JR. und J. K. HURST, *J. Am. Chem. Soc.* *109*, 2003–2009 (1987).
- [187] S. HEINEN, W. MEYER und L. WALDER, *J. Electroanal. Chem.* *498*, 34–43 (2001).
- [188] H. SITZMANN, *Thieme Römpff Online Lexikon, Eintrag zu Natriumdithionit, August 2008*, <http://www.roempp.com/prod/> (2012).
- [189] G. E. MACIEL und D. W. SINDORF, *J. Am. Chem. Soc.* *102*, 7607–7608 (1980).
- [190] M. PASSON, *Cyclovoltammetrie alkylsubstituierter Viologene, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen* (2011).
- [191] M. PASSON, *unveröffentlichte Ergebnisse* (2012).
- [192] P. M. S. MONK, *The Viologens. Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, John Wiley & Sons Ltd., S. 79 ff. (1998).
- [193] I. RAABE, K. WAGNER, K. GUTTSCHKE, M. WANG, M. GRÄTZEL, G. SANTISO-QUIÑONES und I. KROSSING, *Chem. Eur. J.* *15*, 1966–1976 (2009).
- [194] H. LUND und M. M. BAIZER, *Organic Electrochemistry 3. Auflage*, S. 304–309 (1991).
- [195] W. E. GEIGER und F. BARRIERE, *Acc. Chem. Res.* *43*, 1030–1039 (2010).

- [196] T. BUFFETEAU, J. GRONDIN und J.-C. LASSÈGUES, *Appl. Spectrosc.* *64*, 112–119 (2010).
- [197] R. AROCA, M. NAZRI, G. A. NAZRI, A. J. CAMARGO und M. TRISC, *J. Solution Chem.* *29*, 1047–1060 (2000).
- [198] C. S. JOHNSON JR. und H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.* *39*, 58–62 (1963).
- [199] E. O. STEJSKAL und J. E. TANNER, *J. Chem. Phys.* *42*, 288–292 (1969).
- [200] C. S. JOHNSON JR., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* *34*, 203–256 (1999).
- [201] Y. COHEN, L. AVRAM und L. FRISH, *Angew. Chem.* *117*, 524–560 (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.* *44*, 520–554 (2005).
- [202] R. KERSSEBAUM und G. SALNIKOV, *Bruker TopSpin Manual Version 2.0.0*, 1–32 (2002-2006).
- [203] D. P. VALENCIA und F. J. GONZÁLEZ, *Electrochem. Commun.* *13*, 129–132 (2011).
- [204] H. SUN, W. CHEN und A. E. KAIFER, *Organometallics* *25*, 1828–1830 (2006).
- [205] J. I. GOLDSMITH, K. TAKADA und H. D. ABRUÑA, *J. Chem. Phys. B* *106*, 8504–8513 (2002).
- [206] K. MOON und A. E. KAIFER, *J. Am. Chem. Soc.* *126*, 15016–15017 (2004).
- [207] I. PHILIP und A. E. KAIFER, *J. Org. Chem.* *70*, 1558–1564 (2005).
- [208] N. S. NEGHMOUCHE, A. KHELEF und T. LANEZ, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* *1*, 76–82 (2010).
- [209] A. NAFADY, C. J. MCADAM, A. M. BOND, S. C. MORATTI und J. SIMPSON, *J. Solid State Electrochem.* *13*, 1511–1519 (2009).
- [210] J. B. COOPER und A. M. BOND, *J. Electroanal. Chem.* *315*, 143–160 (1991).
- [211] J. JANISCH, *Cyclovoltammetrische Bestimmung elektrochemischer Parameter von Ferrocen und einem Bisferrocen mit Platinelektroden, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen*, <http://tobias-lib.uni-tuebingen.de/volltexte/2010/4862/> (2010).
- [212] J. ZIGELLI, *Cyclovoltammetrie von Nickel-Schiff-Basen-Komplexen, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen* (2010).
- [213] D. R. LIDE, *Handbook of Organic Solvents. CRC, Boca Raton* (1996).
- [214] B. R. EGGINS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 427 (1972).
- [215] V. D. PARKER, *Electrochim. Acta* *18*, 519–524 (1973).

- [216] S. R. JACOB, Q. HONG, B. A. COLES und R. G. COMPTON, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2963–2969 (1999).
- [217] W. S. PRICE, *Concepts Magn. Reson.* **10**, 197–237 (1998).
- [218] S. DÜMMLING, E. EICHHORN, S. SCHNEIDER, B. SPEISER und M. WÜRDE, *Curr. Sep.* **15**, 53–56 (1996).
- [219] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER und H. STAHL, *Curr. Sep.* **13**, 42–44 (1994).
- [220] I. KROSSING, *Chem. Eur. J.* **7**, 490–502 (2001).
- [221] M. FURUE und S. NOZAKURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 513–516 (1982).
- [222] Y. WANG, H. WANG und H. WANG, *Acta Cryst. C* **47**, 2711–2712 (1991).
- [223] S. J. ATHERTON, K. TSUKAHARA und R. G. WILKINS, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3380–3385 (1986).
- [224] J. ZHANG, Y. LIU, G. WU, M. SCHÖNHOF und X. ZHANG, *Langmuir* **27**, 10370–10375 (2011).
- [225] R. J. JASINSKI, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 637–641 (1977).
- [226] P. M. S. MONK und N. M. HODGKINSON, *Electrochim. Acta* **43**, 245–255 (1998).
- [227] S. H. STRAUSS, *Chem. Rev.* **93**, 927–942 (1993).
- [228] 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).
- [229] T. NOKAMI, R. SOMA, Y. YAMAMOTO, T. KAMEI, K. ITAMI und J. I. YOSHIDA, *Beilstein J. Org. Chem.* **3**, 1–5 (2007).
- [230] A. NAFADY, P. J. COSTA, M. J. CALHORDA und W. E. GEIGER, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16587–16599 (2006).
- [231] A. NAFADY, T. T. CHIN und W. E. GEIGER, *Organometallics* **25**, 1654–1663 (2006).
- [232] A. DONOLI, A. BISELLO, R. CARDENA, F. BENETOLLO, A. CECCON und S. SANTI, *Organometallics* **30**, 1116–1121 (2011).
- [233] F. BARRIÈRE und W. E. GEIGER, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3980–3989 (2006).
- [234] D. XU, W. WANG, D. GESUA und A. E. KAIFER, *Org. Lett.* **10**, 4517–4520 (2008).
- [235] C. J. ADAMS, R. C. DA COSTA, R. EDGE, D. H. EVANS und M. F. HOOD, *J. Org. Chem.* **75**, 1168–1178 (2010).

- [236] 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).
- [237] M. FURUE und S. NOZAKURA, *Chem. Lett.* 821–824 (1980).
- [238] F. AMMAR und J. M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 47, 115–125 (1973).
- [239] F. AMMAR und J. M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 47, 215–221 (1973).
- [240] J. B. FLANAGAN, S. MARGEL, A. J. BARD und F. C. ANSON, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4248–4253 (1978).
- [241] N. P. C. STEVENS und A. M. BOND, *J. Electroanal. Chem.* 538-539, 25–33 (2002).
- [242] R. KLINKHAMMER, *Cyclovoltammetrie des N,N'-Bis(ferrocenoyl)ethylendiamins in einigen nicht-wässrigen Elektrolyten, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen*, <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:21-opus-59314> (2011).
- [243] R. KANNAPPAN, C. BUCHER, E. SAINT-AMAN, J.-C. MOUTET, A. MILET M. OLTEAN, E. MÉTAY, S. PELLET-ROSTAING, M. LEMAIRE und C. CHAIX, *New. J. Chem.* 34, 1373–1386 (2010).
- [244] A. IORDACHE, M. RETEGAN, F. THOMAS, G. ROYAL, E. SAINT-AMAN und C. BUCHER, *Chem. Eur. J.* 18, 7648–7653 (2012).
- [245] A. IORDACHE, M. OLTEAN, A. MILET, F. THOMAS, B. BAPTISTE, E. SAINT-AMAN und C. BUCHER, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2653–2671 (2012).
- [246] K. TSUKAHARA, J. KANEKO, T. MIYAJI, K. ABE, M. MATSUOKA, T. HARA, T. TANASE und S. YANO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72, 139–149 (1999).

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert; B. Casu; T. Chassé; D. Christen; H. Eckstein; H.-J. Egelhaaf; O. Eibl; K. Eichele; G. Gauglitz; W. Jäger; N. Kuhn; H. G. Mack; M. E. Maier; H. A. Mayer; A. J. Meixner; H.-J. Meyer; U. Nagel; C. Ochsenfeld; H. Oberhammer; H. Peisert; H. Pommer; G. Reinhardt; V. Schurig; M. Schwarz; E. Schweda; B. Speiser; J. Strähle; U. Weimar; L. Wesemann; D. Wistuba; K.-P. Zeller; T. Ziegler.

Curriculum Vitae

Adrian Ruff

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 24/08/1982

Geburtsort: Hechingen.

Schulbildung

09/1993 – 06/1999 Realschule in Bisingen

09/1999 – 06/2002 Abitur am Technischen Gymnasium an der

Philipp-Matthäus-Hahn-Schule in Balingen.

Zivildienst

09/2002 – 06/2003 an der Körperbehindertenschule in Mössingen.

Hochschulausbildung

10/2003 – 06/2008 Chemiestudium (Diplom) an der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Titel der Diplomarbeit: *Metallkomplex-modifizierte Kieselgelpartikel — Synthese und Charakterisierung von Stöber-SiO₂-Materialien und Co-Schiff-Basen-Komplexen für deren Modifizierung* unter der Anleitung von Prof. Dr. B. Speiser, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen.

07/2008 – 01/2013 Anfertigung der Doktorarbeit an der Universität Tübingen am Institut für Organische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. B. Speiser zum Thema: *Redoxaktive Nanopartikel — Viologenmodifizierte Kieselgelmaterialien: Synthese und elektrochemische Charakterisierung*