

Elektrochemische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen alkylverknüpften Ferrocenoyl-Einheiten und ihrer Abstandsabhängigkeit

Dissertation

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Michael Thomas Speidel
aus Albstadt

Tübingen
2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

29.05.2020

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Bernd Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Hermann Mayer

Die vorgelegte Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2013 bis Januar 2020 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen und der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Bernd Speiser angefertigt.

Ganz herzlich möchte ich meinem Lehrer, Bernd Speiser, dafür danken, dass er mich in den Arbeitskreis aufgenommen und mir ein spannendes und interessantes Thema bereitgestellt hat.

Danksagung

Ich danke allen, die mich im Laufe meines Studiums, Promotion und Beruf unterstützt und an mich geglaubt haben. Insbesondere ist hier meine WG zu danken, mit der ich viele Stunden beisammensaß, diskutierte und Spaß hatte.

Unsere Sekretärinnen dürfen hier nicht vergessen werden, da ohne sie vieles schwieriger und komplizierter geworden wäre.

Auch MUSS den Menschen gedankt werden, welche meine Arbeit Korrektur gelesen haben, da für außenstehende die Thematik häufig keine einfache Kost war.

Zudem muss den Prüfern der Disputation dafür gedankt werden, dass trotz der Covid-19 Situation die Prüfung stattfinden konnte.

Ich möchte auch den Menschen danken, die inzwischen nicht mehr unter uns weihen, mich aber in der Zeit, die uns vergönnt war, stets unterstützt haben, Ihr seid in Gedanken immer bei mir und Alltag präsent.

Zum Schluss möchte ich noch unserer Glasbläserei an der Universität Tübingen Danken.

Vielen Dank, euch allen!

Abstrakt

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Bis- und Tris-Ferrocen-Verbindungen. Das Ziel in dieser Dissertation ist die Verstärkung der Interaktion zwischen den Eisen-Zentren von verbrückten Ferrocen-Einheiten. Hierzu wurden das Solvent, Leitsalz, der Abstand zwischen den Eisen-Zentren variiert und acht Verbindungen untersucht. In der Arbeit wird gezeigt, dass die Interaktion mit abnehmendem Abstand zwischen den Eisen-Zentren zunimmt. Des Weiteren wird dargelegt, wie das Leitsalz die Interaktion zwischen der oxidierten und der neutralen Einheit während des Redox-Vorgangs beeinflusst. Außerdem wird in dieser Arbeit der Einfluss des Elektrodenmaterials auf das Substrat diskutiert. Die Zunahme der Interaktion mit Abnahme des Abstands bzw. Leitsalzwechsels wird ausführlich graphisch dargestellt. Für die Untersuchung der Verbindungen wurden die Methoden cyclische Voltammetrie, Differenzial Puls Voltammetrie und Chronoamperometrie, sowie NMR-, Massen-Spektroskopie und Elementaranalyse verwendet.

1. Einleitung.....	1
1.1. Ferrocen.....	3
1.2. Schwach koordinierende Anionen	4
1.3. Mediatoren.....	5
1.4. Ionenpaarbildung.....	5
1.5. Diffusion	6
1.6. Adsorption	8
1.7. Komproportionierungskonstante K_c	8
2. Motivation und Aufgabenstellung	11
3. Elektrochemische Messmethoden als Werkzeug für die Charakterisierung von redoxaktiven Zentren 12	
4. Ergebnisse und Diskussion	20
4.1. Übersicht der Systeme	20
4.2. Synthese	21
4.3. Elektrochemische Charakterisierung von Ferrocen	21
4.4. Elektrochemische Charakterisierung von 1,6-Bis(ferrocenoyl)hexan (6).....	24
4.4.1. Elektrochemische Untersuchung von 6 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V6S1) und an GC (V6S2) ..	24
4.4.2. Elektrochemische Untersuchung von 6 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt (V6S3) und an GC (V6S4)	29
4.4.3. Elektrochemische Untersuchung von 6 in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V6S5) und an GC (V6S6)	33
4.4.4. Zusammenfassung der Resultate für 6	37
4.5. Elektrochemische Charakterisierung von 1,5-Bis(ferrocenoyl)-pentan (5).....	39
4.5.1. Elektrochemische Untersuchung von 5 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V5S1) und an GC (V5S2) ..	40
4.5.2. Elektrochemische Untersuchung von 5 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt (V5S3) und an GC (V5S4)	44
4.5.3. Elektrochemische Untersuchung von 5 in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V5S5) und an GC (V5S6)	48
4.5.4. Zusammenfassung der Resultate für 5	52
4.6. Elektrochemische Charakterisierung von 1,4-Bis(ferrocen-oyl)-butan (4).....	53
4.6.1. Elektrochemische Untersuchung von 4 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V4S1) und an GC (V4S2) ..	53
4.6.2. Rückblick und Zusammenfassung der Resultate für 4 ⁴⁶	56
4.7. Elektrochemische Charakterisierung von 1,3-Bis(ferrocen-oyl)-propan (3).....	57
4.7.1. Elektrochemische Untersuchung von 3 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V3S1) und an GC (V3S2) ..	57
4.7.2. Elektrochemische Untersuchung von 3 in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt (V3S3) und an GC (V3S4)	61
4.7.3. Elektrochemische Untersuchung von 3 in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V3S5) und an GC (V3S6)	65
4.7.4. Elektrochemische Untersuchung von 3 in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC (V3S8).....	68
4.7.5. Zusammenfassung der Resultate für 3	71

4.8. Elektrochemische Charakterisierung von 1,2-Bis(ferrocenoyl)-ethan (2).....	72	
4.8.1. Elektrochemische Untersuchung von 2 in NBu ₄ PF ₆ /DCM an Pt (V2S1) und an GC (V2S2) ..	72	
4.8.2. Elektrochemische Untersuchung von 2 in NBu ₄ PF ₆ /MeCN an Pt (V2S3) und an GC (V2S4)	75	
4.8.3. Elektrochemische Untersuchung von 2 in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /DCM an Pt (V2S5) und an GC (V2S6)	78	
4.8.4. Vergleich von 2 in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /DCM an GC (V2S6): polierte und unpolierte Elektrode...	82	
4.8.5. Elektrochemische Untersuchung von 2 in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /MeCN an Pt (V2S7).....	83	
4.8.6. Zusammenfassung der Resultate für 2	85	
4.9. Elektrochemische Charakterisierung von 1,1-Bis(ferrocen-oyl)-methan (1).....	87	
4.9.1. Das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie	87	
4.9.2. Vergleich der Differenzial-Puls-Voltammogramme von 1 in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /DCM an Pt (V1S5)	und der cyclischen Voltammogramme an GC (V1S6) mit polierter/unpolierter Elektrode	89
4.9.3. Elektrochemische Untersuchung von 1 in NBu ₄ PF ₆ /DCM an Pt (V1S1) und an GC (V1S2) ..	90	
4.9.4. Elektrochemische Untersuchung von 1 in NBu ₄ PF ₆ /MeCN an Pt (V1S3) und an GC (V1S4)	94	
4.9.5. Elektrochemische Untersuchung von 1 in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /DCM an Pt (V1S5) und an GC (V1S6)	98	
4.9.6. Zusammenfassung der Resultate für 1	103	
4.10. Elektrochemische Charakterisierung von 1,10-Bis(ferrocenoyl)-decan (7).....	105	
4.10.1. Elektrochemische Untersuchung von 7 in NBu ₄ PF ₆ /DCM an Pt (V7S1) und an GC (V7S2)	105	
4.10.2. Elektrochemische Untersuchung von 7 in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /DCM an Pt (V7S5) und an GC	(V7S6)	108
4.11. Elektrochemische Charakterisierung von Bis((8-Ferrocenyl-1,8-dioxooctyl)-cyclopentadienyl)-	Eisen (6b).....	112
4.11.1. Elektrochemische Untersuchung von 6b in NBu ₄ PF ₆ /DCM an GC (V6bS2).....	112	
4.11.2. Elektrochemische Untersuchung von 6b in NBu ₄ Al(pftb) ₄ /DCM an Pt (V6bS5) und an GC	(V6bS6)	116
4.12. Übergreifende Diskussion der Systeme V1S1 – V6S6.....	121	
4.12.1. Potentiallage als Formalpotential E^0	121	
4.12.2. Einfluss der Linkerlänge auf $\Delta\Delta G^{0*}$ in den Elektrolytzusammen- setzungen S1 – S6.....	125	
4.12.3. Diffusionskoeffizient D	126	
4.12.4. Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung	128	
5. Zusammenfassung	129	
6. Experimenteller Teil.....	131	
6.1. Arbeitstechnik und Chemikalien	131	
6.2. Geräte und Methoden.....	131	
6.3. Elektrochemische Experimente	131	
6.4. Simulation.....	132	

6.5. Synthesen	133
6.5.1. Synthese von 1,6-Bis(ferrocenoyl)methan 1	133
6.5.2. Synthese von 1,2-Bis(ferrocenoyl)ethan 2	133
6.5.3. Synthese von 1,3-Bis(ferrocenoyl)propan 3	133
6.5.4. Synthese von 1,5-Bis(ferrocenoyl)pentan 5	134
6.5.5. Synthese von 1,6-Bis(ferrocenoyl)hexan 6	134
6.5.5.1. Isolation von Bis((8-Ferrocenyl-1,8-dioctyl)-cyclopentadienyl)-Eisen 6b	135
6.5.6. Synthese von 1,10-Bis(ferrocenoyl)decan 7	135
7. Anhang	136
7.1. Kristallstrukturdaten der Verbindungen V3, V5 und V6.....	136
7.2. Durch Simulation ermittelte Daten	137
7.3. Symbole	138
7.4. Abkürzungen.....	139

1. Einleitung

Das Ferrocen (Fc) gehört zu den Metallocenen und ist eines der am besten elektrochemisch untersuchten Sandwich-Komplexe. Aufgrund seiner bemerkenswerten Eigenschaften und seiner Derivate, stellt es nach wie vor ein aktuelles Thema in Forschung und Anwendung dar. Durch sein Substitutionsvermögen und seine reversiblen Redox-Eigenschaften ist das Ferrocen und seine Derivate in vielen Bereichen wie der medizinischen Chemie,¹⁻⁶ Katalyse,⁷⁻¹¹ Funktionalisierung von Nanoröhren¹²⁻¹⁴ und Elektrochemie weit verbreitet.

Besonders im Bereich der Elektrochemie werden Ferrocen-Verbindungen in der Grundlagenforschung eingesetzt.¹⁵⁻¹⁸ Auch als Mediatoren, welche frei in Lösung oder auf Oberflächen gebunden sind, finden diese Ferrocen-Verbindungen Anwendung.^{11, 19, 20}

Zu den weiteren interessanten Eigenschaften von Ferrocen-Derivaten gehört deren, Fähigkeit reversible Elektronentransfer-Reaktionen (ET-Reaktionen), mit einem und auch mehreren Elektronen zur Elektrode hin, stattfinden zu lassen. Beispiele für Ein-, Zwei- oder Mehr-Elektronentransfers in dem Bereich der Elektrochemie sind in der Literatur ausführlich beschrieben.²¹⁻²⁶ Bestimmt wird die Anzahl der übertragenen Elektronen beispielsweise über die Kombination zweier elektrochemischer Messmethoden, die Chronoamperometrie und der cyclischen Voltammetrie (siehe Kapitel 3).^{27, 28} Eines der Ziele in der Grundlagenforschung ist, für aufeinanderfolgende überlagerte Mehr-Elektronen-Systeme die einzelnen ET-Reaktionen bestimmen und analysieren zu können. Bis zur Entwicklung der so genannten schwach koordinierenden Ionen (engl.: weakly coordinating anions – WCAs) war die Auftrennung von überlagerten Redox-Signalen, auch durch Variation des Lösemittels, äußerst schwierig. Erst die Etablierung von schwach koordinierenden Anionen eröffnete völlig neue Untersuchungsmöglichkeiten in Forschung und Anwendung.²⁹⁻³¹ Janisch et al. zeigt am Beispiel *N,N'*-bis(ferrocenoyl)-1,2-diaminoethan (Abb. 1) in Tetrahydrofuran (THF) die Unterschiede in der stufenweisen ET-Reaktion bei Verwendung des konventionellen Leitsalzes NBu_4PF_6 (0.1 M) und dem schwach koordinierenden Leitsalz $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ (0.01 M, $\text{pftb} = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$).¹⁶ Durch die Verwendung von schwach koordinierenden Anionen konnte eine signifikante Steigerung der Wechselwirkung zwischen den Redox-Paaren des *N,N'*-bis(ferrocenoyl)-1,2-diaminoethans erzielt werden. Dies führt zu einer stärkeren Aufspaltung der Formalpotentiale E^0 der einzelnen Redox-Paare.³² Für aufeinanderfolgende sich überlagernde Mehr-ET-Reaktionen wird die mittlere Potentiallage Mittelwertpotential genannt und als \bar{E} dargestellt.

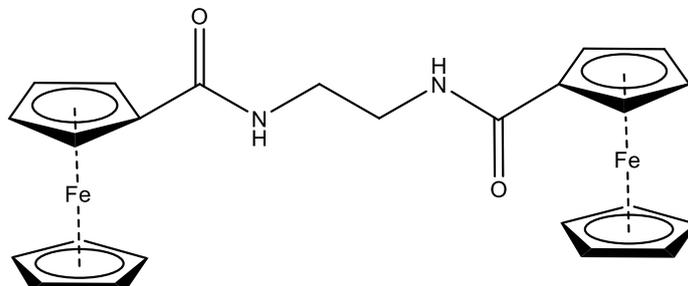


Abb. 1: Struktur des *N,N'*-bis(ferrocenoyl)-1,2-diaminoethans.

$$E^0 = \frac{E_p^{\text{hin}} + E_p^{\text{rück}}}{2} = \bar{E} \text{ (bei multi ET-Reaktionen)} \quad (1)$$

Aber nicht nur das Leitsalz oder das Solvens (Lösungsmittel) spielen eine Rolle bei der Separation des Elektronentransfers einer Zwei-Elektronentransfer-Reaktion (Gl. (2)),^{33, 34} auch Ionenpaarung (hervorgerufen durch das Leitsalz) oder strukturelle Effekte müssen hierbei bedacht werden.³⁵

$$\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0 \quad (2)$$

Rhoda et al. zeigte, dass in einem Bisferrocen, welches über ein BOPHY (bis(difluorboron)-1,2-bis((pyrrol-2-yl)methyle)hydrazine); Abb. 2) verbrückt ist, eine Kommunikation zwischen den Metallzentren über ein konjugierten Linker mit 16 Atomen besteht.³⁶

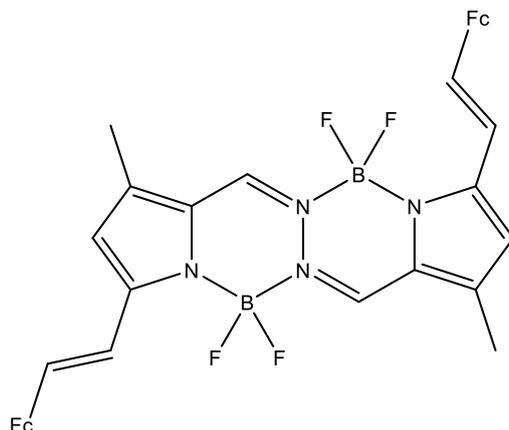


Abb. 2: Struktur des Bis(ferrocen)-gebundenen BOPHYs.

Diese Kommunikation zwischen den Fc-Einheiten, welche 17.2 Å entfernt liegen, führt zu einer Formalpotentialseparation von $\Delta E^0 \approx 200$ mV. Auch bei kleinen konjugierten Verbindungen wie 1,3-Diferrocenylbenzol oder 1,2-Diferrocenylethylen wurde in verschiedenen Elektrolyten ein Einfluss der ersten, einfach oxidierten Fc⁺-Einheit, auf die zweite neutrale Fc-Einheit beobachtet.³⁷⁻³⁹ Die Wahl des Elektrolyten spielt hierbei eine entscheidende Rolle für die Stärke der Kommunikation zwischen den Fc-Einheiten. Medien mit einer geringen Permittivität ϵ (Durchlässigkeit des Mediums im elektrischen Feld), wie z.B. Dichlormethan ($\epsilon = 8.93$), führen mit einem schwach koordinierenden Leitsalz zu einer erheblich stärkeren Kommunikation zwischen den Metallzentren, als es z.B. in Acetonitril ($\epsilon = 37.5$) mit NBu₄PF₆ der Fall ist.^{29, 37, 40-43} Die geringere Permittivität von DCM im Vergleich zu MeCN kommt durch die unterschiedliche Geometrie und Ladungsverteilung zustande.

Die Wechselwirkungen bei Redox-Vorgängen lassen sich analytisch untersuchen. Zunächst können hierfür kleine Moleküle oder einfache Modellverbindungen betrachtet werden. Die elektrostatische Wechselwirkung im Di-nickel-bis(fulvalen) und anderen mehrkernigen Metallkomplexen wurde bereits ausführlich untersucht.⁴⁴ Barrière zeigte hierbei, dass die Berechnung der elektrostatischen Kräfte durch Verwendung der Born-Gleichung und des coulombischen Anziehungsgesetzes eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten aufweist.⁴⁴ Als ein Grund für die Aufspaltung mit schwach koordinierenden Anionen wird die geringere ausgeprägte Bildung von Ionenpaaren in Lösungsmitteln mit niedriger Permittivität genannt. Grossmann fand für [(TTDSi)Fe]₇ (TTDSi = tetrahydro-4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disila-s-indacenediyl), ein cyclisches Polymer bestehend aus sieben Fc-Einheiten verknüpft über Si(CH₃)₂-Brücken, drei reversible Oxidationen und hat diese mittels Simulationen belegt.⁴⁵ Mit zwei Mittelwertpotentialen \bar{E} von 5 bzw. 403 mV, welche in ihrer Stromintensität nahezu identisch sind und einen ca. dreimal höheren Strom aufweisen als das Redox-Signal bei 208 mV, kann davon

ausgegangen werden, dass diese Redox-Signale im CV je drei-ET-Reaktionen beinhalten. Für das Formalpotential E^0 von 208 mV, wird die erneute Oxidation durch den starken Elektronen-zug von einer benachbarten positiven Ladungen erschwert. Das dritte Redox-Signal im CV bei 403 mV ist, im Vergleich zum zweiten Redox-Signal, durch zwei benachbarte positive Ladungen, nochmals um ca. 200 mV in den weniger positiven Potentialbereich verschoben.

Aber nicht nur das Solvent oder Leitsatz spielen eine Rolle bei der Wechselwirkung zwischen zwei redoxaktiven Zentren, sondern auch die Eigenschaften der Nachbargruppen können einen direkten Einfluss auf die intramolekulare Wechselwirkung nehmen. Der Autor dieser Arbeit konnten in „Elektrochemische Oxidation von zwei 1,6-Bis(ferrocen)-Derivaten des Hexans“ zeigen,⁴⁶ dass bei elektronenziehenden Nachbargruppen der Einfluss auf die Kommunikation zwischen den Metallzentren stärker ausfällt als bei elektronenschiebenden Nachbargruppen und dies zu einer stärkeren Aufspaltung der beiden Ein-ET-Reaktionen führt.^{16, 46}

1.1. Ferrocen

Das Ferrocen wurde von P. L. Pauson und T. J. Kealy im Jahre 1951 durch Zufall entdeckt.⁴⁷⁻⁴⁹ Ausgehend von der Grignard-Verbindung C_5H_5MgBr wollten Pauson und Kealy durch Umsetzung mit Eisen(III)chlorid, Fulvalen synthetisieren. Dabei wurden jedoch anstelle des gewünschten Fulvalens gelben Nadeln isoliert. Eine anschließend durchgeführte Elementaranalyse bestätigte, dass es sich dabei nicht um Fulvalen [$C_{10}H_8$], sondern um eine noch unbekannt Verbindung mit der Summenformel [$FeC_{10}H_{10}$] handelte.

Im Folgejahr wurde unabhängig von Pauson und Kealy von der Arbeitsgruppe S. A. Miller ebenfalls durch Zufall Ferrocen isoliert.⁵⁰ In ihrem Ansatz sollten gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Stickstoff und reduziertem Eisen umgesetzt werden, um daraus Amine zu synthetisieren. Bei der Umsetzung von Cyclopentadien, unter Atmosphärendruck und bei 300 °C, fiel ein gelber Feststoff als Verunreinigung aus.

Zu Beginn konnte sich weder Kealy noch Miller vorstellen, wie die Struktur der neuen Verbindung aussehen könnte. Kealy brachte hierbei einen möglichen Strukturvorschlag auf der Grundlage einer mesomeren Grenzstruktur zwischen fest am Eisen gebundenen Cp-Ringen (Cp = Cyclopentadienyl) und freien Cp^- und Fe^{2+} vor (Abb. 3).

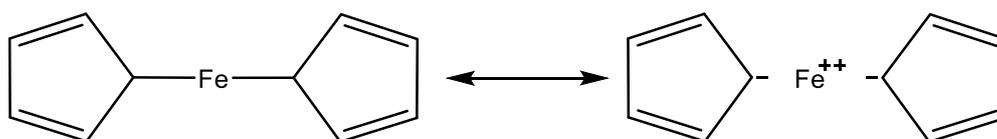


Abb. 3: Strukturvorschlag für Ferrocen von Kealy, 1951⁴⁸

Durch seine Erfahrung in der Koordinationschemie kam Fischer auf die heute bekannte Ferrocenstruktur (Abb. 4),^{51, 52} welche von Woodward und Wilkinson durch Anwendung damaliger Analysemethoden bestätigt wurde. 1973 erhielten Fischer und Wilkinson den Nobelpreis in Chemie für ihre Arbeiten an Ferrocen.⁵³ Die Untersuchungen von Wilkinson beinhalten unter anderem ein polarographisches Experiment, was als Ergebnis ein reversibles Signal im anodischen Bereich erbrachte.^{54, 55} Ursprünglich wurde das Wort „ferrozene“ von Woodward favorisiert, aber letztendlich wurde durch Vorschlag von Whiting „ferrocene“ gewählt.^{56, 57}

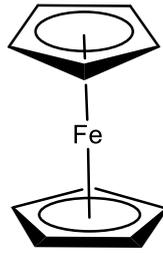


Abb. 4: Struktur des Ferrocens.

Die anfängliche Skepsis bezüglich des beschriebenen Strukturvorschlags (Abb. 4) wurde erst durch die Kristallographen Pepinsky und Eiland beseitigt und von Dunitz und Orgel bestätigt.^{58, 59} Somit begann der Wettlauf um neuartige Metallocen-Verbindungen und deren Derivate.⁶⁰ Aufgrund des reversiblen Redoxverhaltens des Ferrocens und dem Interesse an der Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten während des Redox-Prozess, wenn mehr als eine Fc-Einheit in einem Molekül vorkommt, ist das Fc immer noch ein aktuelles Thema in Forschung und Entwicklung.⁶¹⁻⁶⁶

1.2. Schwach koordinierende Anionen

Um intramolekulare Wechselwirkungen genauer analysieren zu können, haben sich schwach koordinierende Gegenionen als hilfreich erweisen. Die genaue Definition für diese WCAs hat sich in den letzten Jahren stark geändert.. Vor 25 Jahren zählten Anionen wie $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$ ($\text{X}=\text{Cl-I}$) und andere fluorierte Anionen zu WCAs.⁶⁷⁻⁷⁰ Erst 1993 machte Strauss⁷¹ darauf aufmerksam, dass diese Anionen durchaus koordinierend wirken und neu eingruppiert werden müssten.

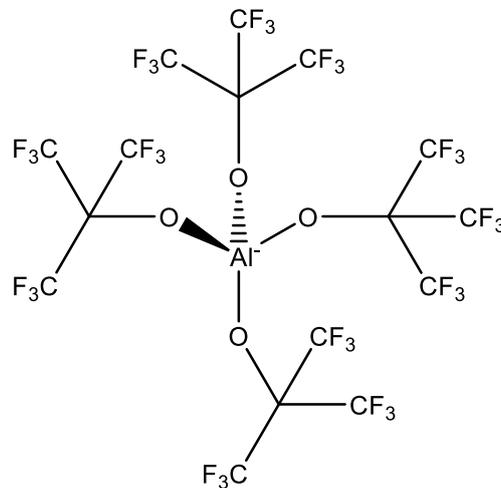


Abb. 5: Struktur des WCAs $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion.^{18, 31}

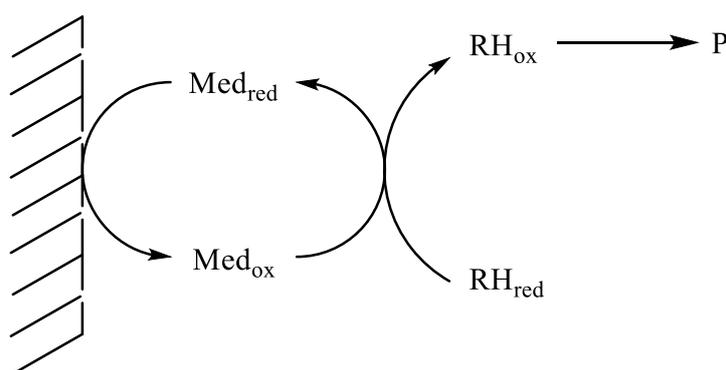
Die Eigenschaften eines WCA werden im Folgenden näher definiert. Die negative Ladung soll sich möglichst gleichmäßig über das gesamte Anion verteilen. Dabei sollten die funktionellen Gruppen inert gegenüber chemischen Reaktionen sein. Insgesamt haben sich große, sterisch anspruchsvolle Liganden als hilfreich erwiesen, um die Ionenpaarbildung zu minimieren. Perfluorierte Liganden zählen zu den häufigsten Vertretern dieser Salze. Beispiele hierfür sind unter anderem $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ($[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$, Abb. 5), $[\text{Nb}(\text{OC}_6\text{F}_5)_6]^-$ und $[\text{As}(\text{OTeF}_5)_6]^-$.^{43, 72, 73}

Der Anwendungsbereich der WCAs reicht von der Katalyse organischer Reaktionen,⁷⁴⁻⁷⁷ ionischen Flüssigkeiten,⁷⁸⁻⁸⁰ über Batterien bis hin zur molekularen Elektrochemie,^{30, 43, 72, 81-83} um nur einen kleinen Bereich zu nennen. Durch einen Leitsalzwechsel von einem konventionellen,

koordinierenden Leitsalzanion zu einem schwach koordinierenden Leitsalz kann unter anderem eine Separation oder eine Verstärkung einer Separation von Zwei-ET-Reaktionen erzielt werden.^{16, 33, 42, 43, 72} Des Weiteren ist beobachtet worden, dass eine Leitsalzänderung dazu führen kann, dass aus einem irreversiblen Elektronentransfer ein reversibler Elektronentransfer wird, wenn das konventionelle Leitsalz mit der oxidierten oder der reduzierten Spezies reagiert.^{42, 84}

1.3. Mediatoren

Sind die Redox-Prozesse für eine Verbindung analysiert und charakterisiert, können diese Verbindungen z.B. in der Forschung und Anwendung als Mediatoren eingesetzt werden. Eine genauere Charakterisierung ist durch die o.g. WCAs möglich. Mediatoren sind Verbindungen, die als Vermittler dienen. Im Bereich der Elektrochemie dienen sie als Vermittler von Elektronen.^{14, 85, 86} In der organischen Elektrosynthese werden für diese Zwecke häufig Metallsalze, Halogenide oder Übergangskomplexe mit verschiedenen Oxidationsstufen eingesetzt.⁸⁷ Ein Vorteil der Mediatoren ist die Möglichkeit der *in situ* Generation und Regeneration.⁸⁸ Es wird also nur eine geringe Menge des Mediators benötigt, welcher während der Elektrolyse nicht verbraucht wird (Schema 1). Somit entstehen weniger Abfallprodukte, was wiederum die Umwelt schont.⁸⁹ Weitere Vorteile der Verwendung von Mediatoren in der organischen Synthese mittels Elektrolyse sind unter anderem eine hohe Selektivität, milde Reaktionsbedingungen,⁹⁰⁻⁹³ leichte Produktisolierung und eine erleichterte Reaktionsführung.⁹⁴⁻⁹⁸



Schema 1 Prinzip der indirekten Elektrolyse via Mediator.

Diese Elektrolysen können sowohl im oxidativen als auch im reduktiven Bereich durchgeführt werden. Die Voraussetzungen an einen Mediator sind chemische Stabilität, sowie ausreichende Löslichkeit im gewählten Solvens. Der Elektronenaustausch an der Elektrode und am Substrat muss schnell und reversibel erfolgen. Nebenreaktionen mit dem Solvens oder dem Substrat dürfen nicht stattfinden. In Schema 1 ist das Prinzip für eine oxidative indirekte Elektrolyse gezeigt. Die Tauglichkeit von Fc-Derivaten als Mediatoren wurde von Şenel et al.,⁹⁹ Fabre¹⁹ und Pournaghi-Azar et al. bewiesen.¹¹

1.4. Ionenpaarbildung

Einen großen Einfluss bei der Wechselwirkung zwischen elektroaktiven Zentren und die daraus resultierende Separation der ET-Reaktionen, während des Redox-Prozesses, hat die Ionenpaarbildung. Bei der Ionenpaarung handelt es sich um eine elektrostatische Anziehung von entgegengesetzt geladenen Ionen im polaren Solvens.¹⁰⁰ Die konventionelle Betrachtungsweise ist die, dass Ionenpaare über eine „long-range“-Wechselwirkung, eine sphärische elektrostatische Anziehungskraft (Coulombsche Wechselwirkung) zusammengehalten werden. Wird im Vergleich dazu die Komplexbildung betrachtet, handelt es sich hierbei meistens

um eine starke „short range“-Wechselwirkung mit kovalentem Charakter.¹⁰⁰ Die Ionenpaarbildung wurde erstmals 1954 von Fuoss, Grunwald, Winstein und anderen beschrieben und als ein allgemein gültiges Konzept für ionische Reaktionen in Lösung diskutiert.¹⁰¹⁻¹⁰³ Hierzu gehörten die „solvensgetrennten Ionenpaare“ und die „Kontaktionenpaare“ (Abb. 6a, c).^{104, 105} Erst 1985 wurde das solvensverbrückte Ionenpaar von Marcus vorgeschlagen und diskutiert (Abb. 6b).¹⁰⁶

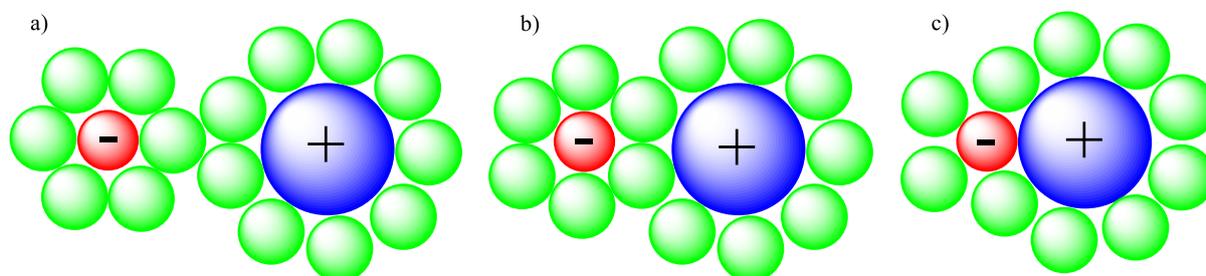


Abb. 6: Verschiedene Ionenpaartypen: a) solvensgetrenntes Ionenpaar; b) solvensverbrücktes Ionenpaar; c) Kontaktionenpaar

Schulz hat 1967 gezeigt, dass die Koordination durch Ionenpaarbildung Reaktionen erleichtert oder gar erst ermöglicht wird.¹⁰⁷ Hierzu gehört die Polymerisation des Styrols durch Na-Naphthalin in Tetrahydrofuran. Ebenso kann die Ionenpaarbildung einen Einfluss auf die Rot- oder Blau-Verschiebung der Banden in der Schwingungsspektroskopie ausüben, wie Hack erst 2016 anhand einer CN Schwingung zeigte.¹⁰⁸ Des Weiteren wurde das Solvatationsvermögen von Ionen, kleinen und großen Molekülen untersucht und über dessen Auswirkung auf die Struktur und Dynamik der umliegenden Moleküle berichtet.^{108, 109}

Da in der Elektrochemie das Leitsalz, welches für die Leitfähigkeit im Elektrolyten verantwortlich ist, im deutlichen Überschuss vorliegt, muss gerade hier der Ioneneinfluss auf das Substrat berücksichtigt werden.^{110, 111}

1.5. Diffusion

Um einen Stromfluss in den Redox-Reaktionen beobachten zu können, müssen die redoxaktiven Teilchen aus dem Medium zur Elektrode gelangen. Diese Eigenbewegung von Teilchen in Lösung und Gasphase wird Diffusion genannt. In der Elektrochemie herrschen je nach Größe der Elektrodenoberfläche unterschiedliche Diffusionsbedingungen vor. Bei sehr kleinen Elektroden, wie den Ultramikroelektroden (UME; $r < 10 \mu\text{m}$, Abb. 7), ist primär sphärische Diffusion zu beobachten. Bei großen Makroelektroden findet planare Diffusion statt. Der Stofftransport im Falle einer planaren Diffusion erfolgt senkrecht zur Elektrodenoberfläche, wohingegen die sphärische Diffusion aus jeder Raumrichtung erfolgt. Der Übergang von der rein sphärischen Diffusion, wie es bei üblichen experimentellen Zeitskalen im Sekunden- bis Minutenbereich bei UMEs mit $r < 10 \mu\text{m}$ der Fall ist, zur planaren Diffusion (Makroelektrode) ist fließend. Beim Ansteigen des Elektrodenradius nimmt der Anteil der planaren Diffusion in organischen Lösungen bis $r \sim 3 \text{ mm}$ kontinuierlich zu.¹¹²⁻¹¹⁵ In wässrigen Lösungen ist der Anteil an sphärischer Diffusion, ab einem $r > 4 \text{ mm}$, verschwindend gering.^{113, 116} Ausschlaggebend ist das Verhältnis von Umfang U zur Elektrodenfläche A . Dieses wird mit steigendem Radius merklich kleiner und die sphärische Diffusion verliert an Einfluss.¹¹⁷ Diese Beeinflussung der Diffusion durch den Elektrodenradius wird häufig als Kanteneffekt bezeichnet.^{112, 116, 118-120}

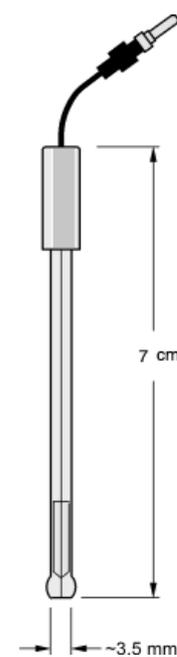


Abb. 7: Skizze einer UME

Während der Reaktion wächst die Diffusionsschicht vor der UME innerhalb weniger Sekunden an und bildet dabei eine semi-infinite hemisphärisches Diffusionsfeld aus.¹¹³ Dies hat zur Folge, dass pro Zeiteinheit mehr Teilchen zur Elektrodenoberfläche gelangen, als es bei rein planarer Diffusion der Fall ist. Erklären lässt sich dies durch den Massentransportkoeffizienten m' . Dieser wächst bei einer stationären Diffusionsschicht umgekehrt proportional zum Elektrodenradius an. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann somit mit abnehmendem Radius r sehr groß werden (Gl. (3)).¹¹⁴ In der Cyclovoltammetrie wirkt sich die veränderte Diffusion auf die Form der Voltammogramme aus.^{113, 114, 121} Da im Falle eines reversiblen Elektrodenprozess die Oxidation bzw. die Reduktion diffusionskontrolliert abläuft, endet der Strom bei einer UME im Grenzstrombereich und bildet einen stationären Zustand (steady state) aus.

$$m' = \frac{D}{r} \quad (3)$$

Aufgrund der geringen Elektrodenoberfläche ist die Stromintensität bei UME geringer als bei Makroelektroden. Das Verhältnis von faradayschem zum kapazitiven Strom ist jedoch durch die höhere Stromdichte um einige Größenordnungen erhöht, so dass der kapazitive Stromanteil nahezu vernachlässigt werden kann. Die geringen Ströme an der UME sorgen dafür, dass ein Spannungsabfall (IR -Drop) klein bleibt. Der Spannungsabfall wird durch den fließenden Strom zwischen zwei Punkten in einem elektrischen Feld hervorgerufen und wird mit steigendem Widerstand und Strom verstärkt.¹²²⁻¹²⁴ Gezeigt wird dies durch das ohmsche Gesetz (Gl. (4))

$$U = R \cdot I \quad (4)$$

mit U als Spannung, R als Widerstand und I als Stromstärke.

Als weiterer wichtiger Faktor für die Charakterisierung von Substanzen wird der Diffusionskoeffizient angesehen. Der Diffusionskoeffizient D ist eine physikalische Messgröße für die Bewegung der Teilchen in Lösung. D kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. Für eine Ein-ET-Reaktion kann D direkt aus dem Cyclovoltammogramm durch die Randles-Ševčík-Gleichung (Gl. (5)) ermittelt werden:^{125, 126}

$$D = \frac{(I_p^0)^2 RT}{0.1992 n^3 A^2 F^3 \nu (c^0)^2} \quad (5)$$

hierbei ist D der Diffusionskoeffizient, I_p^0 das Strommaximum des Hinpeaks, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, R die Gaskonstante, T die Temperatur, A die elektroaktive Oberfläche, F die Faraday-Konstante, ν die Spannungsvorschubgeschwindigkeit und c^0 die Konzentration des Substrats. In Experimenten bei denen die Verbindung im Voltammogramm überlagerte ET-Reaktionen aufweist, besteht die Möglichkeit, D durch Kombination zweier elektrochemischer Messmethoden zu ermitteln und daraus die Anzahl der übertragenen Elektronen n zu bestimmen.^{27, 28, 127} Falls während des elektrochemischen Experiments Störungen wie z.B. Adsorption auftreten, kann aufgrund der veränderten Diffusionsbedingungen der Diffusionskoeffizient auf diesem Wege nicht bestimmt werden und es muss auf ein alternatives Verfahren zurückgegriffen werden. Die Puls-Gradienten-Spin-Echo-NMR-Experimente (PGSE-NMR-Experimente) bieten eine gute Alternative zur Bestimmung von D oder zur Überprüfung des elektrochemisch bestimmten Werts. Mit Hilfe dieser Methode lässt sich der Diffusionskoeffizient ohne elektrochemische Störungen, wie z.B. Adsorption, Zersetzung oder andere Artefakte, welche bei einem elektrochemischen Experiment auftreten können, bestimmen.¹²⁸

1.6. Adsorption

Adsorption beschreibt einen Anreicherungseffekt von Substanzen aus Flüssig- oder Gasphase auf einer festen Oberfläche. Hierbei kann die Substanz schwach oder stark auf der Oberfläche haften.^{18, 129, 130} Wie bereits in 1.5 erwähnt, ist in manchen Systemen der Einfluss der Adsorption des Substrats auf die Elektrodenoberfläche zu beobachten. Dieses Artefakt tritt meist bei niedrigen Konzentrationen auf. In einzelnen Fällen kann er durch Variation von Lösungsmittel, Leitsalz oder Elektrodenmaterial minimiert oder gänzlich eliminiert werden.

Die von R. H. Wopschall und I. Shain für den Fall der Cyclovoltammetrie beschriebene Adsorption wird in vier Arten gruppiert.¹³⁰ Es wird hierbei unterschieden ob ein Bestandteil des Reaktanten oder Produkts adsorbiert wird und ob diese Adsorption schwach (Verstärkung des Redoxpeaks) oder stark (Bildung eines neuen weiteren Redox-Peaks) ausgeprägt ist. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass auf der Elektrodenoberfläche eine gewisse Anzahl aktive Stellen vorhanden sind, auf denen eine Verbindung adsorbieren kann. Hierbei kann sowohl die in Lösung frei diffundierende als auch die auf der Oberfläche gebundene Spezies am Elektronentransfer beteiligt sein. Ist die Konzentration der diffundierenden Spezies gering, wird der Hauptteil des Stromtransports von der adsorbierten Spezies übernommen. Dies ist unter anderem in einer veränderten Peakform zu erkennen.^{18, 24, 39, 130-132} Im Voltammogramm wird die schwache Adsorption durch eine Intensitätszunahme entweder des Oxidations- (reduzierte Spezies adsorbiert) oder des Reduktionspeaks (oxidierte Spezies adsorbiert) charakterisiert (Abb. 8a). Wird nach der Sättigung der Adsorptionsstellen die Konzentration erhöht, übernimmt die diffundierende Spezies den Hauptteil des Ladungstransports und der Effekt der adsorbierten Spezies auf die Voltammogramme wird kleiner (Abb. 8b). Die starke Adsorption kennzeichnet sich unter anderem durch eine veränderte Potentiallage und ein sehr kleines ΔE_p aus.¹³⁰

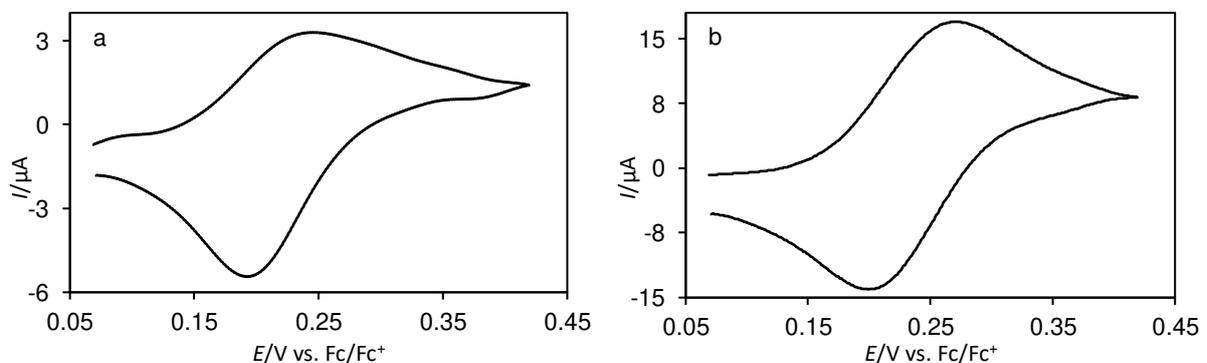
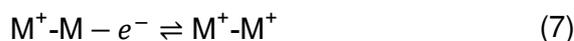


Abb. 8: Schematische Darstellung der Voltammogramme für a: adsorptives Verhalten und b: diffusionskontrolliertes Verhalten.

1.7. Komproportionierungskonstante K_c

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei redox-aktiven Metallzentren kann über zwei Wege erfolgen. Die erste Möglichkeit ist über konjugierte Bindungen und der zweite Weg ist durch den Raum (elektrostatische Wechselwirkung oder Coulombsche Abstoßung).¹³³ Die elektrostatische Interaktion ist ein wichtiger Parameter, der die thermodynamische Stabilität gemischt-valenter Komplexe beschreibt.¹³⁴⁻¹³⁸ Gemischt-valente (engl.: mixed-valence – MV) Komplexe beschreiben Verbindungen in denen zwei Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen. Eines der ältesten Beispiele hierfür ist das Berliner Blau,

$K[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.^{139, 140} Die gemischt-valenten Verbindungen kann sowohl reduziert (Gl. (6)) als auch oxidiert (Gl. (7)) werden. Dies wird Komproportionierung genannt.



Einen Zusammenhang zwischen der Komproportionierungskonstante K_c , der freien Enthalpie ΔG^0 und dem Formalpotential E^0 kann durch Gl. (8), (9) und (10)¹⁴¹ hergestellt werden. Diese Gleichungen beziehen sich auf ein Formalpotential (bei einer Ein-ET-Reaktion). Für die Betrachtung der Formalpotentialdifferenz ΔE^0 , wie es bei Zwei-ET-Reaktionen bzw. zwei aufeinander folgende Ein-ET-Reaktionen der Fall ist, ändert sich Gl. (10) zu Gl. (11).

$$K_c = e^{\frac{nFE^0}{RT}} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (10)$$

$$\Delta \Delta G^0 = -nF \Delta E^0 \quad (11)$$

Die Änderung der freien Enthalpie $\Delta \Delta G^0$ während des Redox-Prozesses wird von der Formalpotentialdifferenz widerspiegelt. Hierbei lässt sich ΔG^0 (entspricht ΔG_c) in einzelne Terme aufteilen. Winter¹⁴² verwendete die Nomenklatur in Gl. (12), Evans et al.¹⁴³ die Nomenklatur in Gl. (13)

$$\Delta G_c = \Delta G_{\text{stat}} + \Delta G_{\text{ind}} + \Delta G_{\text{ex}} + \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{res}} \quad (12)$$

$$\Delta G_c = \Delta G_s + \Delta G_e + \Delta G_i + \Delta G_r + \Delta G_{\text{ex}} \quad (13)$$

Der Resonanzterm ΔG_{res} aus Gl. (12) bzw. ΔG_r aus Gl. (13) entspricht der elektronischen Kopplung zwischen den Metallzentren. Weitere Anteile sind ΔG_{stat} aus Gl. (12) bzw. ΔG_s aus Gl. (13) für den statistischen Beitrag ($(2 \cdot \ln(2) \cdot RT)/F = 36 \text{ mV}$)ⁱ und ΔG_{ex} für den magnetischen Faktor. Für den elektrostatischen Beitrag zwischen den elektro-aktiven Einheiten eines gemischt-valenten Komplexes wird ΔG_{el} aus Gl. (12) bzw. ΔG_e aus Gl. (13) verwendet. Dieser umfasst die Energie, die benötigt wird, um in einem gemischt-valenten System mit zwei aufeinanderfolgenden Ein-ET-Reaktionen, eine weitere Einheitsladung zu entfernen oder hinzuzufügen. Verschiedene Arbeiten konnten zeigen, dass der Beitrag von ΔG_{el} aus Gl. (12) bzw. ΔG_e aus Gl. (13) zur Formalpotentialdifferenz stark vom gewählten Elektrolyt abhängt und schwach koordinierende Anionen oder Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten deutlich stärkere Formalpotentialseparation bewirken.^{29, 44, 144-146} Der induktive Effekt ΔG_{ind} aus Gl. (12) bzw. ΔG_i aus Gl. (13) kann ebenfalls Einfluss auf ΔG^0 nehmen. Durch den Redoxvorgang gibt es eine Änderung der Bindungsstärke im Linker zwischen den elektroaktiven Einheiten. Je nach Linker kann dies die zweite, formell neutrale, elektroaktive Einheit beeinflussen, Änderungen in der Elektronendichte hervorrufen und dadurch einen Einfluss auf die Potentiallage ausüben.¹⁴⁷

Nach Robin und Day¹⁴⁸ können gemischt valente Komplexe in drei Klassen eingeteilt werden. Klasse I beschreibt die MV-Komplexe, bei welchen die endständigen elektroaktiven Einheiten keine oder nur eine sehr geringe elektronische Kopplung aufweisen. Die Klasse II beinhaltet

ⁱ Statistischer Beitrag: Findet die nächste Oxidation bzw. Reduktion in einer Multi-ET-Reaktion ohne Störungen oder äußere Einflüsse statt, erfolgt die nächste ET-Reaktionen bei einem um 36 mV höheren bzw. niedrigerem Potential als die vorangegangene ET-Reaktion.

Komplexe, bei denen die Grenzorbitale des Linkers auch die endständigen Einheiten umfasst, wodurch eine moderate Kopplung zwischen den Einheiten erfolgen kann. Bereits bei dieser Klasse lässt sich der gemischt-valente Zustand durch mindestens eine spektroskopische Messmethode nachweisen und unterscheiden.^{142, 149} Bei der Klasse III handelt es sich um Komplexe, die über das gesamte Molekül hinweg delokalisierte Elektronen besitzen. Die endständigen Einheiten sind spektroskopisch nicht mehr unterscheidbar und die Eigenschaften des oxidierten gemischt-valenten Systems unterscheiden sich stark von dem reduzierten gemischt-valenten System. Gemischt-valente Komplexe der Klasse III zeichnen sich durch große Formalpotentialdifferenzen ΔE^0 aus.

Da es sich bei der hier untersuchten Verbindungsklasse jedoch um unkonjugierte Verbindungen handelt, wird die Unterteilung nach Robin und Day nicht zu einem Vergleich herangezogen.

2. Motivation und Aufgabenstellung

Die Untersuchung der Verbindung *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)-1,2-diaminoethan (Abb. 1),¹⁶ zeigte bei Verwendung des schwach koordinierenden $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anions für die zwei aufeinander folgenden Ein-ET-Reaktionen eine Formalpotentialdifferenz von 120 mV. Bei Verwendung des konventionellen Leitsalz PF_6^- war dies nicht zu beobachten.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob bei einer Kohlenwasserstoffkette mit endständiger Carbonylgruppe anstelle von Aminogruppen (Abb. 1) zwischen den beiden Fc-Einheiten ein ähnlicher Effekt beobachtet wird (Abb. 9). Hierzu wurden Verbindungen mit $m = 1 - 6$ und $m = 10$ synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert. Durch Variation des Elektrolyten und der Linkerlänge soll untersucht werden, wie die Wechselwirkung zwischen den beiden Eisen-Zentren beeinflusst wird, wenn nur eine der beiden Fc-Einheiten oxidiert vorliegt und die Anzahl der CH_2 -Einheiten sinkt. Die Differenz der beiden Formalpotentiale ΔE^0 ist dabei ein wichtiges Indiz für die elektrostatische Wechselwirkung, die von dem ersten einfach oxidierten Fe^{3+} auf das zweite, neutrale Fe^{2+} ausgeübt wird.

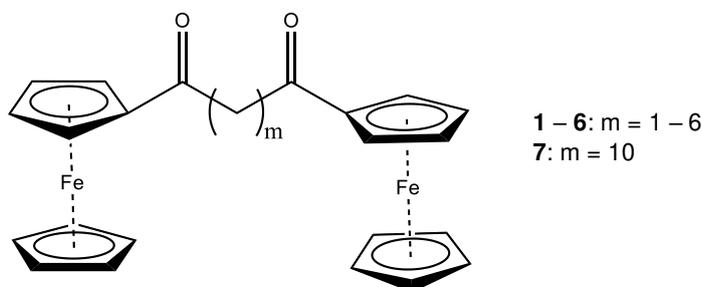


Abb. 9 Untersuchten Verbindungen $m = 1 - 7$; die Anzahl der CH_2 -Einheiten wurde zwischen $m = 6$ und $m = 1$ und $m = 10$ variiert.

In dieser Arbeit wird die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den redoxaktiven Einheiten betrachtet. Da in den hier untersuchten Verbindungen keine Konjugation herrscht, kann für ΔG^0 auf den Resonanzterm verzichtet werden. Des Weiteren sind die magnetische (Elektronenaustauschen zwischen antiferromagnetischen Redox-Zentren), sowie die induktiven Anteile (Energieänderung durch Änderung der (Liganden-)Bindung) vernachlässigbar klein. Die relevanten Terme, in dieser Arbeit, sind zum einen der statistische Term ΔG_s und der Term, welcher die elektrostatische Wechselwirkung berücksichtigt ΔG_e (Gl. (14)).

$$\Delta G^0 = \Delta G_s + \Delta G_e \quad (14)$$

Die reversiblen Redox-Prozesse beider Fc-Einheiten werden jeweils als unabhängige zwei Ein-ET-Reaktion betrachtet und können durch die Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 definiert werden. Durch eine Korrektur des ΔE^0 -Werts um den statistischen Beitrag (36 mV), wird $\Delta G_s = 0$ und ΔG^0 beschreibt nur noch die elektrostatische Wechselwirkung während des Redox-Vorgangs. Die Wechselwirkungsenergien der Elektrostatik werden im weiteren Verlauf der Arbeit als ΔG^{0*} bezeichnet.

Zur Untersuchung der Verbindungen werden die Methoden cyclische Voltammetrie (CV), Chronoamperometrie (CA), Differential-Puls-Voltammetrie (DPV) und Puls-Gradient-Spin-Echo-NMR-Experimente (PGSE) verwendet.

3. Elektrochemische Messmethoden als Werkzeug für die Charakterisierung von redoxaktiven Zentren

Für ein besseres Verständnis soll in diesem Kapitel kurz auf die unterschiedlichen Methoden, welche in dieser Doktorarbeit verwendet wurden, eingegangen werden. Hierzu zählen unter anderem Cyclovoltammetrie (CV), Chronoamperometrie (CA) und Differential-Puls-Voltammetrie (DPV).^{21, 150, 151} Des Weiteren soll das Verhalten von Ein-Elektronentransfer-Reaktion (Ein-ET-Reaktion), diffundierenden, adsorbierten Spezies bzw. wenn beide Spezies simultan vorliegen, untersucht werden.

Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie (CV) handelt es sich wohl um die meist genutzte Methode in der Elektrochemie.¹⁵² Hierfür wird an eine Zelle mit einer Drei-Elektroden Anordnung (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode) eine Spannung angelegt und kontinuierlich verändert. Der Potentialbereich während des Experiments wird so gewählt, dass der gewünschte Redox-Prozess der elektroaktiven Substanz untersucht werden kann. Das Potential steigt mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v und Schrittweite E_{Step} vom Startpotential E_{Start} bis zum Umschaltpotential E_{λ} stufenförmig an (Hinlauf). Am Punkt E_{λ} wechselt das Vorzeichen von v und der Strom sinkt auf das Endpotential E_{Ende} stufenförmig ab (Rücklauf).^{152, 153} Meist entspricht E_{Ende} dem E_{Start} (Abb. 10, Bereich a).^{154, 155} In manchen Fällen reicht dieser Spannungsverlauf allerdings nicht aus, um die gewünschten Informationen über das untersuchte System zu erhalten. In diesen Fällen wird am Punkt E_{λ_2} das Vorzeichen von v erneut geändert und auf E_{Ende} bzw. E_{Start} zurückgefahren (Abb. 10, Bereich b). Der jeweilige Potentialverlauf kann durch eine Dreiecksspannungskurve dargestellt werden.

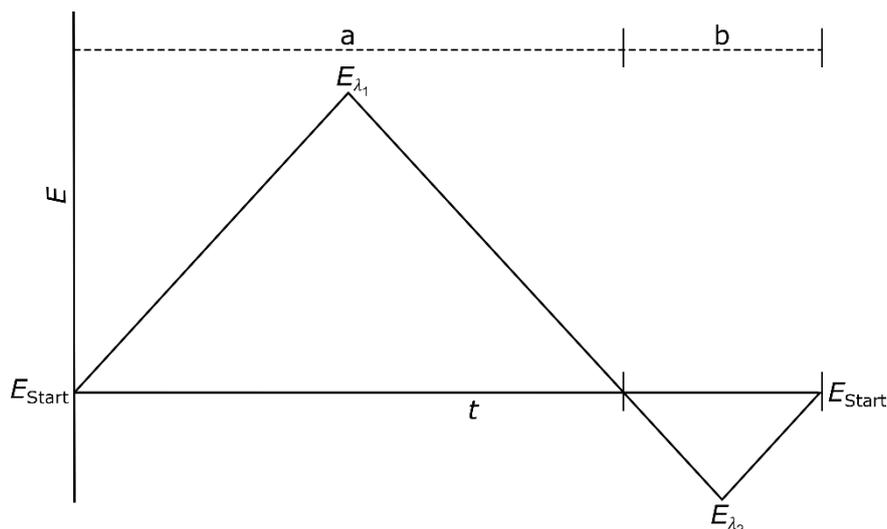


Abb. 10: Potentialverlauf eines cyclovoltammetrischen Experiments. Bereich a: Für $E_{\text{Ende}} = E_{\text{Start}}$ ohne erneutes Durchschreiten von E_{Start} ; Bereich b: zweiter Potentialrichtungswechsel bei E_{λ_2} .

Um die elektroaktive Substanz besser zu charakterisieren, wird das Experiment bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt. Der Strom I welcher bei der Potentialänderung aufgezeichnet wird, setzt sich aus dem kapazitiven Ladestrom und dem faradayschen

Stromanteil (elektrochemischer Stoffumsatz) zusammen. Der kapazitive Ladestrom wird vor Substratzugabe aufgenommen und dient als Basislinie, der sogenannten Grundstrom, welcher von den experimentellen Daten des Substrats abgezogen wird. Da der Strom proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ist, muss der Grundstrom für jede Vorschubgeschwindigkeit neu bestimmt werden. Dies bildet die Grundlage für die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Substanz während des Redox-Vorgangs.

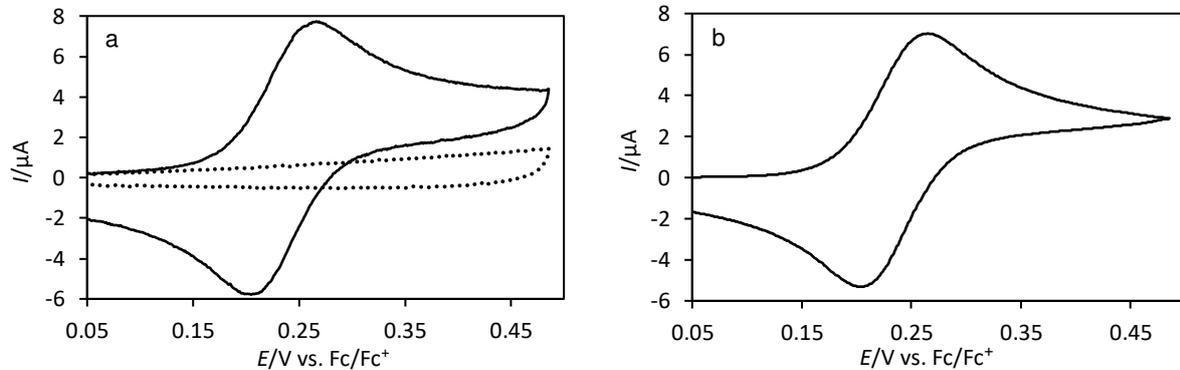


Abb. 11: I - E -Kurve einer Ein-Elektronentransfer-Reaktion; a) Messströme: faradayscher Stromanteil (durchgezogene Linie), kapazitiver Stromanteil (gepunktete Linie); b) grundstromkorrigiertes Voltammogramm.

Das Voltammogramm ist die Auftragung des Stromes I gegen das Potential E (Abb. 10 - Abb. 12). In Abb. 11a ist ein Experiment (durchgezogene Linie) mit Grundstrom (gepunktete Linie) und in Abb. 11b das resultierende grundstromkorrigierte Voltammogramm zu sehen. Bei der hier gezeigten I - E -Kurve handelt es sich um eine reversible Ein-ET-Reaktion, welche diffusionskontrolliert abläuft. Die ET-Reaktion kann in 3 Fälle unterschieden werden, in elektrochemisch reversibel, quasireversibel und irreversibel. Der reversible Fall liegt vor, wenn der Redoxvorgang vollständig diffusionskontrolliert ist und keiner kinetischen Kontrolle unterliegt.¹⁵⁶ Das Formalpotential E^0 bzw. Mittelwertpotential \bar{E} wird anhand der Peakmaxima nach Gl. (1) bestimmt. Das Formalpotential E^0 des Redox-Prozess wird über die Nernst-Gleichung (15) definiert

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (15)$$

und aus der Lage der Maxima der Strom-Spannungskurve ermittelt. Bei einer Überlagerung der I - E -Kurven von mehreren Ein-ET Reaktionen wird nicht vom Formalpotential gesprochen, sondern vom Mittelwertpotential \bar{E} . Kriterien für eine reversible ET-Reaktion, sind z.B. ein Wert des Peakstromverhältnisses $I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}}$ von 1 ((Gl. (16)) und eine Peakpotentialdifferenz ΔE_p von $\sim 57 - 80$ mV Gl. (17)).^{154, 155, 157} Ermitteln lassen sich diese Parameter direkt aus dem Cyclovoltammogramm (Abb. 12), mit $(I_p^{\text{rück}})_0$ als Peakstrom bezogen auf die Stromnulllinie und I_λ als Stromwert am Umschaltpotential E_λ .

$$\frac{I_p^{\text{rück}}}{I_p^{\text{hin}}} = \frac{(I_p^{\text{rück}})_0}{(I_p^{\text{hin}})_0} + 0.485 \frac{I_\lambda}{I_p^{\text{hin}}} + 0.086 \quad (16)$$

$$\Delta E_p = |E_p^{\text{hin}} - E_p^{\text{rück}}| \quad (17)$$

Bei einem vollständig elektrochemisch reversiblen ET tritt keine kinetische Hemmung oder etwaige chemische Nebenreaktion auf.¹⁵⁷

Der normierte Strom, mit welchem unter anderem die Güte von Experimenten miteinander verglichen werden kann, ist wie folgt definiert:

$$I_{\text{norm}} = \frac{I_p^{\text{hin}}}{c \cdot \sqrt{v}} \quad (18)$$

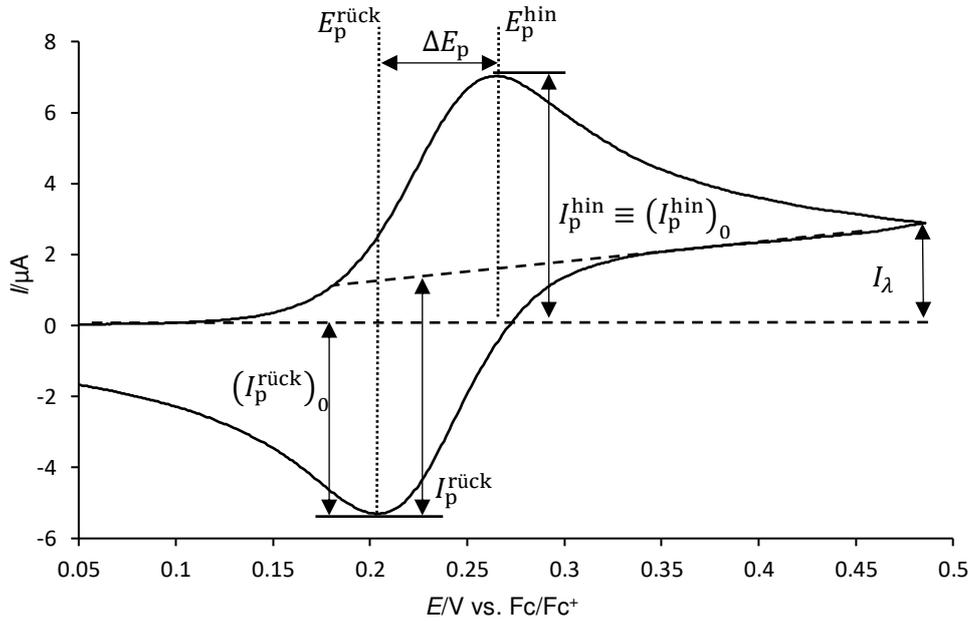


Abb. 12: Voltammogramm einer Ein-ET-Reaktion und seine direkt ablesbaren Messgrößen.

Der Peakstrom I_p^{hin} ist nach der Randles-Ševčík-Gleichung (19) definiert und proportional zu $v^{1/2}$, wobei für A die elektroaktive Oberfläche, c^0 die Substratkonzentration und D der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies eingesetzt wird.¹⁵⁴

$$I_p^{\text{hin}} = nFAc^0 \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \cdot 0.4463 \quad (19)$$

Im Falle einer adsorbierten Spezies ist der Peakstrom gegeben durch:

$$I_p^{\text{hin}} = \frac{\Gamma^0 v n^2 F^2 A}{4RT} \quad (20)$$

mit Γ^0 als spezifische Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies.¹²⁵

Bei der auf der Oberfläche adsorbierten Spezies ist der Strom proportional zu v .¹²⁵ Eine Änderung der Proportionalität zwischen I und v spiegelt sich auch in der Peakform wieder.¹³⁰ Je nach Art der Adsorption nimmt der entsprechende Peak in seiner Intensität zu und der Formverlauf der I - E -Kurve wird in sich symmetrisch (Abb. 13).¹³⁰ Ein weiterer Effekt, welcher bei der Adsorption beobachtet wird, ist das kleiner werdende ΔE_p . Im Extremfall kann dies bis auf null sinken oder gar invers werden. Die Art des Mechanismus, ob adsorbiert oder diffusionskontrolliert, lässt sich am Kurvenverlauf des Voltammogramms, bzw. an der Abhängigkeit des Stromwerts I von v , erkennen (Abb. 14).¹³⁰ Für die genaue Charakterisierung müssen allerdings noch weitere Faktoren wie IR -Drop, kinetische Effekte an der Elektrodenoberfläche oder Nebenreaktionen beachtet werden.

Eine Möglichkeit zu testen, ob beim beobachteten Kurvenverlauf Adsorption eine Rolle spielt, kann durch die Auftragung des konzentrationsnormierten Stroms Ic^{-1} als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ festgestellt werden. Hierzu wird das Strommaximum, wel-

cher zu Beginn des Experiments (I_p^{hin} ; Abb. 12) gemessen wird, durch die Konzentration dividiert. Dies wird für jede Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit wiederholt. Die berechneten Mittelwerte für die jeweiligen v -Werte werden wie in Abb. 14 gezeigt aufgetragen. Abb. 14a und b zeigen den Kurvenverlauf des konzentrationsnormierten Stroms Ic^{-1} als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$. Für den diffusionskontrollierten Fall, bei welchem kein Adsorptionseffekt auftritt, ist eine lineare Abhängigkeit des Ic^{-1} von $v^{1/2}$ zu beobachten (Gl. (21); Abb. 14a). Im Falle von Adsorption ist dies durch die Abweichung vom linearen Zusammenhang ersichtlich (Gl. (22); Abb. 14b), der hierbei erwartete lineare Verlauf für ein reversibles diffusionskontrolliertes Redox-System ist als gepunktete Linie dargestellt. Abb. 14c zeigt den Kurvenverlauf des konzentrationsnormierten Stroms als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit bei diffusionskontrollierten Bedingungen, im Fall einer vollständigen Adsorption ergibt dieser eine Gerade (Abb. 14d).

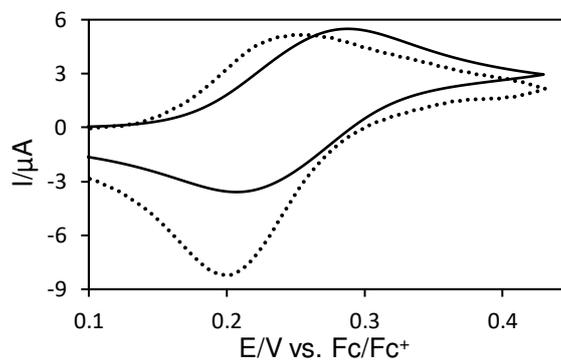


Abb. 13: Typisches Voltammogramm einer adsorbierten Spezies (gepunktete Linie); Simuliertes Voltammogramm der diffusionskontrollierten Spezies (durchgezogene Linie).

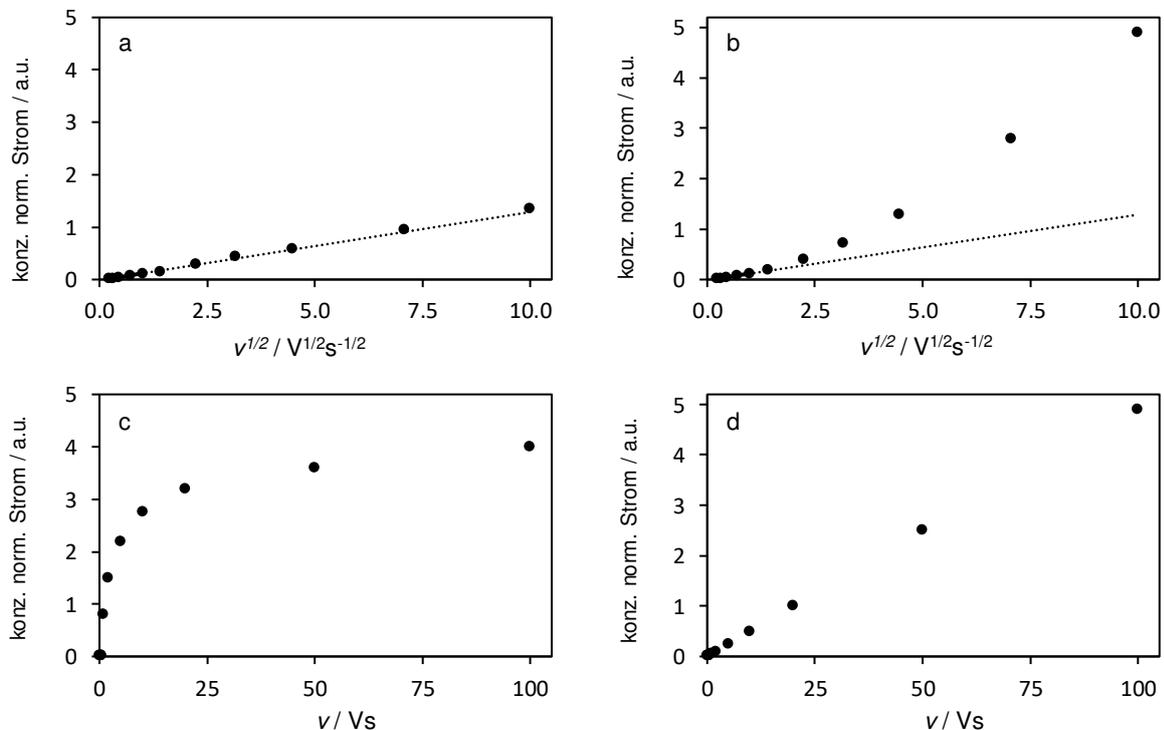


Abb. 14: Darstellung der Auftragung des konzentrationsnormierten Stroms Ic^{-1} gegen (a, b) die Wurzel der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ (durchgezogene Linie; a: diffusionskontrolliert, b: adsorptives Verhalten), die Trendlinie (gepunktete Linie in a und b) berücksichtigt fiktive Werte bis 1 Vs^{-1} um die Abweichung ab 10 Vs^{-1} für den adsorptiven Fall zu verdeutlichen; (c und d) Auftragung des I/c als Funktion der Spannungsvorschubgeschwindigkeit, für c diffusionskontrolliertes Verhalten des Substrats und d für adsorbiertes Substrat.

Chronoamperometrie

Um das Redox-Potential einer Substanz, welche mehrere ET-Reaktionen besitzt, bestimmen zu können, ist eine weitere Untersuchungsmethode, die Chronoamperometrie, notwendig. Die Chronoamperometrie (CA) wird bei zwei verschiedenen Potentialen durchgeführt. Zu Beginn des Experiments wird das Potential E_{Start} so gewählt, dass das Substrat keine elektrochemische Aktivität aufweist und somit kein Strom fließt, meist das Ruhepotential der Lösung (Abb. 15a). Als zweites Potential E_{Ende} wird ein Wert im Grenzstrombereich (vollständige Umsetzung des elektroaktiven Substrats an der Elektrodenoberfläche) gewählt. Das elektroaktive Substrat verarmt fast vollständig an der Elektrodenoberfläche. Da dieser Vorgang reversibel abläuft, stellt sich sehr schnell das Nernstsche Gleichgewicht ein. Daraus resultiert zunächst ein Maximalwert des Stroms, welcher anschließend mit $t^{-1/2}$ abnimmt (Abb. 15b).^{125, 150} Diese Abnahme wird durch die Cottrell-Gleichung (Gl. (23)) beschrieben. An der Elektrodenoberfläche hat das Produkt eine Konzentration erreicht, welche gleich der Anfangskonzentration des Substrats ist. Die Diffusionsschicht breitet sich mit zunehmender Zeit immer weiter in die Lösung hinein aus und der Transport des Substrats zur Elektrodenoberfläche hin wird geringer.^{125, 150} Die Cottrell-Gleichung beinhaltet neben den gemessenen Größen I und t , sowie den festen experimentellen Parameter c^0 (Substratkonzentration) und A (Elektrodenoberfläche), auch die gesuchte Größe D . Die Größe n repräsentiert die Anzahl der übertragenen Elektronen, welche bei Mehr-ET-Reaktionen von 1 abweicht.

$$I = \frac{nFAc^0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (23)$$

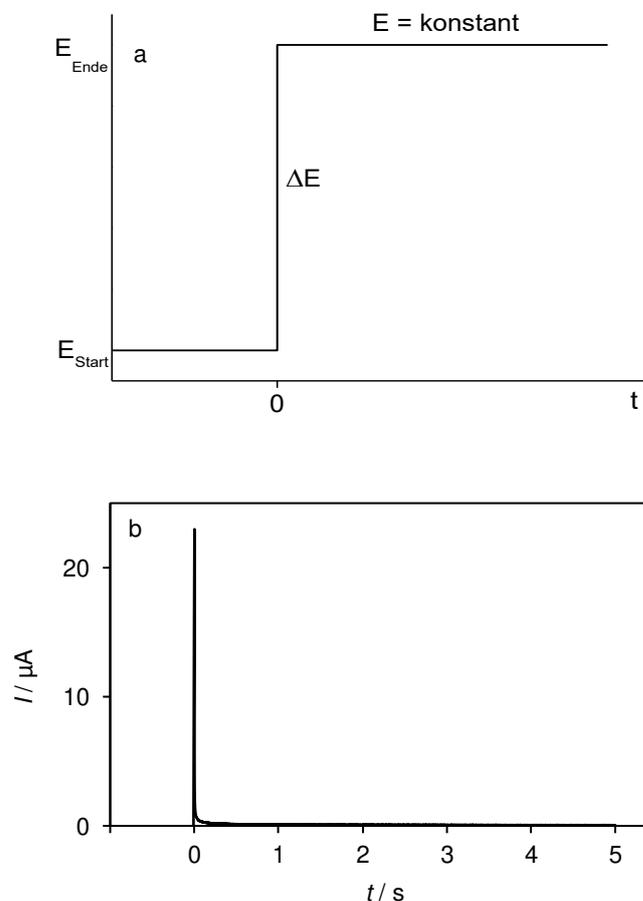


Abb. 15: (a) Potential-Zeit-Funktion bei der Chronoamperometrie; (b) resultierende Strom-Zeit-Kurve aus (a).

Differential-Puls-Voltammetrie

Die Differential-Puls-Voltammetrie (DPV) stellt durch einen sehr geringen kapazitiven Stromanteil eine sehr sensitive Methode dar. Dies erlaubt es, bei äußerst kleinen Konzentrationen einen Substratumsatz zu detektieren.¹²⁵ Während des Experiments werden dem linear verlaufenden Potential kurze Rechteckpulse aufgeprägt (Abb. 16). Diese sprunghafte Potentialänderung führt zu einem starken Anwachsen des faradayschen und des kapazitiven Stroms. Durch Differenzbildung der einzelnen Ströme kann der kapazitive Stromanteil nahezu vollständig eliminiert werden und es resultiert ein Differential-Puls-Voltammogramm (Abb. 17). Durch eine Korrektur des Peakmaximums E_{MAX} nach Gl. (24) um die Hälfte der Pulsamplitude $\Delta E/2$, kann aus dem Differential-Puls-Voltammogramm das Formalpotential bzw. Mittelwertpotential des umgesetzten Substrats bestimmt werden.

$$E^0 = E_{MAX} + \frac{\Delta E}{2} \quad (24)^{125}$$

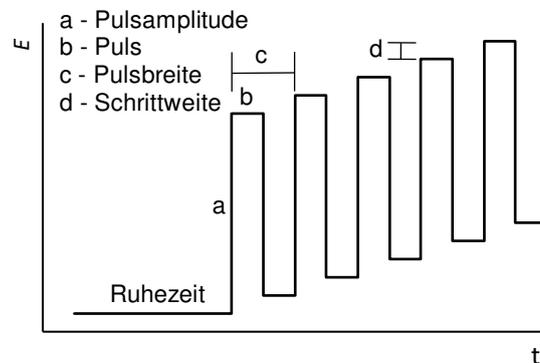


Abb. 16: Potentialverlauf der Differential-Puls-Voltammetrie in Abhängigkeit von der Zeit, mit der kurzen Messdauer vor und am Ende eines Pulses, der Pulsbreite und der Pulsdauer

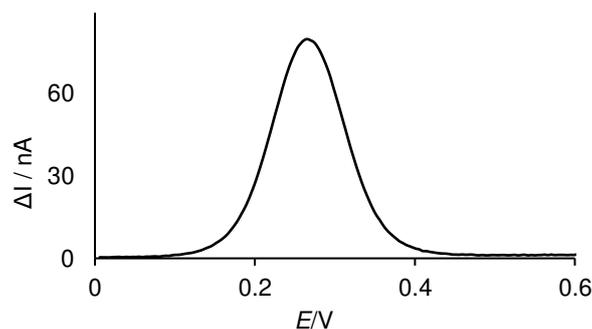


Abb. 17: Beispielhafte Darstellung eines Differenzial-Puls-Voltammogramms.

Ultramikroelektrode (UME)

Durch den sehr kleinen Radius der UME findet ein Übergang von planarer Diffusion (Makroelektrode) zur hemisphärischen Diffusion statt. Dies hat zur Folge, dass der Massentransport zur Elektrodenoberfläche hin deutlich zunimmt.^{113, 114, 158} Des Weiteren ist der Massentransport m_0 abhängig von $1/r$, was die Stromdichte an der UME um ein Vielfaches erhöht.¹²⁵ Der stationäre Zustand (steady state; Grenzstrom), welcher bei der UME erreicht wird, ist unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v und wird durch die Gl. (25) beschrieben (Abb. 18). Der

Strom ist proportional zur Substratkonzentration c^0 und zum Elektrodenradius r . Aufgrund des kleinen Radius (μm -Bereich) ist der resultierende Strom so gering, dass sowohl kapazitive Ladungseffekte als auch der durch den Spannungsabfall hervorgerufene IR -Drop vernachlässigbar klein sind.

$$I_{ss} = 4nrFDc^0 \quad (25)$$

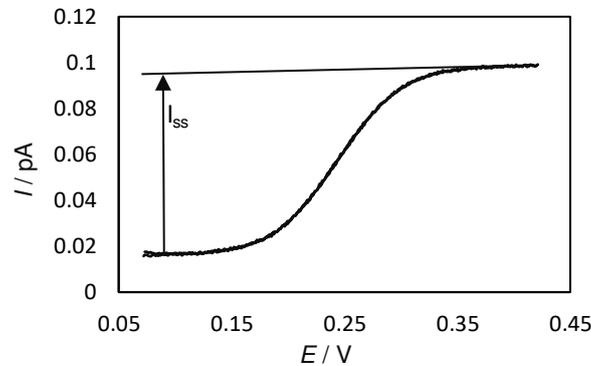


Abb. 18: Schematische Darstellung des Grenzstroms an der UME.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und die Anzahl übertragener Elektronen n

Bei einer reversiblen Ein-ET-Reaktion kann der Diffusionskoeffizient D durch die Randles-Ševčík-Gleichung (Gl. (19)) direkt aus dem Cyclovoltammogramm bestimmt werden. Hierzu wird Gl. (19) nach D umgeformt (Gl. (26)):

$$D = \frac{(I_p^{\text{hin}})^2 RT}{n^3 F^3 A^2 (c^0)^2 \nu \cdot 0.4463^2} \quad (26)$$

Bei sich überlagernden aufeinanderfolgenden Ein-ET-Reaktionen ist dies nur der Fall, wenn die Potentiale invertiert sind, allerdings muss für den Fall $n > 1$ die Anzahl der übertragenen Elektronen bekannt sein.¹⁵⁴ In allen anderen Fällen kann D elektrochemisch durch Kombination von zwei Messmethoden bestimmt werden, der CA an einer Makroelektrode (Cottrell-Gleichung (27)) und der CV an einer Ultramikroelektrode (Grenzstrom der UME (30)). In diesen beiden Gleichungen stehen der Diffusionskoeffizient D und die Anzahl der übertragenen Elektronen n in einem unterschiedlichen mathematischen Zusammenhang zueinander. Hierzu muss sowohl die Cottrell-Gleichung als auch die Gleichung für den Grenzstrom an der UME nach n umgeformt werden Gl. (29) und (31):

Cottrell-Gleichung

$$I(t) = \frac{nFAc_1^0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (27)$$

$$It^{\frac{1}{2}} = \frac{nFAc_1^0 D^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (28)$$

$$n = \frac{I\sqrt{\pi t}}{FAc_1^0 D^{\frac{1}{2}}} \quad (29)$$

Grenzstrom an
der UME

$$I_{ss} = 4nFrc_2^0 D \quad (30)$$

$$n = \frac{I_{ss}}{4Frc_2^0 D} \quad (31)$$

mit c_1^0 und c_2^0 als Substratkonzentration während der jeweiligen CA- oder CV-Experimente. Die nach n aufgelösten Gleichungen werden gleichgesetzt und quadriert. Gl. (33) wird anschließend nach D umgeformt. Falls $c_1^0 = c_2^0$ ist vereinfacht sich Gleichung (34) zu (35).

$$\frac{I\sqrt{\pi t}}{FAc_1^0 D^{\frac{1}{2}}} = \frac{I_{ss}}{4Frc_2^0 D} \quad | \text{quadrieren} \quad (32)$$

$$\frac{I^2 \pi t}{F^2 (Ac_1^0)^2 D} = \frac{I_{ss}^2}{16 F^2 (rc_2^0)^2 D^2} \quad | \cdot D^2; \cdot F^2 (Ac_1^0)^2; : I^2 t \pi \quad (33)$$

$$D = \left(\frac{I_{ss}}{I t^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \frac{(Ac_1^0)^2}{16 \pi (rc_2^0)^2} \quad (34)$$

Der I_{ss} Wert kann direkt aus den CV an der UME bestimmt werden. Falls für den $I t^{1/2}$ -Wert aus der CA an der Makroelektrode kein konstanter Wert resultiert, kann dieser durch den Rosanske-Evans-Plot ermittelt werden.²⁸ Hierzu wird eine Auftragung von $I t^{1/2}$ -Werts als Funktion von $t^{1/2}$ mit anschließender Extrapolation auf die Y-Achse vorgenommen (Abb. 19).

$$D = \left(\frac{I_{ss}}{I t^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \frac{A^2}{16 \pi r^2} \quad (35)$$

In Gl (35) hängt der Diffusionskoeffizient somit nur noch von der Geometrie der beteiligten Elektroden ab. Ist der Diffusionskoeffizient bestimmt, kann n durch Einsetzen von D in Gl. (31) berechnet werden.¹²⁷

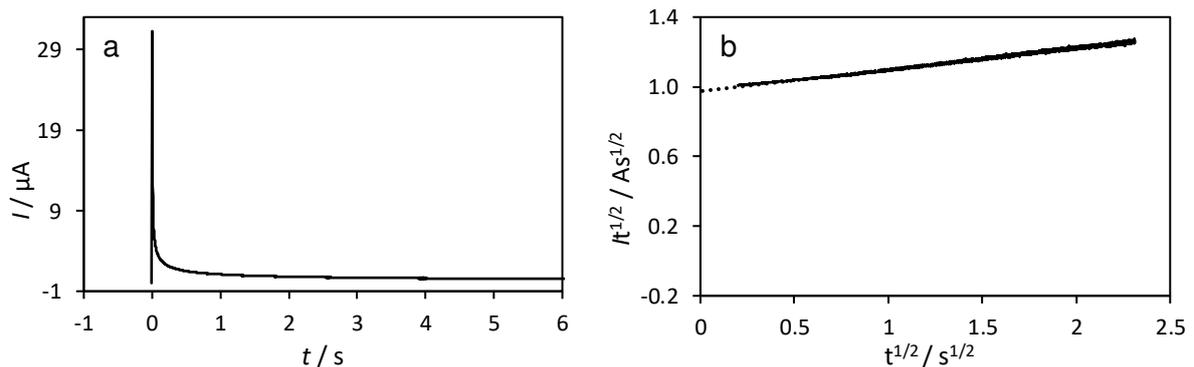


Abb. 19: a: Typisches Chronoamperogramm; b: Rosanske-Evans-Plot (durchgezogene Linie), Extrapolation der Messdaten auf die Y-Achse (gepunktete Linie).²⁸

4. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Dissertation wurden in erster Linie die Bis(ferrocenoyl)-Verbindungen **1** – **7** elektrochemisch untersucht. Diese Verbindungen enthalten zwei endständige Fc-Einheiten, welche durch einen $(\text{CH}_2)_m$ -Linker miteinander verknüpft sind. Die Zahl der CH_2 -Einheiten m wurde variiert ($m = 1 - 6, 10$). Hierbei entspricht $m = 10$ der Verbindung **7**. Um das Verhalten bei den CV-, DPV- und CA-Experimenten genauer zu untersuchen, wurden zudem Lösungsmittel, Leitsalz und Material der Elektrode variiert. Als Lösungsmittel werden DCM und Acetonitril (MeCN), als Leitsalz NBu_4PF_6 und $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ und als Elektrodenmaterial Platin (Pt) und Glaskohle (GC) eingesetzt.

Alle Messungen wurden gegen das extern bestimmte Formalpotential von Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) korrigiert und mehrfach reproduziert. Für einen Überblick der Ergebnisse, werden die Verbindungen anhand ihrer Linkerlänge geordnet (von $m = 6$ zu $m = 1$ und $m = 10$). Für jedes System (charakterisiert durch die Verbindung und die experimentellen Einflussfaktoren) wird jeweils eine Auswahl an Voltammogrammen abgebildet, um den zu zeigenden Sachverhalt und Untersuchungsergebnisse zu verdeutlichen. Im Laufe der Arbeit werden zur Einschätzung des Abstandes zwischen den Eisen-Zentren Kristallstrukturen gezeigt, auf welche nicht näher eingegangen wird.

4.1. Übersicht der Systeme

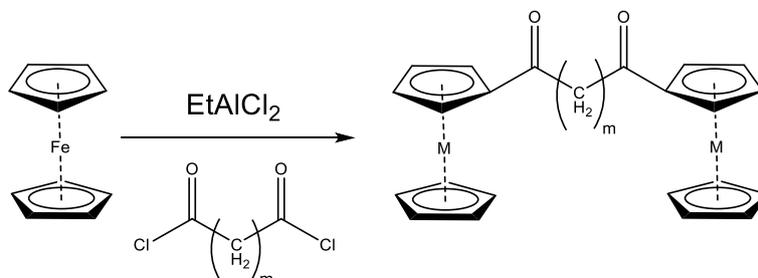
Der Einfachheit halber wurden die insgesamt 41 untersuchten Systeme in acht Systemzusammensetzungen eingeordnet und diese mit dem Buchstaben S versehen (Tabelle 1). Ein System setzt sich aus dem Lösungsmittel, Leitsalz, Elektrodenmaterial und elektroaktiven Substrat zusammen. Die verwendeten Elektrolyten mit der jeweiligen Elektrode sind in die Abkürzung S1 bis S8 unterteilt worden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auf die Nummerierung V_mS_y zurückgegriffen, y steht jeweils für die Systemzusammensetzung und m steht für die Anzahl der CH_2 -Einheiten im Linkergerüst. Die einzige Ausnahme ist $V7S_y$, da das Substrat in diesem System einen Linker mit zehn CH_2 -Einheiten ($m = 10$) besitzt.

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten Systeme

(S1)	0.1 M NBu_4PF_6 /DCM an Pt
(S2)	0.1 M NBu_4PF_6 /DCM an GC
(S3)	0.1 M NBu_4PF_6 /MeCN an Pt
(S4)	0.1 M NBu_4PF_6 /MeCN an GC
(S5)	0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ /DCM an Pt
(S6)	0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ /DCM an GC
(S7)	0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ /MeCN an Pt
(S8)	0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ /MeCN an GC

4.2. Synthese

Die Verbindungen **2**, **3**, **4** und **6** wurden bereits 2010 von Tombul *et al.*¹⁵⁹ über folgende Route synthetisiert (Schema 2): Ferrocen wurde unter Schutzgasatmosphäre in trockenem DCM gelöst und mit EtAlCl_2 bei 0°C innerhalb einer Stunde unter Rühren umgesetzt. Zu der Lösung wurde das jeweilige Dichlorid der entsprechenden Dicarbonsäure zugetropft und eine weitere Stunde lang gerührt.



Schema 2: Synthese von **2** – **4**, **6** nach Tombul *et al.*¹⁵⁹

Anschließend wurde mit NH_4Cl hydrolysiert, 3-mal mit CHCl_3 extrahiert, über NaSO_4 getrocknet, am Vakuum aufkonzentriert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Es wurden Ausbeuten zwischen 40 und 67 % erzielt.¹⁵⁹ Aufgrund der teilweise niedrigen Ausbeuten wurde für diese Arbeit die ursprüngliche Syntheseroute von Pugh *et al.* gewählt, allerdings konnte nach dieser Syntheseroute nur für **6** eine höhere Ausbeute als bei Tombul *et al.* erzielt werden.¹⁶⁰ Die aufgenommenen NMR-Spektren werden im Abschnitt 6.5 ausführlich diskutiert. Aufgrund der Spiegelsymmetrie in den synthetisierten Verbindungen werden der Einfachheit halber in der NMR-Charakterisierung für eine gerade Anzahl an CH_2 -Einheiten $m/2$ und für eine ungerade Anzahl an CH_2 -Einheiten $(m+1)/2$ Protonen- bzw. Kohlenstoffsignale angegeben.

4.3. Elektrochemische Charakterisierung von Ferrocen

Anhand des Ferrocen-Systems (s. Abb. 3) soll die Vorgehensweise bei der elektrochemischen Charakterisierung gezeigt werden. Da dieser Sandwich-Komplex nur *ein* Metallzentrum beinhaltet, ist nur die Ein-ET-Reaktion möglich. Die cyclovoltammetrischen Experimente in $0.1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ wurden am Elektrodenmaterial Pt mit einer Substratkonzentration zwischen 21 und $82\ \mu\text{M}$ und einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 0.05 bis $2\ \text{Vs}^{-1}$ durchgeführt (Abb. 20a). Die cyclovoltammetrischen Experimente in $0.01\text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ wurden an der GC-Elektrode mit einer Substratkonzentration von $61 - 239\ \mu\text{M}$ durchgeführt (Abb. 20b).

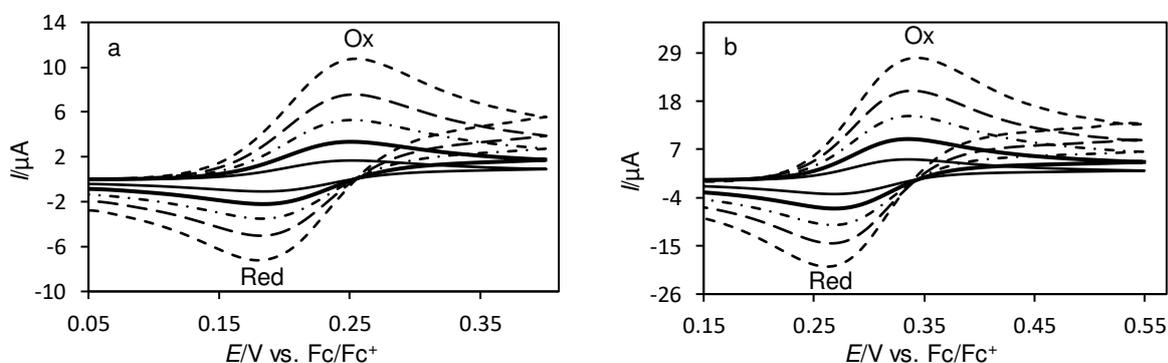


Abb. 20: Cyclovoltammogramm von Fc in a: $0.1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt; b: $0.01\text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an GC, $v = 0.05\ \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie), $v = 0.1\ \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5\ \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie mit Punkten), $v = 1\ \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie lang) und $v = 2\ \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie kurz) mit einem Potentialschrittweite (E_{Step}) von 0.001 V .

Abb. 20 zeigt Voltammogramme von Fc unter planaren Diffusionsbedingungen an Pt- (a) und GC-Makroelektrode (b) mit einem nominalen Durchmesser von 3 mm. Die I - E -Kurve weist mit beiden Elektrolyten ein elektrochemisch reversibles Redoxpaar (in Abb. 20 Ox/Red) auf. Die Peakpotentialdifferenz der I - E -Kurven liegen bis 0.5 Vs^{-1} an Pt in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ bei $66 \pm 1 \text{ mV}$ und an GC in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ bei $65 \pm 1 \text{ mV}$. Das ΔE_p ist bis zu einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ unabhängig von der Substratkonzentration c , für $\nu = 1$ bzw. 2 Vs^{-1} ist ein geringer Anstieg des ΔE_p -Werts mit der Konzentration zu beobachten. Hervorgerufen wird dies durch den IR -Drop, welcher bei den Konzentrationen $85 \mu\text{M}$ (Pt) bzw. $239 \mu\text{M}$ (GC) am stärksten ausgeprägt ist (Tabelle 2). Aufgrund des höheren Widerstands mit $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ wirkt sich der IR -Drop stärker auf das ΔE_p aus als mit NBu_4PF_6 . Da die Vergrößerung des ΔE_p -Werts im untersuchten Bereich auf den IR -Drop zurückgeführt werden kann, kann das System für den ν -Bereich zwischen $0.05 - 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ als elektrochemisch reversibel angesehen werden. Eine Redox-Reaktion ist dann elektrochemisch reversibel, wenn sich durch schnelle Diffusion an der Elektrode immer das Gleichgewicht zwischen oxidiert und reduzierter Form einstellt.¹²⁵

Tabelle 2: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (Ox/Red; in mV) der Cyclovoltammogramme von Fc in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 21 (61) \mu\text{M}$	$41 (122) \mu\text{M}$	$62 (181) \mu\text{M}$	$82 (239) \mu\text{M}$
0.05	67 (67)	67 (64)	66 (66)	66 (66)
0.1	66 (63)	67 (64)	65 (65)	65 (66)
0.2	67 (63)	64 (64)	66 (65)	66 (66)
0.5	66 (64)	67 (65)	68 (66)	69 (66)
1	67 (65)	67 (66)	67 (66)	72 (72)
2	67 (69)	69 (69)	72 (74)	75 (80)

Die Reversibilität wird durch das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ bestätigt (Tabelle 3). Es ist in beiden Elektrolyten unabhängig von c und ν und liegt sowohl an Pt (1.00 ± 0.01) als auch an GC (0.99 ± 0.01) bei dem Wert 1.0. An den ET gekoppelte Folge- oder Nebenreaktionen können für das Fc also ausgeschlossen werden (chemische Reversibilität).

Tabelle 3: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von Fc in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 21 (61) \mu\text{M}$	$41 (122) \mu\text{M}$	$62 (181) \mu\text{M}$	$82 (239) \mu\text{M}$
0.05	1.01 (0.97)	1.00 (0.97)	0.99 (0.97)	0.99 (0.98)
0.1	1.00 (0.98)	0.99 (0.98)	1.00 (0.98)	1.00 (0.98)
0.2	1.00 (1.00)	1.00 (0.99)	1.00 (0.99)	1.00 (0.99)
0.5	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)
1	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.01)	1.00 (1.01)
2	1.01 (1.00)	1.01 (1.01)	1.01 (1.01)	1.01 (1.02)
$\bar{\varnothing} = 1.00 \pm 0.01 (0.99 \pm 0.01)$				

Die ET-Reaktion wird durch das Formalpotential E^0 charakterisiert. Das Formalpotential liegt in der Mitte zwischen den Peaextrema. E^0 ist von c und ν unabhängig und nimmt einen Wert von $217 \pm 1 \text{ mV}$ für Pt in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ und $302 \pm 1 \text{ mV}$ für GC in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an (Tabelle 4). E^0 sollte theoretisch unabhängig vom Leitsalz sein.¹²⁵ Eine Erklärung für die Differenz von 85 mV findet sich hier im Diffusionspotential an den Phasengrenzen der Referenzelektrode.¹⁶¹⁻¹⁶³ Das E^0 von Fc im jeweiligen Lösungsmittel wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Referenzwert dienen und alle angegebenen Potentiale sind nach den dazugehörigen Formalpotentialen von Fc korrigiert.

Tabelle 4: Formalpotential E^0 (in mV) der Cyclovoltammogramme von Fc in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an GC (Werte in Klammern); Werte sind gegen Ag/Ag⁺ referenziert.

v / Vs^{-1}	$c = 21 (61) \mu\text{M}$	41 (122) μM	62 (181) μM	82 (239) μM
0.05	217 (302)	217 (302)	217 (302)	217 (302)
0.1	217 (302)	217 (302)	217 (302)	217 (302)
0.2	216 (302)	217 (302)	217 (302)	217 (302)
0.5	217 (301)	217 (302)	218 (302)	217 (302)
1	217 (302)	217 (301)	217 (302)	217 (303)
2	217 (302)	217 (302)	218 (304)	218 (303)

$\bar{\varnothing} = 217 \pm 1 (302 \pm 1)$

Im untersuchten Geschwindigkeitsbereich ist für die normierten Ströme ein nahezu konstanter Wert zu beobachten (Pt mit NBu₄PF₆ $72 \pm 2 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1/2}$ und für GC mit NBu₄Al(pftb)₄ $86 \pm 2 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$, Tabelle 5).

Tabelle 5: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme von Fc in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 21 (61) \mu\text{M}$	41 (122) μM	62 (181) μM	82 (239) μM
0.05	70 (87)	70 (87)	73 (88)	73 (88)
0.1	70 (86)	71 (87)	72 (87)	73 (88)
0.2	69 (86)	71 (87)	72 (87)	73 (88)
0.5	69 (86)	71 (86)	72 (86)	73 (86)
1	70 (85)	72 (86)	73 (85)	73 (85)
2	70 (84)	72 (84)	73 (83)	74 (82)

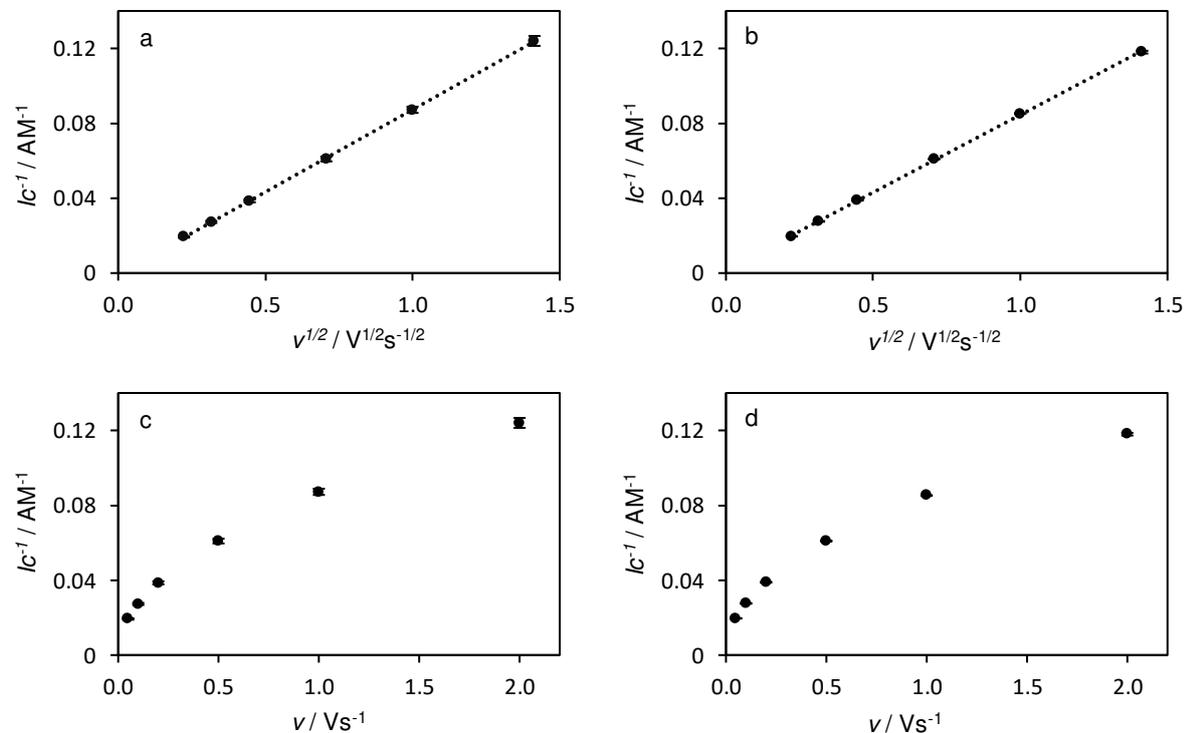


Abb. 21: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme $I_p c^{-1}$ (Punkte) in Abhängigkeit von $v^{1/2}$ bzw. v a/c: Fc in NBu₄PF₆/DCM an Pt-Elektrode; b/d: Fc in NBu₄Al(pftb)₄/DCM an GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9999$; b: $R^2 = 0.9997$).

Abb. 21a und b zeigen die lineare Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Stroms $I_p c^{-1}$ als Funktion von $v^{1/2}$, c und d zeigen den typischen bogenförmigen Verlauf des $I_p c^{-1}$ als Funktion

von v , welche erwartungsgemäß für eine diffundierende Spezies erhalten werden (a/c: Pt in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$; b/d: GC in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$). Adsorptionseffekte können somit in guter Näherung ausgeschlossen werden.

4.4. Elektrochemische Charakterisierung von 1,6-Bis(ferrocenoyl)hexan (**6**)

Verbindung **6** wurde in den Lösungsmitteln Acetonitril (MeCN) und Dichlormethan (DCM) sowohl an einer GC- als auch an einer Pt-Makroelektrode elektrochemisch untersucht. Als Elektrolyt diente jeweils NBu_4PF_6 mit einer Konzentration von 0.1 M. In DCM wurde zusätzlich ein weiterer Elektrolyt mit einem schwach koordinierenden Anion $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ in einer Konzentration von 0.01 M verwendet.

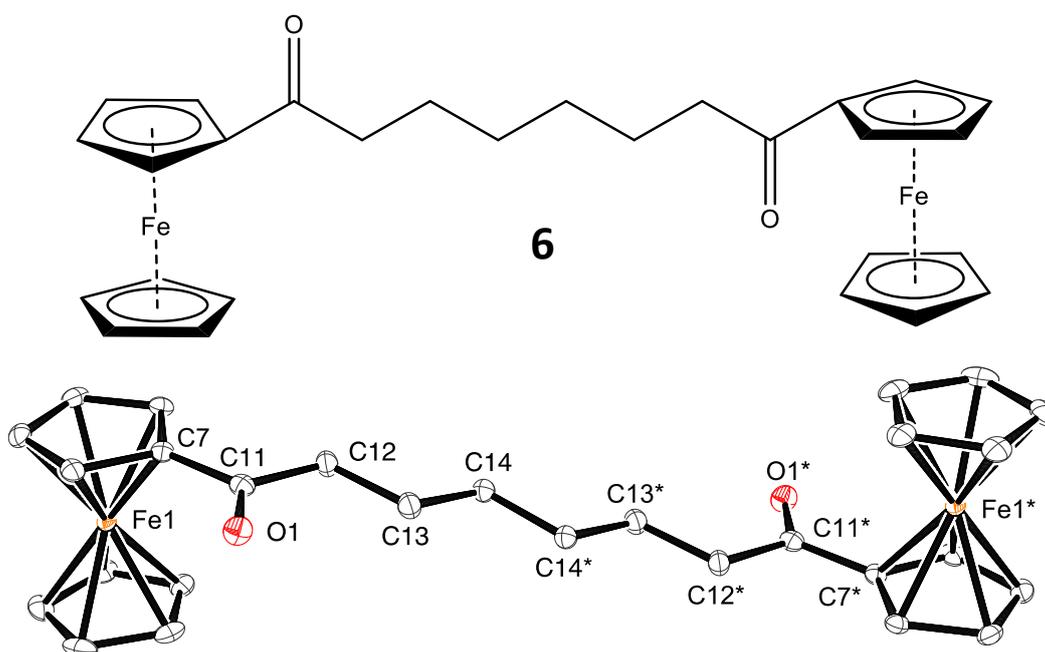


Abb. 22: Molekülstruktur von **6** im Festkörper; Wasserstoffatome und zweites halbes Molekül **6** in der asymmetrischen Einheit sind ausgeblendet; Bindungslängen in Å: Fe1-C7 2.028(2) [2.029(3)], O1-C11 1.226(3) [1.220(3)], C11-C12 1.512(4) [1.511(4)]; C12-C13 1.523(4) [1.520(4)], C7-C11 1.479(4) [1.484(4)], C13-C14 1.530(4) [1.527(4)]

Das Molekül **6** kristallisiert mit 2 halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 22), ferner bestätigt die Kristallstruktur die NMR-spektroskopischen Daten. Der Eisen-Eisen Abstand für **6** in der Kristallstruktur beträgt 13.36 Å.

4.4.1. Elektrochemische Untersuchung von **6** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V6S1) und an GC (V6S2)

Die cyclovoltammetrischen Experimente in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ wurden sowohl mit GC als auch mit Pt als Elektrodenmaterial, mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 0.05 – 100 Vs^{-1} (Makroelektroden) und an einer Pt-UME mit $v = 0.001 - 0.01 \text{Vs}^{-1}$ (UME) bei Substratkonzentrationen von 9 – 71 μM durchgeführt.

Abb. 23 zeigt eine Auswahl an I - E -Kurven in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ unter planaren Diffusionsbedingungen an einer Pt- ($A = 0.83 \text{mm}^2$) und einer GC-Elektrode ($A = 6.89 \text{mm}^2$). Die I - E -Kurven zeigen für die Oxidation und die Reduktion je einen Peak. Die ΔE_p -Werte sind an der Pt-Elektrode bis 5 Vs^{-1} bei $54 \pm 3 \text{mV}$ (GC: bis 1 Vs^{-1} $53 \pm 2 \text{mV}$; Tabelle 6). Das ΔE_p ist somit kleiner als der Wert (59 mV) für eine elektrochemisch reversible Ein-ET-Reaktion.¹²⁵

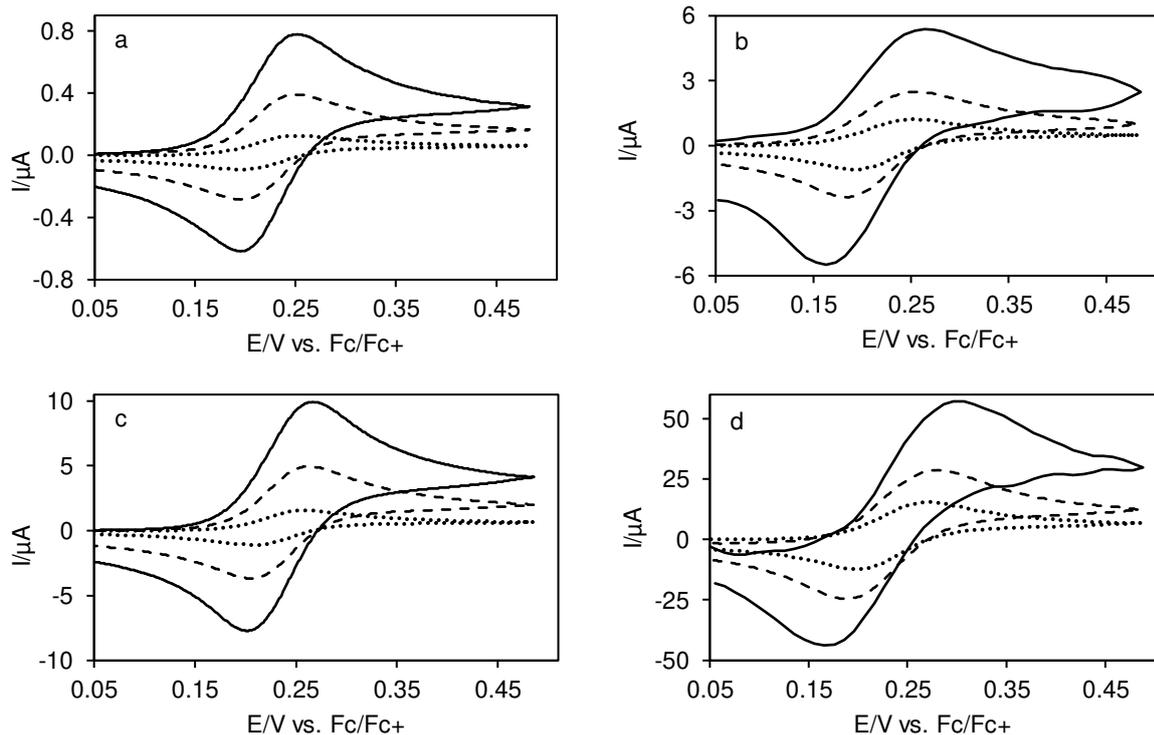


Abb. 23: Cyclovoltammogramme von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt (Ø = 1 mm; a/b: c = 42 μM) und GC (Ø = 3 mm; c/d: c = 71 μM), a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2 \text{ mV}$), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie; $E_{\text{Step}} = 10 \text{ mV}$).

Der Vergleich der experimentellen Daten mit den dazu gehörigen Simulationen zeigt, dass die Werte von 54 bzw. 53 mV aus der kleinen Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 von 27 (Pt) bzw. 21 mV (GC) stammen (Berechnet aus den Simulationen $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$). Wenn ΔE^0 einen geringeren Wert als 36 mV (statistische Entropie-Faktor) annimmt, wird von einer negativen Wechselwirkung oder auch Inversion gesprochen.^{125, 164-167} Die Inversion hat auch einen Einfluss auf das ΔE_p , die Werte sind meist kleiner als 59 mV, dies ist in Tabelle 6 zu erkennen. Mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 10 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ ist ein Anstieg des ΔE_p -Werts festzustellen. Des Weiteren ist eine Zunahme von ΔE_p mit Steigerung der Substratkonzentration zu beobachten, was auf einen IR -Drop schließen lässt. Im hohen v -Bereich nimmt ΔE_p stark zu und steigt an der GC-Elektrode für 100 Vs^{-1} auf 141 mV, an der Pt-Elektrode steigt der Wert auf 101 mV. Dies deutet auf den Übergang in einen quasireversiblen Redox-Prozess bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten hin. Bis 5 Vs^{-1} an Pt (1 Vs^{-1} an GC) kann dieses System aber als elektrochemisch reversibel angesehen werden.

Das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ bestätigt die chemische Reversibilität (Tabelle 7). $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ liegt bis $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ an Pt bei 1.01 ± 0.3 und an GC bei 1.00 ± 0.02 . In diesem v -Bereich ist $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ sowohl von v als auch von c unabhängig. An den ET gekoppelte chemische Folge-reaktionen können anhand dieser Datengrundlage ausgeschlossen werden. Der Anstieg bei höherem v wird im Anschluss besprochen (S. 27)

Der konzentrationsnormierte Peakstrom $I_p c^{-1}$ weist an Pt im gesamten v -Bereich eine lineare Abhängigkeit von $v^{1/2}$ auf (Abb. 24a), an GC sinkt $I_p c^{-1}$ ab 50 Vs^{-1} geringfügig ab (Abb. 24b). Somit kann für die Oxidation von einer diffundierenden Spezies ausgegangen werden. Dieses Verhalten lässt sich auch im normierten Strom I_{norm} erkennen, für Pt wird ein von c und v unabhängiger Wert von $12 \pm 1 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ erhalten. An der GC-Elektrode ist der normierte Strom

bis 20 Vs^{-1} mit einem Wert von $97 \pm 2 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ über alle Substratkonzentrationen konstant und sinkt für 100 Vs^{-1} auf $81 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ ab.

Tabelle 6: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 9 (14) \mu\text{M}$	$17 (29) \mu\text{M}$	$26 (43) \mu\text{M}$	$34 (57) \mu\text{M}$	$42 (71) \mu\text{M}$
0.05	61 (50)	54 (50)	54 (51)	52 (50)	55 (50)
0.1	52 (51)	52 (51)	52 (51)	55 (51)	55 (52)
0.2	55 (52)	52 (51)	51 (52)	51 (52)	52 (55)
0.5	50 (55)	50 (53)	50 (53)	55 (55)	54 (59)
1	61 (55)	52 (55)	55 (57)	53 (58)	56 (60)
2	59 (55)	55 (57)	57 (60)	54 (63)	57 (65)
5	54 (61)	57 (65)	57 (67)	59 (69)	59 (72)
10	55 (70)	62 (72)	61 (76)	64 (78)	65 (80)
20	50 (81)	69 (85)	67 (89)	73 (89)	73 (93)
50	59 (98)	78 (103)	73 (112)	83 (122)	83 (117)
100	71 (131)	91 (141)	91 (141)	101 (141)	101 (131)

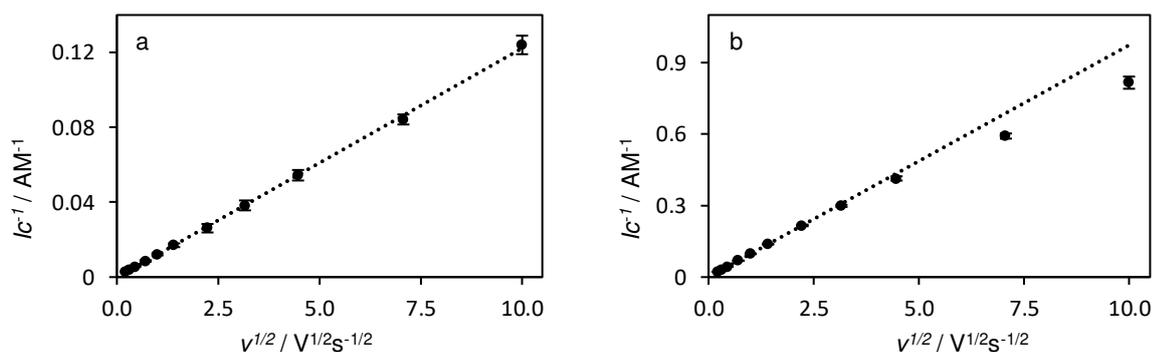


Abb. 24: Funktion des gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $I_p c^{-1}$ (Punkte) gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $v = 0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9996$); b: $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9959$).

Tabelle 7: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 9 (14) \mu\text{M}$	$17 (29) \mu\text{M}$	$26 (43) \mu\text{M}$	$34 (57) \mu\text{M}$	$42 (71) \mu\text{M}$
0.05	1.05 (0.95)	0.95 (0.96)	0.99 (0.95)	0.97 (0.96)	1.04 (0.98)
0.1	0.97 (0.98)	0.98 (1.00)	1.01 (0.98)	0.98 (0.99)	1.03 (1.00)
0.2	1.02 (0.99)	1.02 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.01)	1.01 (1.01)
0.5	1.02 (1.00)	0.99 (1.01)	1.00 (1.01)	1.01 (1.02)	1.01 (1.02)
1	1.05 (1.01)	1.03 (1.03)	1.04 (1.03)	1.04 (1.03)	1.04 (1.04)
2	1.13 (1.03)	1.07 (1.05)	1.07 (1.06)	1.06 (1.06)	1.07 (1.06)
5	1.38 (1.07)	1.20 (1.10)	1.22 (1.08)	1.17 (1.09)	1.17 (1.09)
10	1.45 (1.09)	1.23 (1.14)	1.25 (1.11)	1.20 (1.13)	1.19 (1.15)
20	1.42 (1.12)	1.28 (1.17)	1.29 (1.13)	1.25 (1.15)	1.24 (1.15)
50	1.33 (1.15)	1.34 (1.14)	1.35 (1.13)	1.31 (1.13)	1.30 (1.13)
100	1.18 (1.15)	1.39 (1.15)	1.37 (1.12)	1.35 (1.11)	1.33 (1.10)

Vergleich des adsorptiven Verhaltens an den Pt- und GC-Elektroden

Obwohl der konzentrationsnormierte Peakstrom $I_p c^{-1}$ für den Oxidationspeak eine lineare Abhängigkeit von $v^{1/2}$ an Pt aufweist, ist nicht nur im Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ ab 5 Vs^{-1} eine Änderung des Diffusionsverhaltens zu beobachten, sondern auch in der Peakform. Das Peakstromverhältnis steigt für $9 \mu\text{M}$ auf 1.45 an, zeitgleich bildet der Rückpeak einen eher symmetrischen Kurvenverlauf aus, wie es bei adsorptionskontrollierten Redox-Prozessen erwartet wird (Abb. 25a).¹³⁰ In Abb. 25a ist ein Vergleich zwischen Simulation (durchgehende Linie) und Experiment (gepunktete Linie) bei 20 Vs^{-1} gezeigt. Für die Simulation wurden unter der Annahme einer Zwei-ET-Reaktion die Parameter (E_1^0 , E_2^0 , k_{s1} und k_{s2}) solange angepasst, bis diese mit den elektrochemisch reversiblen Experimenten im niedrigen v -Bereich übereinstimmen. Diese Werte wurden für die Simulationen von Experimenten mit $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ übernommen.

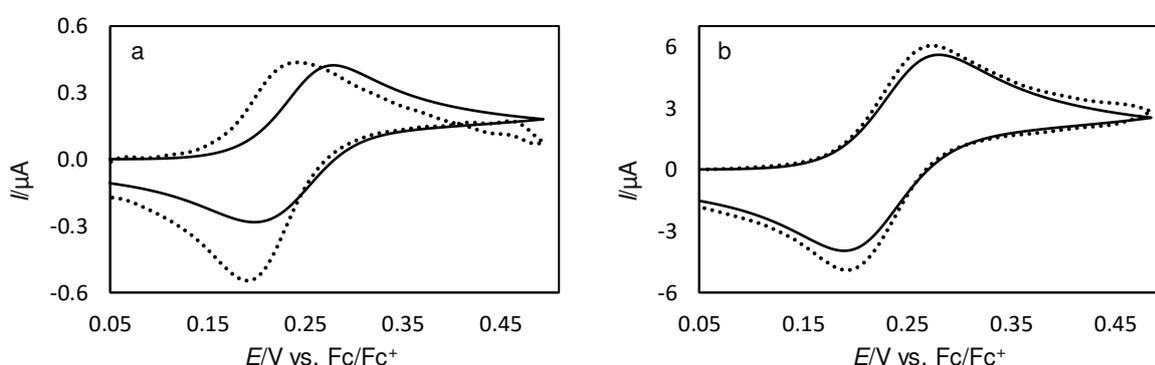


Abb. 25: **a:** Adsorptives Verhalten von **6** in S1 bei $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ an Pt (gepunktete Linie), simuliertes Voltammogramm für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 223 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 250 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 6.14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_{s1} = 0.55 \text{ cm s}^{-1}$, $k_{s2} = 0.08 \text{ cm s}^{-1}$, $c = 9 \mu\text{M}$, $A = 0.0083 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen); **b:** Cyclisches Voltammogramm von **6** in S2 bei $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ an GC (gepunktete Linie), simuliertes Voltammogramm für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 223 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 244 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 6.14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ (alle ET-Reaktionen), $c = 14 \mu\text{M}$, $A = 0.068 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen)

Des Weiteren verursacht der adsorptionskontrollierte Redox-Prozess bei $v > 10 \text{ Vs}^{-1}$ an der Pt-Elektrode eine Potentialverschiebung um 20–25 mV zu niedrigeren Potentialen im Vergleich zum langsamen v -Bereich (Tabelle 8). Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Substratkonzentration ab und verursacht bereits bei der 2. Konzentration ($17 \mu\text{M}$) nur noch eine Potentialverschiebung um 10 mV. Bei Konzentrationserhöhung übernimmt die diffundierende Spezies den Stromtransport während des Redox-Vorgangs. Bis 2 Vs^{-1} konnte für die Potentiallage ein Mittelwertpotential von $234 \pm 1 \text{ mV}$ bestimmt werden. Am Umschaltpotential ist ein Artefakt für $9 \mu\text{M}$ zu erkennen, die I - E -Kurve überschneidet sich vor dem Potentialrichtungswechsel (Abb. 25a). Dieses Artefakt wird beobachtet, wenn der ursprünglich aufgenommene Grundstrom vor Substratzugabe nicht mit dem Grundstrom im Experiment übereinstimmt. In diesem Fall ist die Stromintensität des Grundstroms durch die adsorbierte Spezies kleiner. Für $17 \mu\text{M}$ ist dieses Artefakt nicht mehr zu erkennen. An der GC-Elektrode ist lediglich eine leichte Zunahme der Intensität des Reduktionspeaks ($\sim 10\%$) zu beobachten (Abb. 25b). Im Gegensatz zu Pt fallen die Adsorptionseffekte an GC gering aus. Für GC konnte ein von c und v unabhängiges \bar{E} von $234 \pm 2 \text{ mV}$ bestimmt werden (Tabelle 8). Aufgrund dieser Erkenntnisse kann an Pt nicht von einem IR -Drop ausgegangen werden (Zunahme des ΔE_p um 20 mV von $9 \mu\text{M}$ auf $17 \mu\text{M}$; Tabelle 6), es handelt sich hierbei um ein Artefakt, hervorgerufen durch die Adsorption.

Tabelle 8: Mittelwertpotentiale \bar{E} von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern) in mV gegen Fc/Fc⁺ referenziert.

v / Vs^{-1}	$c = 9 (14) \mu\text{M}$	17 (29) μM	26 (43) μM	34 (57) μM	42 (71) μM
0.05	236 (234)	235 (234)	235 (234)	236 (233)	236 (233)
0.1	235 (233)	234 (235)	235 (234)	236 (233)	237 (234)
0.2	234 (234)	232 (234)	234 (233)	235 (233)	236 (234)
0.5	234 (234)	234 (235)	234 (234)	234 (234)	235 (234)
1	232 (233)	234 (234)	234 (233)	235 (234)	235 (235)
2	230 (234)	232 (235)	234 (234)	235 (234)	236 (234)
5	228 (233)	231 (234)	231 (233)	234 (233)	235 (234)
10	222 (234)	230 (234)	230 (232)	233 (233)	234 (234)
20	216 (232)	229 (234)	228 (232)	231 (232)	231 (234)
50	210 (230)	225 (233)	227 (233)	232 (233)	232 (235)
100	210 (241)	220 (236)	220 (236)	225 (236)	225 (231)

$$\bar{E} = 234 \pm 1 \text{ Werte bis } 2 \text{ Vs}^{-1}$$

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und der Anzahl übertragener Elektronen n

Da **6** zwei Fc-Einheiten beinhaltet, kann für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D nicht auf die Randles-Ševčík-Gleichung zurückgegriffen werden. Um die Anzahl an übertragenen Elektronen dennoch bestimmen zu können, wurde das beschriebene Verfahren der Seiten 17-20 verwendet. Aufgrund des intensiven Adsorptionseffektes auf der Pt-Makroelektrode ist diese für die Bestimmung von D und n ungeeignet.

Die erhaltenen Werte aus der CA werden mit dem Rosanske-Evans-Plot (Abb. 26a) ausgewertet und in Gl. (35) eingesetzt.²⁸ Des Weiteren wird der unter hemisphärischen Diffusionsbedingungen bestimmte I_{ss} -Wert aus dem CV an der UME (Abb. 26b), sowie die elektroaktive Fläche der GC-Elektrode und der Radius der Pt-UME verwendet.

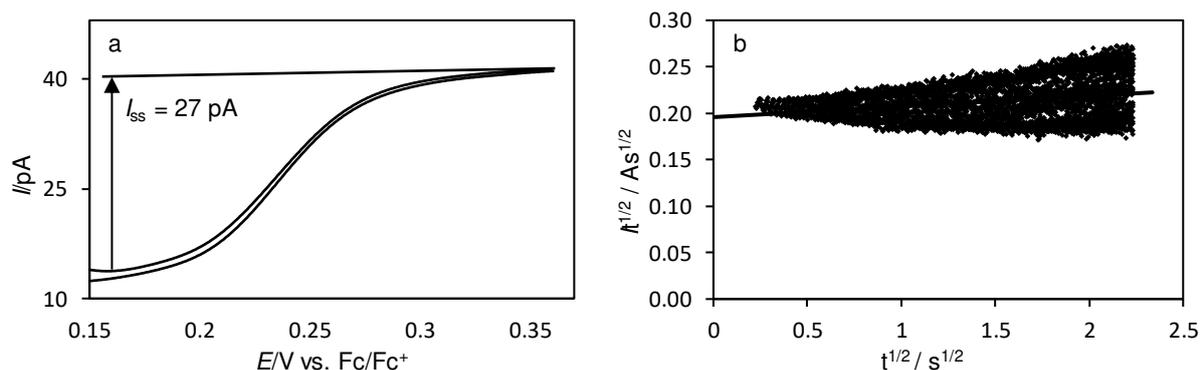


Abb. 26: Oxidation von **6** in NBu₄PF₆/DCM; a: Bestimmung des I_{ss} an der UME $v = 2 \text{ mVs}^{-1}$, hemisphärische Diffusionsbedingungen, $r = 5.04 \mu\text{M}$; b: Rosanske-Evans-Plot von Ergebnissen an der GC-Makroelektrode (Punkte), Extrapolation auf Y-Achse (durchgezogene Linie), Versuchsdauer 5 s.

Es ergibt sich:

$$D = \left(\frac{2.7 \cdot 10^{-11}}{1.97 \cdot 10^{-7}} \right)^2 \frac{0.0689^2}{16\pi \cdot (5.04 \cdot 10^{-4})^2} = 6.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Durch Einsetzen des erhaltenen Diffusionskoeffizienten in die umgeformte Gleichung für den I_{ss} der UME, lässt sich über Gl. (31) die Anzahl der übertragenen Elektronen berechnen.

$$n = \frac{I_{ss}}{4Frc_1^0 D} = \frac{2.7 \cdot 10^{-11} \text{ A}}{4 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1} \cdot 5.04 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 9.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 6.94 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} = 2.18$$

Für D wurde aus sieben Experimenten mit je fünf Konzentrationen ein gemittelter Wert von $6.14 \pm 0.41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Dies führt zu einer Anzahl an übertragenen Elektronen von 2.58 ± 0.12 . Die Erwartung für dieses System sind zwei übertragene Elektronen. Der erhaltene Wert von 2.58 liegt weit außerhalb der Toleranzgrenze von 10 %. Ein möglicher Adsorptionseffekt an der GC-Elektrode könnte diesen Fehler verursachen. Aufgrund der Abweichung in der Anzahl der Elektronen von 2.0 wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient wurde unter der Annahme von $n = 2$ aus dem I_{ss} der Pt-UME berechnet und ein Wert von $8.06 \pm 0.36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass im Laufe einer Messreihe an **6** bei Konzentrationszunahme der Diffusionskoeffizient stetig abnimmt, bis ein Wert von $\sim 6.0\text{--}6.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erreicht ist. Aufgrund des großen Unterschieds der beiden Werte, wurde D auch über eine spektroskopische Methode (PGSE – pulsed gradient spin echo)ⁱⁱ bestimmt und ein Wert von $8.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Dies zeigt, dass durch Adsorptionseffekte die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erschwert wird. Für die Simulationen wurde ein D von $6.14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gewählt, da dieser die Diffusion an der Elektrode widerspiegelt.

Die Anzahl der übertragenen Elektronen von 2.58 bestätigt allerdings die Annahme, dass beide Fc-Einheiten am Redoxvorgang beteiligt sind. Durch Simulationen, wie sie bereits in Abb. 25b gezeigt wurden und den Vergleich mit den experimentellen Daten, konnte für beide ET-Reaktionen die Formalpotentiale näherungsweise bestimmt werden (Tabelle 9). Aus der Differenz der Formalpotentiale lässt sich nach Gl. (8) die Komproportionierungskonstante K_c und die Differenz der freien Enthalpiedifferenzen $\Delta\Delta G^0$ (Gl. (11)) berechnen. Die um den statischen Entropie-Faktor korrigierten $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte von 0.90 (Pt) bzw. 1.49 (GC) kJmol^{-1} deuten darauf hin, dass zwischen den Fc-Einheiten eine geringe Inversion besteht, aber die einzelnen Fc-Einheiten dennoch nahezu unabhängig voneinander oxidiert werden.

Tabelle 9: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **6** in 0.1 NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	223	250	27	2.97	-2.61	0.90
GC	223	244	21	2.33	-2.02	1.49

4.4.2. Elektrochemische Untersuchung von **6** in NBu₄PF₆/MeCN an Pt (V6S3) und an GC (V6S4)

Um weitere elektrochemischen Eigenschaften von **6** zu bestimmen wird, wie bereits für DCM beschrieben, in MeCN gemessen. Die cyclovoltammetrischen Experimente in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN wurden an einer 1 mm Pt- und einer 3 mm GC-Elektrode mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ und einer Substratkonzentration von $6 - 42 \mu\text{M}$ durchgeführt. Experimente an der Pt-UME erfolgten im Geschwindigkeitsbereich von $0.001 - 0.01 \text{ Vs}^{-1}$.

ⁱⁱ Alle PGSE-Experimente in dieser Arbeit, wurden von M. Kramer (Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen) durchgeführt.

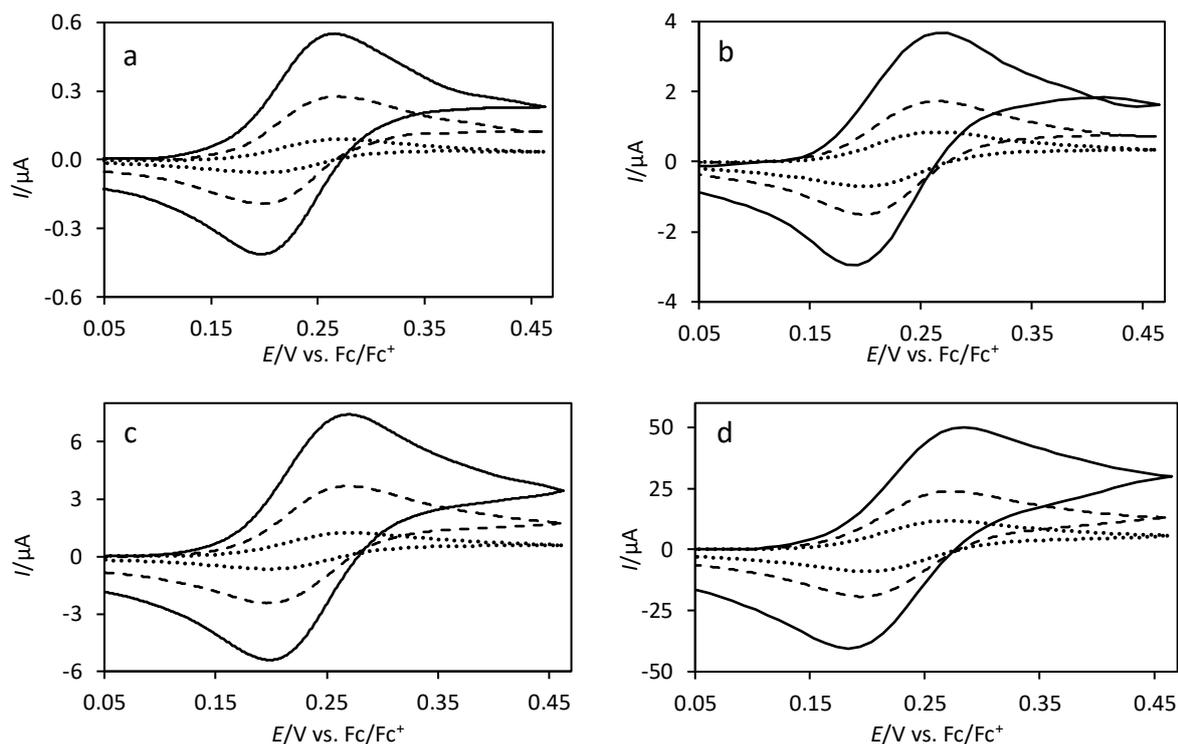


Abb. 27: Cyclovoltammogramme von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt ($\varnothing = 1$ mm; a/b; c = 29 μ M) und GC ($\varnothing = 3$ mm; c/d; c = 42 μ M) unter planaren Diffusionsbedingungen; a/c: $\nu = 0.05$ Vs⁻¹ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie), $\nu = 2$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie); b/d: $\nu = 5$ Vs⁻¹ (gepunktete Linie), $\nu = 20$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie, $E_{\text{Step}} = 2$ mV), $\nu = 100$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie, $E_{\text{Step}} = 10$ mV).

Die Strom-Spannungs-Kurven in Abb. 27 zeigen die Ergebnisse für **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/ MeCN an Pt und GC unter planaren Diffusionsbedingungen. Sie sind sowohl in ihrer Potentiallage wie auch in ihrer Form vergleichbar mit den Experimenten in 0.1 NBu₄PF₆/DCM. Die ΔE_p -Werte liegen an Pt bis 5 Vs⁻¹ bei 68 ± 3 mV und an GC bis 20 Vs⁻¹ bei 73 ± 2 mV. Sie sind jeweils unabhängig von c und ν (Tabelle 10). An der GC-Elektrode steigt ΔE_p mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit auf 101 mV an. Der Anstieg von 91 mV auf 101 mV bei 100 Vs⁻¹, lässt sich durch die geringe Auflösung der I - E -Kurven mit einer Schrittweite von 10 mV erklären, es gibt daher keine Anzeichen auf einen IR -Drop. Der ET-Prozess geht im hohen ν -Bereich in einen elektrochemisch quasireversiblen Zustand über. Für das Mittelwertpotential kann an Pt ein Wert von 229 ± 3 mV und an GC ein konstanter Wert über c und ν von 230 ± 2 mV bestimmt werden. Wie im DCM-Elektrolyten überschneidet sich die I - E -Kurve vor dem Potentialwechsel (Abb. 27b) an Pt für $\nu = 100$ Vs⁻¹. Dies beeinflusst leicht die Potentiallage wie auch das Peakstromverhältnis. Das Mittelwertpotential an der Pt-Elektrode sinkt für 100 Vs⁻¹ auf 218 mV und steigt mit zunehmender Konzentration auf 228 mV an.

Für das Peakstromverhältnis kann an beiden Elektroden kein konstanter Wert ermittelt werden (Tabelle 11). Die Werte befinden sich an der Pt-Elektrode zwischen 0.89 und 1.43 bzw. zwischen 0.75 und 1.33 an der GC-Elektrode. Lediglich im mittleren ν -Bereich von 0.5 – 2 Vs⁻¹ und Konzentrationen ab 18 μ M (Pt) bzw. 26 μ M (GC) wird ein Peakstromverhältnis von 1.00 ± 0.05 erreicht. Die ET-Reaktion kann für diesen Bereich als chemisch reversibel angesehen werden. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit steigt das Peakstromverhältnis stetig an. Außerdem lässt sich an Pt für 6 μ M und 0.05 Vs⁻¹ ein Verhältnis von 1.43 bestimmen. Hervorgerufen wird dies vermutlich durch das geringe Verhältnis zwischen dem kapazitivem und dem faradayschen Stromanteil (Abb. 28a), was potenziell zu Fehlern bei der Grundstromkorrektur führen kann. Durch den geringen faradayschen Stromanteil ist nach der Grundstromkorrektur bereits vor der Oxidation ein negativer Stromwert zu beobachten (Abb. 28b). Dieses Artefakt ist nur für 6 μ M und $\nu = 0.05$ bzw. 0.1 Vs⁻¹ beobachtbar, was bedeutet, dass eine

Konzentration im Bereich von 6 μM zu gering für **6** ist. Im höheren ν -Bereich für **6** (Pt) bzw. 9 (GC) μM nimmt das Peakstromverhältnis Werte zwischen 1.14 und 1.33 an und sinkt mit zunehmendem c auf 1.10 – 1.19 ab.

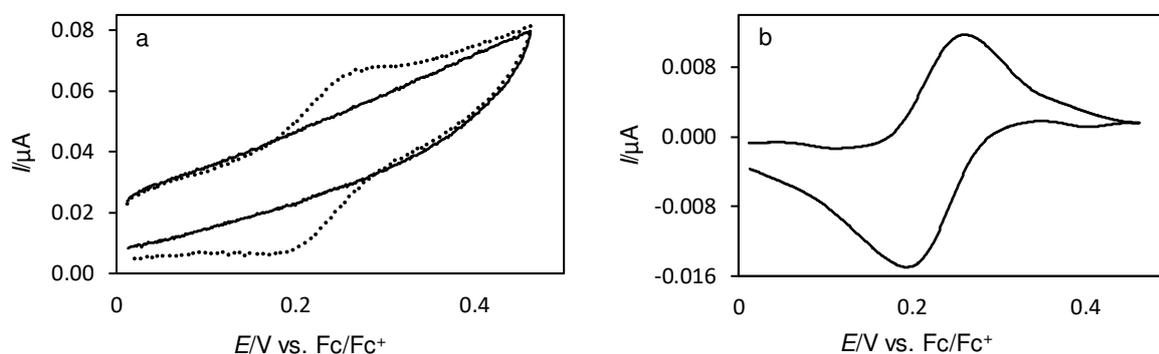


Abb. 28: I - E -Kurve von **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt bei 0.05 Vs^{-1} ; a zeigt ein unkorrigiertes Experiment (gepunktete Linie) und den Grundstrom (durchgezogene Linie), b repräsentiert das korrigierte Voltammogramm.

Tabelle 10: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt und GC (Werte in Klammern); nicht auswertbarer Messung mit „-“ markiert

ν / Vs^{-1}	$c = 6$ (9) μM	12 (17) μM	18 (26) μM	24 (34) μM	29 (42) μM
0.05	67 (71)	67 (74)	73 (75)	72 (76)	74 (76)
0.1	69 (74)	69 (69)	72 (72)	72 (74)	72 (75)
0.2	67 (70)	67 (72)	69 (72)	70 (74)	69 (75)
0.5	- (76)	63 (72)	61 (72)	72 (72)	69 (75)
1	63 (69)	72 (72)	65 (74)	65 (75)	72 (75)
2	63 (67)	65 (67)	65 (69)	67 (74)	70 (75)
5	67 (72)	69 (74)	72 (74)	67 (76)	67 (74)
10	59 (68)	63 (70)	64 (71)	59 (75)	65 (75)
20	58 (73)	54 (73)	66 (73)	66 (73)	68 (77)
50	54 (78)	54 (78)	73 (83)	68 (83)	64 (83)
100	71 (91)	71 (91)	81 (91)	81 (101)	71 (101)

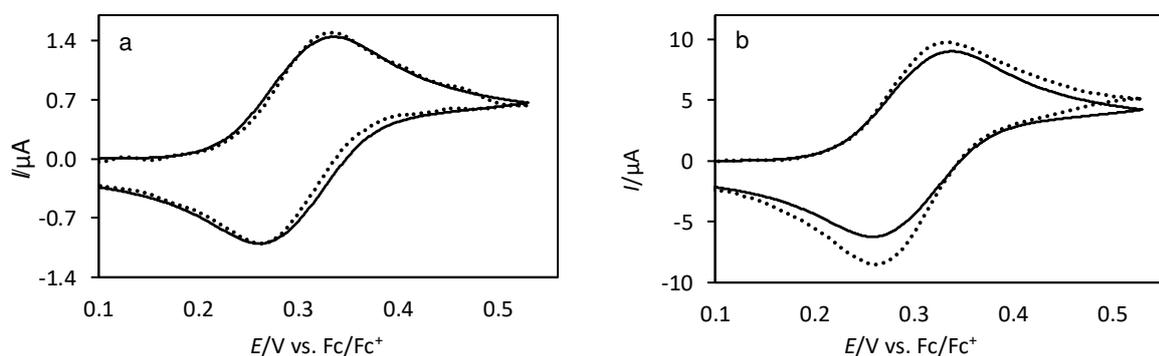


Abb. 29: Cyclovoltammogramme von **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$; a: Diffusionskontrolliertes Verhalten von **6** ($c = 18 \text{ mM}$; $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$) an der GC-Elektrode (gepunktete Linie); b: Adsorptives Verhalten von **6** ($\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$) an GC (gepunktete Linie); Simulationsparameter a und b: Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 223 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 275 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie) eines diffusionskontrollierten Vorgangs; $D = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.8 \text{ cm s}^{-1}$, $c = 18 \mu\text{M}$, $A = 0.0698 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

Ein Vergleich zwischen den Experimenten und den Simulationen zeigen, dass der Reduktionspeak im hohen ν -Bereich an beiden Elektroden in seiner Intensität stärker zunimmt als der entsprechende Oxidationspeak (Abb. 29b, GC). Eine Ursache für dieses Artefakt könnten

Adsorptionseffekte sein. Allerdings kann diese Hypothese weder durch den normierten Strom noch durch den konzentrationsnormierten Strom als Funktion von $v^{1/2}$ bestätigt werden.

Tabelle 11: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}}$ im Cyclovotammogramm von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern), nicht auswertbarer Wert mit „-“ markiert.

v / Vs^{-1}	$c = 6$ (9) μM	12 (17) μM	18 (26) μM	24 (34) μM	29 (42) μM
0.05	1.43 (0.75)	1.07 (0.78)	0.93 (0.81)	0.98 (0.83)	0.89 (0.85)
0.10	1.23 (0.85)	1.06 (0.86)	0.96 (0.88)	0.92 (0.89)	0.91 (0.90)
0.20	1.05 (0.93)	0.99 (0.93)	0.94 (0.93)	0.92 (0.93)	0.92 (0.93)
0.05	-(0.99)	1.10 (0.96)	1.05 (0.98)	1.00 (0.97)	1.00 (0.98)
1	1.11 (1.03)	1.10 (1.04)	1.03 (1.01)	1.01 (1.01)	1.02 (1.03)
2	1.19 (1.07)	1.06 (1.06)	1.07 (1.05)	1.05 (1.05)	1.04 (1.04)
5	1.22 (1.07)	1.17 (1.10)	1.15 (1.08)	1.11 (1.08)	1.11 (1.08)
10	1.26 (1.25)	1.24 (1.22)	1.17 (1.19)	1.17 (1.17)	1.16 (1.15)
20	1.23 (1.26)	1.20 (1.21)	1.17 (1.22)	1.20 (1.20)	1.16 (1.16)
50	1.20 (1.33)	1.15 (1.28)	1.15 (1.25)	1.16 (1.22)	1.12 (1.19)
100	1.14 (1.25)	1.12 (1.22)	1.15 (1.25)	1.09 (1.21)	1.10 (1.19)

Abb. 30 zeigt die lineare Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Strom I_c^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$. Mit einem konstanten normierten Strom von $12 \pm 1 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ an Pt (1 mm) und $124 \pm 3 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ an GC (3 mm) kann für die Oxidation von einem diffusionskontrollierten Prozess ausgegangen werden.

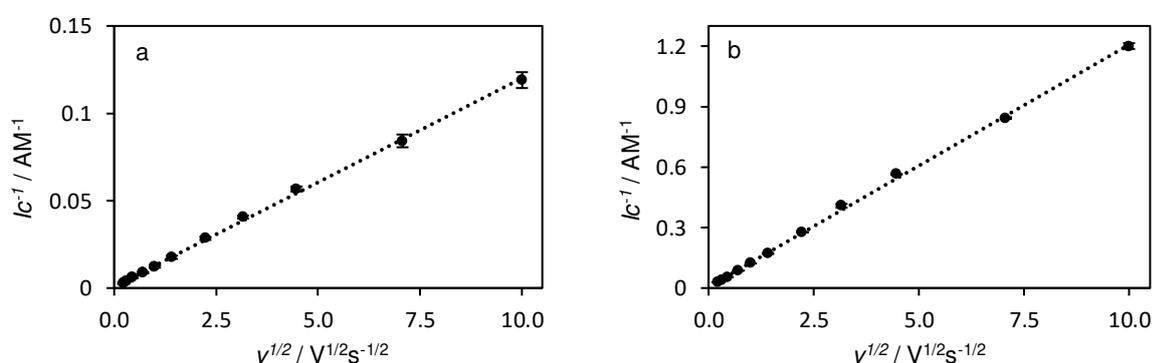


Abb. 30: Funktion des gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms I_c^{-1} (Punkte) von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der I_c^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9989$; b: $R^2 = 0.9991$).

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und der Anzahl übertragener Elektronen n

Durch die Experimente an **6** in NBu₄PF₆/DCM konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Redox-Prozess von **6** um Zwei-ET-Reaktionen handelt. Um dies zu überprüfen und zu bestätigen, wurden D und n auch in MeCN bestimmt. Für die Berechnung von D wurde der I_{ss} und $t^{1/2}$ in Gl. (35) eingesetzt und es ergibt sich für den Redox-Prozess in NBu₄PF₆/MeCN ein gemittelter Diffusionskoeffizient von $1.15 \pm 0.21 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Aufgrund des Adsorptionseffektes an beiden Elektroden, sind die Resultate für den Diffusionskoeffizienten starken Schwankungen unterworfen (Standardabweichung ca. 18 %).

Mithilfe von Gl. (31) lässt sich für eine Einzelmessung die Anzahl der übertragenen Elektronen berechnen:

$$n = \frac{I_{ss}}{4Frc_1^0D} = \frac{1.5 \cdot 10^{-10} \text{ A}}{4 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1} \cdot 5.04 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot 9.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 1.13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} = 2.07$$

Die Anzahl an übertragenen Elektronen beträgt im Mittel 2.03 ± 0.14 . Somit wäre für MeCN und DCM die Zwei-ET-Reaktion bestätigt. Simulationen können zeigen, dass die beiden Ein-ET-Reaktionen ein kleines ΔE^0 aufweisen (Tabelle 12), aufgrund dessen kann bei dieser Methode nur die Summe der übertragenen Elektronen während des Redox-Vorgangs bestimmt werden. Aus ΔE_{Sim}^0 konnte K_c und $\Delta \Delta G^0$ berechnet werden (Tabelle 12). Nach Korrektur von $\Delta \Delta G^0$ um 3.51 kJmol^{-1} (statistischer Entropie-Faktor), ergibt $\Delta \Delta G^{0*}$ einen negativen Wert, was im Gegensatz zu der Untersuchung in $0.1 \text{ NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ darauf hindeuten, dass zwischen den Fc-Einheiten eine sehr geringe Wechselwirkung besteht.

Tabelle 12: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **6** in $0.1 \text{ NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta \Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta \Delta G^{0*} = \Delta \Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta \Delta G^0/\Delta \Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta \Delta G^0$	$\Delta \Delta G^{0*}$
Pt	208	253	45	6.13	-4.34	-0.83
GC	205	257	52	8.13	-5.02	-1.51

4.4.3. Elektrochemische Untersuchung von **6** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V6S5) und an GC (V6S6)

Ausgehen von den elektrochemischen Experimenten mit dem schwach koordinierenden $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion von Klinkhammer an N,N' -bis(ferrocenoyl)-1,2-diaminoethan und die dort beobachtete Peakseparation der beiden Ein-ET-Reaktionen,¹⁶ kann davon ausgegangen werden, dass in den elektrochemischen Experimenten an **6** mit dem schwach koordinierenden $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion ebenfalls eine Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen auftreten könnte. Es wurden cyclovoltammetrischen Experimente in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an einer 1 mm Pt- und einer 3 mm GC-Elektrode mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ bei Substratkonzentrationen von $7 - 71 \text{ }\mu\text{M}$ durchgeführt. Wie die Cyclovoltammogramme in Abb. 31 zeigen, konnte keine Peakseparation beobachtet werden.

Tabelle 13: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **6** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 15 (7) \text{ }\mu\text{M}$	$29 (13) \text{ }\mu\text{M}$	$43 (20) \text{ }\mu\text{M}$	$57 (26) \text{ }\mu\text{M}$	$71 (32) \text{ }\mu\text{M}$
0.05	89 (68)	84 (68)	88 (67)	87 (68)	89 (68)
0.1	87 (68)	81 (67)	83 (67)	82 (64)	89 (65)
0.2	87 (67)	82 (65)	82 (64)	80 (62)	87 (61)
0.5	84 (67)	80 (65)	80 (60)	78 (59)	88 (59)
1	89 (63)	80 (60)	79 (59)	75 (57)	89 (54)
2	89 (61)	80 (61)	78 (57)	74 (55)	89 (52)
5	95 (63)	82 (64)	80 (64)	72 (63)	93 (63)
10	108 (63)	84 (65)	89 (65)	80 (65)	102 (65)
20	121 (69)	93 (77)	105 (81)	89 (81)	113 (85)
50	151 (107)	112 (127)	142 (132)	117 (142)	142 (-)
100	191 (212)	151 (201)	191 (212)	161 (212)	181 (222)

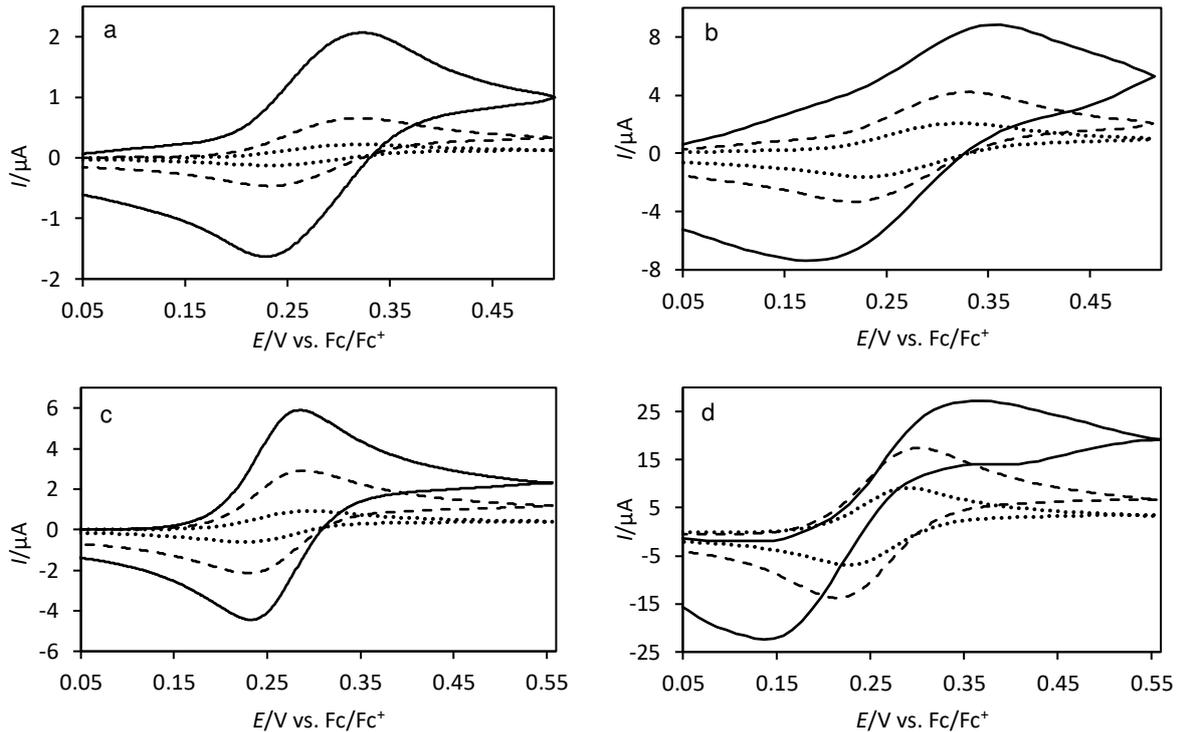


Abb. 31: Cyclovoltammogramme von **6** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt ($\varnothing = 1$ mm, a/b; $c = 71$ μM) und GC ($\varnothing = 3$ mm, c/d; $c = 32$ μM); a/c: $v = 0.05$ Vs^{-1} (gepunktete Linie), $v = 0.5$ Vs^{-1} (gestrichelte Linie), $v = 2$ Vs^{-1} (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5$ Vs^{-1} (gepunktete Linie), $v = 20$ Vs^{-1} (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2$ mV), $v = 100$ Vs^{-1} (durchgezogene Linie, $E_{\text{Step}} = 10$ mV).

Die I - E -Kurve zeigt für die Oxidation und die Reduktion je einen Peak und ΔE_p nimmt an der Pt-Elektrode im hohen v -Bereich über c keinen konstanten Wert an (Tabelle 13). Mit einem ΔE_p von 84 ± 4 mV bis zur Vorschubgeschwindigkeit von 2 Vs^{-1} sind die Werte größer als an GC (63 ± 4 mV) in diesem Bereich und größer als im Vergleichssystem mit NBu₄PF₆ als Leitsalz. Im hohen v -Bereich nimmt ΔE_p stark zu und steigt an Pt auf 191 mV und an GC auf 222 mV an. Dies deutet auf den Übergang in einen quasireversiblen Redox-Prozess bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten hin. Trotz der Schwankungen des ΔE_p -Werts, ist über c keine systematische Zunahme von ΔE_p zu beobachten, aus diesem Grund ist ein IR -Drop unwahrscheinlich. An der GC-Elektrode ist ebenfalls ein ungewöhnliches Verhalten zu beobachten, im mittleren v -Bereich nehmen die Werte mit zunehmendem c ab. Dies würde für eine Überkompensation des Widerstandes sprechen. Allerdings nehmen die Werte im hohen v -Bereich mit c wieder zu, dies schließt eine Überkompensation des Widerstandes aus und deutet auf einen leichten IR -Drop hin.

An Pt lässt sich für I_{norm} bis 100 Vs^{-1} ein konstanter Wert von 13 ± 1 $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ ermitteln und der konzentrationsnormierte Strom zeigt einen linearen Zusammenhang von $v^{1/2}$ (Abb. 32a). Dies würde einem reversiblen Redox-Prozess entsprechen, allerdings deutet die Zunahme des ΔE_p auf ein quasireversibles System hin. Das quasireversible Verhalten an der GC-Elektrode zeigt sich in dem normierten Strom und in der Auftragung des konzentrationsnormierten Stroms als Funktion von $v^{1/2}$ (Abb. 32b). Bis 20 Vs^{-1} wird an GC ein gemittelter Wert für I_{norm} von 122 ± 5 $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ beobachtet, für 100 Vs^{-1} sinkt dieser Wert auf 83 $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ ab. In Abb. 32 repräsentieren die Punkte die gemittelten Messdaten, an Pt wurde eine Regression mit $R^2 = 0.9992$ durch alle Werte erhalten. Aufgrund der Abweichung an der GC-Elektrode für 50 und 100 Vs^{-1} , wurden für die Regression nur die Messdaten bis 1 Vs^{-1} mit $R^2 = 0.9999$ berücksichtigt.

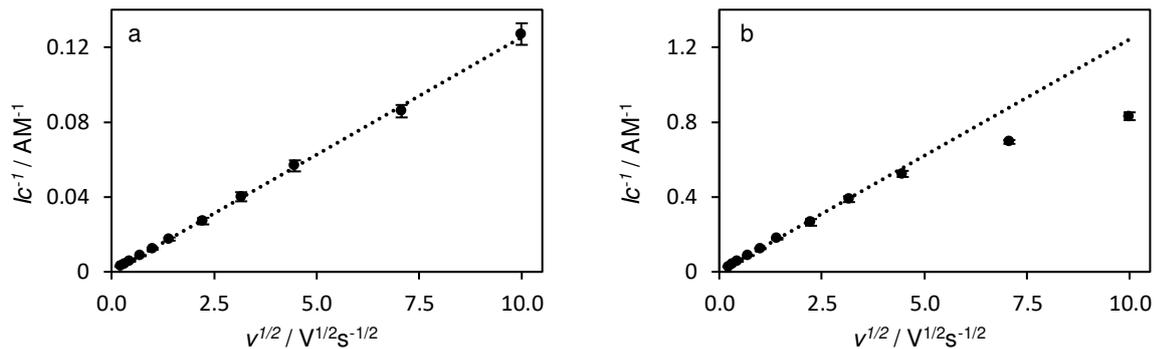


Abb. 32: Funktion des gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $i_p c^{-1}$ (Punkte) von **6** in 0.1 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $i_p c^{-1}$ -Werte im Geschwindigkeitsbereich a: $v = 0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9992$); b: $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$).

Vergleich des adsorptiven Verhaltens an den Pt- und GC-Elektroden

Das Peakstromverhältnis beträgt für Messungen an der GC-Elektrode bis 20 Vs^{-1} 1.01 ± 0.03 und steigt für 100 Vs^{-1} auf 1.31 an (Tabelle 14). Für 50 und 100 Vs^{-1} deutet dies auf Adsorption hin. An der Pt-Elektrode lässt weder der normierte Peakstrom noch die lineare Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Peakstrom von $v^{1/2}$ Adsorption auf der Elektrode vermuten. Allerdings ist im höheren v -Bereich im Peakstromverhältnis ein Phänomen zu beobachten. Für $15 \mu\text{M}$ steigt das Peakstromverhältnis an Pt auf einen Wert von 1.54, welcher mit steigendem c kleiner wird. Dieses Phänomen lässt sich auf Adsorption zurückführen, gezeigt wird dies in Abb. 33 durch einen Vergleich der experimentellen Daten und dazugehörige Simulationen bei $15 \mu\text{M}$ und den Vorschubgeschwindigkeiten $v = 0.5$ (a) und 20 Vs^{-1} (b).

Tabelle 14: Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **6** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 15$ (7) μM	29 (13) μM	43 (20) μM	57 (26) μM	71 (32) μM
0.05	0.99 (0.94)	0.88 (0.93)	0.95 (0.95)	0.88 (0.97)	0.94 (0.96)
0.1	1.02 (0.99)	0.97 (0.98)	1.00 (0.99)	1.01 (1.00)	1.01 (1.00)
0.2	1.03 (1.00)	1.01 (1.00)	1.03 (1.01)	1.03 (1.01)	1.03 (1.01)
0.5	1.05 (1.00)	1.04 (1.01)	1.04 (1.01)	1.05 (1.02)	1.05 (1.02)
1	1.07 (1.02)	1.05 (1.02)	1.06 (1.02)	1.07 (1.02)	1.06 (1.03)
2	1.11 (1.01)	1.08 (1.02)	1.09 (1.02)	1.08 (1.02)	1.08 (1.03)
5	1.16 (1.05)	1.11 (1.02)	1.13 (1.01)	1.11 (1.01)	1.11 (1.03)
10	1.27 (1.02)	1.10 (0.98)	1.12 (1.01)	1.09 (1.03)	1.09 (1.03)
20	1.35 (1.06)	1.11 (1.02)	1.16 (1.04)	1.12 (1.06)	1.11 (1.06)
50	1.40 (1.17)	1.12 (1.17)	1.22 (1.18)	1.15 (1.18)	1.15 (-)
100	1.54 (1.29)	1.15 (1.31)	1.34 (1.28)	1.20 (1.25)	1.21 (0.91)

In Abb. 33a ist eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation für $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ zu beobachten. In diesem Geschwindigkeitsbereich ist der Einfluss der adsorbierenden Spezies gering. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit bildet sich bei einem weniger positiven Potential, ein zweites Oxidationssignal aus (Abb. 33b), welches mit zunehmender Konzentration an Einfluss verliert. Bei der Oxidation im weniger positiven Potentialbereich handelt es sich um die von Wopschall und Shain beschriebene adsorbierte Spezies.¹³⁰ Die resultierende Stromintensität der adsorbierten Spezies bleibt mit steigender Konzentration des Substrats unverändert und wird bei Erhöhung der Konzentration von dem Strom der diffundierenden

Spezies überlagert. Hervorgerufen wird dies durch die begrenzte Anzahl der adsorptiven Stellen, an welchen das Substrat adsorbieren kann. Die Anzahl der auf der Elektrodenoberfläche verfügbarer adsorptiven Stellen bleibt mit steigender Konzentration gleich. Dadurch, dass die Zunahme des Stroms der adsorbierenden Spezies proportional zu v ist, könnte durch die Überlagerung des Reduktionspeakstroms der diffundierenden und der adsorbierten Spezies bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten eine Potentialverschiebung entstehen. An der Pt-Elektrode lässt sich bis 5 Vs^{-1} ein Mittelwertpotential von $269 \pm 3 \text{ mV}$ ermitteln. Im hohen v -Bereich ist eine Verschiebung um bis zu 58 mV in den kathodischen Bereich zu beobachten. Mit Steigerung von c wird der Hauptanteil des Stromtransports von der diffundierenden Spezies geleistet und die Verschiebung sinkt auf 11 mV (Tabelle 15). An der GC-Elektrode konnte kein Adsorptionseffekt beobachtet werden. Das Mittelwertpotential an GC ist mit $256 \pm 2 \text{ mV}$ unabhängig von c und v .

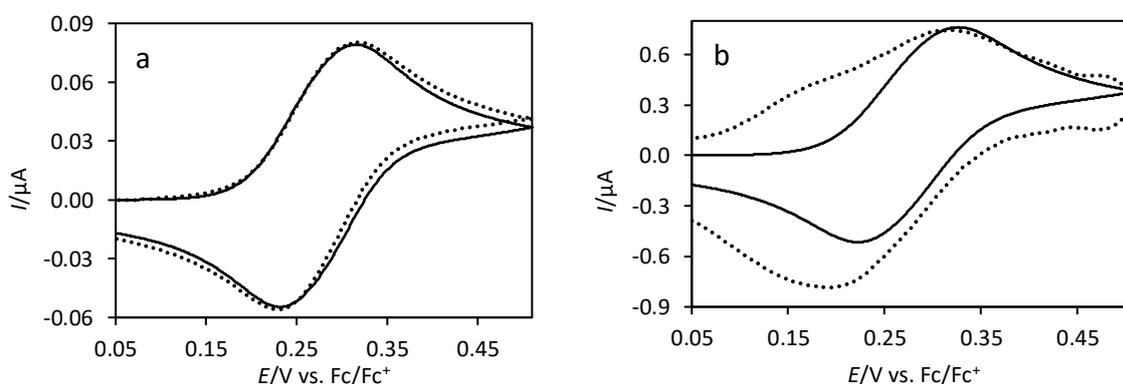


Abb. 33: Voltammogramm von **6** in $0.01 \text{ NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ an Pt (gepunktete Linie), a: Diffusionskontrolliertes Verhalten ($c = 15 \mu\text{M}$; $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$) b: Adsorptives Verhalten ($v = 20 \text{ Vs}^{-1}$), Ausbildung eines zweiten Redoxpaars bei einem niedrigeren Potential; Simuliertes Voltammogramm für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 245 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 303 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 6.14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.15 \text{ cms}^{-1}$ (alle ET-Reaktionen), $c = 15 \mu\text{M}$, $A = 0.083 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen)

Abschließende Diskussion von **6** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$

Die Potentiallage ist mit $256 \pm 2 \text{ mV}$ an der GC-Elektrode um 22 mV , im Vergleich zu $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$, in den positiveren Potentialbereich verschoben, an Pt ist das Formalpotential sogar um 35 mV (Messdaten bis 2 Vs^{-1} berücksichtigt) höher. Der Unterschied von 13 mV zwischen der GC- und der Pt-Elektrode ist ungewöhnlich. Das Elektrodenmaterial sollte keinen Einfluss auf die Potentiallage des Substrates ausüben. Dieser Unterschied in der Potentiallage könnte durch Adsorptionseffekte erklärt werden.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass für **6** bei Verwendung von $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ als Leitsalz die beiden Ein-ET-Reaktionen nicht als getrennte Peaks identifiziert werden können. Allerdings ist eine Erhöhung des ΔE_p -Werts durch den Leitsalzwechsel von NBu_4PF_6 auf $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ zu verzeichnen. Diese Erhöhung des ΔE_p -Werts könnte ein Hinweis auf eine geringe elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren sein. Aus den simulierten Voltammogrammen ließen sich die ΔE_{Sim}^0 -Werte bestimmen (Tabelle 16). Die ΔE^0 -Werte in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ sind um $16 - 37 \text{ mV}$ höher als in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$, was auf eine geringfügig stärkere, aber dennoch kaum messbare elektrostatische Wechselwirkung mit $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ als Leitsalz hindeutet. Dies zeigen auch die um den statistischen Entropie-Faktor korrigierte Werten $\Delta\Delta G^{0*}$.

Tabelle 15: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **6** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern) in mV gegen Fc/Fc⁺ referenziert.

v / Vs^{-1}	$c = 15 (7) \mu\text{M}$	29 (13) μM	43 (20) μM	57 (26) μM	71 (32) μM
0.05	270 (256)	268 (257)	272 (258)	271 (258)	273 (259)
0.1	269 (256)	267 (258)	271 (256)	268 (257)	273 (259)
0.2	269 (255)	267 (256)	271 (256)	268 (257)	272 (259)
0.5	268 (256)	266 (257)	270 (257)	268 (259)	272 (260)
1	267 (257)	266 (257)	271 (256)	268 (258)	273 (259)
2	266 (256)	265 (256)	270 (257)	266 (258)	271 (259)
5	263 (255)	266 (257)	268 (257)	267 (258)	271 (259)
10	259 (257)	260 (256)	266 (258)	264 (258)	270 (258)
20	251 (259)	259 (259)	265 (257)	261 (259)	269 (257)
50	222 (255)	257 (255)	253 (253)	255 (253)	267 (-)
100	212 (253)	243 (248)	243 (253)	248 (253)	258 (248)

Tabelle 16: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **6** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	245	303	58	10.4	-5.60	-2.09
GC	233	276	43	5.7	-4.15	-0.64

Auch die Differenzial-Puls-Voltammetrie (DPV) lässt keinen Schluss auf eine Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten zu (Abb. 34). Im Voltammogramm der DPV-Aufnahme an der Pt-Elektrode ist kein Anzeichen eines Adsorptionseffektes zu beobachten. Mit einem nach Gl. (24)¹²⁵ korrigierten E_{MAX} -Wert von 267 mV, wird das bestimmte Mittelwertpotential von 269 ± 3 an der Pt-Elektrode bestätigt.

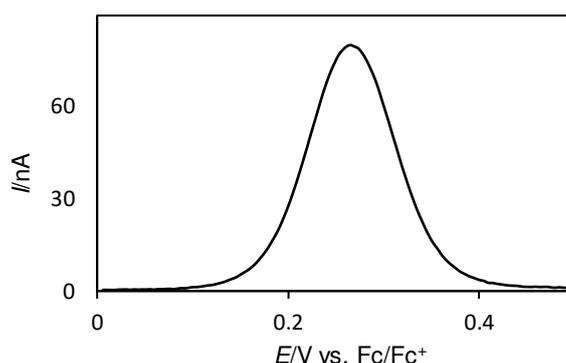


Abb. 34: Differenzial-Puls-Voltammogramm von **6** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt; Modulationszeit 0.05 s, Modulationsamplitude 0.005 mV.

4.4.4. Zusammenfassung der Resultate für **6**

Die elektrochemischen Parameter aus den Messungen von **6** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM (S1/S2), 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN (S3/S4) und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM (S5/S6) sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Ein Vergleich zwischen den Elektrodenmaterialien zeigt, dass es bis auf die Untersuchung in NBu₄Al(pftb)₄/DCM, nur geringe Auswirkungen auf die elektrochemischen Parameter gibt. Für

NBu₄Al(pftb)₄/DCM ist ein Unterschied in allen Parametern zu erkennen, hervorgerufen wird dies vermutlich durch Adsorption an der Pt-Elektrode. Die Adsorption in diesem System bildet ein zweites Redox-Signal im weniger positiven Potentialbereich aus, was wiederum zu einer Verbreiterung von ΔE_p und Verschiebung von \bar{E} führt.

Tabelle 17: Elektrochemisch ermittelte Parameter für die Oxidation von **6** an Pt- und GC-Elektrode in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM, 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM: Peakpotentialdifferenz ΔE_p , Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 (aus Simulation), Formalpotential E_{Sim}^0 , Mittelwertpotential \bar{E} ; Potentialwerte sind in mV angegeben; k_s in cm s⁻¹; Komproportionierungskonstante K_c ; $\Delta\Delta G^0$ in kJmol⁻¹; $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹.

	V6S1	V6S2	V6S3	V6S4	V6S5	V6S6
\bar{E}	234 ± 1	234 ± 1	229 ± 3	230 ± 2	269 ± 3	256 ± 2
ΔE_p	54 ± 3	53 ± 3	68 ± 5	73 ± 2	84 ± 4	63 ± 4
$E_{1\text{Sim}}^0$	223	223	208	205	245	233
$E_{2\text{Sim}}^0$	250	244	253	257	303	276
ΔE_{Sim}^0	21	27	45	52	58	43
k_{s1}	0.08	0.1	0.8	0.8	0.15	0.35
k_{s2}	0.55	0.1	0.8	0.8	0.15	0.35
K_c	2.968	2.331	6.130	8.128	10.350	5.655
$\Delta\Delta G^0$	-2.61	-2.03	-4.34	-5.02	-5.60	-4.15
$\Delta\Delta G^{0*}$	0.90	1.49	-0.83	-1.51	-2.08	-0.64

Die beiden Lösungsmittel DCM und MeCN in den Systemen S1 – S4 haben keine Auswirkung auf \bar{E} . Durch den Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen konnten die Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ bestimmt werden. Die erste Oxidation von **6** in NBu₄PF₆/MeCN erfolgt bei einem um ~ 15 – 18 mV weniger positiven Potential als in NBu₄PF₆/DCM. Aufgrund dieses Unterschieds in der ersten Oxidation ist das resultierende ΔE_p in MeCN größer als in DCM. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass in MeCN die erste Oxidation begünstigt wird und somit die Oxidation bei einem niedrigeren Potential als in DCM erfolgt.

Ein deutlicher Unterschied ist beim Vergleich der Leitsalzanionen in DCM der Systeme S1/S2 und S5/S6 zu erkennen. Mit dem schwach koordinierenden Al(pftb)₄⁻-Anion findet die erste Oxidation im Vergleich zum PF₆⁻-Anion um 10 – 20 mV im positiveren Potentialbereich statt (ermittelt durch den Vergleich der experimentellen Daten mit simulierten Daten). Die zweite Oxidation erfolgt um 32 – 53 mV positiver. Wegen der Verschiebung beider Oxidationen in den positiven Potentialbereich ist eine Verschiebung des \bar{E} um 22 – 35 mV zu beobachten. Auch ΔE_p ist mit Al(pftb)₄⁻ an beiden Elektroden größer als mit PF₆⁻. Wie bereits oben erwähnt ist die ΔE_p -Verbreiterung an Pt wahrscheinlich auf Adsorption zurück zu führen. Aus den durch Simulationen ermittelten Formalpotentialen konnten die Formalpotentialdifferenzen ΔE_{Sim}^0 bestimmt werden. Durch die simulierten ΔE_{Sim}^0 -Werte war es möglich mit Gl. (8) die einzelnen Komproportionierungskonstanten K_c und mit Gl. (11) $\Delta\Delta G^0$ zu berechnen. Nach Korrektur des statischen Entropie-Faktors von |3.51| kJmol⁻¹ wurden die Werte $\Delta\Delta G^{0*}$ erhalten. Mithilfe von $\Delta\Delta G^{0*}$ kann eine Einschätzung über die positive und negative Wechselwirkung zwischen den beiden Fc-Einheiten gemacht werden. Ist der Wert positiv, deutet dies auf eine negative Wechselwirkung (Inversion) hin. Bei einem negativen Wert kann von einer Wechselwirkung zwischen den Metallzentren ausgegangen werden.¹²⁵ Das Weiteren könnte durch die Höhe des errechneten Werts eine Aussage über die Intensität der Wechselwirkung getroffen werden. Bei Werten nahe Null ist die Wechselwirkung eher gering bis nicht nachweisbar. Je größer allerdings der berechnete negative Wert wird, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen

den Metallzentren. Die berechneten Werte für **6** sind gering. Eine wesentliche Wechselwirkung für **6** in den untersuchten Elektrolytkombinationen kann ausgeschlossen werden.

Die Erwartungen an die Systeme, zwei voneinander abhängige Ein-ET-Reaktionen untersuchen zu können, konnte somit für **6** nicht erfüllt werden. Des Weiteren wurde in allen Elektrolyten an der Pt-Elektrode Adsorption beobachtet. Der Einfluss dieser Artefakte ist bei Verwendung des NBu_4PF_6 geringer. Aufgrund der geringen Werte für $\Delta\Delta G^{0*}$ kann davon ausgegangen werden, dass bei **6** keine bis nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den beiden endständigen Fc-Einheiten vorhanden sind. Für **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ wurde sogar eine Inversion der beiden Ein-ET-Reaktionen beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die zweite Oxidation vor der ersten Oxidation stattfinden könnte.

4.5. Elektrochemische Charakterisierung von 1,5-Bis(ferrocenoyl)-pentan (**5**)

Verbindung **5** wurde auf die gleiche Weise untersucht wie **6**.

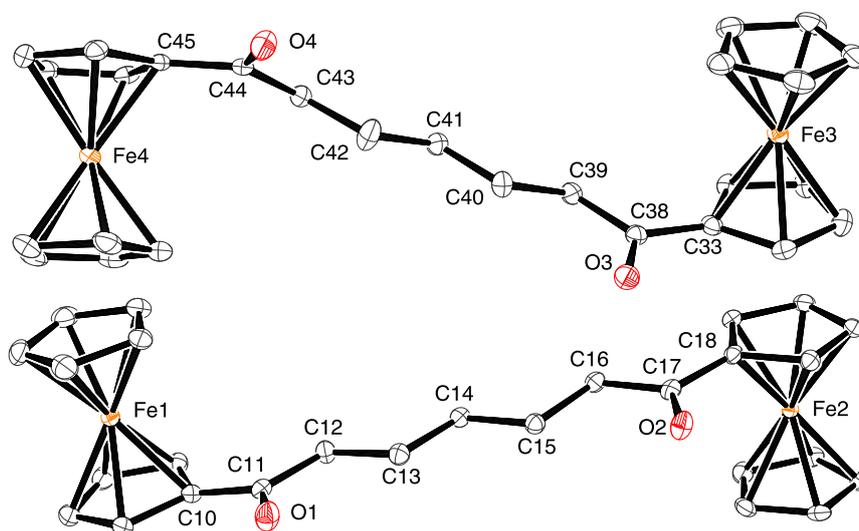
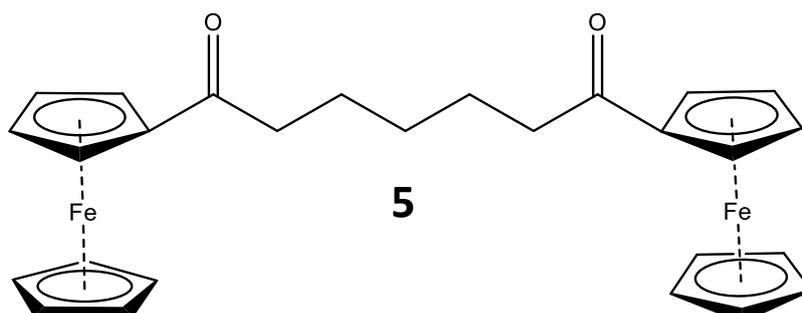


Abb. 35: Molekülstruktur von **5** im Festkörper, Wasserstoffatome von **5** sind ausgeblendet; Bindungslängen in Å: Fe1-C10 2.025(2), Fe2-C18 2.0253(19), Fe3-C33 2.029(2), Fe4-C45 2.0335(19), O1-C11 1.227(2), O2-C17 1.227(2), O3-C38 1.225(2), O4-C44 1.225(2), C10-C11 1.476(3), C11-C12 1.514(3), C13-C14 1.523(3), C14-C15 1.526(3), C15-C16 1.526(3), C16-C17 1.508(4), C17-C18 1.476(3), C33-C38 1.469(3), C38-C39 1.509(3), C39-C40 1.518(3), C40-C41 1.529(3), C41-C42 1.517(3), C42-C43 1.524(3), C42-C43 1.524(3), C43-C44 1.516(3), C44-C45 1.469(3).

Das Molekül **5** kristallisiert mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 35). Die Fc-Einheiten in beiden Molekülen stehen nicht im selben Winkel zueinander. Die Kristallstruktur bestätigt die NMR-spektroskopischen Daten. Der Eisen-Eisen Abstand für **5** in der Kristallstruktur beträgt 11.964 Å.



4.5.1. Elektrochemische Untersuchung von **5** in NBu₄PF₆/DCM an Pt (V5S1) und an GC (V5S2)

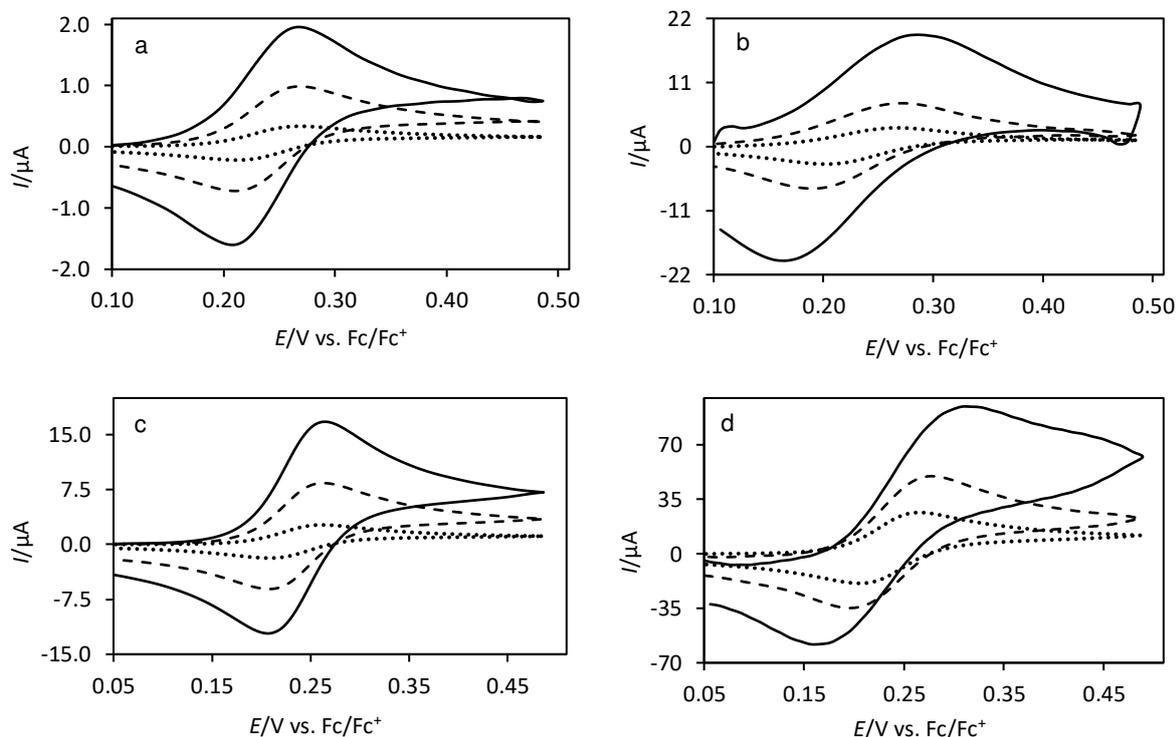


Abb. 36: Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt ($\varnothing = 1$ mm, a/b; c = 96 μ M) und GC ($\varnothing = 3$ mm, c/d; c = 90 μ M) unter planaren Diffusionsbedingungen; a/c: $v = 0.05$ Vs⁻¹ (gepunktete Linie), $v = 0.5$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie), $v = 2$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5$ Vs⁻¹ (gepunktete Linie), $v = 20$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2$ mV), $v = 100$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie, $E_{\text{Step}} = 10$ mV).

Abb. 36 zeigt Voltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM unter planaren Diffusionsbedingungen. Die I - E -Kurven in a und b wurden an einer 1 mm Pt-Elektrode aufgenommen. Die Voltammogramme zeigen im niedrigen v -Bereich sowohl an Pt als auch an GC (3 mm, Abb. 36 c und d) einen reversiblen Redox-Vorgang. An beiden Elektroden wurde bis 2 Vs⁻¹ eine von c und v unabhängige Peakpotentialdifferenz (Pt, 58 ± 3 mV; GC, 55 ± 2 mV) bestimmt (Tabelle 18). Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit steigt ΔE_p an beiden Elektroden auf einen Wert von 121 (Pt) bzw. 151 mV (GC) an.

Tabelle 18: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 19$ (18) μM	39 (37) μM	58 (55) μM	77 (72) μM	96 (90) μM
0.05	56 (52)	54 (53)	57 (52)	57 (52)	57 (52)
0.1	59 (55)	59 (53)	57 (55)	56 (52)	56 (55)
0.2	59 (55)	59 (52)	56 (53)	56 (55)	56 (53)
0.5	65 (55)	61 (57)	57 (57)	57 (56)	57 (55)
1	65 (56)	60 (57)	59 (57)	56 (56)	59 (55)
2	65 (59)	61 (59)	59 (59)	59 (57)	59 (57)
5	52 (65)	59 (64)	59 (60)	59 (59)	65 (59)
10	55 (72)	57 (67)	63 (67)	63 (65)	71 (65)
20	65 (85)	66 (81)	66 (81)	66 (81)	81 (71)
50	93 (103)	83 (103)	83 (107)	78 (112)	103 (112)
100	111 (131)	101 (141)	101 (131)	101 (-)	121 (151)

Bis 2 Vs^{-1} kann die Oxidation von **5** als elektrochemisch reversibel angesehen werden. Es ist zu vermuten, dass die ET-Reaktionen im hohen ν -Bereich in ein elektrochemisches quasireversibles Verhalten übergeht. Die Schwankungen im oberen ν -Bereich sind auf die geringe Auflösung des E_{Step} von 10 mV für 100 Vs^{-1} zurückzuführen. Da ΔE_p unabhängig von c ist, kann ein IR -Drop ausgeschlossen werden. An der Pt-Elektrode ist für das Mittelwertpotential eine starke Abhängigkeit c und ν für eine Konzentration von $19 \mu\text{M}$ zu beobachten (Tabelle 19). Bereits für 0.5 Vs^{-1} sinkt das Mittelwertpotential von 236 mV auf 231 mV und für 100 Vs^{-1} auf 191 mV . Mit zunehmender Konzentration nimmt die Verschiebung des \bar{E} in den kathodischen Bereich ab, ein konstanter Wert ($237 \pm 2 \text{ mV}$) kann nur für die Konzentrationen $39 - 96 \mu\text{M}$ im ν -Bereich von 0.05 bis 2 Vs^{-1} bestimmt werden. Dagegen ist an der GC-Elektrode \bar{E} mit $235 \pm 2 \text{ mV}$ von c und ν unabhängig.

Tabelle 19: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **5** in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 19 (18) \mu\text{M}$	$39 (37) \mu\text{M}$	$58 (55) \mu\text{M}$	$77 (72) \mu\text{M}$	$96 (90) \mu\text{M}$
0.05	237 (232)	237 (234)	238 (234)	239 (235)	239 (235)
0.1	236 (232)	236 (234)	238 (234)	239 (235)	239 (235)
0.2	234 (232)	234 (233)	238 (235)	238 (235)	239 (236)
0.5	231 (232)	236 (233)	237 (235)	237 (236)	238 (235)
1	227 (232)	233 (233)	236 (235)	237 (236)	238 (235)
2	222 (233)	231 (233)	236 (236)	236 (235)	237 (235)
5	211 (234)	224 (235)	233 (236)	233 (235)	234 (235)
10	204 (235)	218 (235)	228 (237)	230 (236)	232 (236)
20	197 (235)	213 (237)	225 (237)	227 (237)	229 (237)
50	195 (234)	210 (239)	219 (241)	222 (239)	229 (239)
100	191 (242)	206 (237)	216 (242)	226 (-)	229 (232)

Vergleich des adsorptiven Verhaltens an den Pt- und GC-Elektroden

Die Potentialverschiebung an der Pt-Elektrode wird vermutlich von Adsorption verursacht (Abb. 37b). Um dies zu überprüfen, wird das Peakstromverhältnis (Tabelle 20) und der konzentrationsnormierte Oxidationspeakstrom als Funktion von $\nu^{1/2}$ betrachtet (Abb. 38).

Für die Pt-Elektrode ist ein überproportionaler Anstieg des $I_p c^{-1}$ -Werts zu verzeichnen, was auf eine adsorbierende Spezies hindeutet, wohingegen für GC eine Abnahme beobachtet wird. An dieser Stelle kann vermutlich von einem Übergang des reversiblen ET im niedrigen ν -Bereich in einen quasireversiblen ET im hohen ν -Bereich ausgegangen werden.

Die Abweichung des $I_p c^{-1}$ -Werts vom linearen Zusammenhang ist ebenfalls in den Werten des normierten Stroms zu erkennen. Im Konzentrationsbereich zwischen $58 - 96 \mu\text{M}$ ist I_{norm} im ν -Bereich 0.05 bis 2 Vs^{-1} mit $15 \pm 1 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ nahezu konstant und steigt anschließend für 100 Vs^{-1} auf einen Wert von $21 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ an. Der normierte Strom an GC sinkt für $\nu > 10 \text{ Vs}^{-1}$ von $120 \pm 7 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ auf $93 \pm 8 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$. Des Weiteren ist eine stetige Zunahme von I_{norm} mit Konzentrationserhöhung an der GC-Elektrode zu beobachten.

An der Pt-Elektrode ist lediglich im ν -Bereich zwischen 0.05 bis 1 Vs^{-1} bei Konzentrationen von 58 bis $96 \mu\text{M}$ das Peakstromverhältnis bei 1.00 ± 0.05 und steigt mit zunehmendem ν auf $1.28 - 1.33$ an. Bei der geringsten Konzentration ($19 \mu\text{M}$) steigt das Verhältnis für 5 Vs^{-1} auf 1.75 an. Das zu hohe Peakstromverhältnis resultiert aus der Proportionalität des Stroms der adsorbierten Spezies zur Vorschubgeschwindigkeit $I \propto \nu$, im Gegensatz zur diffundierenden Spezies

mit $I \propto \nu^{1/2}$. An der GC-Elektrode wurde bis auf die Abweichung für 10 Vs^{-1} ein Peakstromverhältnis von 1.01 ± 0.03 bestimmt.

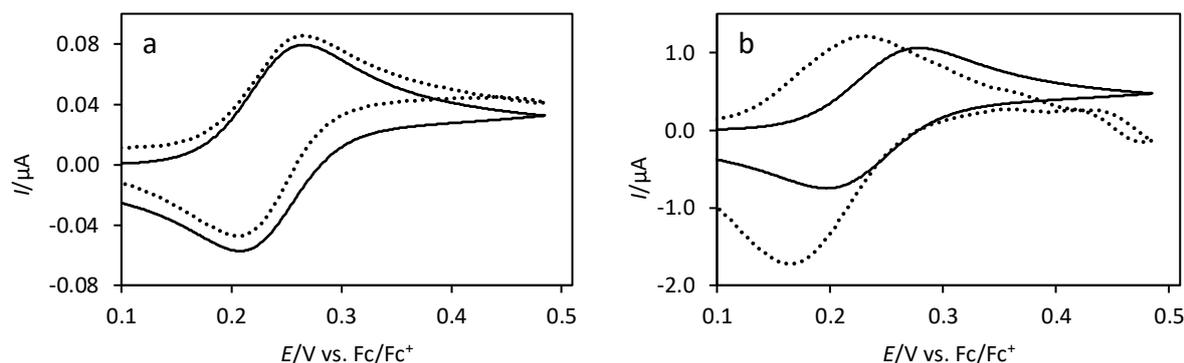


Abb. 37: Voltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt für $c = 19 \mu\text{M}$ (gepunktete Linie); a: Adsorptionsverhalten bei niedriger Konzentration ($\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$); b: Zunahme des Reduktionsstroms bei adsorptivem Verhalten ($\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$); durchgezogene Linie: Simulierte Voltammogramme für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 220 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 254 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 9.15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.2 \text{ cm s}^{-1}$ (alle ET-Reaktionen), $c = 19 \mu\text{M}$, $A = 0.0083 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

Der Adsorptionseffekt auf der Pt-Oberfläche wird somit bestätigt.

Tabelle 20: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 19 (18) \mu\text{M}$	$39 (37) \mu\text{M}$	$58 (55) \mu\text{M}$	$77 (72) \mu\text{M}$	$96 (90) \mu\text{M}$
0.05	0.78 (0.97)	0.94 (0.97)	0.95 (0.98)	0.95 (0.98)	0.95 (0.99)
0.1	0.87 (0.99)	0.87 (0.99)	0.97 (1.00)	0.97 (1.00)	0.97 (1.00)
0.2	0.93 (1.00)	0.94 (1.00)	1.00 (1.00)	0.99 (1.01)	1.00 (1.01)
0.5	1.04 (1.00)	1.03 (1.01)	1.01 (1.01)	1.01 (1.01)	1.02 (1.01)
1	1.16 (1.01)	1.09 (1.01)	1.05 (1.02)	1.04 (1.02)	1.05 (1.01)
2	1.32 (1.02)	1.18 (1.01)	1.10 (1.02)	1.08 (1.02)	1.09 (1.02)
5	1.75 (1.02)	1.38 (1.03)	1.26 (1.04)	1.22 (1.02)	1.19 (1.02)
10	1.58 (1.12)	1.32 (1.10)	1.24 (1.11)	1.20 (1.05)	1.18 (1.04)
20	1.46 (1.05)	1.29 (1.05)	1.25 (1.09)	1.21 (1.01)	1.19 (1.00)
50	1.51 (1.05)	1.22 (0.98)	1.25 (0.99)	1.21 (1.00)	1.25 (1.00)
100	1.29 (0.94)	1.23 (0.95)	1.33 (0.99)	1.27 (-)	1.28 (1.02)

Ein weiteres Artefakt, welches durch die Adsorption hervorgerufen wird, ist in Abb. 39 gezeigt. Der ursprüngliche Grundstrom stimmt nicht mehr mit dem Grundstrom des Experiments überein (Abb. 39b). In dem in Kapitel 4.4.1 diskutierten Fall, wurde am Potentialrichtungswechsel eine Überschneidung der I - E -Kurve beobachtet. In Abb. 39a wird das Gegenteil beobachtet, hier ist der Grundstrom der Substratumsetzung höher als der Grundstrom des reinen Elektrolyts, wodurch dieser nicht vollständig korrigiert werden kann (Abb. 39b). In beiden Fällen könnte dies auf die adsorbierende Spezies zurückzuführen sein.

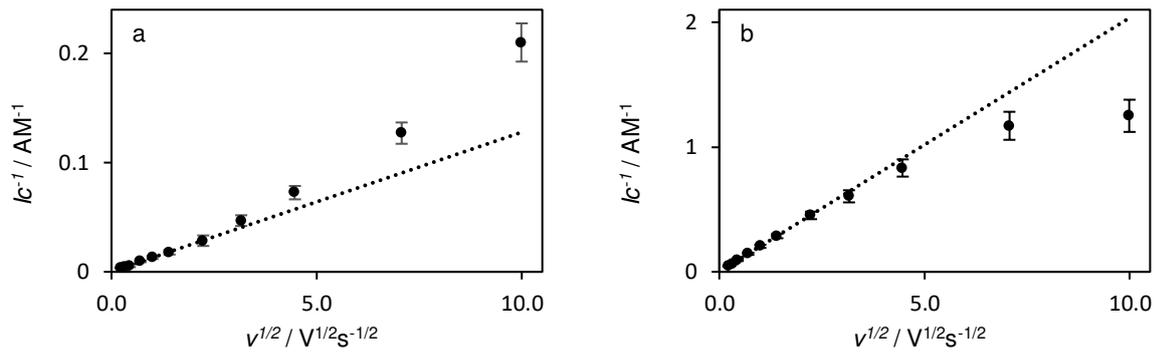


Abb. 38: Funktion des gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $i_p c^{-1}$ gegen $v^{1/2}$ (Punkte), a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $i_p c^{-1}$ -Werte im Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9968$; b: $R^2 = 0.9999$).

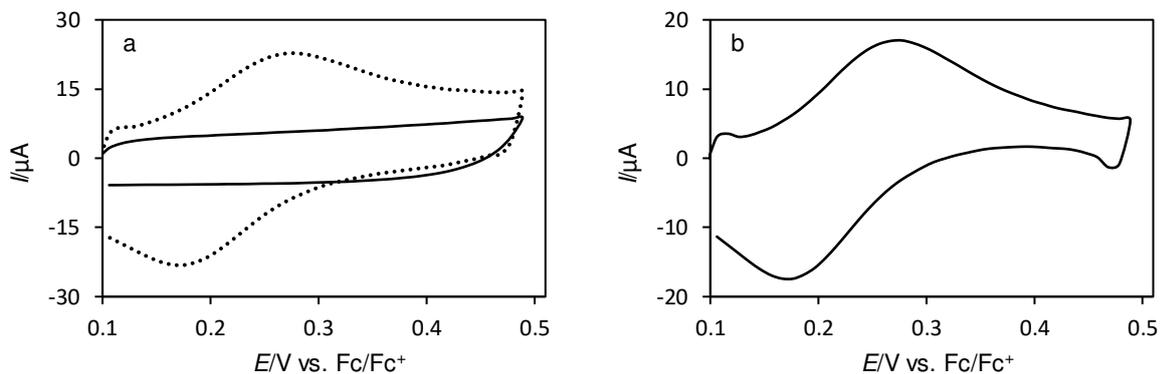


Abb. 39: I - E -Kurve von **5** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt für 20 Vs^{-1} ; a zeigt unkorrigiertes Experiment (gepunktete Linie) und Grundstrom (durchgezogene Linie), b repräsentiert das korrigierte Voltammogramm.

Durch Vergleich der Simulationen mit den experimentellen Daten konnten die Elektronentransferkonstanten der einzelnen Redox-Vorgänge näherungsweise bestimmt werden. Für beide Ein-ET-Reaktionen wurde sowohl an GC als auch an Pt ein k_s von 0.2 cms^{-1} erhalten. Zudem zeigten die Simulationen, dass die beiden Ein-ET-Reaktionen bei nahezu gleichem Potential erfolgten. Die aus den Simulationen erhaltene Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 von 34 mV (Pt) und 31 mV (GC) konnten aus dem Vergleich der experimentellen und simulierten Daten abgeschätzt werden (Abb. 40a). In Abb. 40 sind die beiden Ein-ET-Reaktionen als voneinander unabhängige Reaktionen simuliert, die gestrichelte Kurve entspricht dem Formalpotential 216 mV, die gepunktete Linie 247 mV. Die resultierende Kurve (durchgezogene Linie, Addition der Kurven beider einzeln simulierten Ein-ET-Reaktionen) mit einem ΔE_p von 53 mV stimmt mit dem elektrochemischen Experiment überein (gepunktete Linie Abb. 40b). Aus dem erhaltenen ΔE_{Sim}^0 konnte K_c und $\Delta \Delta G^0$ berechnet werden (Tabelle 21). $\Delta \Delta G^0$ deutet darauf hin, dass bei **5** wie auch schon **6** unter gleichen Umgebungsbedingungen inverse Potentiale auftreten.

Der Diffusionskoeffizient D wurde aus dem Rosanske-Evans-Plot und dem I_{ss} -Strom der UME für **5** in 0.1 $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ bestimmt. Aufgrund der Adsorption an der Pt-Elektrode, wurde für die CA eine GC-Makroelektrode verwendet. Für die CV wurde eine Pt-Ultramikroelektrode mit $r = 5.04 \text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt. Mit dem aus Gl. (35) ermittelten Diffusionskoeffizienten von $9.15 \pm 0.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ konnte eine Anzahl übertragener Elektronen von 2.26 ± 0.13 bestimmt werden.

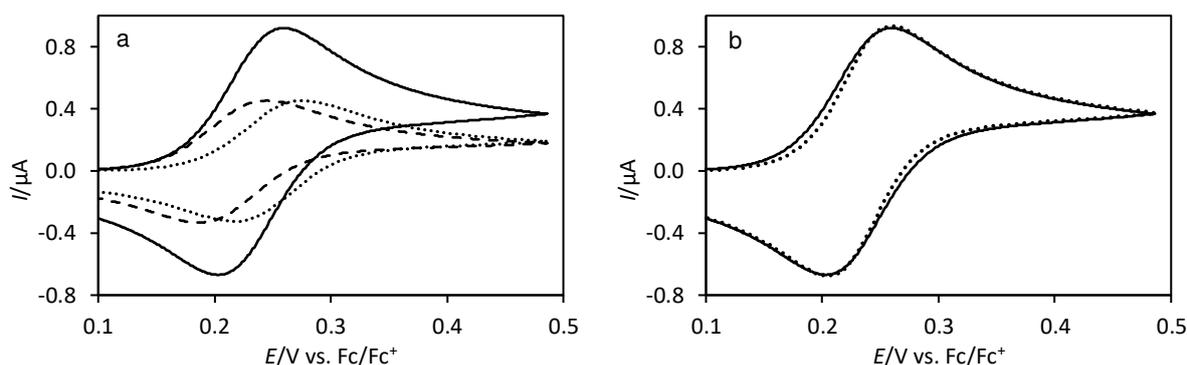


Abb. 40: a: Simulierte Voltammogramme zweier 1-ET-Reaktionen mit $E^0 = 216$ (gestrichelte Linie) und 247 mV (gepunktete Linie) und das resultierende Voltammogramm (durchgehende Linie in a und b) mit einem $\Delta E^0 = 31$ mV; b: Voltammogramme von **5** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an GC für $c = 18$ μM (gepunktete Linie) und Simulation (durchgezogene Linie) für 0.2 Vs^{-1} ; Simulationsparameter: $D = 9.15 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1} (alle Spezies), $k_s = 0.2$ cms^{-1} (alle ET-Reaktionen), $c = 18$ μM , $A = 0.0689$ cm^2 , Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

Insgesamt erwies sich die Untersuchung von Verbindung **5** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ als problematisch. An der Pt-Elektrode traten Adsorptionseffekte auf, die die Untersuchung erschwerten. Der Elektronentransfer ist mit 0.2 cms^{-1} langsam, was zu einer Erhöhung des ΔE_p -Werts in den Voltammogramme führt. Allerdings verhalten sich die Voltammogramme im ν -Bereich zwischen $0.05 - 1$ Vs^{-1} nahezu wie es für eine störungsfreie, planar diffundierende Redoxspezies erwarten wird.

Tabelle 21: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **5** in 0.1 $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	220	254	34	3.94	-3.28	0.23
GC	216	247	31	3.49	-2.99	0.52

4.5.2. Elektrochemische Untersuchung von **5** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt (V5S3) und an GC (V5S4)

Wie bereits für **6** wurde auch für **5** Messungen in MeCN vorgenommen. Die I - E -Kurven in Abb. 41 zeigen die Voltammogramme von **5** in Acetonitril mit dem konventionellen NBu_4PF_6 -Leit-salz. An der 3 mm Pt-Elektrode lässt sich im ν -Bereich von 0.05 bis 2 Vs^{-1} ein von c unabhängiges Mittelwertpotential von 237 ± 1 mV ermitteln (Tabelle 22). Bei hoher Konzentration (50 μM) wird das \bar{E} über den gesamten ν -Bereich nahezu unabhängig von ν . An der GC-Elektrode (3 mm) konnte ein für das \bar{E} ein von c und ν unabhängiger Wert von 237 ± 1 mV bestimmt werden. Die Potentiallage gleicht dem Potential in DCM.

Bestimmt wurde das Mittelwertpotential aus den Peakpotentialen der jeweiligen Voltammogramme. Die Peakpotentialdifferenz ist an beiden Elektroden etwas größer als unter gleichen Bedingungen in DCM. An der Pt-Elektrode ist im hohen ν -Bereich eine starke Abhängigkeit von c und ν zu beobachten (Tabelle 23). Ein IR -Drop kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dies wird im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert. Von $0.05 - 1$ Vs^{-1} ist das ΔE_p an Pt mit einem Wert von 75 ± 4 mV konstant. Für GC konnte für ΔE_p bis 5 Vs^{-1} ein konstanter Wert von 72 ± 2 mV bestimmt werden. Für $\nu > 5$ Vs^{-1} steigt das ΔE_p an beiden Elektroden auf 111 mV an. Es ist zu vermuten, dass die ET-Reaktion bei $\nu > 20$ Vs^{-1} einen quasireversiblen Zustand annimmt.

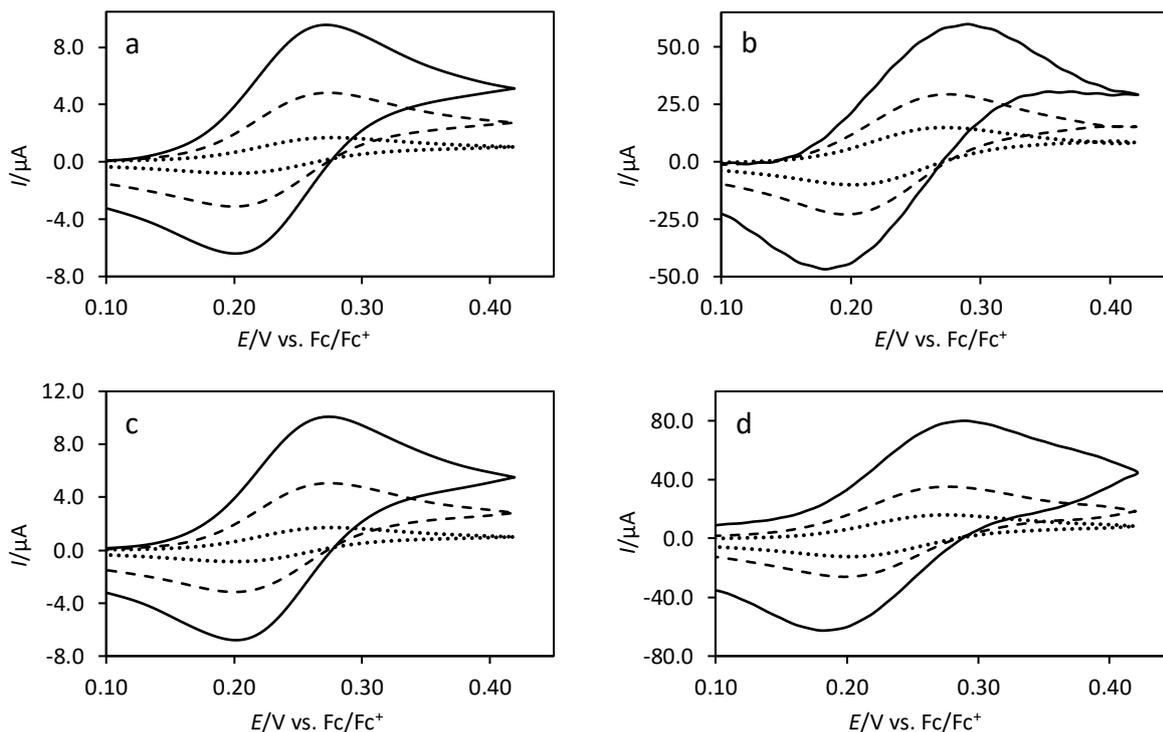


Abb. 41: Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt ($\varnothing = 3$ mm; a/b; c = μ M) und GC ($\varnothing = 3$ mm; c/d; c = 59 μ M) unter planaren Diffusionsbedingungen; a/c: $\nu = 0.05$ Vs⁻¹ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie), $\nu = 2$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie); b/d: $\nu = 5$ Vs⁻¹ (gepunktete Linie), $\nu = 20$ Vs⁻¹ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2$ mV), $\nu = 100$ Vs⁻¹ (durchgezogene Linie, $E_{\text{Step}} = 10$ mV).

Tabelle 22: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern); nicht auswertbare Werte sind mit einem Strich markiert.

ν / Vs^{-1}	$c = 10$ (12) μM	20 (24) μM	30 (36) μM	40 (48) μM	50 (59) μM
0.05	237 (237)	239 (238)	238 (238)	238 (238)	238 (238)
0.1	236 (236)	237 (238)	237 (237)	237 (237)	238 (238)
0.2	235 (237)	237 (237)	237 (237)	237 (237)	237 (237)
0.5	235 (234)	237 (238)	237 (237)	236 (236)	236 (236)
1	237 (235)	236 (237)	235 (235)	236 (236)	237 (237)
2	232 (237)	236 (237)	236 (236)	236 (236)	236 (236)
5	227 (239)	235 (239)	236 (236)	237 (237)	237 (237)
10	219 (240)	233 (237)	233 (233)	235 (235)	236 (236)
20	215 (-)	231 (237)	233 (233)	235 (235)	235 (235)
50	208 (-)	228 (235)	228 (228)	233 (233)	235 (235)
100	205 (-)	220 (235)	225 (225)	225 (225)	235 (235)

Vergleich des adsorptiven Verhaltens an den Pt- und GC-Elektroden

An der Pt-Elektrode nimmt ΔE_p bei einer Konzentration von 10 μM für $\nu > 1$ Vs⁻¹ von 80 auf 52 mV ab und steigt für 100 Vs⁻¹ wieder an. Die Abnahme der Peakpotentialdifferenz und die Verschiebung der Potentiallage um 30 mV in den kathodischen Bereich, lässt an der Pt-Elektrode auf Adsorption schließen (Abb. 42), welcher sich erst bei höherem ν bemerkbar macht. Abgesehen von den Adsorptionseffekten auf der Pt-Elektrode im hohen ν -Bereich bleibt die Peakpotentialdifferenz im niedrigen ν -Bereich unabhängig von der Konzentration. Um diesen Effekt zu bestätigen, wird das Peakstromverhältnis (Tabelle 24) und der normierte Strom als Funktion von $\nu^{1/2}$ betrachtet (Abb. 43).

Tabelle 23: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 10$ (12) μM	20 (24) μM	30 (36) μM	40 (48) μM	50 (59) μM
0.05	84 (78)	79 (78)	78 (75)	77 (76)	75 (74)
0.1	78 (76)	76 (76)	75 (74)	75 (75)	73 (74)
0.2	76 (76)	76 (72)	73 (72)	73 (73)	72 (73)
0.5	80 (78)	72 (76)	72 (74)	73 (74)	74 (74)
1	80 (74)	70 (76)	69 (74)	72 (74)	74 (74)
2	65 (69)	68 (72)	70 (72)	72 (72)	72 (72)
5	62 (76)	65 (72)	71 (72)	69 (72)	69 (72)
10	52 (72)	67 (69)	67 (67)	72 (69)	74 (74)
20	54 (-)	70 (77)	73 (77)	77 (77)	77 (77)
50	54 (-)	73 (78)	73 (93)	83 (88)	88 (93)
100	71 (-)	81 (111)	91 (111)	91 (111)	111 (111)

Zeitgleich mit der Verringerung des ΔE_p -Werts steigt das Peakstromverhältnis auf einen Maximalwert von 1.94 für 10 Vs^{-1} an. Mit zunehmender Konzentration verlieren die Effekte an der Pt-Elektrode an Einfluss. $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ steigt bei $c = 50 \mu\text{M}$ maximal auf einen Wert von 1.14 an und die Potentiallage wird unabhängig von ν .

Tabelle 24: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 10$ (12) μM	20 (24) μM	30 (36) μM	40 (48) μM	50 (59) μM
0.05	0.81 (0.79)	0.83 (0.82)	0.83 (0.84)	0.80 (0.85)	0.85 (0.97)
0.1	1.00 (0.87)	0.95 (0.88)	0.94 (0.90)	0.93 (0.91)	0.94 (0.92)
0.2	1.02 (0.92)	0.99 (0.93)	0.98 (0.94)	0.97 (0.94)	0.97 (0.95)
0.5	1.04 (0.96)	1.00 (1.01)	1.00 (0.98)	1.00 (0.98)	1.01 (0.98)
1	1.12 (1.01)	1.02 (1.01)	1.02 (1.01)	1.01 (1.01)	1.01 (1.00)
2	1.26 (1.04)	1.05 (1.04)	1.04 (1.03)	1.03 (1.03)	1.01 (1.03)
5	1.44 (1.24)	1.08 (1.19)	1.09 (1.15)	1.06 (1.13)	1.04 (1.11)
10	1.94 (1.05)	1.30 (1.09)	1.24 (1.07)	1.15 (1.07)	1.11 (1.07)
20	1.88 (-)	1.31 (1.08)	1.26 (1.08)	1.16 (1.08)	1.12 (1.08)
50	1.81 (-)	1.38 (1.12)	1.30 (1.12)	1.19 (1.10)	1.14 (1.10)
100	1.63 (-)	1.39 (1.15)	1.27 (1.15)	1.19 (1.14)	1.10 (1.14)

An der GC-Elektrode wird in Acetonitril wie schon bei **6**, nur im mittleren ν -Bereich von 0.5 – 2 Vs^{-1} ein Verhältnis von 1 ± 0.05 erreicht. Für diesen Bereich kann **5** an GC als chemisch reversibel angesehen werden. Unterhalb 0.5 Vs^{-1} könnte die Abweichung von 1 ± 0.05 durch Kanteneffekten hervorgerufen werden. Der Anstieg der Werte über 2 Vs^{-1} , ist auf die Grundstromkorrektur zurück zu führen. Die Stromintensitäten der Oxidation und Reduktion weisen ein geringes Peak-Grundstrom-Verhältnis auf. Des Weiteren konnte an der GC-Elektrode kein Adsorptionseffekt beobachtet werden. Die Peakpotentialdifferenz ist über die Konzentrationen hinweg konstant, so dass ebenfalls ein IR -Drop an der GC-Elektroden über den gesamten untersuchten Bereich ausgeschlossen werden kann.

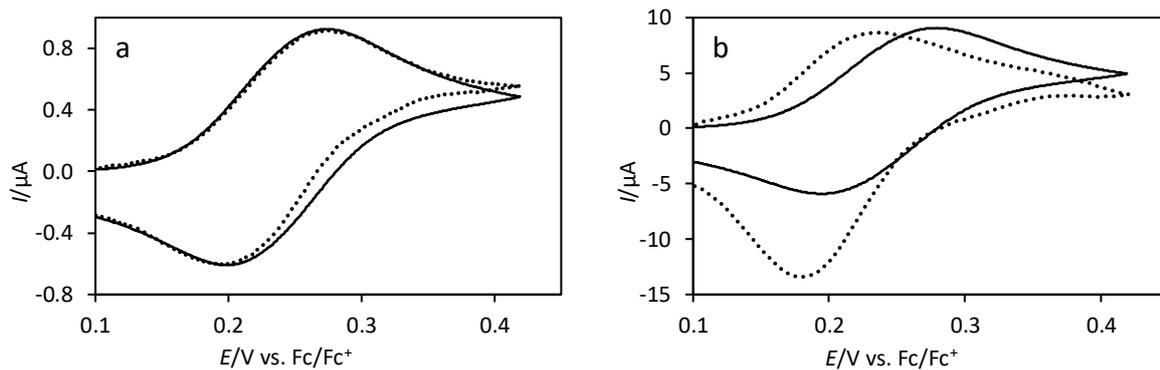


Abb. 42: Voltammogramme von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt für $c = 10 \mu\text{M}$ (gepunktete Linie); a: Diffusionskontrolliertes Verhalten bei niedriger Konzentration ($\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$); b: Zunahme des Reduktionsstroms bei adsorptivem Verhalten ($\nu = 50 \text{ Vs}^{-1}$); Simulierte Voltammogramme für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 222 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 274 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.8 \text{ cm s}^{-1}$ (alle ET-Reaktionen), $c = 19 \mu\text{M}$, $A = 0.068 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

In Abb. 42 ist der direkte Vergleich zwischen dem elektrochemischen Experiment (gepunktete Linie) und der dazu gehörigen Simulation (durchgezogene Linie) eines reversiblen ET, ohne Berücksichtigung von Adsorption, gezeigt. Das diffusionskontrollierte Verhalten für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten ist in Abb. 42a zu beobachten. Wie in Abb. 42b zu erkennen ist, zeigen die Oxidationspeakströme für die experimentelle Kurve, wie auch für den simulierten reversiblen ET, die gleiche Intensität. Hingegen ist der Reduktionsstrom im Experiment deutlich erhöht (adsorptives Verhalten). Dies lässt die Vermutung zu, dass der Adsorptionseffekt durch die oxidierte Spezies hervorgerufen wird. Als Folge davon wird in dem konzentrationsnormierten Strom als Funktion von $\nu^{1/2}$ keine Abweichung eines linearen Zusammenhangs des i_c^{-1} von $\nu^{1/2}$ für die Oxidation beobachtet (Abb. 43a). Die Abweichung vom linearen Zusammenhang an der GC-Elektrode deutet auf ein Adsorptionsverhalten hin (Abb. 43b). Der normierte Strom steigt von $125 \pm 4 \text{ mA M}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ (gemittelt bis 1 Vs^{-1}) für 100 Vs^{-1} auf $151 \pm 13 \text{ mA M}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ an. An Pt wird ab 0.1 Vs^{-1} ein Wert von $129 \pm 10 \text{ mA M}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ bestimmt.

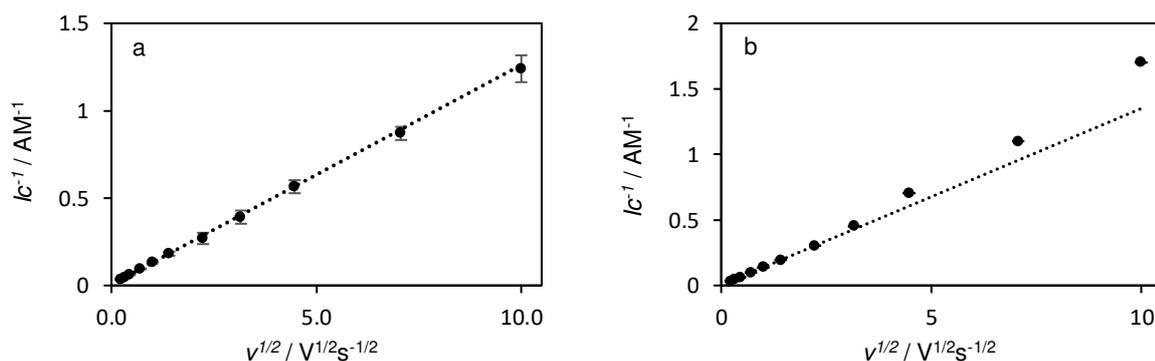


Abb. 43: Funktion des gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $i_p c^{-1}$ gegen $\nu^{1/2}$ (Punkte) von **5** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN, a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $i_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $\nu = 0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9998$); b: $\nu = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$).

Wie bereits für **6** wurde auch für **5** der Diffusionskoeffizient mit der GC und der Pt-UME-Elektrode bestimmt. Mit dem aus Gl (35) berechneten Wert von $1.26 \pm 0.09 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ wurde mit Gl. (31) die Anzahl der übertragenen Elektronen von 2.1 ± 0.05 bestimmt. Somit kann für dieses System von einer Zwei-ET-Reaktion ausgegangen werden. Mithilfe des bestimmten Diffusionskoeffizienten konnten die Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ beider ET-Reaktionen durch Vergleich der simulierten Daten mit den experimentellen Daten ermittelt werden (Tabelle 25).

Tabelle 25: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **5** in 0.1 NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0 - 3.51 \text{ kJmol}^{-1}$ (statistischen Entropie-Faktor); Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	222	274	52	8.13	-5.02	-1.51
GC	223	273	50	7.50	-4.82	-1.31

Aus den simulierten Formalpotentialen und den daraus berechneten Werten für ΔE_{Sim}^0 von 52 (Pt) und 50 mV (GC) konnten die K_c - und $\Delta\Delta G^0$ -Werte für beide Elektroden in Acetonitril mit NBu₄PF₆ als Leitsalz berechnet werden. Die um den statistischen Entropie-Faktor korrigierten $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte von -1.51 (Pt) bzw. -1.31 (GC) kJmol⁻¹ deuten auf keine bzw. eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten hin.

4.5.3. Elektrochemische Untersuchung von **5** in NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt (V5S5) und an GC (V5S6)

Für **5** wurde in den Systemzusammensetzungen V5S1-V5S4 keine Wechselwirkung zwischen Metallzentren beobachtet. Um die elektrochemischen Eigenschaften von **5** genauer zu untersuchen, wurde mit dem schwachkoordinierenden Al(pftb)₄⁻-Anion gemessen. Aufgrund der geringen Ionenpaarbildung des Al(pftb)₄⁻-Anions, ist die Tendenz zur Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen höher als mit dem PF₆⁻-Anion.

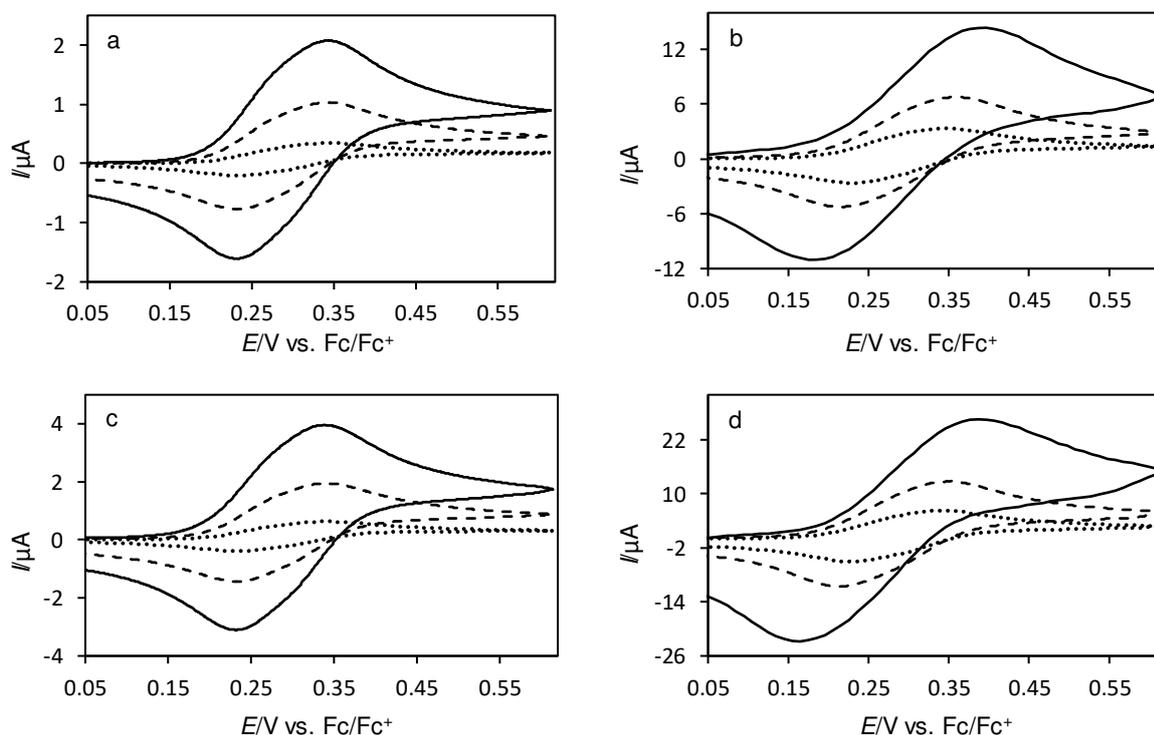


Abb. 44: Cyclovoltammogramme von **5** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt ($\varnothing = 1 \text{ mm}$, a/b; c = 122 μM) und GC ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, c/d; c = 29 μM) unter planaren Diffusionsbedingungen; ; a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2 \text{ mV}$), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie, $E_{\text{Step}} = 10 \text{ mV}$).

Die erwartete Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten konnte mit **5** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄ in DCM an beiden Elektroden (Pt = 1 mm; GC = 3 mm) vermutlich das erste Mal in diese Reihe

direkt beobachtet werden. Im niederen Geschwindigkeitsbereich bis 10 Vs^{-1} ist in der oxidativen und in der reduktiven I - E -Kurve je eine Schulter zu erkennen (Abb. 44a und c). Für höhere Vorschubgeschwindigkeiten überlagern sich die Signale der beiden 1-ET-Reaktionen, dies wird vermutlich durch einen Übergang des reversiblen Redox-Prozess im niedrigen v -Bereich in einen quasireversiblen Redox-Prozess im hohen v -Bereich hervorgerufen. Eine Folge daraus ist die Zunahme der ΔE_p -Werte. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden die Parameter ΔE_p , I_{norm} , \bar{E} und $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ im Konzentrationsbereich zwischen 25 und 140 μM untersucht.

Tabelle 26: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 25$ (29) μM	50 (57) μM	74 (85) μM	98 (113) μM	122 (140) μM
0.05	109 (106)	109 (108)	109 (103)	110 (106)	108 (106)
0.1	110 (106)	106 (105)	108 (103)	107 (107)	109 (107)
0.2	107 (106)	107 (108)	109 (101)	107 (111)	109 (109)
0.5	105 (107)	108 (111)	110 (100)	106 (115)	109 (112)
1	108 (107)	108 (112)	110 (100)	108 (119)	108 (113)
2	114 (106)	106 (112)	110 (97)	108 (123)	111 (120)
5	121 (112)	112 (121)	114 (101)	113 (137)	118 (135)
10	134 (121)	121 (134)	125 (119)	125 (154)	127 (159)
20	147 (135)	133 (151)	137 (141)	139 (179)	145 (196)
50	181 (171)	161 (190)	166 (186)	166 (220)	166 (264)
100	232 (222)	212 (232)	212 (242)	212 (272)	212 (292)

Im Vergleich zu den vorangegangenen Systemen liegt in diesem System eine deutliche Verbreiterung der Peakpotentialdifferenzen vor (Tabelle 26). ΔE_p beträgt bis 1 Vs^{-1} an Pt $108 \pm 2 \text{ mV}$ und an GC $107 \pm 7 \text{ mV}$. Mit steigendem v steigt ΔE_p auf $\sim 232 \text{ mV}$ an, dies lässt für den hohen v -Bereich den Übergang in ein quasireversiblen ET vermuten. An Pt kann ein IR -Drop ausgeschlossen werden, da ΔE_p von c nahezu unabhängig ist. An der GC-Elektrode ist eine Zunahme der Werte mit steigendem c zu erkennen. Vermutlich ist ein IR -Drop hierfür verantwortlich. Der bereits im niedrigen v -Bereich erhöhte ΔE_p -Wert kann durch die vermutlich beginnende Separation der beiden 1-ET-Reaktionen erklärt werden. Somit können trotz erhöhtem ΔE_p die ET-Reaktionen im v -Bereich von 0.05 bis 1 Vs^{-1} als elektrochemisch reversibel angesehen werden.

Die Mittelwertpotentiale (Tabelle 27) liegen bis 20 Vs^{-1} mit 286 ± 2 (Pt) und $285 \pm 2 \text{ mV}$ (GC) ca. 17 bis 30 mV im positiveren Potentialbereich als von **6** unter gleichen Bedingungen (Tabelle 15). Für 50 und 100 Vs^{-1} ist für die Konzentrationen 25 bzw. 29 μM an beiden Elektroden eine Abweichung des \bar{E} -Werts um $\sim 20 \text{ mV}$ zu weniger positiven Potentialen zu beobachten. Hervorgerufen wird dies durch eine stärkere Verschiebung des Reduktionspeaks in den kathodischen Potentialbereich, im Vergleich zur Verschiebung des Oxidationspeaks in den anodischen Potentialbereich. Außerdem ist die Potentiallage von **5** in NBu₄Al(pftb)₄/DCM um 50 mV weiter im anodischen Potentialbereich zu finden als in DCM und Acetonitril mit NBu₄PF₆.

Das Peakstromverhältnis liegt im Bereich von $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ bei 1.00 ± 0.06 und steigt mit zunehmendem v an (Tabelle 28). Der Anstieg ist bei der niedrigsten Konzentration von 25 bzw. 29 μM am stärksten und nimmt mit Zunahme der Substratkonzentration ab. Hervorgerufen

wird dies vermutlich durch einen Adsorptionseffekt (Abb. 45b), welcher bei Substratkonzentrationszugabe kleiner wird (Abb. 45d). Abb. 45 zeigt den Vergleich der experimentellen Daten (gepunktete Linie) mit simulierten Voltammogrammen (durchgezogene Linie; Parameter aus den niedrigem v -Bereich für reversibles Verhalten). Die Simulationen der experimentellen Daten stimmen bis 2 Vs^{-1} mit I überein, oberhalb 2 vs^{-1} sind bei niedriger Konzentration ($25 \mu\text{M}$) größere Abweichungen zu erkennen als bei höheren Konzentrationen.

Tabelle 27: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 25 (29) \mu\text{M}$	$50 (57) \mu\text{M}$	$74 (85) \mu\text{M}$	$98 (113) \mu\text{M}$	$122 (140) \mu\text{M}$
0.05	289 (287)	286 (288)	287 (287)	286 (287)	288 (287)
0.1	287 (287)	287 (286)	288 (287)	285 (286)	287 (286)
0.2	286 (286)	286 (287)	287 (287)	285 (286)	287 (286)
0.5	284 (286)	288 (286)	287 (286)	285 (286)	286 (286)
1	288 (285)	286 (286)	287 (286)	285 (286)	288 (285)
2	286 (285)	286 (286)	286 (285)	285 (286)	287 (286)
5	284 (284)	285 (284)	286 (284)	284 (286)	286 (286)
10	282 (283)	284 (284)	284 (282)	284 (285)	287 (286)
20	280 (282)	283 (282)	285 (279)	284 (286)	287 (287)
50	275 (280)	280 (280)	283 (278)	283 (290)	287 (287)
100	271 (276)	281 (281)	281 (276)	281 (291)	291 (291)

Tabelle 28: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **5** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 25 (29) \mu\text{M}$	$50 (57) \mu\text{M}$	$74 (85) \mu\text{M}$	$98 (113) \mu\text{M}$	$122 (140) \mu\text{M}$
0.05	0.94 (0.94)	1.00 (0.94)	0.97 (0.96)	1.00 (0.95)	0.93 (0.94)
0.1	1.03 (1.00)	1.02 (1.00)	1.03 (1.02)	1.02 (1.01)	1.02 (1.01)
0.2	1.04 (1.02)	1.04 (1.04)	1.04 (1.04)	1.04 (1.04)	1.04 (1.04)
0.5	1.05 (1.04)	1.05 (1.05)	1.06 (1.06)	1.05 (1.05)	1.05 (1.06)
1	1.06 (1.06)	1.06 (1.06)	1.07 (1.07)	1.06 (1.06)	1.06 (1.06)
2	1.09 (1.08)	1.07 (1.09)	1.08 (1.08)	1.07 (1.07)	1.07 (1.07)
5	1.12 (1.10)	1.08 (1.10)	1.09 (1.09)	1.07 (1.08)	1.07 (1.07)
10	1.13 (1.11)	1.08 (1.11)	1.09 (1.10)	1.07 (1.08)	1.07 (1.08)
20	1.17 (1.14)	1.09 (1.13)	1.09 (1.12)	1.07 (1.09)	1.07 (1.09)
50	1.23 (1.17)	1.11 (1.14)	1.11 (1.14)	1.08 (1.10)	1.07 (1.13)
100	1.32 (1.22)	1.25 (1.34)	1.14 (1.18)	1.10 (1.14)	1.09 (1.15)

Der lineare Zusammenhang des konzentrationsnormierten Peakstroms $I_p c^{-1}$ als Funktion von $v^{1/2}$ ist an der Pt-Elektrode bis 100 Vs^{-1} gegeben (Abb. 46a). An der GC-Elektrode weicht der lineare Zusammenhang für 50 und 100 Vs^{-1} zu niedrigeren Werten hin ab (Abb. 46b). Der normierte Peakstrom weist ein ähnliches Verhalten auf wie $I_p c^{-1}$, an der Pt-Elektrode wird ein Mittelwert von $12 \pm 1 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ über c und v bestimmt. An GC hingegen wurde bis 20 Vs^{-1} ein Wert von $97 \pm 2 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ ermittelt, welcher für 100 Vs^{-1} auf $86 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ sinkt.

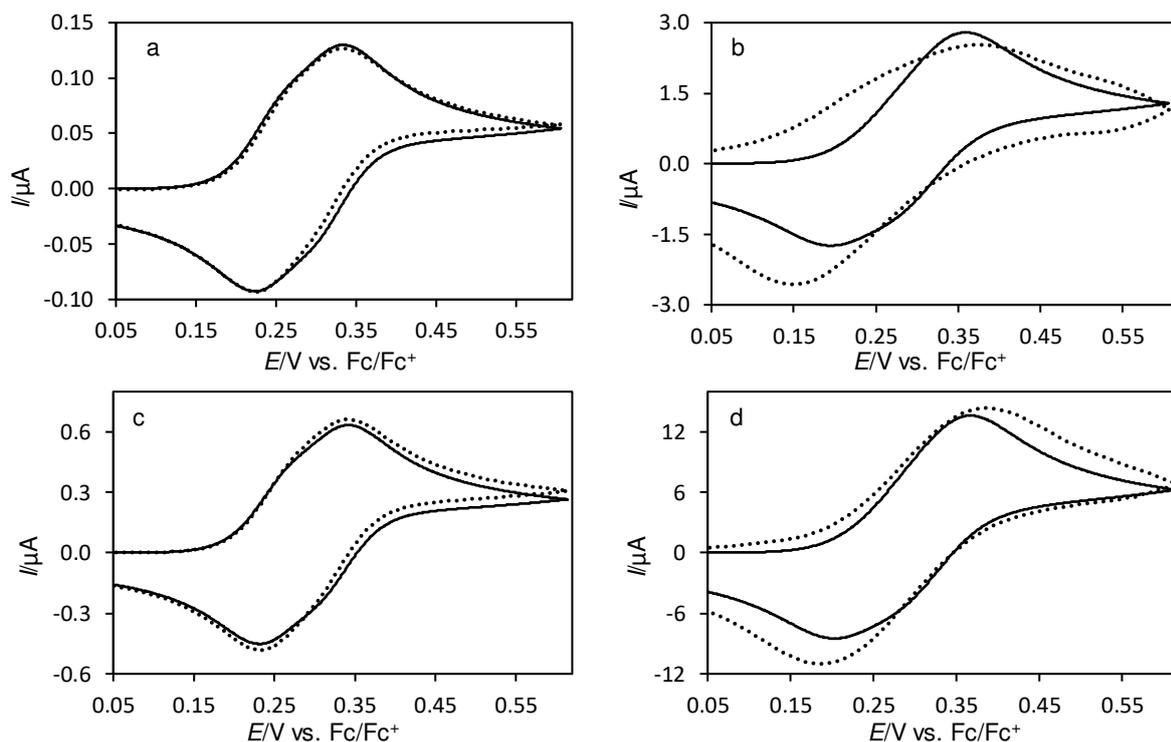


Abb. 45: Voltammogramme von **5** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt bei a/b: $c = 25 \mu\text{M}$, c/d : $c = 122 \mu\text{M}$ (gepunktete Linie), a/c: Diffusionskontrolliertes Verhalten ($\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$); b/c: Änderung der Peakform bei $\nu = 100 \text{ Vs}^{-1}$; simulierte Voltammogramme für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 249 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 326 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 9.15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_{s1} = 0.1 \text{ cms}^{-1}$, $k_{s2} = 0.18 \text{ cms}^{-1}$, $c = 25 \mu\text{M}$ (a/b), $c = 122 \mu\text{M}$ (c/d), $A = 0.0083 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

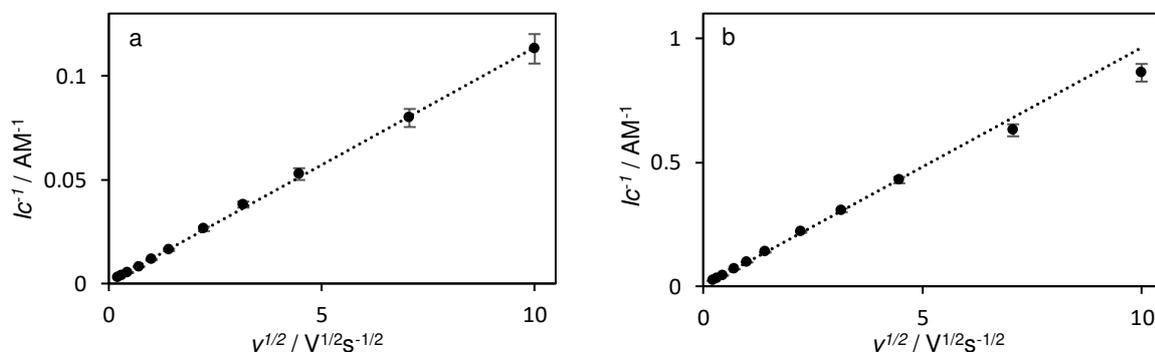


Abb. 46: Funktion des gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms I_c^{-1} gegen $\nu^{1/2}$ (Punkte) von **5** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der I_c^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $\nu = 0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9994$); b: $\nu = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$).

Der Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationen der cyclovoltammetrischen Experimente zeigt das Auseinanderdriften der Peakmaxima ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 Vs^{-1} . Es kann davon ausgegangen werden, dass der Redox-Prozess ab 50 Vs^{-1} von einem reversiblen ET in einen quasireversiblen ET übergeht. Der Übergang in einen quasireversiblen ET hat zu Folge, dass an der GC-Elektrode die Oxidation mit einer geringeren Stromintensität verläuft und der daraus resultierende maximale Oxidationspeakstrom I_p^{ox} auf einen niedrigeren Wert sinkt als es bei einem reversiblen ET der Fall wäre.

Durch den Vergleich der experimentellen Daten und der Simulationen konnten die Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen bei der Oxidation von **5** in 0.1 NBu₄Al(pftb)₄/DCM und die daraus abgeleitete Größen ΔE^0 und K_c , sowie k_s und $\Delta\Delta G^0$

bestimmt werden (Tabelle 29). Die niedrigeren $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte von -3.92 (Pt) bzw. -3.63 (GC) kJmol^{-1} deuten, im Vergleich zu den bisher besprochenen Systemen, eine geringfügig stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Fc-Einheiten an. Dies ist als kleine Schulter in den Voltammogrammen beobachtbar (Abb. 45a und c).

Tabelle 29: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **5** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Elektronentransferkonstante k_s , Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} , k_s in cm^{-1}

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE^0	k_{s1}	k_{s2}	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	249	326	77	0.1	0.18	22.3	-7,43	-3.92
GC	249	323	74	0.15	0.2	19.7	-7,14	-3.63

Die veränderte Kurvenform an der Pt-Elektrode für hohe Vorschubgeschwindigkeiten für eine Konzentration von $25 \mu\text{M}$, sowie das erhöhte Peakstromverhältnis in diesem v/c -Bereich, lassen den Schluss zu, dass an der Pt-Elektrode ein Adsorptionseffekt betrachtet wird. Die Vermutung, dass es sich bei diesen Effekten/Artefakten um Adsorption handelt, wird dadurch bekräftigt, dass mit der Erhöhung der Substratkonzentration diese Effekte/Artefakte auf ein Minimum reduziert werden.

4.5.4. Zusammenfassung der Resultate für **5**

Die elektrochemischen Parameter der Untersuchungen von **5** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ (S1/S2), 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (S3/S4) und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ (S5/S6) sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Für **5** hat das Elektrodenmaterial nahezu keinen Einfluss auf die elektrochemischen Parameter. Das Mittelwertpotential \bar{E} ist für S1 – S4 praktisch identisch. Ebenso ist kaum ein Unterschied im $E_{1\text{Sim}}^0$ für S1 – S4 zu erkennen. Der Wechsel des Lösungsmittels von DCM auf MeCN wirkt sich praktisch nur auf die zweite Oxidation aus und somit auch auf ΔE_p , welches in MeCN um $\sim 20 \text{ mV}$ größer ist. Eine mögliche Erklärung für die zweite Oxidation bei einem positiverem Potential könnte der Donor-Effekt des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Lösemittels sein, welcher die erste Oxidation stabilisiert und die zweite Oxidation erschwert.

Wie bereits bei **6**, zeigt **5** ebenfalls deutliche Unterschiede in den elektrochemischen Parametern bei einem Wechsel des Leitsalzanions von PF_6^- auf das schwach koordinierende $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$. Die Oxidation mit $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ findet sowohl für die erste ($\sim 30 \text{ mV}$) als auch für die zweite Oxidation ($\sim 70 \text{ mV}$) bei einem positiverem Potential als mit PF_6^- statt, woraufhin ΔE_p steigt und sich \bar{E} um $\sim 50 \text{ mV}$ in den positiveren Potentialbereich verschiebt. Der Wechsel von PF_6^- auf $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ führt durch die schwache Koordination folglich zu einer geringeren Ionenpaarung, was wiederum eine Erhöhung der Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten bewirkt. Dies spiegelt sich in der Potentiallage der einzelnen ET-Reaktionen, dem ΔE_p , dem $\Delta\Delta G^{0*}$ und den Voltammogrammen wider. In den Voltammogrammen ist für die Oxidation und die Reduktion im niedrigen v -Bereich jeweils eine Schulter erkennbar.

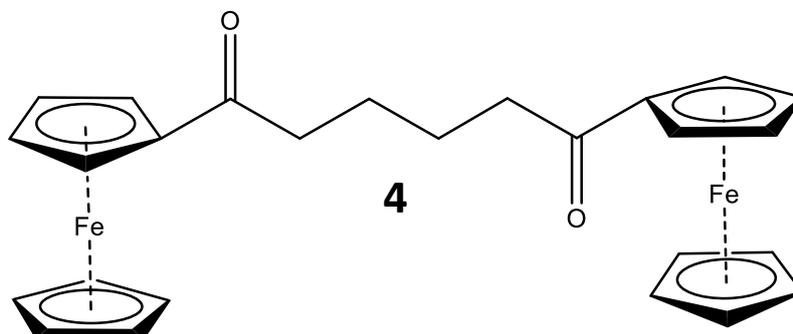
Wie bereits für **6** ist auch für **5** in **S1** und **S2** Inversion zu beobachten. Des Weiteren ist auch für **5** an Pt Adsorption zu beobachten. Die Adsorption ist hierbei mit PF_6^- intensiver als mit $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$

Tabelle 30: Elektrochemisch bestimmte Parameter für die Oxidation von **5** an Pt- und GC-Elektrode in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM, 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM: Peakpotentialdifferenz ΔE_p , Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 (aus Simulation), Formalpotential E_{Sim}^0 , Mittelwertpotential \bar{E} ; Potentialwerte sind in mV angegeben; k_s in cm s⁻¹; Komproportionierungskonstante K_c ; $\Delta\Delta G^0$ in kJmol⁻¹; $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹.

	V5S1	V5S2	V5S3	V5S4	V5S5	V5S6
\bar{E}	238 ± 2	235 ± 2	237 ± 2	237 ± 2	286 ± 1	286 ± 1
E_{1Sim}^0	220	216	222	223	249	249
E_{2Sim}^0	254	247	274	273	323	326
k_{s1}	0.2	0.2	0.8	0.8	0.1	0.2
k_{s2}	0.2	0.2	0.8	0.8	0.18	0.15
ΔE_p	58 ± 3	54 ± 1	72 ± 2	75 ± 4	108 ± 2	108 ± 2
ΔE_{Sim}^0	34	31	52	50	74	77
K_c	3.935	3.487	8.128	7.498	22.256	19.722
$\Delta\Delta G^0$	-3.28	-2.99	-5.02	-4.82	-7.43	-7.14
$\Delta\Delta G^{0*}$	0.23	0.52	-1.51	-1.31	-3.92	-3.63

4.6. Elektrochemische Charakterisierung von 1,4-Bis(ferrocenoyl)-butan (**4**)ⁱⁱⁱ

Im folgendem wurde **4** in der Elektrolytzusammensetzung 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an einer 1 mm Pt- und einer 3 mm GC-Elektrode diskutiert.



4.6.1. Elektrochemische Untersuchung von **4** in NBu₄PF₆/DCM an Pt (V4S1) und an GC (V4S2)

Die elektrochemische Charakterisierung von **4** erfolgte unter den gleichen Umgebungsbedingungen wie **5** und **6**. Abb. 47 zeigt eine Auswahl der Voltammogramme von **4** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt (a/b) und GC (c/d). Die ΔE_p liegen im ν -Bereich von 0.05 – 1 Vs⁻¹ an Pt bei 56 ± 2 mV und an GC bei 55 ± 3 mV mit einem \bar{E} von 232 ± 2 mV (Pt) bzw. 234 ± 2 mV (GC). Im ν -Bereich zwischen 0.05 bis 1 Vs⁻¹ ist ΔE_p über c und ν konstant (Tabelle 31). Im hohen ν -Bereich steigt ΔE_p an Pt für 100 Vs⁻¹ auf 131 mV und an GC auf 222 mV. In diesem ν -Bereich ist eine Zunahme der ΔE_p -Werte mit steigender Konzentration zu beobachten, was durch die hohe Potentialschrittweite verursacht werden könnte. Somit kann ein IR -Drop ausgeschlossen werden.

ⁱⁱⁱ Die elektrochemische Charakterisierung von **4** in NBu₄PF₆/MeCN und NBu₄Al(pftb)₄ erfolgte ausführlich in der Diplomarbeit des Autors.⁴⁶

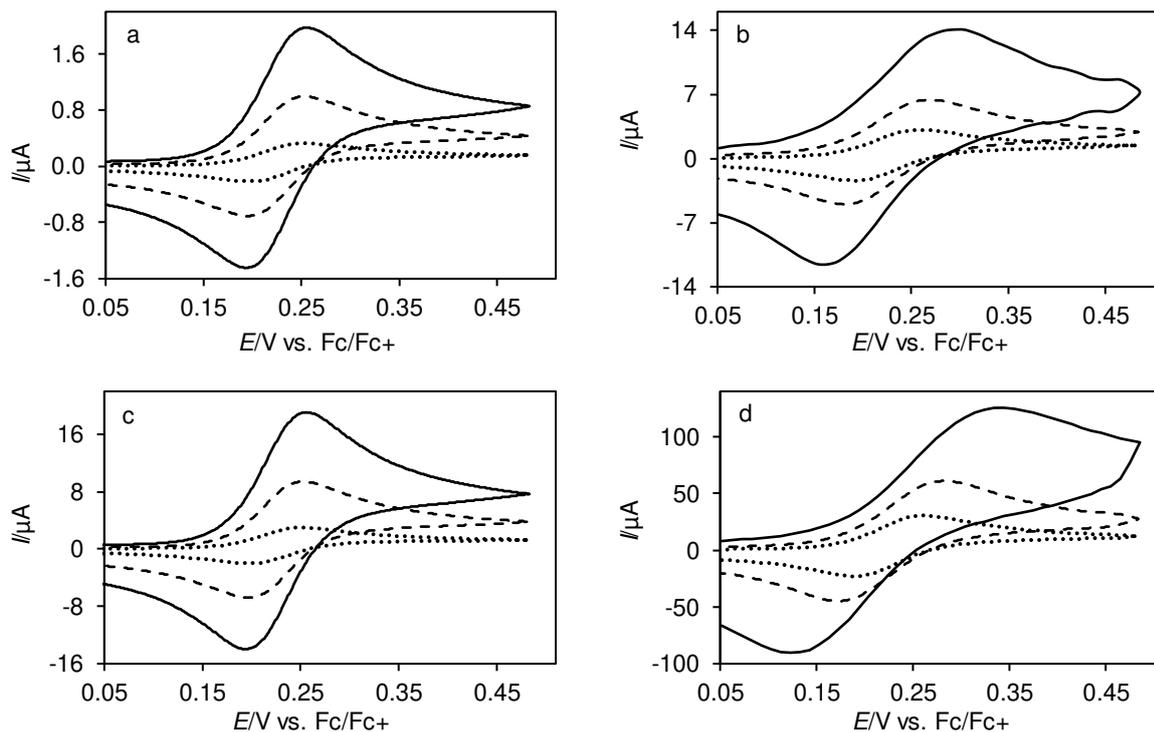


Abb. 47: Cyclovoltammogramme von **2** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt (1mm, a/b; c = 46 μM) und GC (3 mm, c/d; c = 47 μM), a/c: $\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $\nu = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2 \text{ mV}$), $\nu = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie; $E_{\text{Step}} = 10 \text{ mV}$).

Die normierten Ströme sind innerhalb einer Konzentration nahezu konstant (Tabelle 32), mit Konzentrationszunahme nehmen die Werte an beiden Elektroden zu. In der Auftragung des Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ sind die Werte an der Pt-Elektrode oberhalb der Ausgleichsgerade (bestimmt bis 1 Vs^{-1}) und an der GC-Elektrode unterhalb der Ausgleichsgerade (Abb. 48).

Tabelle 31: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **4** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 9$ (9) μM	18 (18) μM	27 (26) μM	36 (35) μM	44 (44) μM
0.05	56 (52)	55 (52)	53 (52)	56 (52)	56 (52)
0.1	55 (52)	55 (52)	55 (53)	55 (53)	56 (53)
0.2	56 (55)	56 (55)	56 (55)	55 (53)	56 (53)
0.5	55 (58)	59 (57)	57 (59)	56 (55)	57 (56)
1	61 (59)	61 (59)	57 (63)	57 (56)	60 (58)
2	63 (65)	63 (63)	59 (65)	60 (58)	62 (61)
5	63 (76)	67 (73)	61 (78)	61 (67)	67 (72)
10	72 (91)	75 (89)	65 (95)	72 (82)	76 (89)
20	79 (113)	85 (105)	75 (117)	81 (105)	85 (111)
50	88 (156)	103 (147)	88 (156)	103 (142)	107 (156)
100	111 (201)	111 (201)	111 (212)	121 (201)	131 (222)

Die Peakströme weisen an Pt bis 5 Vs^{-1} ein Verhältnis von 1.02 ± 0.03 und an GC bis 20 Vs^{-1} von 1.01 ± 0.02 auf. Für 100 Vs^{-1} steigt das Peakstromverhältnis an beiden Elektroden auf 1.24 ± 0.08 (Pt) bzw. 1.15 ± 0.11 (GC). Trotz des erhöhten Peakstromverhältnis sind keine weiteren Anzeichen von Adsorption zu erkennen. Aus diesem Grund kann Adsorption in dieser

Elektrolytzusammensetzung ausgeschlossen werden. Verantwortlich für das erhöhte Peakstromverhältnis für 50 und 100 Vs⁻¹ könnte ein Artefakt bei der Grundstromkorrektur sein. In diesem Fall stimmt der Grundstrom vor der Substratzugabe nicht mit dem Grundstrom nach der Substratzugabe überein.

Tabelle 32: Normierter Strom I_{norm} (in mA M⁻¹ V⁻¹ s^{1/2}) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt (1 mm) und an GC (3 mm; Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 9 \text{ (9)} \mu\text{M}$	18 (18) μM	27 (26) μM	36 (35) μM	44 (44) μM
0.05	23 (207)	26 (243)	29 (259)	30 (273)	32 (284)
0.1	23 (205)	26 (242)	29 (257)	30 (273)	32 (283)
0.2	23 (207)	26 (241)	28 (257)	29 (273)	31 (283)
0.5	23 (207)	25 (240)	28 (255)	29 (271)	31 (282)
1	22 (205)	25 (244)	28 (255)	29 (275)	31 (284)
2	22 (207)	25 (243)	28 (254)	29 (277)	30 (286)
5	22 (209)	24 (246)	30 (254)	30 (284)	30 (291)
10	24 (206)	26 (249)	32 (254)	32 (290)	31 (294)
20	24 (201)	25 (246)	33 (248)	33 (289)	31 (289)
50	23 (183)	24 (232)	35 (230)	33 (276)	30 (272)
100	26 (175)	25 (226)	38 (223)	35 (274)	31 (266)

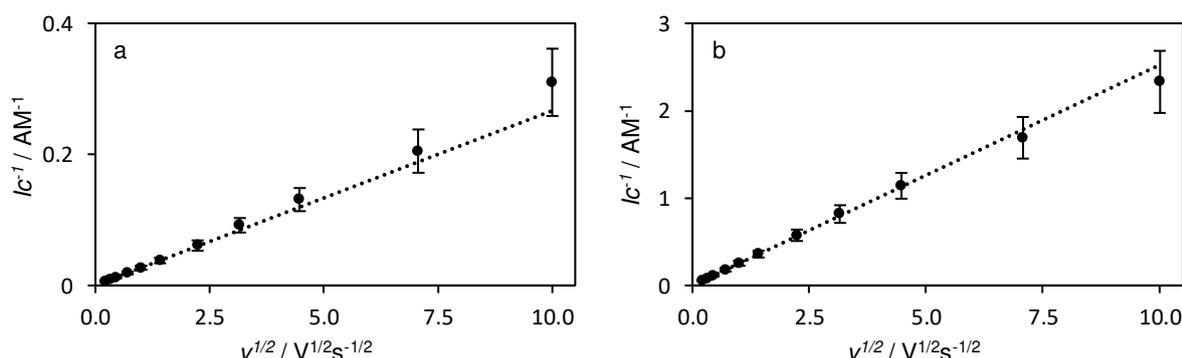


Abb. 48: Funktion des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms Ic^{-1} (Punkte) von **4** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der Ic^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich: $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a/b: $R^2 = 0.9999$).

Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 Vs⁻¹ kann an beiden Elektroden von einer diffusionskontrollierten chemisch bzw. elektrochemisch reversiblen Spezies ausgegangen werden. Für den Diffusionskoeffizienten wurde mit Gl. (35) ein Wert von $1.04 \pm 0.03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt und mit Gl. (31) die Anzahl der übertragenen Elektronen von 1.89 berechnet. Der Diffusionskoeffizient in DCM ist nach der Stokes-Einstein-Gleichung (36) durch die höhere Viskosität von DCM niedriger als der Diffusionskoeffizient in MeCN ($1.27 \pm 0.07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 1.93 übertragene Elektronen).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (36)$$

Mit Hilfe der simulierten I - E -Kurven und dem Vergleich mit den experimentellen Daten wurden die ΔE_{Sim}^0 -Werte der einzelnen ET-Reaktionen ermittelt (Tabelle 33). Aus dem ΔE_{Sim}^0 lässt sich K_c und die Änderung der freien Enthalpie $\Delta \Delta G^0$ berechnen. Die um den statischen Entropiefaktor korrigierten $\Delta \Delta G^{0*}$ -Werte von 0.23 (Pt) bzw. 0.71 (GC) kJmol⁻¹ deuten darauf hin, dass

zwischen den Fc-Einheiten eine geringe negative Wechselwirkung besteht, aber die einzelnen Fc-Einheiten dennoch nahezu unabhängig voneinander oxidiert werden.

Tabelle 33: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **4** in 0.1 NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	216	250	34	3.94	-3.28	0.23
GC	219	247	26	3.09	-2.70	0.71

4.6.2. Rückblick und Zusammenfassung der Resultate für **4**⁴⁶

Die elektrochemischen Parameter der Untersuchungen von **4** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM (S1/S2), 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN (S3/S4) und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM (S5/S6) sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Für **4** lässt sich bei Verwendung des PF₆⁻-Anion keine Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten beobachten. Zu erkennen ist dies sowohl an den Voltammogrammen als auch an $\Delta\Delta G^{0*}$, welche ein Maß für die Interaktion zwischen den Fc-Einheiten darstellt (Tabelle 34).

Tabelle 34: Elektrochemisch bestimmte Parameter für die Oxidation von **4** an Pt- und GC-Elektrode in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM, 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM: Peakpotentialdifferenz ΔE_p , Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 (aus Simulation), Formalpotential E_{Sim}^0 , Mittelwertpotential \bar{E} ; Potentialwerte sind in mV angegeben; k_s in cm s⁻¹; Komproportionierungskonstante K_c ; $\Delta\Delta G^0$ in kJmol⁻¹; $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹.

	V4S1	V4S2	V4S3	V4S4	V4S5	V4S6
\bar{E}	232 ± 2	234 ± 2	233 ± 4	249 ± 11	286 ± 4	280 ± 2
$E_{1\text{Sim}}^0$	216	219	211	215	233	231
$E_{2\text{Sim}}^0$	250	247	264	265	328	321
k_{s1}	0.15	0.15	0.85	0.85	0.1	0.25
k_{s2}	0.4	0.1	0.85	0.85	0.1	0.25
ΔE_p	56 ± 2	55 ± 3	96 ± 2	105 ± 11	131 ± 5	125 ± 5
ΔE_{Sim}^0	34	28	53	50	95	95
K_c	3.94	3.09	8.46	7.50	45.97	45.97
$\Delta\Delta G^0$	-3.28	-2.70	-5.11	-4.82	-9.17	-9.17
$\Delta\Delta G^{0*}$	0.23	0.71	-1.60	-1.31	-5.65	-5.65

Bei einem direkten Vergleich zwischen den beiden Elektrodenmaterialien sind bis auf die ΔE_p -Werte für S3/S4 und S5/S6, sowie \bar{E} für S3/S4 nahezu keine Unterschiede zu erkennen. Die Differenz im \bar{E} kann auf Adsorptionseffekte zurückgeführt werden. Die beiden Lösungsmittel DCM und MeCN in den Systemen S1 – S3 haben keine relevante Auswirkung auf \bar{E} . Durch den Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen konnten die Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ bestimmt werden. Die erste Oxidation von **4** in NBu₄PF₆/MeCN erfolgt nahezu bei der gleichen Potentiallage in NBu₄PF₆/DCM. Die zweite Oxidation hingegen erfolgt in einem um ca. 15 – 19 mV positiveren Potential. Aufgrund dieses Unterschieds in der zweiten Oxidation ist das resultierende ΔE_p in MeCN größer als in DCM. Die bereits in **5** für S5/S6 beobachtete Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen ist für **4** in NBu₄(pftb)/DCM noch eindeutiger zu beobachten.⁴⁶ Wie bereits bei **5** und **6** sind die ΔE_p -Werte von **4** in Acetonitril mit dem PF₆⁻-

Anion ebenfalls größer als in vergleichbarer Umgebung mit DCM. Des Weiteren ist die Potentiallage der Systeme S5 und S6 um 46 – 54 mV im Vergleich zu S1 und S2 in den positiveren Potentialbereich verschoben. Der Wechsel von PF_6^- auf $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ führt in DCM wie bereits bei **5** beobachtet zu einer geringeren Ionenpaarung, was wiederum eine Erhöhung der Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten bewirkt. Diese Wechselwirkung wirkt sich auf die Potentiallage der einzelnen ET-Reaktionen, dem ΔE_p , dem $\Delta \Delta G^{0*}$ und den Voltammogrammen aus. In den Voltammogrammen ist für die Oxidation und die Reduktion im niedrigen v -Bereich jeweils eine ausgeprägte Schulter erkennbar. Wie bereits in den voran gegangenen Systemen, ist in der Elektrolytkombination DCM/ PF_6^- Inversion zu beobachten, zu erkennen ist dies an den positiven $\Delta \Delta G^{0*}$ -Werten.

4.7. Elektrochemische Charakterisierung von 1,3-Bis(ferrocenoyl)-propan (**3**)

Verbindung **3** wurde sowohl an der Pt- als auch an der GC-Elektrode in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$, 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ untersucht. Zudem wurden an der GC-Elektrode Untersuchungen in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ vorgenommen. Beide Elektroden wiesen einen Durchmesser von 3 mm auf.

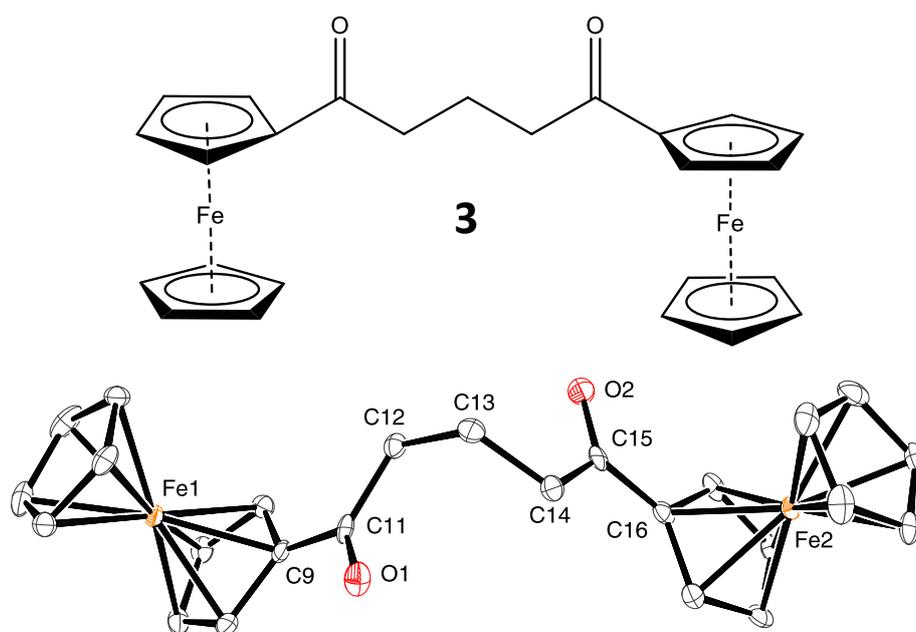


Abb. 49: Molekülstruktur von **3** im Festkörper; Wasserstoffatome und zweites Molekül von **3** sind in der asymmetrischen Einheit ausgeblendet; Bindungslängen in Å: Fe1-C9 2.052(3) [2.054(3)], Fe2-C16 2.036(3) [2.030(3)], O1-C11 1.221(4) [1.225(4)], O2-C15 1.224(4) [1.220(3)], C9-C11 1.485(5) [1.477(5)]; C11-C12 1.503(4) [1.513(4)], C12-C13 1.522(5) [1.535(4)], C13-C14 1.530(4) [1.529(4)], C14-C15 1.476(4) [1.513(4)], C15-C16 1.476(4) [1.486(4)].

Das Molekül **3** kristallisiert mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 49) und bestätigt die NMR-spektroskopischen Daten. Der Eisen-Eisen Abstand für **6** in der Kristallstruktur beträgt 9.884 Å.

4.7.1. Elektrochemische Untersuchung von **3** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V3S1) und an GC (V3S2)

Zunächst wird in Abb. 50 eine Auswahl der Voltammogramme von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (a/b; $A = 6.80 \text{ mm}^2$) und GC (c/d; $A = 6.89 \text{ mm}^2$) unter planaren Diffusionsbedingungen bei einer Konzentration von 44 μM gezeigt. Die I - E -Kurven von **3** zeigen in DCM mit dem

konventionellen Leitsalzanion PF_6^- ein ähnliches Verhalten wie es bereits an **4** – **6** beobachtet wurde. Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p ist an Pt 51 ± 2 mV (bis 10 Vs^{-1}) und an GC 52 ± 2 mV (bis 1 Vs^{-1} ; Tabelle 36). Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationen konnte zeigen, dass diese Werte durch zwei Ein-ET-Reaktionen verursacht werden (Abb. 51), welche ein ΔE_{Sim}^0 von 26 mV (Pt) bzw. 30 mV (GC) aufweisen (Tabelle 35). Auch in diesem System ist von einer Inversion der beiden Ein-ET-Reaktionen auszugehen. Unterstützt wird diese Hypothese durch den positiven Wert des $\Delta\Delta G^{0*}$. An Pt ist das ΔE_p bis 10 Vs^{-1} sowohl über c als auch v konstant und steigt für 100 Vs^{-1} auf 121 mV an, bis 20 Vs^{-1} kann das System als elektrochemisch reversibel angesehen werden. Ein IR -Drop ist an der Pt-Elektrode also auszuschließen. Im mittleren v -Bereich ist an der GC-Elektrode eine Zunahme der ΔE_p -Werte mit zunehmender Konzentration zu beobachten. Ein IR -Drop ist an GC somit nicht ausschließbar, allerdings ist ΔE_p im hohen v -Bereich mit c konstant. Des Weiteren nimmt ΔE_p bereits ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 Vs^{-1} stetig zu. Die ET-Reaktion geht mit einem ΔE_p von 135 mV für 100 Vs^{-1} in den quasireversiblen Redox-Prozess über.

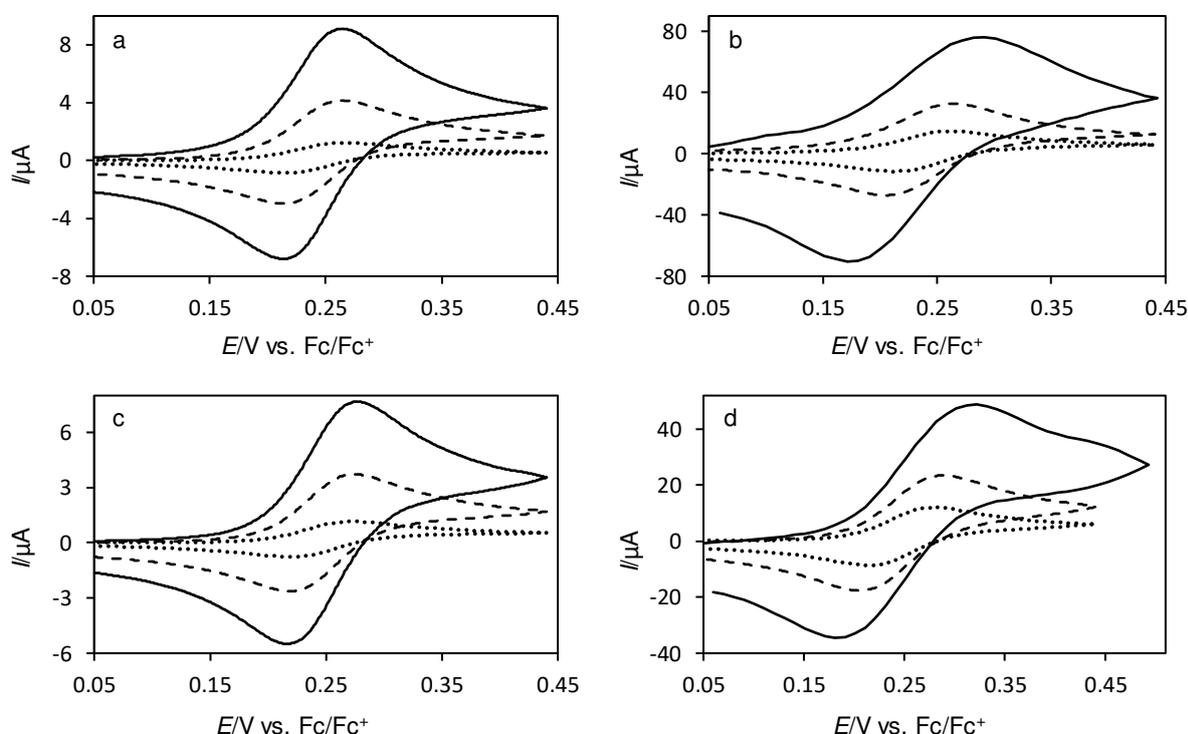


Abb. 50: Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (a/b; $c = 44 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 44 \mu\text{M}$) unter planaren Diffusionsbedingungen, beide Elektroden mit einem $\text{Ø} = 3$ mm, a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2$ mV), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie; $E_{\text{Step}} = 10$ mV).

Tabelle 35: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **3** in 0.1 $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	224	250	26	2.85	-2.51	1.00
GC	230	260	30	3.35	-2.89	0.62

Die Ähnlichkeit zu **4** – **6** zeigt sich ebenfalls in der Potentiallage. Die Mittelwertpotentiale sind mit 238 ± 1 mV an Pt und 246 ± 1 an GC nahezu identisch mit den Mittelwertpotentialen von **4** – **6** unter gleichen Bedingungen. Allerdings nehmen die Werte an Pt im hohen v -Bereich ab

(Tabelle 37). Der Grund hierfür könnte sein, dass beim Übergang in das quasireversible Verhalten die Verschiebung des Reduktionspeaks zu niedrigerem Potential stärker ausgeprägt ist als die Verschiebung des Oxidationspeaks zu höherem Potential. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass an der Pt-Elektrode ein Adsorptionseffekt beobachtet wird.

Tabelle 36: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 9$ (9) μM	18 (18) μM	27 (26) μM	36 (35) μM	44 (44) μM
0.05	50 (50)	51 (51)	51 (51)	52 (52)	51 (50)
0.1	52 (50)	51 (50)	50 (52)	50 (51)	51 (51)
0.2	49 (50)	51 (51)	49 (52)	49 (51)	50 (52)
0.5	50 (55)	49 (51)	50 (55)	50 (55)	49 (55)
1	52 (51)	50 (52)	50 (55)	49 (56)	49 (57)
2	50 (50)	48 (53)	50 (57)	49 (60)	50 (61)
5	54 (57)	52 (61)	52 (61)	50 (63)	48 (63)
10	59 (63)	55 (65)	55 (67)	50 (69)	50 (72)
20	66 (73)	62 (77)	66 (79)	60 (79)	60 (85)
50	83 (103)	68 (103)	83 (103)	83 (103)	83 (103)
100	111 (131)	101 (131)	121 (131)	111 (141)	121 (141)

Tabelle 37: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern) in mV gegen Fc/Fc⁺ referenziert.

ν / Vs^{-1}	$c = 9$ (9) μM	18 (18) μM	27 (26) μM	36 (35) μM	44 (44) μM
0.05	239 (245)	240 (245)	239 (245)	239 (246)	240 (246)
0.1	238 (245)	239 (245)	239 (246)	239 (245)	240 (246)
0.2	238 (245)	239 (245)	239 (246)	239 (245)	239 (247)
0.5	238 (244)	238 (245)	238 (246)	238 (247)	239 (247)
1	237 (245)	238 (246)	238 (246)	239 (246)	239 (247)
2	237 (245)	238 (245)	238 (246)	239 (246)	239 (248)
5	237 (246)	237 (246)	236 (246)	234 (247)	238 (247)
10	236 (246)	236 (246)	236 (246)	237 (247)	236 (248)
20	235 (245)	235 (245)	235 (246)	234 (244)	234 (247)
50	233 (247)	235 (247)	233 (247)	233 (247)	233 (247)
100	226 (246)	231 (246)	231 (246)	236 (251)	231 (251)

Adsorptionskontrolliertes Verhalten an Pt vs. diffusionskontrolliertes Verhalten an GC

Das Peakstromverhältnis an der GC-Elektrode ist bis 5 Vs⁻¹ mit einem Wert von 1.01 ± 0.02 nahezu konstant und steigt ab 10 Vs⁻¹ auf 1.08 ± 0.02 an (Tabelle 38). An der Pt-Elektrode wird bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ein ähnliches Verhalten beobachtet. Allerdings ist ab 10 Vs⁻¹ sowohl für die oxidative als auch für die reduktive *I-E*-Kurve eine überproportionale Zunahme des Stromwerts zu beobachten (Abb. 51b). Ein Vergleich zwischen den experimentellen Daten (gepunktete Linie) und der dazugehörigen Simulation (durchgezogene Linie) verdeutlicht dies (Abb. 51). Das Peakstromverhältnis steigt an Pt auf 1.33 und sinkt mit Zunahme der Konzentration auf 1.24 ab. In Abb. 51 ist der direkte Vergleich zwischen der diffundierenden Spezies und dem simuliertem Voltammogramm bei 0.5 Vs⁻¹ gezeigt. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt könnte Adsorption auf der Pt-Oberfläche sein. Einen Beleg

für diesen Verdacht zeigen die normierten Peakströme und die konzentrationsnormierten Peakströme als Funktion von $v^{1/2}$ (Abb. 52).

Tabelle 38: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 9 \text{ (9) } \mu\text{M}$	18 (18) μM	27 (26) μM	36 (35) μM	44 (44) μM
0.05	0.95 (0.96)	0.98 (0.96)	0.96 (0.97)	0.97 (0.97)	0.98 (0.97)
0.1	0.98 (0.98)	1.00 (0.99)	0.99 (0.99)	1.00 (0.99)	1.00 (0.99)
0.2	1.00 (0.99)	1.01 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)
0.5	1.01 (1.03)	1.01 (1.01)	1.01 (1.01)	1.00 (1.01)	1.00 (1.01)
1	1.02 (1.00)	1.01 (1.01)	1.01 (1.01)	1.02 (1.02)	1.01 (1.01)
2	1.01 (1.02)	1.02 (1.03)	1.03 (1.03)	1.04 (1.03)	1.02 (1.03)
5	1.02 (1.05)	1.06 (1.05)	1.06 (1.06)	1.06 (1.05)	1.06 (1.04)
10	0.94 (1.07)	1.08 (1.03)	1.05 (1.05)	1.12 (1.06)	1.11 (1.08)
20	1.05 (1.11)	1.09 (1.04)	1.07 (1.07)	1.12 (1.07)	1.10 (1.09)
50	1.21 (1.13)	1.17 (1.09)	1.15 (1.09)	1.15 (1.08)	1.14 (1.09)
100	1.33 (1.08)	1.27 (1.07)	1.28 (1.09)	1.26 (1.08)	1.24 (1.06)

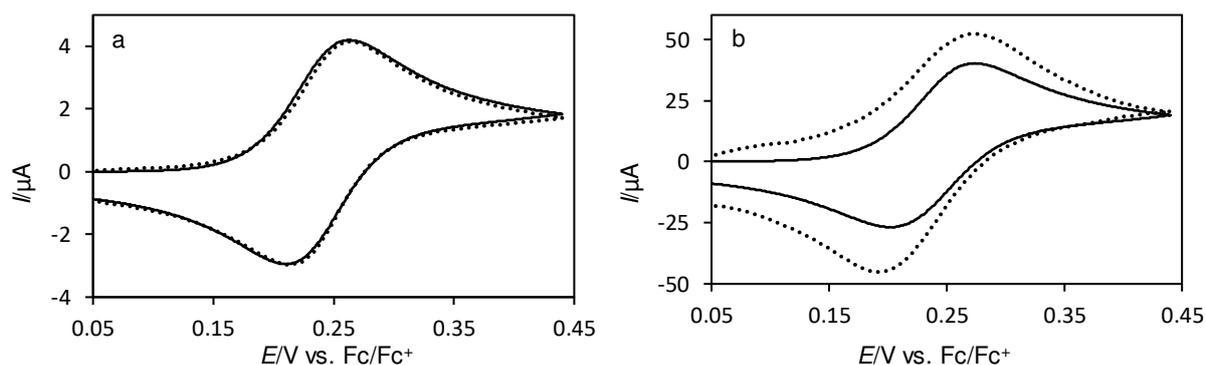


Abb. 51: Voltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt ($c = 44 \mu\text{M}$; gepunktete Linie); a: diffusionskontrolliertes Verhalten ($v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$); b: überproportionale Zunahme der Peakströme ($v = 50 \text{ Vs}^{-1}$; gepunktete Linie); Simuliertes Voltammogramm für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 224 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 250 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 1.22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_{s1} = 0.95 \text{ cms}^{-1}$, $k_{s2} = 0.3 \text{ cms}^{-1}$, $c = 44 \mu\text{M}$, $A = 0.068 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen)

In Abb. 52 ist der Plot der über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakströme als Funktion von $v^{1/2}$ gezeigt. Um das Verhalten der diffundierenden Spezies zu symbolisieren, wurde eine Ausgleichsgerade durch die Punkte von 0.05 bis 1 Vs^{-1} gelegt und auf $v^{1/2} = 10 \text{ V}^{1/2}\text{s}^{-1/2}$ extrapoliert. Der Oxidationspeakstrom an Pt steigt im hohen v -Bereich stärker an, als es für die rein diffundierende Spezies der Fall wäre (gepunktete Linie). Allerdings steigen die Ic^{-1} -Werte bereits im niedrigen v -Bereich an, was zu einer erhöhten Steigung der Ausgleichsgerade führt. Für eine rein diffundierende Spezies würde die Ausgleichsgerade vermutlich einen geringeren Anstieg aufweisen. Belegt wird dies durch den kontinuierlichen Anstieg der normierten Ströme (Tabelle 39). Somit ist die Abweichung größer als es im Plot dargestellt wird. An der GC-Elektrode ist der lineare Zusammenhang des Ic^{-1} -Werte von $v^{1/2}$ ebenfalls nicht gegeben. Wie bei den vorangegangenen Verbindungen weichen hier die Ic^{-1} -Werte vermutlich durch den Übergang in den quasireversiblen ET zu niedrigeren Werten hin ab. An der Pt-Elektrode nimmt der I_{norm} sowohl über c als auch über v stetig von 100 auf $171 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ zu. An GC ist I_{norm} im niedrigen v -Bereich bis 10 Vs^{-1} mit $120 \pm 2 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ nahezu konstant und sinkt im oberen v -Bereich auf $101 - 112 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ ab.

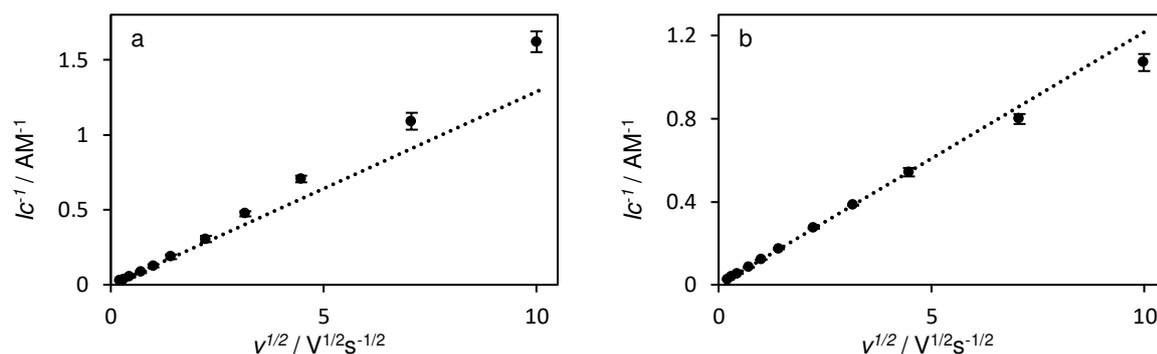


Abb. 52: Funktion des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $I_p c^{-1}$ von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ gegen $v^{1/2}$ (Punkte), a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9985$; b: $R^2 = 0.9998$).

Tabelle 39: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und an GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 9$ (9) μM	18 (18) μM	27 (26) μM	36 (35) μM	44 (44) μM
0.05	100 (117)	112 (116)	114 (116)	119 (118)	125 (119)
0.1	100 (118)	113 (116)	115 (117)	120 (118)	126 (120)
0.2	101 (118)	114 (117)	117 (118)	121 (118)	128 (121)
0.5	103 (118)	116 (116)	112 (118)	125 (118)	132 (121)
1	109 (122)	123 (119)	126 (121)	130 (120)	139 (123)
2	113 (124)	128 (121)	134 (122)	136 (121)	145 (125)
5	120 (122)	134 (121)	138 (121)	142 (121)	148 (124)
10	142 (121)	146 (121)	154 (121)	150 (120)	157 (122)
20	152 (130)	152 (118)	160 (120)	160 (117)	164 (121)
50	148 (117)	144 (109)	156 (112)	158 (110)	167 (117)
100	154 (111)	154 (101)	164 (106)	167 (104)	171 (112)

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und der Anzahl übertragener Elektronen n

Die Experimente von **4** – **6** konnten eine Zwei-ET-Reaktion während des Redox-Prozesses belegen. Auf dieser Grundlage wird vermutet, dass bei **3** ebenfalls während des Redox-Vorgangs zwei Elektronen übertragen werden. Um dies zu überprüfen, wurde der Diffusionskoeffizient mit Gl. (35) bestimmt. Es wurde für D ein Wert von $1.22 \pm 0.07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ermittelt. Daraus lässt sich mit Gl. (31) die Anzahl der übertragenen Elektronen von 1.94 ± 0.13 berechnen. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich beim Redoxvorgang um eine Zwei-ET-Reaktionen handelt.

4.7.2. Elektrochemische Untersuchung von **3** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt (V3S3) und an GC (V3S4)

Aufbauend auf 4.7.1 wurde **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ elektrochemisch untersucht. Eine Auswahl der cyclovoltametrische Experimente ist in Abb. 53 dargestellt. Die elektrochemische Untersuchung wurde in einem Konzentrationsbereich von 8 bis 82 μM und in einem v -Bereich von 0.05 – 100 Vs^{-1} durchgeführt. Experimente an der Pt-UME erfolgten im Geschwindigkeitsbereich von 0.001 – 0.01 Vs^{-1} . Die Voltammogramme an Pt sind in Abb. 53a und b gezeigt, Abb. 53c und d zeigen die Voltammogramme an GC. Bei beiden Elektroden handelt es sich um 3 mm Elektroden.

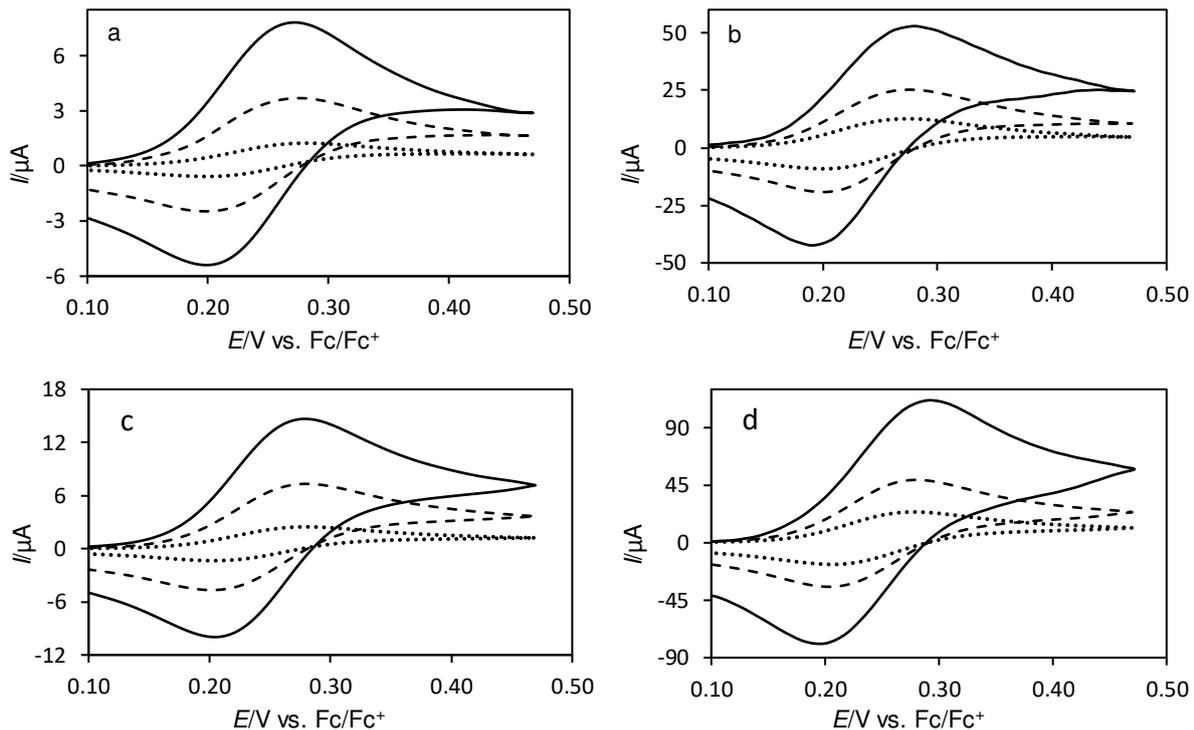


Abb. 53: Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt (a/b; $c = 39 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 82 \mu\text{M}$) unter planaren Diffusionsbedingungen beide Elektroden mit einem $\varnothing = 3 \text{ mm}$, a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2 \text{ mV}$), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie; $E_{\text{Step}} = 10 \text{ mV}$).

Wie bereits bei **4** – **6** ist ΔE_p von **3** in MeCN bei gleichen Umgebungsbedingungen ebenfalls um $\sim 25 \text{ mV}$ größer als in DCM (Tabelle 40). Im Geschwindigkeitsbereich zwischen 0.05 und 2 Vs^{-1} ließ sich an der GC-Elektrode ein ΔE_p von $77 \pm 2 \text{ mV}$ bestimmen. Für 5 Vs^{-1} sinkt das ΔE_p auf 69 mV ab und steigt für 100 Vs^{-1} auf 91 mV an. Die Abnahme des ΔE_p für 5 Vs^{-1} lässt sich weder durch einen Adsorptionseffekt noch durch eine Überkompensation des Widerstands erklären. Das Peakstromverhältnis und der normierte Strom weisen keine Auffälligkeiten auf, welche bei einem Adsorptionseffekt zu erwarten wären. Allerdings ist erst ab 0.5 Vs^{-1} ein Peakstromverhältnis von 1.01 ± 0.03 gegeben, unterhalb 0.5 Vs^{-1} ist das Verhältnis durch Kanteneffekte niedriger (Tabelle 43). Folge- oder Nebenreaktionen können daher ausgeschlossen werden.

Die Peakströme an der GC-Elektrode zeigen über den gesamten Geschwindigkeitsbereich einen linearen Zusammenhang mit $v^{1/2}$ (Abb. 55b). Dies und ein über c und v unabhängiger normierter Strom von $128 \pm 4 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ bestätigen eine reine diffundierende Spezies von **3** in MeCN mit NBu₄PF₆ an GC. Im niedrigen v -Bereich, kann dieses System an der GC-Elektrode als elektrochemisch reversibel angesehen werden. Die Potentiallage \bar{E} ist mit $241 \pm 1 \text{ mV}$ konstant (Tabelle 42) und gleicht der Potentiallage von **4** – **6** unter gleichen Bedingungen.

Die Werte des ΔE_p sind an der Pt-Elektrode weder über c noch über v konstant. Im niedrigen v -Bereich kann ab der 2. Konzentration ($16 \mu\text{M}$) ein Wert von $\sim 78 \pm 3 \text{ mV}$ bestimmt werden (Tabelle 40, grau markierter Bereich). Zwischen 24 und $39 \mu\text{M}$ sind die Werte bis 100 Vs^{-1} unabhängig von c , allerdings nehmen die Werte bis 10 Vs^{-1} kontinuierlich ab und steigen für 100 Vs^{-1} auf 91 mV an. Die Zunahme vom ΔE_p über c für 100 Vs^{-1} könnte durch das $E_{\text{Step}} = 10 \text{ mV}$ verursacht werden. Für $c = 8 \mu\text{M}$ sinkt ΔE_p auf 59 mV und steigt mit zunehmendem v wieder an. Hervorgerufen wird dies bei niedriger Konzentration vermutlich durch das geringe Verhältnis zwischen faradayschem und kapazitivem Stromanteil (Abb. 54a).

Tabelle 40: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern); grauer Bereich bezieht sich auf die Werte an der Pt-Elektrode.

ν / Vs^{-1}	$c = 8$ (17) μM	16 (34) μM	24 (50) μM	32 (66) μM	39 (82) μM
0.05	91 (82)	84 (79)	84 (77)	82 (74)	82 (75)
0.1	84 (79)	79 (77)	80 (77)	80 (76)	78 (77)
0.2	80 (76)	77 (75)	77 (75)	78 (76)	76 (76)
0.5	67 (79)	76 (78)	74 (78)	76 (79)	76 (77)
1	72 (78)	76 (78)	74 (76)	76 (78)	74 (78)
2	63 (74)	67 (74)	72 (74)	76 (73)	72 (74)
5	63 (67)	65 (69)	72 (69)	74 (69)	74 (69)
10	61 (69)	65 (69)	70 (72)	72 (72)	74 (73)
20	66 (73)	70 (73)	73 (73)	77 (75)	75 (75)
50	59 (73)	68 (78)	78 (83)	78 (83)	78 (83)
100	71 (81)	81 (91)	91 (91)	91 (91)	91 (91)

Das resultierende grundstromkorrigierte Voltammogramm kann durch das geringe Verhältnis zwischen Grundstrom und Messstrom des Experiments artefaktbehaftet sein (Abb. 54b). Wie schon in vergangenen Systemen ist auch bei **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN eine Verschiebung der Potentiallage über c und ν zu beobachten. Innerhalb des grau markierten Bereichs in Tabelle 42, lässt sich ein \bar{E} von 239 ± 2 mV bestimmen. Unterhalb der Markierung ist das \bar{E} in den weniger positiven Potentialbereich verschoben. Das bereits besprochene Verhältnis zwischen dem faradayschem und dem kapazitivem Stromanteil könnte hierfür verantwortlich sein.

Allerdings kann aufgrund der Ergebnisse für **4** – **6** an der Pt-Elektrode ein Adsorptionseffekt nicht ausgeschlossen werden. Der normierte Strom für die Oxidation ist mit $139 \pm 7 \text{ mA M}^{-1} \text{ V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ nahezu konstant. Die konzentrationsnormierten Oxidationspeakströme weisen eine lineare Abhängigkeit von $\nu^{1/2}$ auf (Abb. 55).

Tabelle 41: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **3** in 0.1 NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	212	268	56	9.55	-5.40	-1.89
GC	216	265	49	7.20	-4.73	-1.22

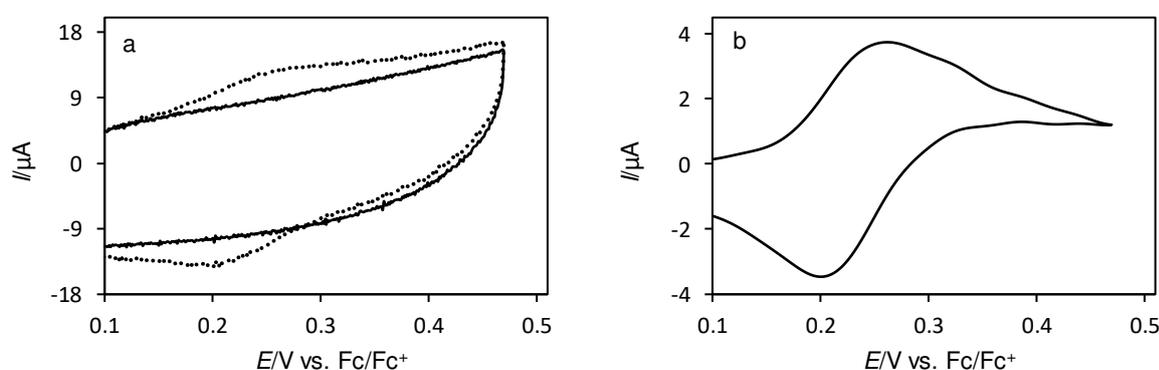


Abb. 54: I - E -Kurve von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt für 10 Vs^{-1} und $8 \mu\text{M}$; a: unkorrigierter experimenteller Kurvenverlauf (gepunktete Linie) und Grundstrom des Experiments (durchgezogene Linie); b: Grundstromkorrigiertes Voltammogramm.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationen konnte zeigen, dass das ΔE_{Sim}^0 an Pt 56 bzw. an GC 49 mV auseinander liegt. Das aus ΔE_{Sim}^0 berechnete $\Delta \Delta G^{0*}$ liegt im geringen negativen Bereich, was auf eine geringe Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten schließen lässt.

Tabelle 42: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern) in mV gegen Fc/Fc⁺ referenziert.

ν / Vs^{-1}	$c = 8 (17) \mu\text{M}$	16 (34) μM	24 (50) μM	32 (66) μM	39 (82) μM
0.05	240 (240)	240 (241)	241 (241)	241 (241)	240 (241)
0.1	240 (240)	239 (240)	239 (241)	241 (242)	239 (242)
0.2	238 (239)	238 (240)	239 (241)	241 (242)	239 (242)
0.5	235 (237)	236 (242)	239 (240)	239 (241)	238 (241)
1	238 (240)	234 (242)	238 (240)	238 (240)	237 (242)
2	232 (240)	232 (240)	236 (240)	238 (240)	236 (240)
5	232 (240)	234 (242)	236 (242)	238 (242)	238 (242)
10	233 (240)	234 (240)	237 (242)	239 (242)	238 (242)
20	230 (241)	232 (241)	238 (241)	240 (242)	239 (242)
50	231 (242)	231 (240)	236 (242)	236 (242)	236 (242)
100	226 (240)	231 (245)	236 (245)	236 (242)	236 (245)

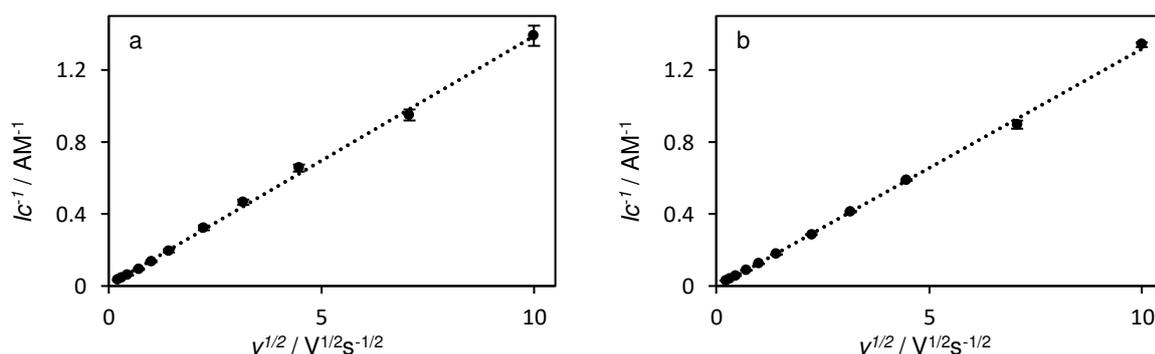


Abb. 55: Funktion des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $I_p c^{-1}$ (Punkte) von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN gegen $\nu^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $\nu = 0.05 - 100 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9985$; b: $R^2 = 0.9990$).

Tabelle 43: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 8 (17) \mu\text{M}$	16 (34) μM	24 (50) μM	32 (66) μM	39 (82) μM
0.05	0.78 (0.78)	0.77 (0.81)	0.78 (0.84)	0.79 (0.86)	0.80 (0.87)
0.1	0.90 (0.86)	0.87 (0.88)	0.87 (0.89)	0.88 (0.91)	0.89 (0.92)
0.2	0.97 (0.91)	0.93 (0.92)	0.93 (0.93)	0.93 (0.94)	0.93 (0.94)
0.5	1.01 (0.94)	0.97 (0.96)	0.98 (0.96)	0.97 (0.96)	0.97 (0.97)
1	0.99 (0.98)	0.93 (0.99)	0.99 (0.99)	0.97 (0.99)	0.96 (0.99)
2	0.99 (0.99)	0.94 (1.00)	0.99 (1.00)	0.97 (1.00)	0.96 (1.00)
5	1.08 (1.02)	0.99 (1.02)	1.01 (1.02)	1.02 (1.03)	0.99 (1.03)
10	1.17 (1.01)	1.08 (1.02)	1.07 (1.02)	1.07 (1.02)	1.04 (1.03)
20	1.21 (1.02)	1.12 (1.02)	1.10 (1.04)	1.09 (1.02)	1.05 (1.03)
50	1.28 (1.01)	1.15 (1.02)	1.12 (1.03)	1.10 (1.03)	1.08 (1.04)
100	1.25 (0.99)	1.18 (1.03)	1.11 (1.03)	1.12 (1.04)	1.11 (1.04)

Der Diffusionskoeffizienten wurde mithilfe von Gl. (35) berechnet ($D = 1.37 \pm 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) und mit Gl. (31) wurde die Anzahl übertragener Elektronen von 1.94 ± 0.13 bestimmt. Somit kann von einer Zwei-ET-Reaktion ausgegangen werden.

4.7.3. Elektrochemische Untersuchung von **3** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V3S5) und an GC (V3S6)

Für die Elektrolytzusammensetzung $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ konnte für **4** erstmal definierte Schultern für die I - E -Kurve der Oxidation bzw. Reduktion der beiden Ein-ET-Reaktionen beobachtet werden. Diese Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen ist für **3** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ verstärkt und deutlich ausgeprägter als für **4** – **6** (Abb. 56). Im niedrigen v -Bereich ist es möglich, das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz der einzelnen ET-Reaktionen direkt aus den I - E -Kurven zu bestimmen. Die Ermittlung der separaten Peaks erfolgte über das Menü „Peak search“ mit der GPES-Software.

Tabelle 44: Peakpotentialdifferenz ΔE_{p1} (ox I/red I; in mV) der 1. ET-Reaktion der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern). Nicht bestimmbare Werte sind mit „-“ gekennzeichnet.

v / Vs^{-1}	$c = 5$ (13) μM	10 (25) μM	14 (38) μM	19 (50) μM	24 (62) μM
0.05	63 (68)	65 (67)	64 (65)	63 (67)	63 (66)
0.1	63 (68)	65 (70)	64 (68)	64 (69)	64 (70)
0.2	68 (69)	67 (70)	66 (70)	65 (72)	64 (72)
0.5	74 (74)	71 (71)	72 (74)	72 (77)	71 (79)
1	87 (70)	79 (76)	80 (78)	80 (82)	82 (84)
2	- (75)	- (79)	- (85)	- (90)	- (92)
5	- (70)	- (87)	- (92)	- (98)	- (99)

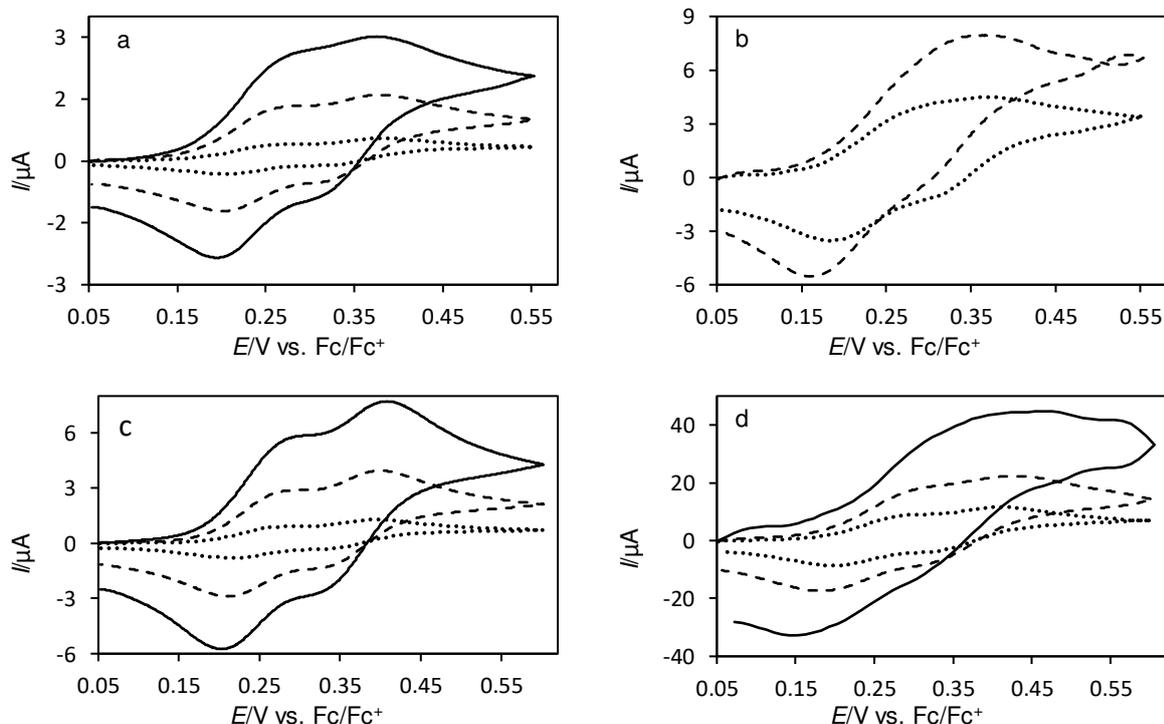


Abb. 56: Voltammogramme von **3** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (a/b; $c = 24 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 62 \mu\text{M}$) unter planaren Diffusionsbedingungen; a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; SP = 2 mV), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie, SP (step potential) = 10 mV).

An der Pt-Elektrode lässt sich das ΔE_p der beiden ET-Reaktionen aus den Cyclovoltammogrammen bis $\sim 1 \text{ Vs}^{-1}$ und an der GC-Elektrode bis 5 Vs^{-1} bestimmen. Die Peakseparation ΔE_p beider ET-Reaktionen ist unabhängig vom Elektrodenmaterial (Tabelle 44 und Tabelle 45). An der Pt-Elektrode ist keine Änderung über die Konzentrationen zu beobachten, so dass für die Pt-Elektrode ein iR -Drop in diesem v -Bereich ausgeschlossen werden kann.

Für beide Redox-Vorgänge kann an der Pt-Elektrode bis 0.2 Vs^{-1} ein ΔE_p von $65 \pm 2 \text{ mV}$ beobachtet werden, welches mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ansteigt. Bereits für 2 Vs^{-1} sind die Peaks beider ET-Reaktionen überlagert und nicht mehr einzeln auswertbar.

Tabelle 45: Peakpotentialdifferenz $\Delta E_{p,2}$ (ox II/red II; in mV) der 2. ET-Reaktion der Cyclovoltammogramme von **3** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 8 (17) \mu\text{M}$	$16 (34) \mu\text{M}$	$24 (50) \mu\text{M}$	$32 (66) \mu\text{M}$	$39 (82) \mu\text{M}$
0.05	60 (63)	61 (63)	62 (62)	63 (64)	63 (65)
0.1	62 (64)	64 (65)	63 (65)	65 (67)	65 (67)
0.2	64 (64)	64 (66)	66 (68)	66 (69)	67 (69)
0.5	64 (69)	67 (71)	70 (74)	70 (75)	65 (76)
1	64 (71)	61 (75)	69 (80)	68 (82)	69 (83)
2	- (76)	- (71)	- (88)	- (91)	- (94)
5	- (90)	- (95)	- (103)	- (104)	- (105)

Die Werte an der GC-Elektrode zeigen bereits für 0.2 Vs^{-1} eine Abhängigkeit von c , welche sich mit zunehmendem v stärker ausprägt. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch einen iR -Drop, welcher bereits im niedrigen v -Bereich einsetzt. Bis 2 Vs^{-1} ist für den 1. ET ein ΔE_p von $69 \pm 2 \text{ mV}$ und für den 2. ET $65 \pm 2 \text{ mV}$ bestimmt worden. In niedrigen v -Bereich können beide ET-Reaktionen an beiden Elektroden als elektrochemisch reversibel angesehen werden, mit zunehmendem v gehen die ET-Reaktionen in einen quasireversiblen Prozess über und die beiden Peaks überlagern sich.

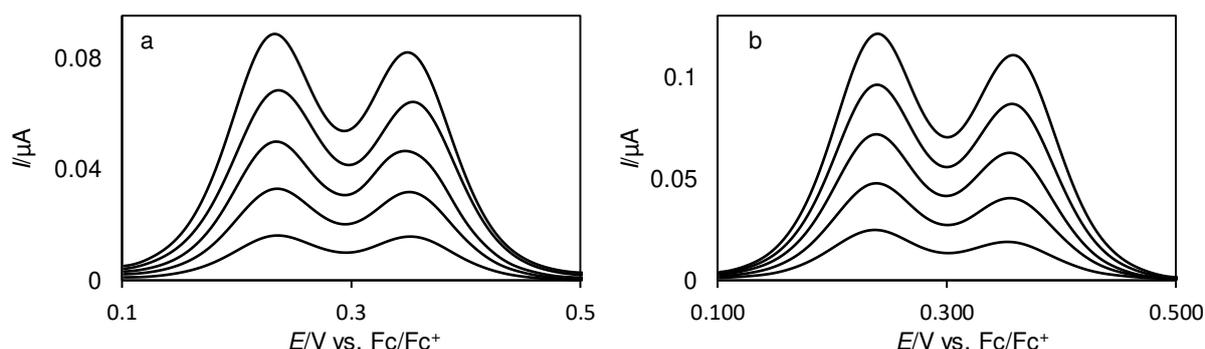


Abb. 57: Differenzial-Puls-Voltammogramm von **3** in $0.01 \text{ NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (a; $c = 8, 16, 24, 32, 39 \mu\text{M}$) und GC (b; $17, 34, 50, 66, 82 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s , Modulationsamplitude 5 mV

Aus den I - E -Kurven ließen sich die Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 bestimmen und die daraus resultierende Formalpotentialdifferenz ΔE^0 (Tabelle 46) ermitteln. Das Formalpotential E_1^0 mit 240 ± 2 (Pt) und $247 \pm 2 \text{ mV}$ (GC) des ersten Redox-Vorgangs, gleicht dem Mittelwertpotential von **3** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$. Die zweite Oxidation ist mit 350 ± 3 (Pt) und $360 \pm 3 \text{ mV}$ (GC) um 110 bzw. 114 mV in den positiveren Potentialbereich verschoben. Die bestimmten Formalpotentiale sind konsistent mit den ermittelten Werten aus der Differenzial-Puls-Voltammetrie (Abb. 57). Allerdings ist an der GC-Elektrode für den 2. ET eine Abweichung von wenigen mV

zwischen den experimentellen Daten (CV und DPV) und der Simulation zu beobachten (Tabelle 46).

Tabelle 46: Werte der elektrochemischen Parameter der Oxidation von **3** in 0.1 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC: Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 aus CV, DPV und Simulation, Peakpotentialdifferenz beider ETs und Formalpotentialdifferenz ΔE^0 und Peakpotentialdifferenz ΔE_p ; alle Potential-Werte sind in mV angegeben.

	$E_{1,CV}^0$	$E_{2,CV}^0$	ΔE^0	$E_{1,DPV}^0$	$E_{2,DPV}^0$	$E_{1,Sim}^0$	$E_{2,Sim}^0$	ΔE_{Sim}^0	$\Delta E_{p,1}$	$\Delta E_{p,2}$
Pt	240 ± 2	350 ± 3	110	237 ± 2	355 ± 3	233	357	124	65 ± 2	65 ± 2
GC	247 ± 2	360 ± 3	114	237 ± 1	356 ± 2	241	368	127	69 ± 2	65 ± 2

Die Verschiebung des zweiten Redox-Vorgangs lässt die Vermutung zu, dass durch die Verwendung des schwach koordinierende Anions Al(pftb)₄⁻ eine geringere Ionenpaarbildung auftritt und dadurch die erneute zweite Oxidation von **3**, aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Fc-Einheiten, bei einem höheren Potential erfolgt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden für die Berechnung von K_c und $\Delta\Delta G^{0*}$ die E^0 -Werte aus den Simulationen verwendet. Die erhaltenen Werte für $\Delta\Delta G^{0*}$ von -8.45 (Pt) bzw. -8.74 (GC) kJmol⁻¹ weisen auf eine moderate bis schwache Wechselwirkung hin und belegen die oben genannte Hypothese (Tabelle 47).

Aufgrund des geringen Verhältnisses zwischen dem faradayschen und kapazitivem Strom, können die elektrochemischen Experimente an der Pt-Elektrode nur bis 10 Vs⁻¹ grundstromkorrigiert werden. Für $\nu > 10$ Vs⁻¹ wird das in Kapitel 4.4.2 beschriebene Artefakt beobachtet (Abb. 56b). Für diese Voltammogramme kommt es beim Potentialrichtungswechsel zu einer Überschneidung der I - E -Kurven.

Tabelle 47: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **3** in 0.1 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1,Sim}^0$ und $E_{2,Sim}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{Sim}^0 = E_{1,Sim}^0 - E_{2,Sim}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	$E_{1,Sim}^0$	$E_{2,Sim}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	233	357	124	147.9	-11.96	-8.45
GC	241	368	127	166.9	-12.25	-8.74

In Abb. 56a ist ein weiterer Effekt zu beobachten, im Cyclovoltammogramm ist die Zunahme der Stromintensität des zweiten Oxidationspeaks an der Pt-Elektrode geringer als die Zunahme des ersten Oxidationspeaks, wie es in den DPV-Aufnahmen ebenfalls der Fall ist. Aufgrund der Überlagerung der Peaks kann nur für den zweiten Redoxvorgang der absolute normierte Strom und Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ betrachtet werden. Der absolute normierte Strom an der Pt-Elektrode nimmt zunächst für 8 μ M mit steigendem ν zu. Für Konzentrationen ab 16 μ M nimmt $I_{norm,2}$ mit steigendem ν ab. Im Plot Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ ist aufgrund der kontinuierlichen Abnahme der Stromwerte, eine lineare Abhängigkeit des Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ zu beobachten (Abb. 58a). Im Gegensatz zur Pt-Elektrode ist der absolute normierte Strom an der GC-Elektrode nahezu unabhängig von c und nimmt mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ab. Die Abnahme des Stroms ist ebenfalls in Abb. 58b zu erkennen. An dieser Stelle kann vermutlich von einem Übergang des reversiblen ET im niedrigen ν -Bereich in einen quasireversiblen ET im hohen ν -Bereich ausgegangen werden. Allerdings ist zu beachten, dass die normierten Ströme $I_{norm,2}$ teilweise von den Strömen des ersten ET überlagert werden, so dass diese nur als Näherung angesehen werden können.

Tabelle 48: Normierter Strom $I_{\text{norm},2}$ (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und an GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 8$ (17) μM	16 (34) μM	24 (50) μM	32 (66) μM	39 (82) μM
0.05	89.3 (88.3)	93.9 (90.0)	97.1 (89.9)	99.5 (91.0)	103.3 (92.2)
0.1	87.2 (86.9)	91.4 (88.4)	93.8 (88.3)	97.2 (89.6)	101.5 (91.0)
0.2	86.6 (86.7)	90.2 (88.0)	82.0 (87.9)	95.6 (89.1)	98.4 (90.5)
0.5	83.5 (86.3)	88.3 (87.5)	89.5 (87.0)	92.8 (88.1)	85.0 (89.5)
1	85.3 (86.3)	87.8 (87.1)	88.7 (86.6)	91.5 (87.4)	93.3 (88.8)
2	89.8 (87.0)	89.3 (86.8)	89.4 (85.8)	88.8 (86.1)	79.7 (87.5)
5	92.2 (83.2)	87.7 (84.8)	86.6 (83.2)	82.7 (82.9)	84.6 (83.4)
10	96.2 (81.9)	83.9 (83.3)	86.0 (81.3)	82.9 (80.9)	82.7 (82.2)
20	- (82.6)	- (81.0)	- (78.6)	- (78.4)	- (80.1)
50	- (78.8)	- (75.5)	- (71.3)	- (71.2)	- (87.9)
100	- (69.4)	- (69.8)	- (67.7)	- (68.5)	- (71.7)

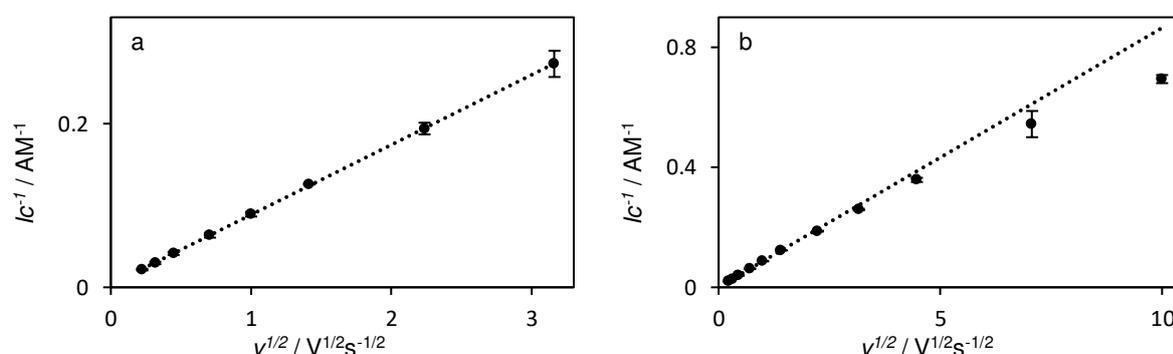


Abb. 58: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme I_c^{-1} (Punkte) von **3** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ als Funktion von $\nu^{1/2}$; a: Pt-Elektrode bis 10 Vs^{-1} ; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $\nu = 0.05 - 10 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$); b: $\nu = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$).

4.7.4. Elektrochemische Untersuchung von **3** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC (V3S8)

Mit der Elektrolytkombination $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ soll überprüft werden, ob auch in Acetonitril bei Verwendung des schwach koordinierenden $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anions, wie in DCM, einer Verstärkung der Separation beider Ein-ET-Reaktionen erfolgt.

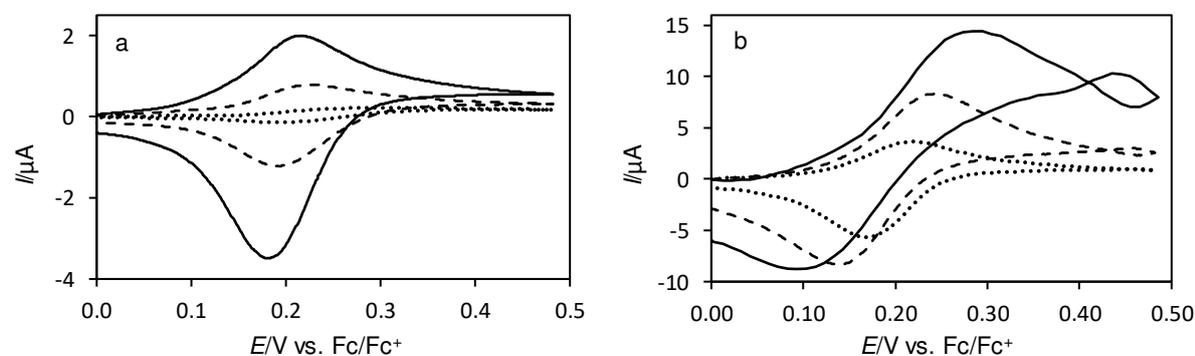


Abb. 59: Voltammogramme von **3** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC (a/b; $c = 8 \mu\text{M}$) unter adsorptionskontrollierten Bedingungen; a: $\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $\nu = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie; SP = 2 mV), $\nu = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie, SP = 10 mV).

Die Leitsalzkonzentration wurde auf 0.01 M eingestellt. Nach beendetem Experiment erwies es sich als äußerst schwierig, die Elektrodenoberfläche wieder von der adsorbierten Spezies zu befreien. Aufgrund dessen und der Tatsache, dass keine Separation der beiden ET-Reaktionen in den Cyclovoltammogrammen beobachtet wurden, wurde auf Experimente an der Pt-Elektrode verzichtet.

In Abb. 59 ist eine Auswahl der Cyclovoltammogramme von **3** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ gezeigt. Der Reduktionspeak zeigt in der I - E -Kurve eine Formänderung, hierbei nimmt die Stromintensität überproportional zu und die Peaks werden für 2 Vs^{-1} nahezu symmetrisch. Dies sind Merkmale für eine ausgeprägte Adsorption auf der Elektrodenoberfläche. Wie die Werte in Tabelle 49 (linke Spalten) zeigen, nimmt das ΔE_p mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit von 130 mV auf 31 mV ab und steigt für 100 Vs^{-1} auf 191 mV an. Der Anstieg des ΔE_p wird durch den Übergang in einen elektrochemisch quasireversiblen Zustand hervorgerufen. Des Weiteren ist eine Verschiebung des Mittelwertpotentials zu einem weniger positiven Potential festzustellen (Tabelle 49; rechte Spalten). Die Verschiebung der Potentiallage zu einem weniger positiven Potential und das kleiner werdende ΔE_p sind beides Anzeichen für Adsorption. Diese Effekte nehmen mit zunehmender Substratkonzentration ab, sind aber auch bei höheren Konzentrationen noch ausgeprägt. Für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten und hohe Konzentrationen, lässt sich ein \bar{E} von 261 mV reproduzieren. Die Differenz von 17 mV, im Vergleich zum \bar{E} in $0.1 \text{ NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, lässt sich auf eine geringere Ionenpaarbildung des $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anions in MeCN und die Adsorption zurückführen. Ein ähnlicher Effekt für das Fc wurde bereits von Passon *et al.* gezeigt.¹⁷¹

Tabelle 49: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV; linke Spalte) und Mittelwertpotentiale \bar{E} (rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **3** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC; Potentiale sind in mV angegeben.

v / Vs^{-1}	ΔE_p					\bar{E}				
	$c = 8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$	$c = 8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$
0.05	130	125	117	109	106	260	261	261	263	262
0.1	59	123	117	113	110	225	259	261	263	262
0.2	44	108	111	111	109	217	253	257	260	261
0.5	35	48	89	106	108	209	220	242	253	255
1	31	45	57	69	92	203	216	225	233	244
2	33	47	59	65	76	198	213	221	225	231
5	50	56	67	72	78	194	210	218	222	225
10	72	72	84	88	99	191	208	217	220	226
20	105	101	113	117	129	189	205	217	221	225
50	151	151	166	161	181	190	209	216	224	229
100	191	191	232	232	252	189	219	219	219	229

Ein weiterer Parameter, der die vermutete Adsorption bestätigt, ist das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$. Für $8 \mu\text{M}$ steigt das $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit auf einen Wert von 1.97 (2 Vs^{-1}) und sinkt für 100 Vs^{-1} auf 0.96 (Tabelle 50, linke Spalten). In Tabelle 50, rechte Spalte, ist für $8 \mu\text{M}$ eine Zunahme des normierten Oxidationspeakstroms um $\sim 90 \%$ mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit auf 20 Vs^{-1} zu beobachten. Für $v > 20 \text{ Vs}^{-1}$ nimmt der normierte Strom durch die starke Peakverbreiterung und den Übergang in ein quasireversiblen Prozess ab. Dies spiegelt sich ebenfalls im Plot Ic^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ wider (Abb. 60a).

Tabelle 50: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ (linke Spalte) und normierte Ströme I_{norm} (in $\text{mA}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{1/2}$; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC.

ν / Vs^{-1}	$I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$					I_{norm}				
	$c = 8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$	$c = 8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$
0.05	1.09	0.81	0.78	0.78	0.79	120	137	134	134	131
0.1	1.38	1.02	0.94	0.91	0.91	112	120	122	125	123
0.2	1.60	1.27	1.12	1.05	1.03	119	111	113	116	116
0.5	1.83	1.50	1.36	1.26	1.19	133	114	107	110	110
1	1.95	1.57	1.43	1.39	1.31	151	131	116	112	110
2	1.97	1.62	1.44	1.41	1.35	170	147	130	123	118
5	1.75	1.58	1.41	1.39	1.32	198	167	147	139	132
10	1.42	1.55	1.34	1.40	1.28	216	172	159	144	141
20	1.23	1.39	1.29	1.37	1.27	225	177	158	145	141
50	1.02	1.16	1.16	1.21	1.18	205	163	144	131	127
100	0.96	0.97	0.97	1.07	1.08	174	138	128	114	113

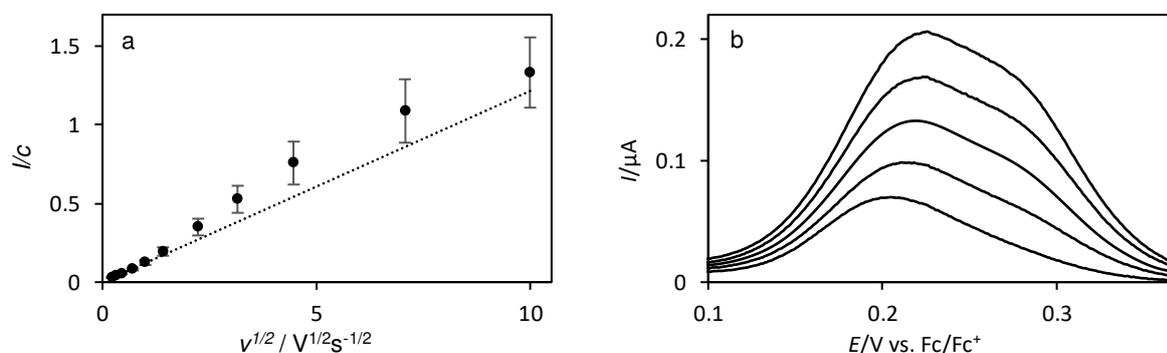


Abb. 60: a: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme Ic^{-1} (Punkte) von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ als Funktion von $\nu^{1/2}$ an GC (Punkte), gepunktete Linie: Regressionsgerade der Ic^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $\nu = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9935$); b: Differential-Puls-Voltammogramme von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC ($c = 8, 17, 25, 33$ und $41 \mu\text{M}$) bei zunehmender Konzentration. Übergang des rein adsorptiven Verhalten zu einer Mischung aus adsorptiven und diffusionskontrolliertem Verhalten.

Die Differential-Puls-Voltammogramme ändern mit kontinuierlicher Konzentrationssteigerung (von $8 \mu\text{M}$ auf $41 \mu\text{M}$) ihre Form. Für $8 \mu\text{M}$ ist nur ein Peakmaximum bei 207 mV zu beobachten, mit Zunahme der Substratkonzentration bildet sich im bei einem höheren Potential ein zweiter Peak aus (Abb. 60b).

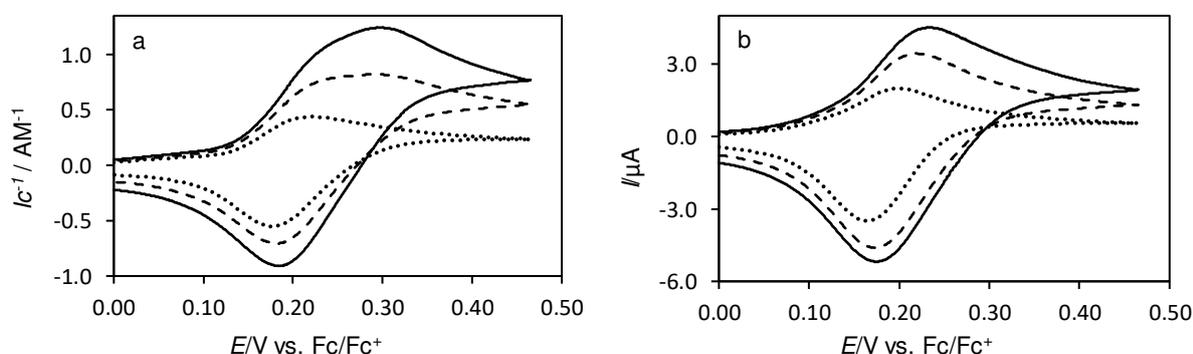


Abb. 61: Cyclovoltammogramme von **3** ($c = 8, 16$ und $24 \mu\text{M}$) in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an GC ($\varnothing = 3 \text{ mm}$); a zeigt die Voltammogramme bei 0.2 Vs^{-1} , b bei 2 Vs^{-1} .

Dieses Mischverhalten von adsorbierter und diffundierender Spezies ist auch in den Cyclovoltammogrammen zu beobachten (Abb. 61a). Ab 16 μM bildet sich bei einem positiverem Potential ein weiterer Peak in der Oxidation aus. Der bei 8 μM beobachtete Peak wird mit steigender Konzentration zu einer Schulter. In Abb. 61b ist die Verschiebung des Mittelwertpotentials bei Zunahme der Substratkonzentration für 2 Vs^{-1} gezeigt.

4.7.5. Zusammenfassung der Resultate für **3**

Die elektrochemischen Parameter der Untersuchungen von **3** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ (S1/S2), 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (S3/S4), 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ (S5/S6) und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ (S8) sind in Tabelle 51 zusammengefasst. Das Mittelwertpotential \bar{E} für S1 – S4 ist nahezu unabhängig vom Elektrodenmaterial und Lösungsmittel. Darüber hinaus ist das erste Formalpotential E_1^0 mit dem $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion praktisch identisch mit \bar{E} in S1 – S4. Erst die zweite Oxidation erfolgt mit dem $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion in DCM bei einem um ca. 110 mV positiveren Potential als die erste Oxidation. Mit kürzer werdendem Linker nimmt die Wechselwirkung mit dem $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion zwischen den beiden Fc-Einheiten durch die geringere Abschirmung der einfach oxidierten Spezies zu. Zu erkennen ist diese Wechselwirkung durch ausgeprägte Schultern in den Voltammogrammen von S5 und S6, sowie bei den DPV-Aufnahmen dieser Elektrolytzusammensetzung.

Tabelle 51: Elektrochemisch bestimmte Parameter für die Oxidation von **3** an Pt- und GC-Elektrode in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$, 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p , Formalpotentialdifferenzen ΔE^0 , Formalpotentiale E^0 , Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 (aus Simulation), Formalpotential E_{Sim}^0 , Mittelwertpotentiale \bar{E} ; Potentialwerte sind in mV angegeben; k_s in cm s^{-1} ; Komproportionierungskonstanten K_c ; $\Delta\Delta G^0$ in kJmol^{-1} ; $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} .

	V3S1	V3S2	V3S3	V3S4	V3S5	V3S6	V3S8
\bar{E}	238 \pm 1	246 \pm 1	237 \pm 3	241 \pm 1	-	-	261
E_1^0	-	-	-	-	240 \pm 3	246 \pm 1	-
E_2^0	-	-	-	-	350 \pm 3	360 \pm 3	-
ΔE^0					110	114	
$E_{1\text{Sim}}^0$	224	230	212	216	233	241	-
$E_{2\text{Sim}}^0$	250	260	268	265	357	368	-
k_{s1}	0.3	0.3	0.85	0.85	0.1	0.1	-
k_{s2}	0.95	0.3	0.85	0.85	0.03	0.03	-
ΔE_p	51 \pm 2	52 \pm 2	74 \pm 4	75 \pm 3	1.65 \pm 2 2.65 \pm 2	1.69 \pm 2 2.65 \pm 2	130
ΔE_{Sim}^0	26	30	56	49	124	127	-
K_c	2.9	3.3	9.5	7.2	147.9	166.9	-
$\Delta\Delta G^0$	-2.51	-2.89	-5.40	-4.73	-11.96	-12.25	-
$\Delta\Delta G^{0*}$	1.00	0.62	-1.89	-1.22	-8.45	-8.74	

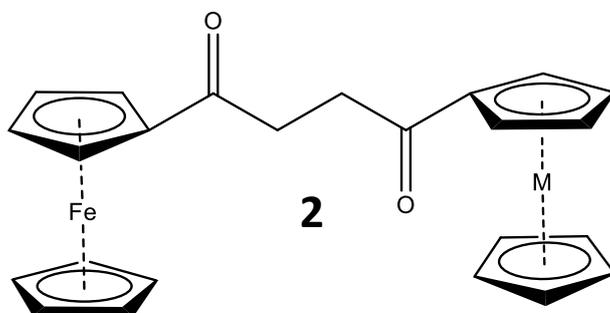
Wie bereits für **4** – **6** ist auch bei **3** ein Unterschied zwischen DCM und MeCN in den durch Simulationen erhalten Formalpotentialen zu erkennen. Die erste Oxidation in DCM erfolgt bei einem um ~ 15 mV positiveren Potential als in MeCN. Die zweite Oxidation in DCM erfolgt dagegen bei einem um ~ 5 – 15 mV niedrigerem Potential als in MeCN. Aufgrund dieses Unterschieds in den Potentialen ist sowohl ΔE_{Sim}^0 als auch ΔE_p in DCM um 20 mV kleiner als in MeCN. Aus den durch die Simulationen gewonnenen ΔE_{Sim}^0 -Werte konnte mit Gl. (8) für jedes System die Komproportionierungskonstante K_c und mit Gl. (11) $\Delta\Delta G^0$ berechnet werden. Nach Korrektur des statischen Entropiefaktors von $|3.51| \text{ kJmol}^{-1}$ wurden die Werte $\Delta\Delta G^{0*}$

erhalten. Auch für **3** wird in den S1 und S3 erneut Inversion beobachtet, welcher durch das positive $\Delta\Delta G^{0*}$ bestätigt wird. Für S5 und S6 lässt sich eine leichte bis moderate Wechselwirkung in den Voltamogrammen erkennen.

Wie in den vorangegangenen Systemen konnte an Pt Adsorptionseffekte beobachtet werden. Aufgrund des ausgeprägten Adsorptionseffekts in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$, wurden für S8 keine Simulation durchgeführt.

4.8. Elektrochemische Charakterisierung von 1,2-Bis(ferrocenoyl)-ethan (**2**)

Verbindung **2** besitzt zwischen den beiden Ferrocenoyl-Einheiten zwei CH_2 -Gruppen und wurde sowohl an Pt- als auch an GC-Elektroden in den Elektrolyten 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$, 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ untersucht. Zudem wurde an der Pt-Elektrode der Elektrolyt 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ betrachtet. Beide Elektroden haben einen \varnothing von 3 mm. Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde eine UME-Pt-Elektrode mit einem \varnothing von 5 μm verwendet.



4.8.1. Elektrochemische Untersuchung von **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V2S1) und an GC (V2S2)

Die Voltammogramme in Abb. 62 zeigen eine Auswahl der Ergebnisse von **2** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (a/b) und GC (c/d). Die Untersuchung wurde in einem Konzentrationsbereich von 19 bis 266 μM durchgeführt.

Tabelle 52: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogrammen von **2** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 55$ (19) μM	109 (37) μM	162 (55) μM	215 (73) μM	266 (92) μM
0.05	223 (233)	226 (233)	227 (233)	227 (233)	228 (234)
0.1	224 (233)	227 (233)	229 (234)	230 (233)	230 (234)
0.2	226 (232)	228 (232)	230 (233)	230 (233)	230 (234)
0.5	226 (231)	228 (233)	229 (233)	230 (232)	230 (233)
1	225 (232)	229 (232)	229 (233)	228 (232)	228 (232)
2	222 (231)	226 (232)	226 (231)	226 (230)	225 (232)
5	220 (229)	223 (230)	223 (230)	223 (229)	223 (229)
10	217 (226)	218 (225)	218 (228)	217 (226)	216 (227)
20	215 (223)	214 (224)	214 (224)	213 (223)	211 (224)
50	210 (219)	209 (217)	206 (215)	201 (214)	199 (215)
100	206 (209)	200 (209)	194 (204)	194 (202)	188 (202)

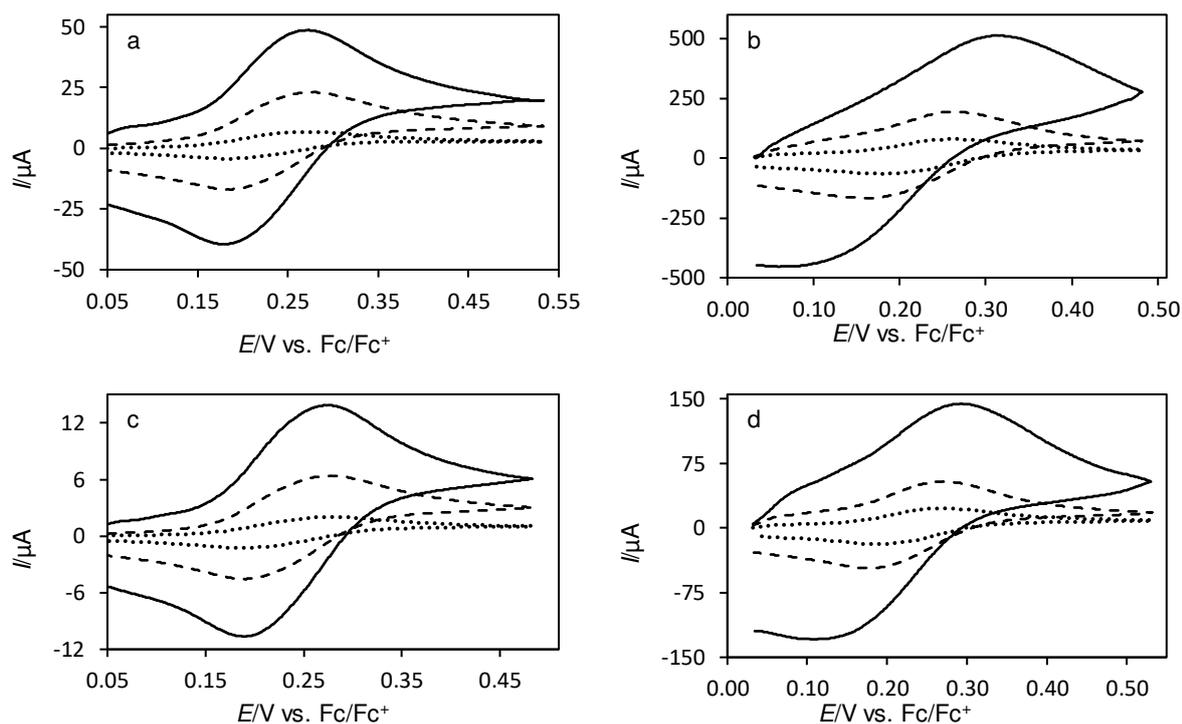


Abb. 62: Cyclovoltammogramme von **2** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt (a/b; $c = 266 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 92 \mu\text{M}$) beide Elektroden mit einem $\varnothing = 3 \text{ mm}$, a/c: $\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $\nu = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Die Potentiallage von **2** in NBu₄PF₆/DCM ist mit \bar{E} von $228 \pm 1 \text{ mV}$ (bis 2 Vs^{-1}) an Pt und 233 (bis 2 Vs^{-1} , Tabelle 52) an GC ähnlich dem \bar{E} der Verbindungen **3** – **6** in NBu₄PF₆/DCM. Somit ist die Potentiallage in NBu₄PF₆/DCM für **2** – **6** nahezu unabhängig von der Linkerlänge. An beiden Elektroden ist mit Zunahme von ν eine Verschiebung des \bar{E} um $\sim 20 - 40 \text{ mV}$ zu weniger positiven Potentialen beobachtbar. Die Verschiebung verstärkt sich an der Pt-Elektrode mit zunehmender Konzentration. An der GC-Elektrode ist die Verschiebung der Potentiallage \bar{E} nahezu unabhängig von c .

Tabelle 53: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 55 (19) \mu\text{M}$	$109 (37) \mu\text{M}$	$162 (55) \mu\text{M}$	$215 (73) \mu\text{M}$	$266 (92) \mu\text{M}$
0.05	86 (91)	86 (91)	88 (90)	88 (90)	89 (90)
0.1	85 (90)	87 (90)	88 (89)	90 (89)	90 (90)
0.2	89 (89)	89 (89)	90 (90)	90 (89)	89 (88)
0.5	93 (84)	93 (89)	89 (89)	92 (87)	91 (89)
1	92 (82)	89 (84)	91 (86)	92 (87)	90 (87)
2	90 (79)	89 (82)	92 (83)	94 (82)	91 (82)
5	83 (78)	84 (80)	82 (79)	84 (79)	82 (82)
10	84 (76)	87 (78)	84 (80)	84 (84)	86 (82)
20	99 (80)	97 (84)	91 (89)	97 (91)	102 (93)
50	142 (106)	136 (111)	129 (119)	146 (125)	162 (123)
100	207 (156)	205 (159)	200 (166)	220 (176)	255 (180)

Eine mögliche Ursache für die Verschiebung des \bar{E} könnte die starke Zunahme des ΔE_p für 50 und 100 Vs^{-1} sein (Tabelle 53). Der Oxidationspeak verschiebt sich für 100 Vs^{-1} um 30 mV zu einem positiveren Potential, wohingegen der Reduktionspeak sich um 80 mV zu einem weniger positiven Potential verschiebt. Ob es sich hierbei um einen Adsorptionseffekt handelt, wird durch den normierten Strom und den Plot ic^{-1} für die Oxidation als Funktion von $v^{1/2}$ überprüft (Abb. 63). Im niedrigen v -Bereich liegen ΔE_p an beiden Elektroden bei 89 ± 2 mV (Tabelle 53). Das ΔE_p ist mit 89 mV größer als für **3** – **6** unter vergleichbaren Bedingungen. Dies könnte auf eine zunehmende Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten hindeuten.

Durch Vergleich der experimentellen Daten mit simulierten Voltammogrammen von **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ konnten die einzelnen Formalpotentiale und die daraus resultierenden Formalpotentialdifferenzen näherungsweise bestimmt werden (Tabelle 54). Aus den ΔE_{Sim}^0 -Werten von 63 (Pt) und 60 mV (GC) lassen sich die Komproportionierungskonstanten 12.7 für Pt und 11.2 für GC, sowie $\Delta\Delta G^{0*}$ berechnen. Die kleinen negativen $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte deuten auf eine geringe Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten hin.

Im mittleren v -Bereich nimmt das ΔE_p leicht ab und steigt anschließend für 100 Vs^{-1} auf 255 mV für Pt bzw. 180 mV für GC an. Dies könnte durch einen Adsorptionseffekt verursacht werden.

Tabelle 54: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **2** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	197	260	63	12.7	-6.08	-2.57
GC	203	263	60	11.2	-5.79	-2.28

Die normierten Ströme für die Oxidation nehmen an beiden Elektroden mit zunehmendem v um das 1.8- (Pt) bzw. 1.6-fache (GC) zu. Dies ist über alle Konzentrationen hinweg konsistent (Tabelle 55). Die überproportionale Zunahme der Oxidationsströme ist ebenfalls in den Plots ic^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ zu beobachten (Abb. 63). Für **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ nimmt mit steigender Vorschubgeschwindigkeit sowohl der Oxidationspeak als auch der Reduktionspeak überproportional zu. Aufgrund dessen weicht das Peakstromverhältnis kaum von dem Wert 1.00 ab. An GC wurde bis 2 Vs^{-1} ein Peakstromverhältnis von 1.01 ± 0.04 ermittelt. Für $v > 2 \text{ Vs}^{-1}$ steigt das Peakstromverhältnis an beiden Elektroden auf Werte von 1.12 ± 0.02 an. Für $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ ist das Peakstromverhältnis an Pt kleiner als 0.95, dieser Effekt könnte durch Kanteneffekte oder Konvektion verursacht werden.

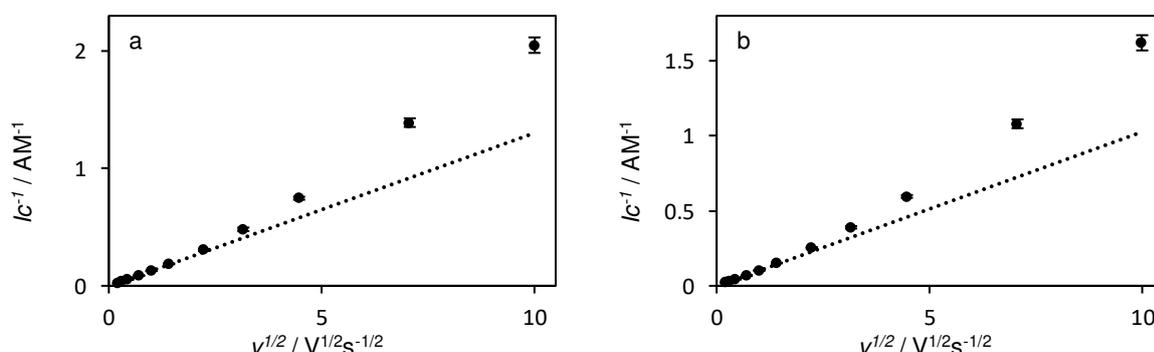


Abb. 63: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme ic^{-1} (Punkte) von **2** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ als Funktion von $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der ic^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9998$; b: $R^2 = 0.9989$).

Die beobachteten Effekte lassen den Schluss zu, dass **3** unter diesen Bedingungen unabhängig vom Elektrodenmaterial und der Konzentration zumindest teilweise Adsorption aufweist.

Tabelle 55: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mA}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 55$ (19) μM	109 (37) μM	162 (55) μM	215 (73) μM	266 (92) μM
0.05	115 (98)	112 (98)	113 (98)	115 (98)	114 (98)
0.1	120 (98)	116 (98)	117 (97)	117 (97)	118 (98)
0.2	124 (97)	120 (98)	120 (97)	120 (97)	121 (98)
0.5	126 (97)	123 (98)	123 (98)	124 (98)	123 (98)
1	131 (102)	126 (103)	126 (102)	127 (102)	125 (102)
2	137 (109)	131 (110)	131 (107)	131 (106)	129 (107)
5	145 (117)	137 (115)	135 (113)	135 (111)	133 (111)
10	161 (128)	152 (125)	150 (122)	150 (121)	148 (121)
20	172 (134)	167 (136)	167 (134)	166 (130)	163 (132)
50	202 (155)	200 (159)	197 (155)	193 (148)	197 (149)
100	210 (162)	210 (170)	208 (164)	203 (156)	193 (157)

Bestimmung von D und n

Aufgrund des Adsorptionseffektes an beiden Elektroden kann der elektrochemisch aus der Chronoamperometrie (CA) an der GC- und CV an der Pt-UME-Elektrode nach Gl. (35) bestimmte Diffusionskoeffizient von $9.14 \pm 0.47 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ nur als Näherung genutzt werden. Dennoch wurde mit diesem Diffusionskoeffizienten mit Gl. (31) eine Anzahl der übertragenen Elektronen von 2.0 ± 0.1 erhalten. Im niedrigen ν -Bereich stimmen die Simulationen der Voltammogramme mit den elektrochemischen Untersuchungen überein. Allerdings nimmt D von **3** zu **2** um 25 % ab. Ein Vergleich mit den Puls-Gradient-Spin-Echo-NMR-Experimenten ergab für D einen Wert von $1.22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dies lässt für die hier verwendete elektrochemische Bestimmung von D auf eine Verfälschung durch Adsorption schließen.

4.8.2. Elektrochemische Untersuchung von **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt (V2S3) und an GC (V2S4)

Die Erkenntnisse von **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ ergaben erstmals eine geringe Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten unter diesen Bedingungen. Die bisherigen Untersuchung zeigten, dass im Elektrolyt $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Fc-Einheiten besteht als in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$. Es ist zu erwarten, dass die Wechselwirkung für **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ ebenfalls noch einmal zunimmt.

In den Voltammogrammen von **2** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ ist für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten sowohl in der oxidativen als auch in der reduktiven I - E -Kurve eine Schulter zu erkennen (Abb. 64). Im oberen ν -Bereich verschwinden die Schultern durch eine stärkere Überlagerung der beiden Ein-ET-Reaktionen, wobei an der Pt-Elektrode die Schulter schwächer ausgeprägt ist als an der GC-Elektrode. Das ΔE_p zeigt sowohl an der Pt- als auch an der GC-Elektrode eine starke Abhängigkeit von ν und c (Tabelle 56). Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit nehmen die ΔE_p -Werte an beiden Elektroden ab und steigen für 100 Vs^{-1} wieder an. Die Werte sind etwas größer als in DCM, für 0.05 Vs^{-1} 117 (Pt) bzw. 102 mV (GC). Die Abnahme von ΔE_p ist an beiden Elektroden betragsgleich, allerdings ist die erneute Zunahme mit ν an GC stärker. Bei Konzentrationszunahme nimmt dieser Effekt an beiden Elektroden ab, verschwindet allerdings nicht vollständig.

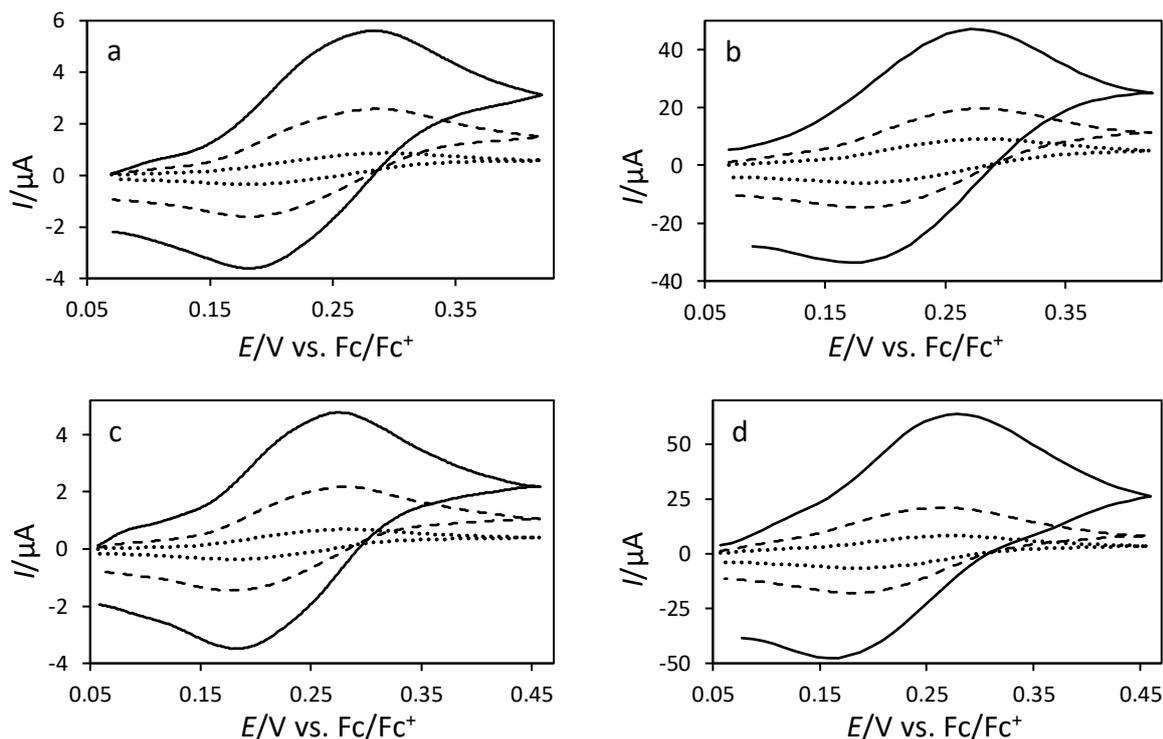


Abb. 64: Cyclovoltammogramme von **2** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt (a/b; *c* = 33 μM) und GC (c/d; *c* = 29 μM) beide Elektroden mit einem Ø = 3 mm, a/c: *v* = 0.05 Vs⁻¹ (gepunktete Linie), *v* = 0.5 Vs⁻¹ (gestrichelte Linie), *v* = 2 Vs⁻¹ (durchgezogene Linie); b/d: *v* = 5 Vs⁻¹ (gepunktete Linie), *v* = 20 Vs⁻¹ (gestrichelte Linie; *E*_{Step} = 2 mV), *v* = 100 Vs⁻¹ (durchgezogene Linie; *E*_{Step} = 10 mV).

Tabelle 56: Peakpotentialdifferenz Δ*E*_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern).

<i>v</i> / Vs ⁻¹	<i>c</i> = 6.8 (5.9) μM	14 (12) μM	20 (18) μM	27 (23) μM	33 (29) μM
0.05	117 (102)	114 (102)	114 (102)	114 (103)	112 (103)
0.1	112 (97)	112 (103)	110 (102)	111 (100)	107 (102)
0.2	108 (99)	110 (102)	110 (102)	107 (98)	106 (102)
0.5	- (95)	106 (95)	102 (102)	104 (106)	104 (101)
1	93 (104)	104 (97)	106 (104)	104 (104)	102 (97)
2	91 (93)	104 (89)	101 (93)	99 (93)	101 (93)
5	93 (86)	102 (95)	108 (87)	103 (84)	104 (89)
10	102 (80)	97 (78)	99 (80)	95 (82)	99 (80)
20	81 (62)	89 (73)	97 (77)	97 (77)	97 (85)
50	78 (83)	88 (73)	93 (93)	93 (93)	103 (93)
100	111 (111)	111 (111)	101 (111)	91 (111)	91 (121)

Bei Betrachtung von Abb. 64b und d fällt auf, dass der Anstieg der *I*-*E*-Kurve nach der Reduktion zur Nulllinie hin schwächer verläuft. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte, wie schon in S1 und S2, ein Adsorptionseffekt auf beiden Elektrodenoberflächen sein. Um dies zu überprüfen, wird das Peakstromverhältnis, der normierte Strom und der Plot *I**c*⁻¹ als Funktion von *v*^{1/2} betrachtet.

Im *v*-Bereich zwischen 0.2 und 5 Vs⁻¹ wird an der Pt-Elektrode ein Peakstromverhältnis von 0.99 ± 0.03 erreicht, für *v* < 0.2 Vs⁻¹ ist das Verhältnis unter 0.95. Dies wird, wie an der GC-Elektrode auch, vermutlich durch Kanteneffekte hervorgerufen (Tabelle 57). Bis 5 Vs⁻¹ ist das

Peakstromverhältnis von c nahezu unabhängig, über 5 Vs^{-1} steigt $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ auf 1.24 an und nimmt mit zunehmender Substratkonzentration wieder ab. Für die GC-Elektrode ist ein ähnliches Verhalten beobachtbar.

Tabelle 57: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **2** in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an Pt und GC (Werte in Klammern). Nicht auswertbare Werte sind mit „-“ gekennzeichnet.

v / Vs^{-1}	$c = 6.8 (5.9) \mu\text{M}$	$14 (12) \mu\text{M}$	$20 (18) \mu\text{M}$	$27 (23) \mu\text{M}$	$33 (29) \mu\text{M}$
0.05	0.82 (0.91)	0.83 (0.90)	0.78 (0.89)	0.80 (0.91)	0.80 (0.89)
0.1	0.91 (0.95)	0.93 (0.95)	0.87 (0.94)	0.89 (0.95)	0.89 (0.94)
0.2	0.97 (0.99)	0.97 (0.98)	0.93 (0.98)	0.94 (0.98)	0.95 (0.97)
0.5	- (1.03)	1.01 (1.02)	1.00 (1.00)	1.00 (1.01)	0.99 (0.99)
1	0.98 (1.06)	0.99 (1.04)	0.99 (1.03)	0.99 (1.03)	0.98 (1.02)
2	1.00 (1.08)	1.00 (1.05)	1.00 (1.05)	1.00 (1.04)	1.00 (1.04)
5	1.00 (1.13)	1.02 (1.12)	1.02 (1.10)	1.03 (1.10)	1.02 (1.09)
10	1.06 (1.33)	1.15 (1.22)	1.08 (1.21)	1.12 (1.18)	1.10 (1.17)
20	1.22 (1.22)	1.17 (1.13)	1.10 (1.15)	1.11 (1.14)	1.11 (1.13)
50	1.24 (1.15)	1.20 (1.08)	1.09 (1.06)	1.08 (1.08)	1.08 (1.07)
100	1.12 (1.18)	1.08 (1.03)	1.03 (1.05)	1.06 (1.04)	1.06 (1.03)

Der Plot der über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakströme als Funktion von $v^{1/2}$ zeigt für Pt eine Abweichung vom linearen Verhalten der diffundierenden Spezies (Abb. 65a). An der GC-Elektrode wird eine deutlich stärkere Abweichung zu höheren Werten beobachtet (Abb. 65b) als an der Pt-Elektrode. Die überproportionale Zunahme der Stromintensität mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ist ebenfalls im normierten Strom zu erkennen. Für die Pt-Elektrode steigt der I_{norm} von $122 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ (0.05 Vs^{-1}) auf $148 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ (100 Vs^{-1}) an. An GC ist eine Zunahme von $109 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ (0.05 Vs^{-1}) auf $229 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ (100 Vs^{-1}) zu beobachten.

Auch wenn in den Voltammogrammen die für eine Adsorption typische Peakform nicht beobachtet wird, kann aufgrund der beobachteten Effekte ein adsorptives Verhalten auf den Elektrodenoberflächen angenommen werden. Das gute Verhältnis zwischen dem Reduktions- und dem Oxidationspeak kommt dadurch zustande, dass sowohl der Reduktions- als auch der Oxidationspeak mit zunehmendem v ansteigt.

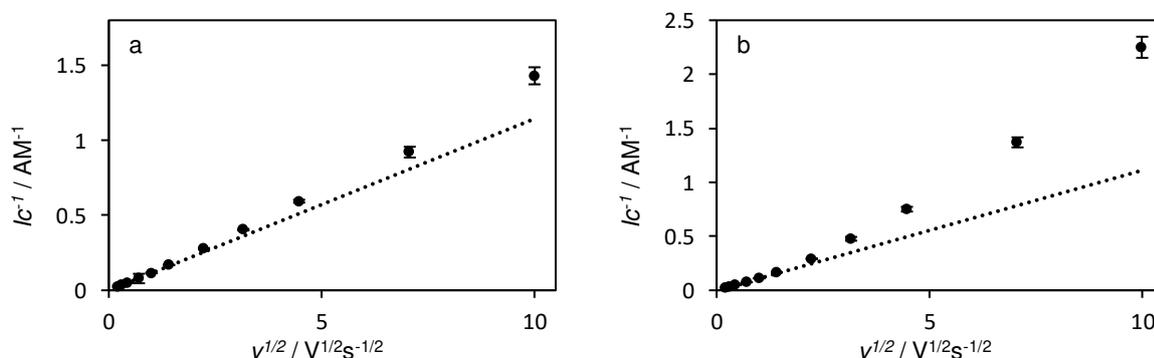


Abb. 65: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme Ic^{-1} (Punkte) von **2** in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ als Funktion von $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der Ic^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.998$; b: $R^2 = 0.9987$).

\bar{E} ist bis 1 Vs^{-1} mit $230 \pm 2 \text{ mV}$ an GC und 235 ± 2 an Pt ähnlich **3** – **6** unter gleichen Bedingungen. Der bereits erwähnte Adsorptionseffekt führt bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten

an beiden Elektroden zu einer Verschiebung des Mittelwertpotentials um $\sim 10 - 20$ mV zu einem weniger positiveren Potential.

Aus dem Vergleich der experimentellen Daten mit den simulierten Daten ließen sich $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = 72$ mV für Pt bzw. 71 mV für GC und K_c -Werte von 18.2 (Pt) bzw. 17.5 (GC) bestimmen. Die um den statistischen Entropie-Faktor korrigierten $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte deuten auf eine geringe Wechselwirkungen zwischen den Fc-Einheiten hin. Diese sind für diese Systeme in den Voltammogrammen als Schulter zu erkennen.

Tabelle 58: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **2** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{Sim}}^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	204	276	72	18.2	-6.95	-3.44
GC	196	267	71	17.5	-6.85	-3.34

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und der Anzahl übertragener Elektronen n

Der Adsorptionseffekt ist in diesem System an GC deutlich stärker ausgeprägt als an Pt. Dennoch ließ sich für den Diffusionskoeffizienten D mit Gl. (35) ein Wert von $1.15 \pm 0.12 \cdot 10^{-6}$ cm²s⁻¹ bestimmen, mit Gl. (31) konnte die Anzahl der übertragenen Elektronen von 1.91 ± 0.05 berechnet werden. D ist von **3** zu **2** um 19 % gesunken, dies gleicht dem Effekt in DCM. Obwohl die Anzahl der übertragenen Elektronen der Erwartung von 2 entspricht, kann D aufgrund der Adsorptionseffekte nur als Näherung angesehen werden.

4.8.3. Elektrochemische Untersuchung von **2** in NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt (V2S5) und an GC (V2S6)

Für **2** konnte wie für **3** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM eine Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen in den Voltammogrammen beobachtet werden (Abb. 66). Aufgrund von intensiven Adsorptionseffekte an der GC-Elektrode wurden die elektrochemischen Experimente, wie in 4.8.4 beschrieben, mit einer unpolierten Elektrodenoberfläche durchgeführt. An dieser Elektrodenoberfläche wurden die adsorptionsaktiven Stellen vor dem Experiment bereits mit **2** gesättigt. Dies führte dazu, dass aufgrund der vollständigen Besetzung der adsorptiven Stellen ein erneuter Adsorptionseffekt reduziert und die Voltammogramme nahezu artefaktfrei ausgewertet werden konnten.

Für **2** in DCM mit dem schwach koordinierenden Al(pftb)₄⁻-Anion war es möglich, das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz für den 1. und 2. ET bis $v = 10$ Vs⁻¹ aus den Voltammogrammen zu ermitteln. Die Peakpotentialdifferenzen für die ET-Reaktionen sind an beiden Elektroden für $v = 0.05 - 0.2$ Vs⁻¹ zwischen 61 und 71 mV und steigen anschließend mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit auf Werte zwischen 82 – 121 mV an (Tabelle 59 und Tabelle 60). Für beide Elektroden und ET-Reaktionen ist eine Abhängigkeit über c zu beobachten, ein IR -Drop ist daher wahrscheinlich. Aufgrund der Zunahme von ΔE_p konnten die elektrochemischen Parameter nur bis 10 Vs⁻¹ bestimmt werden, eine Ausnahme macht hier der normierte Strom des 2. ET (Absolutwert). Die Potentiallagen der einzelnen ET-Reaktionen sind in Tabelle 61 für **2** in PF₆Al(pftb)₄/DCM zusammengefasst.

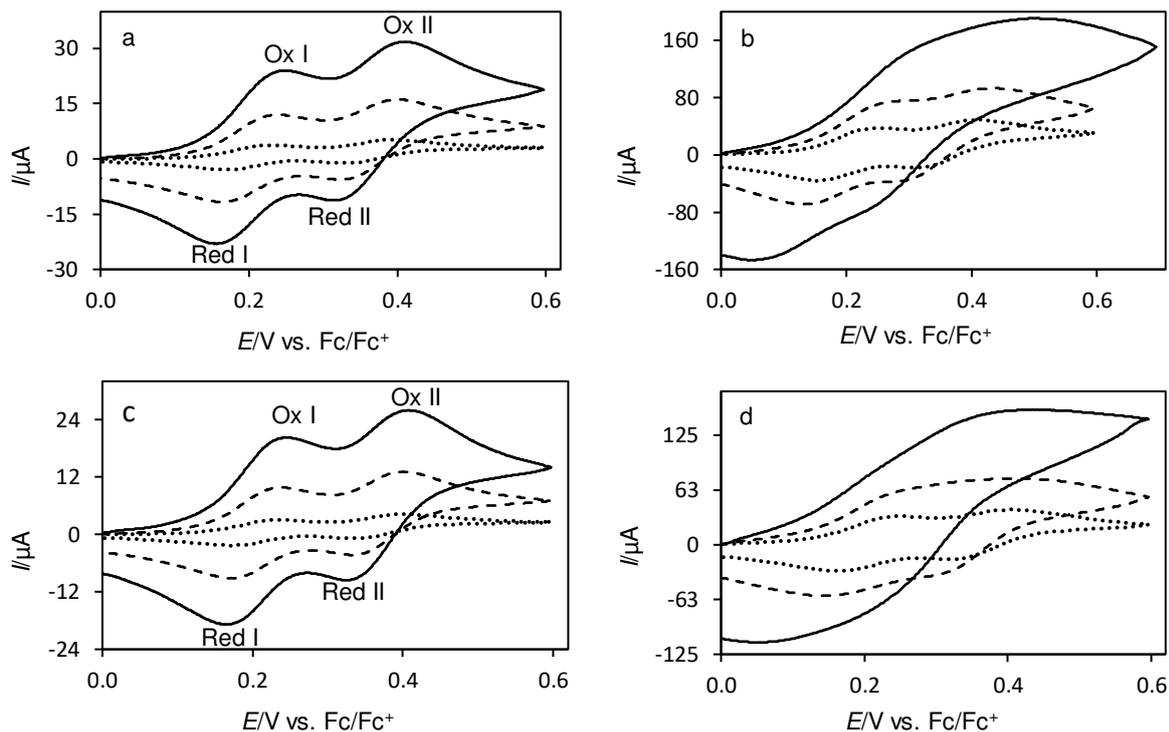


Abb. 66: Voltammogramme von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄DCM an Pt (a/b; c = 255 μM) und GC (c/d; c = 266 μM) unter planaren Diffusionsbedingungen; ; a/c: $\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $\nu = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Tabelle 59: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox I/red I; in mV) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	c = 53 (55) μM	105 (109) μM	156 (162) μM	206 (215) μM	255 (266) μM
0.05	65 (73)	62 (64)	61 (61)	63 (63)	62 (63)
0.1	65 (61)	63 (60)	63 (61)	65 (62)	65 (62)
0.2	65 (57)	65 (59)	66 (61)	68 (62)	68 (62)
0.5	69 (64)	69 (60)	72 (62)	74 (65)	74 (65)
1	74 (59)	73 (61)	74 (64)	77 (65)	81 (67)
2	75 (63)	76 (65)	81 (70)	87 (72)	92 (78)
5	80 (69)	79 (68)	85 (75)	90 (77)	94 (81)
10	96 (82)	97 (89)	106 (93)	106 (104)	119 (-)

Im Vergleich zu **3**, bei welchem ebenfalls in den Voltammogrammen eine Peakseparation beobachtet wurde, sind die Potentiallagen des 2. ET von **3** nahezu identisch mit den Potentiallagen von **2**. Die 1. ET-Reaktion von **2** erfolgt leichter als der 1. ET von **3** und findet bei einem um ca. 40 mV weniger positiverem Potential statt. Die Formalpotentiale stimmen bis auf wenige mV mit den nach Gl. (24)¹²⁵ korrigierten Peakmaxima der Differenzial-Puls-Voltammogramme überein (Tabelle 61, Abb. 68).

Eine mögliche Erklärung für die leichtere Oxidation des 1. ET ist durch die Stabilisierung der einfach oxidierten Spezies durch Lösungsmittelmoleküle denkbar. Aus den bestimmten Formalpotentialen, lässt sich eine Formalpotentialseparation von $160 \pm 2 \text{ mV}$ berechnen.

Tabelle 60: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox II/red II; in mV) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 53 (55) \mu\text{M}$	105 (109) μM	156 (162) μM	206 (215) μM	255 (266) μM
0.05	66 (71)	64 (63)	64 (63)	64 (64)	64 (63)
0.1	68 (61)	67 (62)	66 (63)	67 (63)	66 (63)
0.2	68 (62)	69 (61)	71 (63)	71 (63)	69 (65)
0.5	72 (68)	74 (63)	74 (65)	75 (64)	76 (67)
1	80 (61)	78 (63)	79 (64)	81 (68)	84 (73)
2	81 (67)	83 (65)	87 (75)	91 (78)	95 (81)
5	92 (65)	93 (78)	94 (77)	94 (84)	95 (86)
10	108 (89)	108 (92)	115 (97)	115 (106)	121 (-)

Aus den berechneten Komproportionierungskonstanten K_c (verwendete Werte aus den Simulationen) von 683.7 für beide Elektroden, ließen sich für **2** unter diesen Bedingungen $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte von $-12.12 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmen (Tabelle 62). Somit kann für **2** in DCM mit Al(pftb)₄⁻ von einer moderaten Wechselwirkung ausgegangen werden.

Tabelle 61: Elektrochemische Parameter von **2** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄/DCM Peakpotentialdifferenz ΔE_p , Formalpotentialdifferenz ΔE^0 , Formalpotential E^0 ; alle Potentiale sind in mV angegeben.

	ΔE_{p1}	ΔE_{p2}	$E_{1,DPV}^0$	$E_{2,DPV}^0$	E_1^0	E_2^0	ΔE^0
Pt	65 ± 2	67 ± 2	202	364	201 ± 1	360 ± 1	159 ± 1
GC	62 ± 3	63 ± 2	202	370	204 ± 1	365 ± 1	161 ± 1

Die normierten Ströme des 1. ET sind an Pt unabhängig von c und v , an GC steigen die Ströme geringfügig mit zunehmendem v an. Zudem ist an der GC-Elektrode ein geringerer Wert für die normierten Ströme als an der Pt-Elektrode festzustellen. Dies könnte durch die Absättigung der adsorptiven Stellen auf der Elektrodenoberfläche verursacht werden.

Tabelle 62: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale E_{1sim}^0 und E_{2sim}^0 der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{Sim}^0 = E_{1sim}^0 - E_{2sim}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	E_{1sim}^0	E_{2sim}^0	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	200	362	162	683.7	-15.63	12.12
GC	204	366	162	683.7	-15.63	12.12

Tabelle 63: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) für den 1. ET der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 53 (55) \mu\text{M}$	105 (109) μM	156 (162) μM	206 (215) μM	255 (266) μM
0.05	63 (51)	65 (51)	65 (51)	65 (51)	65 (51)
0.1	63 (51)	66 (51)	66 (51)	66 (51)	66 (51)
0.2	63 (51)	66 (51)	66 (51)	66 (52)	67 (52)
0.5	63 (52)	66 (52)	66 (52)	66 (52)	66 (52)
1	63 (54)	67 (53)	66 (53)	66 (53)	66 (53)
2	66 (56)	68 (55)	67 (55)	67 (54)	66 (54)
5	63 (58)	66 (56)	66 (55)	66 (55)	66 (54)
10	65 (58)	67 (56)	66 (56)	- (55)	66 (-)

Die absoluten normierten Ströme des 2. ET sind an der GC-Elektrode wie schon beim 1. ET etwas geringer als an der Pt-Elektrode, allerdings ist I_{norm} für den 2. ET an GC bis 10 Vs^{-1} über c und v konstant. Für $v > 10 \text{ Vs}^{-1}$ nehmen die Werte ab, bei hoher Konzentration ist dieser Effekt stärker ausgeprägt als bei niedriger Konzentration. An der Pt-Elektrode ist I_{norm} des 2. ET erst ab $c = 105 \mu\text{M}$ nur von v abhängig und eine Abnahme der Werte von 91 auf $76 \pm 1 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ festzustellen. Der konzentrationsnormierte Strom Ic^{-1} zeigt an der Pt-Elektrode für den 1. ET und den 2. ET bis 10 Vs^{-1} einen linearen Zusammenhang mit $v^{1/2}$. Im hohen v -Bereich nimmt das Ic^{-1} zu kleineren Werten hin ab (Abb. 67a; 2. ET). Die Ic^{-1} -Werte zeigen an der GC-Elektrode dasselbe Verhalten wie an der Pt-Elektrode (Abb. 67b; 2. ET). Verursacht wird dies durch den Übergang des reversiblen Redox-Prozesses im niederen v -Bereich in den quasireversiblen Redox-Prozess im hohen v -Bereich.

Tabelle 64: Absolute normierte Ströme I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$) für den 2. ET der Cyclovoltammogramme von **2** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern). Werte beziehen sich auf $I = 0$.

v / Vs^{-1}	$c = 53 (55) \mu\text{M}$	$105 (109) \mu\text{M}$	$156 (162) \mu\text{M}$	$206 (215) \mu\text{M}$	$255 (266) \mu\text{M}$
0.05	88 (71)	91 (71)	91 (71)	91 (72)	91 (72)
0.1	85 (70)	89 (70)	89 (70)	90 (70)	90 (70)
0.2	85 (70)	89 (70)	89 (70)	89 (70)	90 (70)
0.5	84 (69)	89 (70)	89 (70)	89 (70)	89 (70)
1	84 (70)	89 (70)	89 (70)	89 (70)	89 (70)
2	84 (71)	89 (71)	88 (71)	88 (70)	88 (69)
5	79 (73)	84 (69)	85 (69)	85 (68)	85 (67)
10	77 (71)	83 (69)	83 (68)	- (67)	83 (-)
20	70 (71)	82 (67)	82 (67)	82 (65)	81 (63)
50	67 (69)	77 (65)	80 (65)	80 (64)	79 (62)
100	62 (64)	77 (60)	76 (61)	76 (-)	75 (58)

Die Peakstromverhältnisse konnten für **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ nicht bestimmt werden, da die beiden ET-Reaktionen zwar separiert vorliegen, aber der Abstand zwischen beiden immer noch zu gering ist, um für den 1. ET den Umschaltzeitpunkt I_λ (Potentialrichtungswechsel) und für den 2. ET die I_p^{ox} - und die I_p^{red} -Werte ermitteln zu können. Die Differenzial-Puls-Voltammogramme in Abb. 68 zeigen zwei separierte gaußförmige Peaks mit einem Abstand von 160 mV an Pt (a) bzw. 169 mV an GC (b). Der Wert von 160 mV an der Pt-Elektrode stimmt mit dem ΔE^0 aus den cyclischen Voltammogrammen überein, die Abweichung an der GC-Elektrode könnte durch die unpolierte Elektrodenoberfläche verursacht werden.

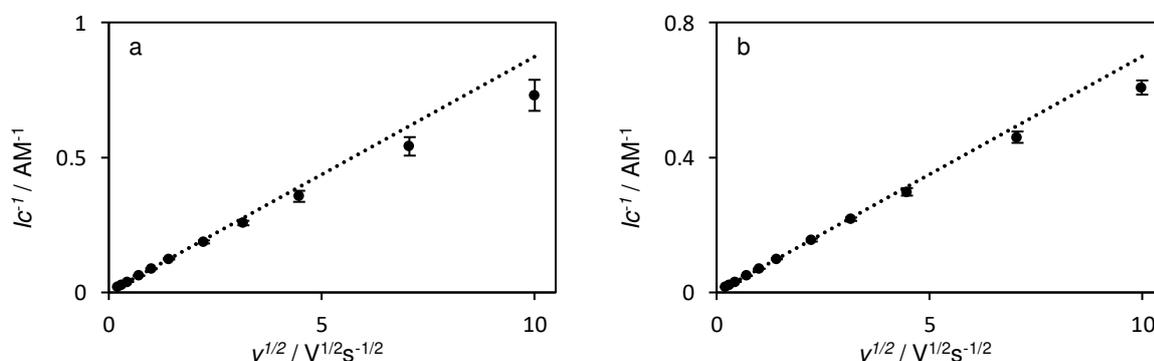


Abb. 67: Funktion des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $I_p c^{-1}$ gegen $v^{1/2}$ (Punkte) von **2** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ des 2. ET; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich; $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9999$; b: $R^2 = 0.9999$).

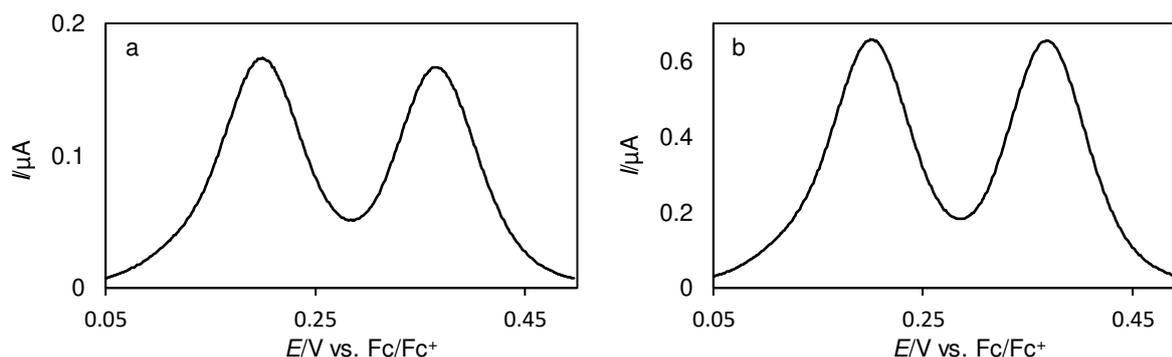


Abb. 68: Differential-Puls-Voltammogramme von **2** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an a Pt ($c = 56 \mu\text{M}$) und b GC ($c = 266 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s, Modulamplitude 5 mV.

4.8.4. Vergleich von **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an GC (V2S6): polierte und unpolierte Elektrode

Für **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ wurde beobachtet, dass die elektrochemischen Experimente an einer ungereinigten Elektrodenoberfläche einen geringeren Adsorptionseffekte aufweisen. Für die polierte Elektrodenoberfläche wird ab 10 Vs^{-1} eine ungleiche Zunahme der Peakstromintensitäten der beiden Redox-Vorgänge beobachtet (Abb. 69b). Des Weiteren ist eine Änderung des Grundstroms, welcher vor und nach der Substratzugabe aufgenommen wurde, zu erkennen. Die Folge daraus ist eine Überschneidung der Strom-Spannungskurven vor dem Potentialrichtungswechsel (Abb. 69b).

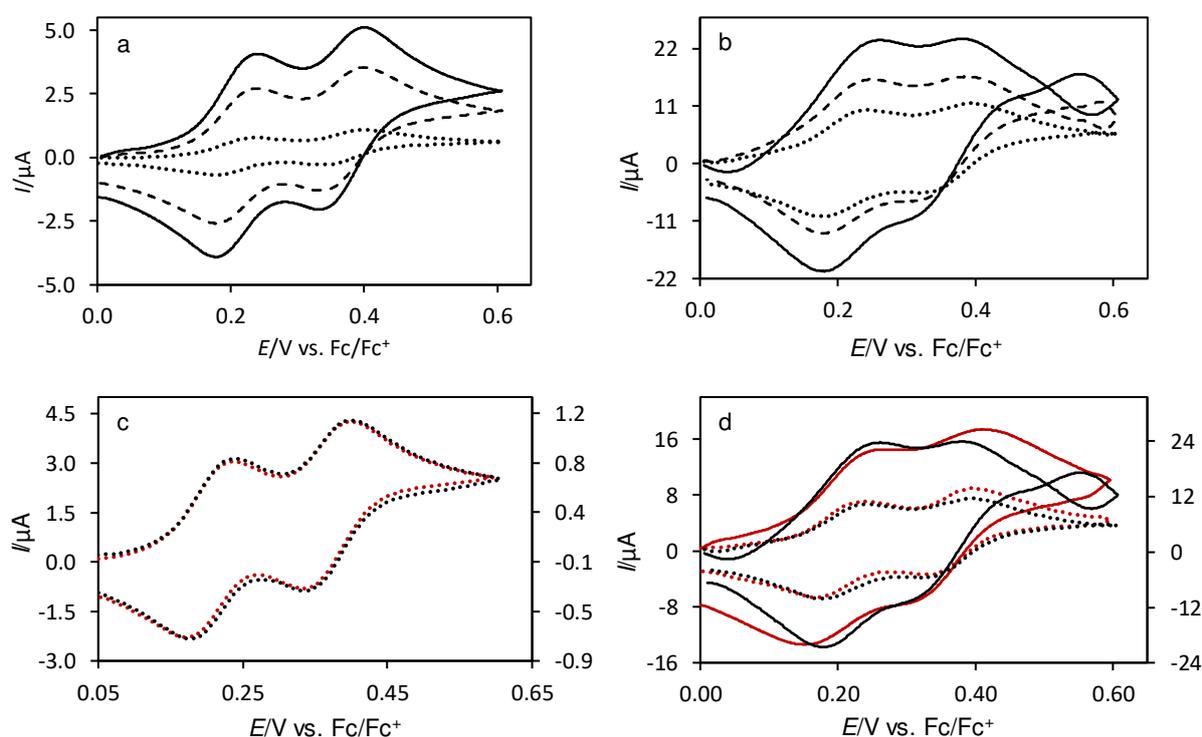


Abb. 69: Voltammogramme von **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ an GC mit $c = 57 \mu\text{M}$, a/b an einer gereinigten Elektrodenoberfläche; in c/d ist der direkte Vergleich zwischen polierter (schwarzer Kurvenverlauf) und unpolierter (roter Kurvenverlauf) Elektrodenoberfläche gezeigt; a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

In Abb. 69c und d ist der Vergleich zwischen polierter und unpolierter Elektrodenoberfläche gezeigt, im niedrigen v -Bereich bis $\sim 1 \text{ Vs}^{-1}$ sind die Voltammogramme deckungsgleich

(Abb. 69c, $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$). Für **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ wurde an der GC-Elektrode auf eine Reinigung der Elektrodenoberfläche verzichtet. Die Voltammogramme ließen sich auf diese Weise bis 10 Vs^{-1} auswerten, mit der polierten Elektrodenoberfläche war dies nur bis 1 Vs^{-1} möglich. Abb. 70 zeigt den Vergleich des Plots lc^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ zwischen der polierten (schwarze Punkte) und der unpolierten Elektrodenoberfläche (rote Punkte). An der polierten Elektrode ist ein überproportionaler Anstieg der lc^{-1} -Werte mit zunehmendem $v^{1/2}$ zu beobachten. Die Ergebnisse für **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ sind im folgendem Unterkapitel gezeigt.

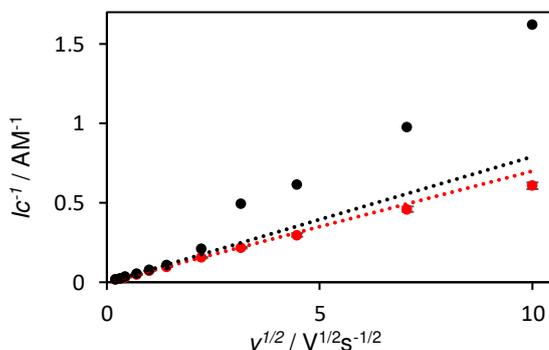


Abb. 70: Funktion der über c gemittelte konzentrationnormierte Peakströme lc^{-1} von **2** in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$; Vergleich zwischen polierter (schwarze Punkte, $c = 11 \mu\text{M}$) und unpolierter (rote Punkte, gemittelt c über $c = 55 - 266 \mu\text{M}$) Elektrodenoberfläche; gepunktete Linie: Regressionsgerade der lc^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (schwarz: $R^2 = 0.9991$; rot: $R^2 = 0.9999$).

4.8.5. Elektrochemische Untersuchung von **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an Pt (V2S7)

Wie bereits für **3** wurde ebenfalls für **2** untersucht, ob bei der Elektrolytkombination $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ eine Verstärkung der Peakseparation der beiden Ein-ET-Reaktionen im Vergleich zu NBu_4PF_6 als Leitsalz an Pt beobachtet wird.

Die I - E -Kurven in Abb. 71 zeigen einen Vergleich von **2** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ für die $c = 35 \mu\text{M}$ (a/b) bzw. $167 \mu\text{M}$ (c/d). Für niedriger Konzentration und geringe Vorschubgeschwindigkeiten ist sowohl in der oxidativen, als auch in der reduktiven I - E -Kurve eine ausgeprägte Schulter zu erkennen (Abb. 71a).

Mit zunehmender Konzentration nimmt die Intensität des Peakstroms für dem 2. ET bei einer Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit soweit ab, dass das Peakmaximum des 2. ET kaum noch zu erkennen ist. Dies spiegelt sich im normierten Strom wider (Tabelle 65 rechte Spalten). Für $34 \mu\text{M}$ nimmt I_{norm} ab 2 Vs^{-1} kontinuierlich zu. Im mittleren bzw. hohen v -Bereich ist mit steigendem c eine Abnahme zu beobachten. Allerdings ist bereits ab $102 \mu\text{M}$ und 2 Vs^{-1} die Stromintensität des 1. ET höher als die des 2. ET (Abb. 71c). Dies bedeutet das die I_{norm} -Werte im grau markierten Bereich von Tabelle 65 zum 1. ET gehören, die außerhalb des grau markierten Bereichs zum 2. ET. Ein ähnlicher Effekt ist auch in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen zu beobachten (Abb. 72b). Bei $34 \mu\text{M}$ besitzen beide Peakmaxima der ETs nahezu gleiche Stromintensität, mit zunehmender Konzentration steigt der Oxidationsstrom des 2. ET geringer an als es der des 1. ET.

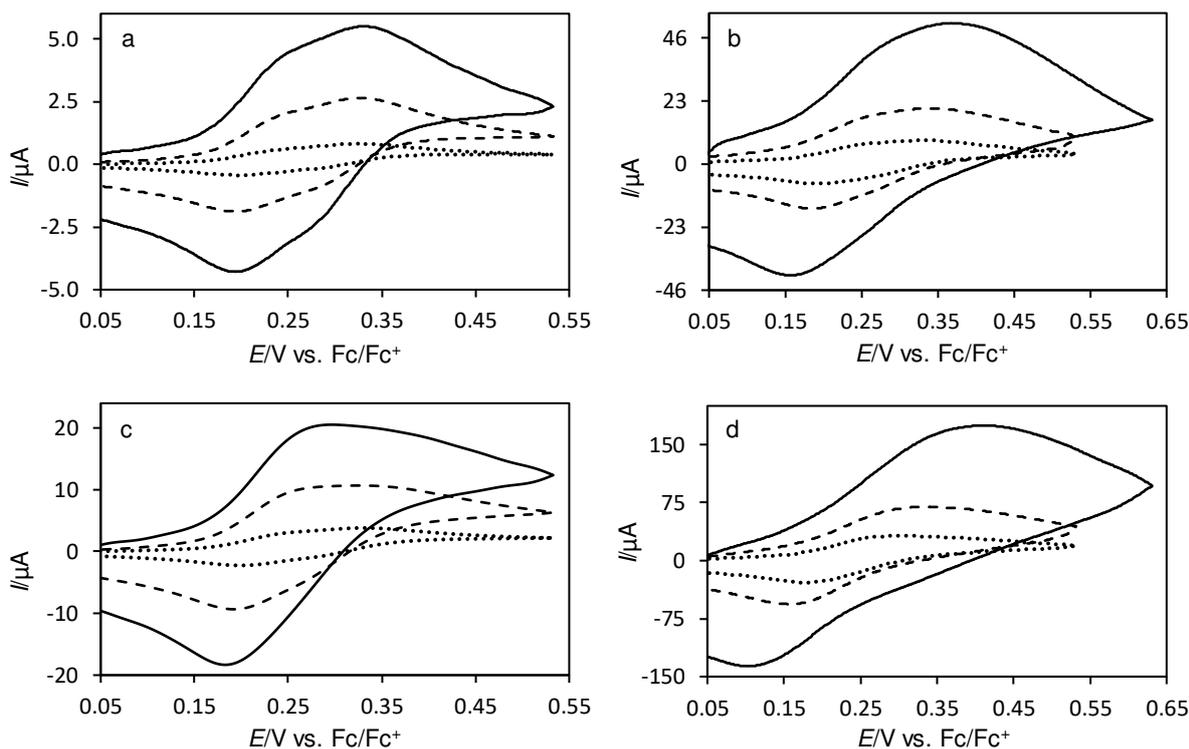


Abb. 71: Voltammogramme von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/MeCN an Pt (Ø = 3 mm; a/b; c = 35 μM; c/d; c = 167 μM); a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Tabelle 65: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ (linke Spalte) und normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/MeCN an Pt. Die Werte außerhalb des markierten Bereichs gehören zum 2. ET. Die grau hinterlegten Werte, innerhalb des markierten Bereichs, dem 1. ET (überproportionaler Anstieg des Stroms des 1 ET)

v / Vs^{-1}	$I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$					I_{norm}				
	$c = 34 \mu\text{M}$	$69 \mu\text{M}$	$102 \mu\text{M}$	$135 \mu\text{M}$	$167 \mu\text{M}$	$34 \mu\text{M}$	$69 \mu\text{M}$	$102 \mu\text{M}$	$135 \mu\text{M}$	$167 \mu\text{M}$
0.05	0.86	0.89	0.92	0.93	0.95	106	108	107	104	102
0.1	0.93	0.97	1.01	1.04	1.07	106	107	105	101	99
0.2	0.97	1.03	1.09	1.13	1.16	107	106	102	98	96
0.5	1.01	1.10	1.17	1.21	1.25	107	103	97	93	90
1	1.04	1.16	1.23	1.27	1.28	108	101	93	89	87
2	1.07	1.20	1.26	1.26	1.27	112	102	93	90	87
5	1.14	1.25	1.27	1.26	1.26	111	100	93	89	85
10	1.10	1.22	1.23	1.23	1.24	124	112	101	94	89
20	1.12	1.20	1.21	1.21	1.21	131	125	111	101	93
50	1.12	1.18	1.19	1.20	1.18	143	144	125	112	100
100	1.03	1.09	1.11	1.13	1.14	148	152	130	115	104

Ein weiterer Effekt, welcher durch die Adsorption hervorgerufen wird, spiegelt sich im Peakstromverhältnis wider. Aufgrund der teilweisen Separation der beiden ET-Reaktionen muss dieser als Näherung betrachtet werden. Für 34 μM mit einer frischen Elektrodenoberfläche liegt das Peakstromverhältnis von 0.2 bis 1 Vs⁻¹ bei 1.00 ± 0.05 , oberhalb 1 Vs⁻¹ steigt das Verhältnis geringfügig an. Mit zunehmender Konzentration (Bedeckung der Elektrodenoberfläche) ist das Peakstromverhältnis bereits ab 0.1 Vs⁻¹ über 1.05 und wächst mit steigender Vorschubgeschwindigkeit auf 1.28 an. Allerdings muss auch hier bedacht werden, dass im

hohen v -Bereich für die Konzentrationen ab 102 μM das Peakmaximum durch den 1. ET gebildet wird.

Tabelle 66: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV; linke Spalte) und Mittelwertpotential \bar{E} (in mV; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **2** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an Pt.

v / Vs^{-1}	ΔE_p					\bar{E}				
	$c = 34 \mu\text{M}$	69 μM	102 μM	135 μM	167 μM	34 μM	69 μM	102 μM	135 μM	167 μM
0.05	127	130	131	131	131	261	263	264	264	265
0.1	128	130	132	132	132	261	263	265	265	265
0.2	134	134	137	137	137	260	264	265	265	265
0.5	134	140	144	142	134	260	264	266	264	259
1	136	146	144	125	114	262	265	264	253	245
2	136	146	123	121	113	262	263	251	244	239
5	138	136	110	119	119	263	258	241	241	239
10	142	144	129	140	143	262	258	244	245	242
20	153	156	157	168	185	262	257	250	245	247
50	185	195	221	215	249	264	261	263	249	254
100	210	253	264	294	309	263	268	259	261	257

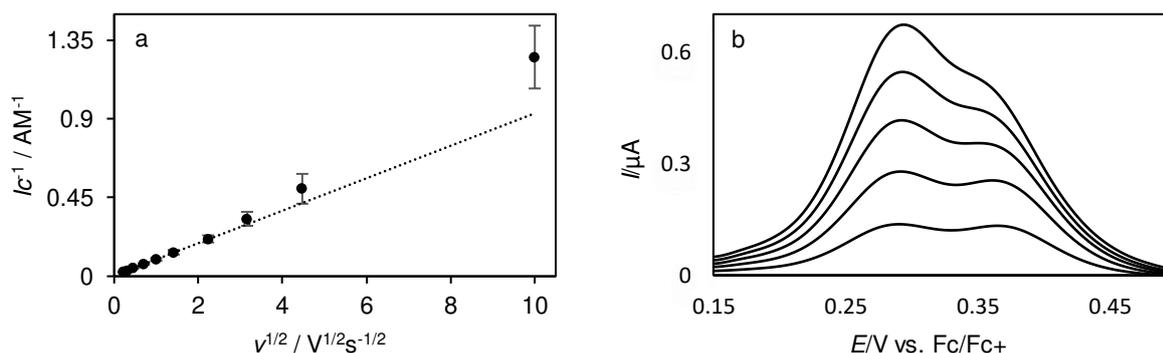


Abb. 72: a, Auftragung des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms i_c^{-1} des 2. ET als Funktion von $v^{1/2}$; b, Differenzial-Puls-Voltammogramme, Substratkonzentrationen: 34, 69, 102, 135 und 167 μM .

Ein weiterer Parameter, der durch den auftretenden Adsorptionseffekt beeinflusst wird, ist ΔE_p (Tabelle 66 linke Spalten). Bei niedriger Konzentration ist das ΔE_p bis 5 Vs^{-1} nahezu konstant und steigt über 5 Vs^{-1} auf Werte zwischen 210 – 309 mV an. Für 2 Vs^{-1} nimmt das ΔE_p mit zunehmendem c von 136 auf 113 mV ab. Die Verkleinerung des ΔE_p kommt unter anderem durch das geringere Anwachsen der Stromintensität des 2. ET mit steigendem c zustande. Dieser Effekt hat ebenfalls eine Auswirkung auf die Potentiallage (Tabelle 66 rechte Spalten). Mit einem \bar{E} von 262 ± 1 mV, erfolgt die Oxidation von **2** bei niedriger Konzentration, im Vergleich zu V2S1 – V2S6, erschwert. Durch Substratzugabe verschiebt sich das \bar{E} mit zunehmender Adsorption um 23 mV zu einem niedrigeren Potential. Aufgrund des geringeren Anstiegs der Stromintensität des 2. ET mit steigendem c , kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der adsorbierten Spezies um die einfach oxidierte Form handelt, welche sich mit zunehmender Konzentration weiter auf der Elektrodenoberfläche abscheidet.

4.8.6. Zusammenfassung der Resultate für **2**

Die elektrochemischen Parameter der Untersuchungen von **2** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ (S1/S2), 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (S3/S4), 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ (S5/S6) und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ (S7) sind in Tabelle 67 zusammengefasst.

Tabelle 67: Elektrochemisch bestimmte Parameter für die Oxidation von **2** an Pt- und GC-Elektrode in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM, 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN, 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/MeCN: Peakpotentialdifferenz ΔE_p , Formalpotentialdifferenz ΔE_{Sim}^0 (aus Simulation), Formalpotential E^0 , Formalpotential aus Simulationen E_{Sim}^0 , Mittelwertpotential \bar{E} ; Potentialwerte sind in mV angegeben; k_s in cm s⁻¹; Komproportionierungskonstante K_c ; $\Delta\Delta G^0$ in kJmol⁻¹.

	V2S1	V2S2	V2S3	V2S4	V2S5	V2S6	V2S7
\bar{E}	228 ± 1	233 ± 1	235 ± 2	230 ± 2	-	-	262 ± 1
E_1^0	-	-	-	-	201 ± 1	204 ± 1	-
E_2^0	-	-	-	-	360 ± 1	365 ± 1	-
E_{1Sim}^0	197	203	204	196	200	204	-
E_{2Sim}^0	260	263	276	267	362	366	-
k_{s1}	0.35	0.45	0.35	0.5	0.03	0.04	-
k_{s2}	0.55	0.45	0.35	0.3	0.03	0.04	-
ΔE_p	89 ± 2	88 ± 2	109 ± 4	101 ± 3	-	-	135 ± 5
ΔE_{p1}	-	-	-	-	66 ± 4	62 ± 3	-
ΔE_{p2}	-	-	-	-	67 ± 2	63 ± 2	-
ΔE_{Sim}^0	63	60	72	71	162 (159 ± 1)	162 (160 ± 2)	-
K_c	12.7	11.2	18.2	17.5	683.7	683.7	-
$\Delta\Delta G^0$	-6.08	-5.79	-6.95	-6.85	-15.63	-15.63	-
$\Delta\Delta G^{0*}$	-2.57	-2.28	-3.44	-3.34	-12.12	-12.12	-

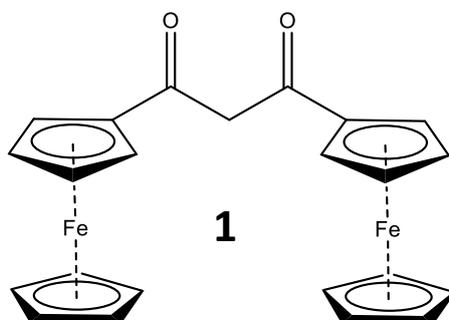
Ein Vergleich zwischen den Elektrodenmaterialien zeigt, dass es zwischen Pt und GC nur geringe Unterschiede in den elektrochemischen Parametern gibt. Auch ein Lösungsmittelwechsel hat nur geringe Auswirkungen auf die erste Oxidation. Lediglich die zweite Oxidation erfolgt an Pt in MeCN bei einem positiveren Potential als in DCM, das resultierende ΔE_p ist dadurch ~ 20 mV größer als in DCM. Allerdings ist an beiden Elektroden bei der Elektrolytkombination NBu₄Al(pftb)₄/MeCN ein intensiver Adsorptionseffekt aufgetreten. Des Weiteren zeigen die elektrochemischen Experimente mit PF₆⁻ in S1 – S4 sowohl in der Oxidation als auch in der Reduktion eine Schulter.

Der Leitsalzanionenwechsel von PF₆⁻ auf Al(pftb)₄⁻ hat ebenfalls auf die erste Oxidation keinen Einfluss, allerdings erfolgt die zweite Oxidation bei einem um 160 mV positiveren Potential. In dieser Arbeit ist dies die bisher größte Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen. In den Voltammogrammen sind die ET-Reaktionen nicht mehr nur als Schulter zu erkennen, sondern einzeln beobachtbar. Die aus den Voltammogrammen direkt abgeleiteten Parameter stimmen mit den Voltammogrammen der Simulationen im niedrigen v -Bereich überein. Aus den durch Simulationen ermittelten Formalpotentialen konnten die Formalpotentialdifferenzen ΔE_{Sim}^0 von S1 – S6 bestimmt werden. Für die Elektrolytzusammensetzung NBu₄Al(pftb)₄/DCM konnten die Formalpotentiale direkt aus den Voltammogrammen ermittelt und durch Simulationen bestätigt werden. Im Gegensatz zu **3** – **6** wurde für **2** keine Hinweise auf Inversion der Ein-ET-Reaktionen beobachtet. Alle $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte in diversen Elektrolytzusammensetzungen sind negativ. S1 – S4 weisen auf eine geringe Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten hin, für S5/S6 kann auf eine moderate Wechselwirkung geschlossen werden.

Aufgrund der Adsorption in S1 – S6, wurden die Untersuchungen in S6 erstmals bewusst mit einer unpolierten Elektrodenoberfläche durchgeführt, das heißt bei vollständiger Sättigung der Adsorptionsstellen auf der Elektrodenoberfläche. Ein Vergleich zwischen den Experimenten mit unpolierter und polierter Elektrode zeigt, dass der normierte Strom für niedrige Konzentrationen an der polierten Elektrode stärker ansteigt als bei der unpolierten Elektrode.

4.9. Elektrochemische Charakterisierung von 1,1-Bis(ferrocen-oyl)-methan (**1**)

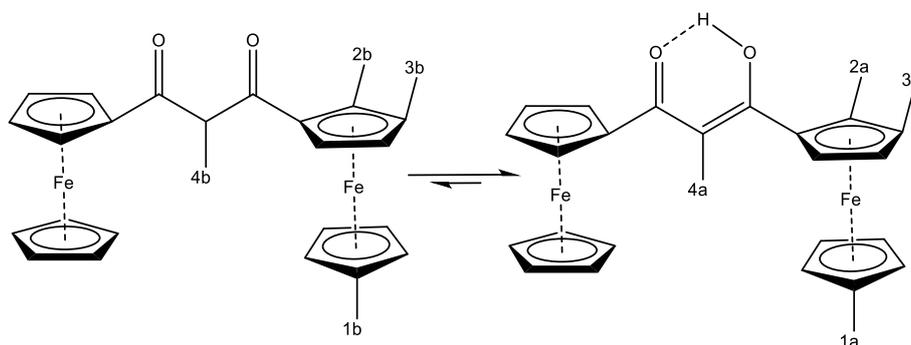
Verbindung **1** weist den kürzesten Linker in dieser Reihe auf und wurde sowohl an Pt- als auch an der GC-Elektrode in den Systemen 0.1 M NBu₄PF₆/DCM, 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM untersucht. Beide Elektroden haben einen Ø von 3 mm.



4.9.1. Das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie

Verbindung **1** enthält in der untersuchten Reihe erstmals eine β -Diketonstruktur. Die H's der CH₂-Gruppe sind hierbei besonders acide und **1** kann ein stabilisiertes Enol(at) ausbilden. In Schema 3 ist das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie von **1** in Lösung formuliert. Aufgrund der Integrationsverteilung der ¹H-NMR-Daten (DCM-d₂) mit dem Verhältnis von 2:1 auf der Seite des Enols, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der in Lösung bevorzugten Form um das Enol handelt. In Deutero-Acetonitril wird ein Verhältnis von 1.6:1 beobachtet.

In Abb. 73 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **1** in DCM abgebildet, es sind 8 intensive Signale zu erkennen. Je 4 dieser Signale sind einer tautomeren Form zuzuschreiben. Die jeweiligen Verschiebungen sind in Abschnitt 6.5.1 beschrieben. Die Signale 1a und 1b sind den 10 H-Atomen der beiden frei drehenden Cp-Ringe zuzuschreiben. Die Signale 2a/b und 3a/b kommen im Verschiebungsbereich zwischen 4.5 und 5 ppm. 4a ist durch die hohe Elektronendichte der Doppelbindung stark ins Tieffeld und 4b durch den hohen Elektronenzug der beiden Carbonylgruppen ins Hochfeld verschoben.



Schema 3: Schematische Darstellung der Keto-Enol-Tautomerie von **1** in Lösung mit eventueller H-Brückenstabilisierung.

Aufgrund der Tautomerie von **1** ist es möglich, dass im elektrochemischen Experiment beide Tautomere an dem Redoxvorgang beteiligt sind. Dies würde bedeuten, dass in den Voltammogrammen 4 ET-Reaktionen zu beobachten wären. Es sind allerdings nur 2 ET-Reaktionen

in den cyclischen Voltammogrammen und den Differenzial-Puls-Voltammogrammen zu erkennen. Dies lässt die Vermutung zu, dass nur eines der beiden Tautomere am elektrochemischen Prozess teilnimmt. Dem entsprechend müsste die Geschwindigkeitskonstante für das Gleichgewicht der Umwandlung der Enol-Form in die Keto-Form so hoch sein, dass das leichter zu oxidierende Molekül während des Experiments aus dem Gleichgewicht nachgebildet wird. Dass nur ein Teil des Substrats umgesetzt wird, kann ausgeschlossen werden, da sich dies zum einen im normierten Strom I_{norm} und zum anderen in der Anzahl an übertragenen Elektronen n bemerkbar machen würde (I_{norm} und die Anzahl der übertragenen Elektronen n werden in den jeweiligen Abschnitten diskutiert). Für die Verbindungen **6** bis **2** bestand keine Möglichkeit einer konjugierenden Brücke. Für **1** besteht durch die langsame Zeitskala, in der die Redox-Prozesse stattfinden, und die mesomeren Grenzformen die Möglichkeit einer Art der konjugierten Brücke (Schema 4). Aufgrund der Potentiallagen von **1** wird zunächst davon ausgegangen, dass es sich bei der umgesetzten Spezies um die Keto-Form handelt. In der Literatur wurde über konjugierte Multi-Ferrocene mit ΔE^0 -Werte von bis zu 970 mV berichtet.^{42, 142, 144, 172-177}

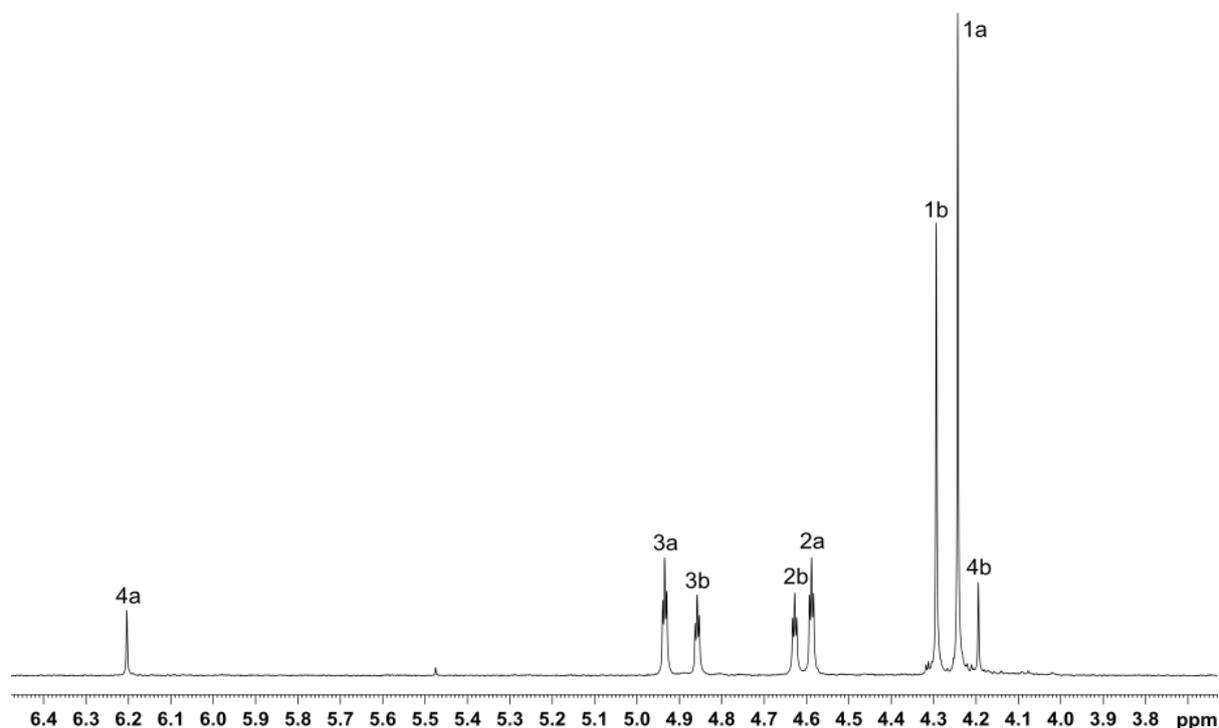
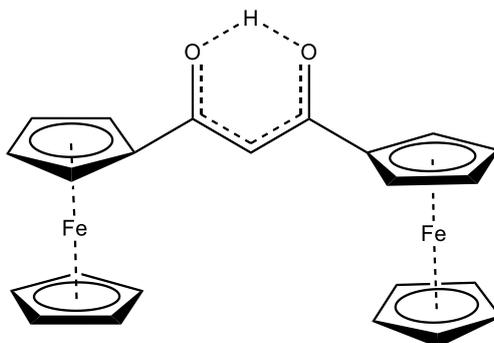


Abb. 73: ^1H -NMR-Spektrum von **1** in CD_3CN . Das Gleichgewicht zwischen der Keto- und der Enol-Form wird beobachtet.



Schema 4: Gemittelte mesomere Grenzstrukturen von **1** in Lösung.

4.9.2. Vergleich der Differenzial-Puls-Voltammogramme von **1** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V1S5) und der cyclischen Voltammogramme an GC (V1S6) mit polierter/unpolierter Elektrode

Für **1** wurde ebenfalls überprüft, ob in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ ein Unterschied im Kurvenverlauf der Voltammogramme zwischen einer polierten oder einer unpolierten Elektrodenoberfläche besteht. Hierfür wurde für **1** wie in Kapitel 4.8.4 beschrieben für alle Elektrolytzusammensetzung vorgegangen. In Abb. 74a und b ist eine Auswahl der Voltammogramme von **1** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an der GC-Elektrode bei einer Konzentration von $18 \mu\text{M}$ abgebildet. In Abb. 74c und d ist der direkte Vergleich zwischen polierter (roter Kurvenverlauf) und unpolierter Elektrodenoberfläche (schwarzer Kurvenverlauf) gezeigt.

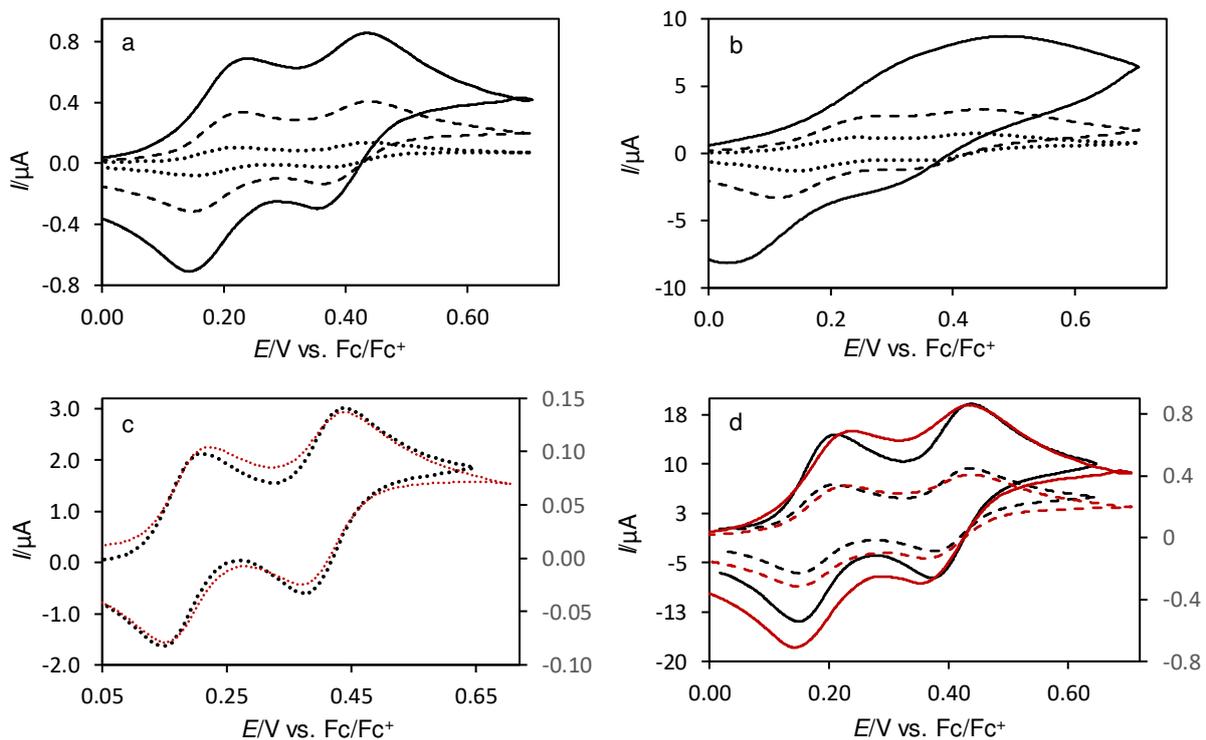


Abb. 74: a/b repräsentieren die Voltammogramme des Systems V1S6 ($c = 18 \mu\text{M}$) an einer gereinigten Elektrodenoberfläche; in c/d ist der direkte Vergleich zwischen polierter (roter Kurvenverlauf) und unpolierter (schwarzer Kurvenverlauf) Elektrodenoberfläche gezeigt; a/c/d: $\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b: $\nu = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Durch die Verwendung einer unpolierten Elektrodenoberfläche werden definierte Peaks für beide ET-Reaktionen erhalten und der Adsorptionseffekt wird minimiert. Für geringe Vorschubgeschwindigkeiten ist bei der polierten Elektrode noch kein Adsorptionseffekt erkennbar. Erst ab 0.5 Vs^{-1} ist ein Adsorptionseffekt zu erkennen, welcher mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zunimmt. Wie in Abb. 74 gezeigt ist, lässt sich dieses Artefakt durch die Sättigung der Adsorptionsstellen auf der Elektrodenoberfläche nahezu vollständig beseitigen. An der Pt-Elektrode sind die Adsorptionseffekte deutlich geringer ausgeprägt (hier nicht gezeigt) als an der GC-Elektrode, dennoch sind geringe Unterschiede in der Intensität des Peakstroms und von E_{Max} im Differenzial-Puls-Voltammogramm zu erkennen (Abb. 75).

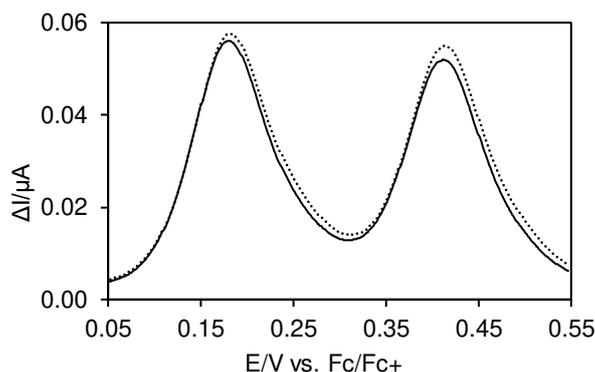


Abb. 75: Vergleich der Differenzial-Puls-Voltammetrie von **1** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt, $c = 20 \mu\text{M}$; unpolierte Elektrodenoberfläche (durchgezogene Linie); polierte Elektrodenoberfläche (gepunktete Linie); Modulationszeit 0.05 s, Modulamplitude 5 mV.

4.9.3. Elektrochemische Untersuchung von **1** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V1S1) und an GC (V1S2)

Die cyclischen Voltammogramme von **1** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ zeigen sowohl an GC als auch an Pt für die Oxidation und Reduktion in der Strom-Spannungskurve eine ausgeprägte Schulter (Abb. 76). Die Schultern sind allerdings in ihrer Intensität zu gering, als dass die elektrochemischen Parameter der einzelnen ET-Reaktionen direkt aus den Voltammogrammen bestimmt werden könnten. Für die Bestimmung der elektrochemischen Parameter wurde auf Daten an unpolierten Elektrodenoberflächen zurückgegriffen.

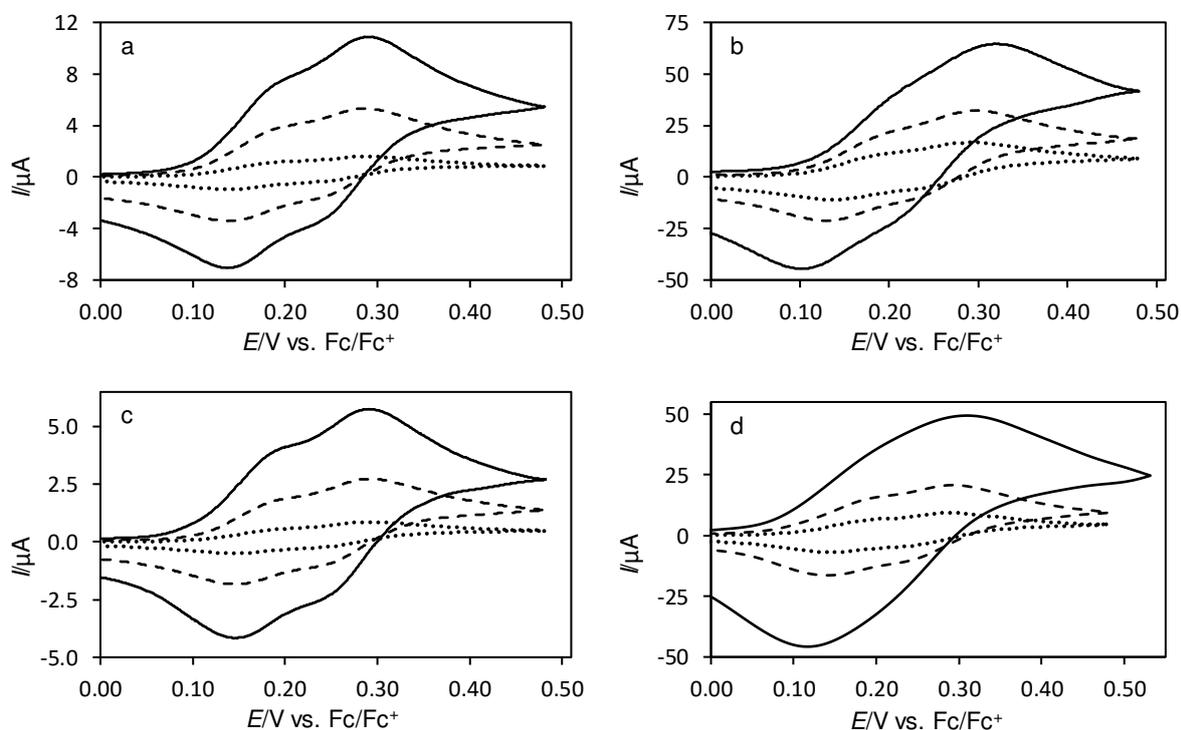


Abb. 76: I - E -Kurven von **1** in 0.1 $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (a/b: $c = 77 \mu\text{M}$) und GC (c/d: $c = 64 \mu\text{M}$) mit $\varnothing = 3 \text{ mm}$; a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Die ΔE_p -Werte der I - E -Kurven in Abb. 76 liegen für $v = 0.05 - 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ an Pt bei $149 \pm 3 \text{ mV}$ und an GC bei $146 \pm 2 \text{ mV}$ (Tabelle 68). An beiden Elektroden ist ΔE_p abhängig von c und v .

An der Pt-Elektrode nehmen die Werte ab 1 Vs^{-1} kontinuierlich mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit und Konzentration zu. Ein IR -Drop ist an der Pt-Elektrode wahrscheinlich. Obwohl mit einer unpolierten Oberfläche gearbeitet wurde, ist an der GC-Elektrode dennoch mit zunehmendem v eine Abnahme der ΔE_p -Werte zu verzeichnen, zudem wird dieser Effekt mit zunehmender Konzentration verstärkt. Vermutlich konnte trotz gesättigter Adsorptionsstellen die Adsorptionseffekte nicht vollständig unterdrückt werden.

Tabelle 68: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 77 (43) \mu\text{M}$	153 (63) μM	227 (84) μM	301 (104) μM	373 (124) μM
0.05	147 (147)	149 (146)	149 (149)	149 (148)	150 (150)
0.1	145 (146)	146 (146)	147 (146)	149 (145)	149 (147)
0.2	145 (144)	146 (143)	147 (143)	151 (145)	152 (146)
0.5	148 (146)	148 (144)	152 (143)	155 (145)	158 (143)
1	149 (142)	153 (143)	155 (143)	165 (144)	166 (141)
2	150 (144)	156 (144)	163 (143)	169 (140)	174 (144)
5	153 (144)	159 (141)	163 (140)	170 (139)	172 (137)
10	155 (144)	166 (143)	170 (142)	181 (140)	181 (140)
20	168 (151)	177 (151)	185 (146)	196 (144)	195 (141)
50	189 (163)	206 (168)	210 (159)	229 (157)	234 (140)
100	220 (191)	237 (196)	247 (188)	270 (176)	275 (170)

Aufgrund der Überlagerung der beiden Ein-ET-Reaktionen, konnte aus den cyclischen Voltammogrammen keine Formalpotentiale bestimmt werden. Es lässt sich ein Mittelwertpotential von $216 \pm 2 \text{ mV}$ für Pt und $220 \pm 2 \text{ mV}$ (bis 20 Vs^{-1}) an GC ermitteln (Tabelle 69). An Pt ist \bar{E} nahezu unabhängig von c und v , an GC nehmen die \bar{E} -Werte über 20 Vs^{-1} auf 209 mV ab. Mittels Differenzial-Puls-Voltammetrie konnte für die beiden ET-Reaktionen die Formalpotential bestimmt werden (Abb. 77). Hierzu wurden die Differenzial-Puls-Voltammogramme nach Gl. (24)¹²⁵ korrigiert und mit dem Programm Fityk gefittet.¹⁷⁸ Aus den erhaltenen E^0 -Werten konnten die cyclischen Voltammogramme simuliert und durch Abgleich mit den experimentellen Daten bestätigt werden. Die erhaltenen Werte für das Formalpotential, die Formalpotentialdifferenz und die aus ΔE_{Sim}^0 berechnete Komproportionierungskonstante K_c sind in Tabelle 70 zusammengefasst. Das berechnete $\Delta \Delta G^{0*}$ bestätigt die Vermutung, dass eine leichte bis moderate Wechselwirkung innerhalb von **1** bei diesen Umgebungsbedingungen vorliegt.

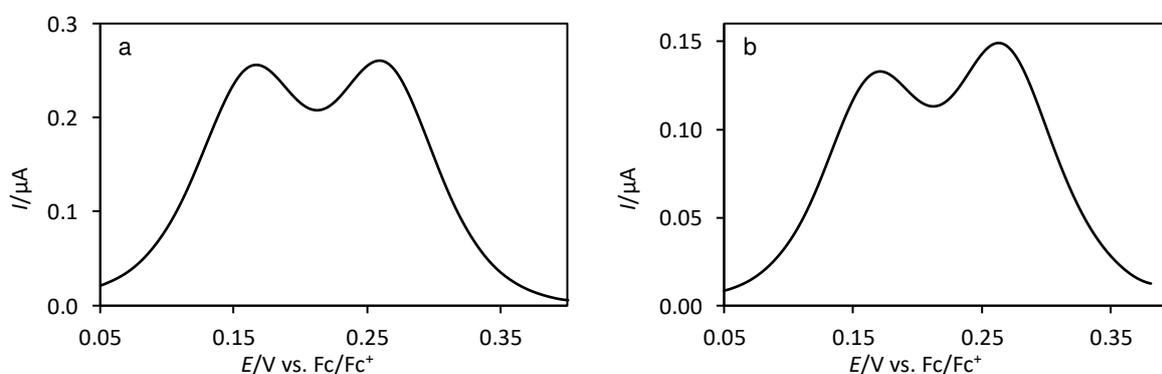


Abb. 77: Differenzial-Puls-Voltammetrie von **1** in 0.1 NBu₄PF₆/DCM an Pt (a, $c = 77 \mu\text{M}$) und GC (b, $c = 64 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s, Modulamplitude 5 mV.

Das Verhältnis der Peakströme an Pt ist für 0.05 – 50 Vs⁻¹ bei 0.99 ± 0.03, für 100 Vs⁻¹ steigt das Verhältnis auf 1.11 an. An GC liegt $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ bis 2 Vs⁻¹ bei 0.99 ± 0.04 und steigt anschließend mit zunehmendem ν auf 1.26 an. An beiden Elektroden kann bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten sowohl von einem elektrochemisch als auch von einem chemisch reversiblen Verhalten ausgegangen werden. Die erhöhten ΔE_p -Werte lassen sich auf die beginnende Separation der beiden ET-Reaktionen zurückzuführen.

Tabelle 69: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 77 (43) \mu\text{M}$	153 (63) μM	227 (84) μM	301 (104) μM	373 (124) μM
0.05	212 (220)	214 (219)	215 (221)	215 (223)	215 (224)
0.1	213 (219)	214 (220)	214 (221)	215 (223)	215 (224)
0.2	213 (220)	214 (219)	214 (221)	215 (223)	216 (223)
0.5	213 (219)	213 (219)	216 (221)	217 (223)	217 (223)
1	214 (220)	214 (219)	217 (221)	218 (222)	219 (223)
2	213 (219)	215 (219)	218 (219)	219 (220)	219 (223)
5	215 (218)	215 (218)	217 (220)	218 (222)	219 (222)
10	214 (217)	215 (216)	217 (218)	218 (220)	218 (220)
20	213 (217)	214 (216)	217 (217)	218 (219)	219 (221)
50	212 (215)	214 (215)	216 (215)	219 (218)	219 (220)
100	211 (213)	212 (212)	217 (209)	219 (215)	218 (213)

Der absolute normierte Strom konnte nur für den 2. ET bestimmt werden, für den 1. ET ist die Separation während des Redox-Vorgangs zu gering. An Pt ist I_{norm} im niedrigen ν -Bereich nahezu konstant und nimmt für 100 Vs⁻¹ um ~ 10 % ab (Tabelle 71). Dies spiegelt sich im Plot Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ wider (Abb. 78a). Bis 20 Vs⁻¹ ist ein linearer Zusammenhang zwischen Ic^{-1} und $\nu^{1/2}$ und für 50 bzw. 100 Vs⁻¹ ist eine Tendenz zu niedrigeren Werten zu erkennen. An der GC-Elektrode sind die I_{norm} -Werte allgemein etwas niedriger als an Pt. Bis 1 Vs⁻¹ ist I_{norm} nahezu unabhängig von c und ν , im höheren ν -Bereich und 43 μM steigt I_{norm} an, mit zunehmender Konzentration verstärkt sich der Anstieg der I_{norm} -Werte für 100 Vs⁻¹ von 116 mAM⁻¹V⁻¹s^{1/2} auf 146 mAM⁻¹V⁻¹s^{1/2}. In Abb. 78b ist der Plot des Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ an GC für die polierte und unpolierte Elektrodenoberfläche gezeigt. Selbst bei der unpolierten Elektrodenoberfläche, bei welcher der adsorptive Charakter schwach ausgeprägt ist, ist eine Erhöhung der Ic^{-1} -Werte zu erkennen. Allerdings zeigt der Vergleich in Abb. 78b die Auswirkung der Adsorption auf die Stromintensität während der Oxidation. Die überproportionale Zunahme der Peakströme ist ebenfalls beim Vergleich der experimentellen Daten mit den simulierten Daten zu beobachten. Abb. 79a zeigt den Vergleich für 0.1 Vs⁻¹ bei 43 μM , es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der Simulation (durchgehende Linie) und dem Experiment (gepunktete Linie) für 0.1 Vs⁻¹. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist eine Abweichung der experimentellen Daten von der Simulation zu beobachten (Abb. 79b), die Abweichung zwischen Experiment und Simulation verstärkt sich bei Konzentrationszunahme.

Die beobachteten Effekte lassen den Schluss zu, dass trotz Nutzung einer unpolierten Elektrodenoberfläche der Adsorptionseffekt an der GC-Elektrode nicht vollständig eliminiert werden konnte. Dies bedeutet, dass der elektrochemisch bestimmte Diffusionskoeffizient als Näherung betrachtet werden muss.

Tabelle 70: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **1** in 0.1 NBu₄PF₆/ an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1\text{Sim}}^0$ und $E_{2\text{Sim}}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E^0 = E_{1\text{Sim}}^0 - E_{2\text{Sim}}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	$E_{1\text{Sim}}^0$	$E_{2\text{Sim}}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	165	268	103	63.5	-9.94	-6.43
GC	169	273	104	66.1	-10.03	-6.52

Tabelle 71: Normierter Strom I_{norm} (in mA M⁻¹ V⁻¹ s^{1/2}) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 77 (43) \mu\text{M}$	153 (63) μM	227 (84) μM	301 (104) μM	373 (124) μM
0.05	92 (90)	93 (89)	97 (91)	97 (92)	98 (93)
0.1	92 (89)	94 (88)	98 (89)	99 (90)	100 (92)
0.2	95 (89)	97 (88)	100 (89)	101 (90)	102 (92)
0.5	97 (91)	100 (90)	103 (91)	103 (92)	104 (95)
1	99 (93)	101 (93)	104 (94)	103 (95)	103 (98)
2	100 (96)	101 (95)	103 (97)	102 (99)	102 (102)
5	97 (98)	98 (97)	101 (99)	99 (103)	99 (106)
10	97 (103)	97 (102)	99 (106)	98 (111)	98 (115)
20	94 (109)	95 (107)	97 (113)	96 (117)	96 (123)
50	91 (118)	92 (114)	95 (123)	93 (131)	94 (139)
100	84 (116)	86 (115)	90 (126)	87 (135)	88 (146)

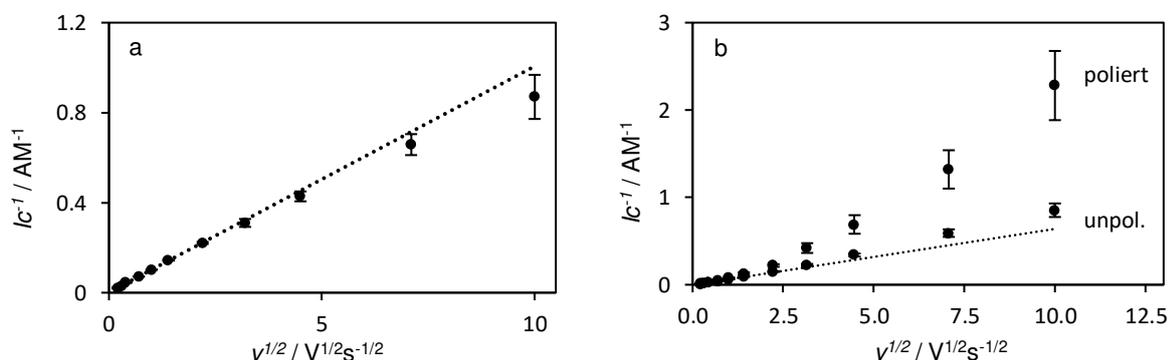


Abb. 78: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme lc^{-1} (Punkte) von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM als Funktion von $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: Vergleich zwischen polierter und unpolierter GC-Elektrode; gepunktete Linien: Regressionsgerade der lc^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9982$; b: $R^2 = 0.9992$).

Trotz des Adsorptionseffektes konnte für **1** in NBu₄PF₆/DCM über CA an der GC-Elektrode und CV an der Pt-UME-Elektrode mit Gl. (35) ein Diffusionskoeffizient von $1.03 \pm 0.003 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bestimmen werden. Aus diesem Diffusionskoeffizient ließ sich durch Gl. (31) die Anzahl der übertragenen Elektronen von 1.92 ± 0.04 berechnen. Wie bereits für **2** ist der Diffusionskoeffizient für **1** niedriger als für **3**. Die Puls-Gradient-Spin-Echo-NMR Untersuchung ergab einen Wert von $1.31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ für D . Der niedrigere Diffusionskoeffizient wird zurückgeführt auf die durch Adsorption verursachten Artefakte und die damit verbundenen Änderungen an der Elektrodenoberfläche. Somit ist die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch die elektrochemische Methode aufgrund der auftretenden Adsorption ungeeignet.

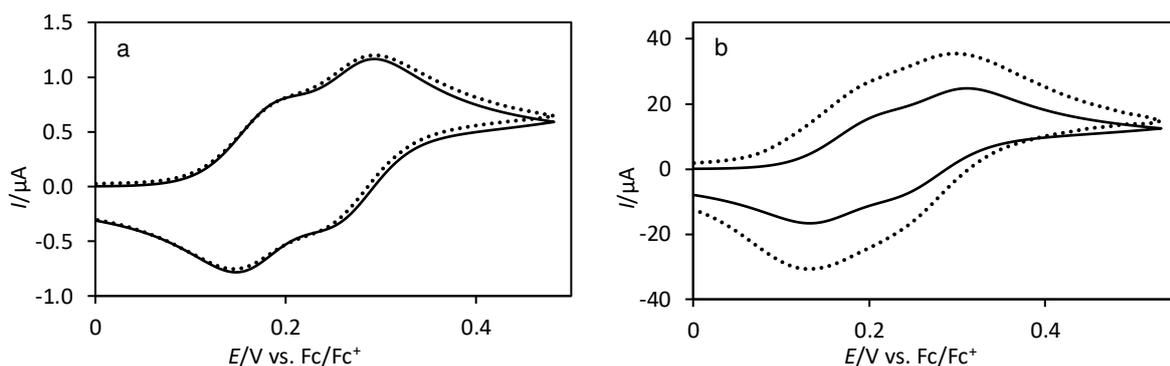


Abb. 79: Voltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an GC ($c = 43 \mu\text{M}$; gepunktete Linie); a: diffusionskontrolliertes Verhalten ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$); b: überproportionale Zunahme der Peakströme ($v = 50 \text{ Vs}^{-1}$; gepunktete Linie); Simuliertes Voltammogramm für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 165 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 268 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.09 \text{ cms}^{-1}$, $c = 42.6 \mu\text{M}$, $A = 0.062 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen)

4.9.4. Elektrochemische Untersuchung von **1** in NBu₄PF₆/MeCN an Pt (V1S3) und an GC (V1S4)

Wie die Untersuchungen von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM sind auch die Experimente in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an unpolierten Elektroden vorgenommen worden. Dennoch konnte der Adsorptionseffekt nicht vollständig unterbunden werden. Insgesamt ist die Adsorption in Acetonitril stärker ausgeprägt als in Dichlormethan. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **1** in MeCN, wurde das Substrat vor Versuchsbeginn in DCM gelöst und in Volumina von 50 μL zugegeben bis die gewünschte Konzentration erreicht war.

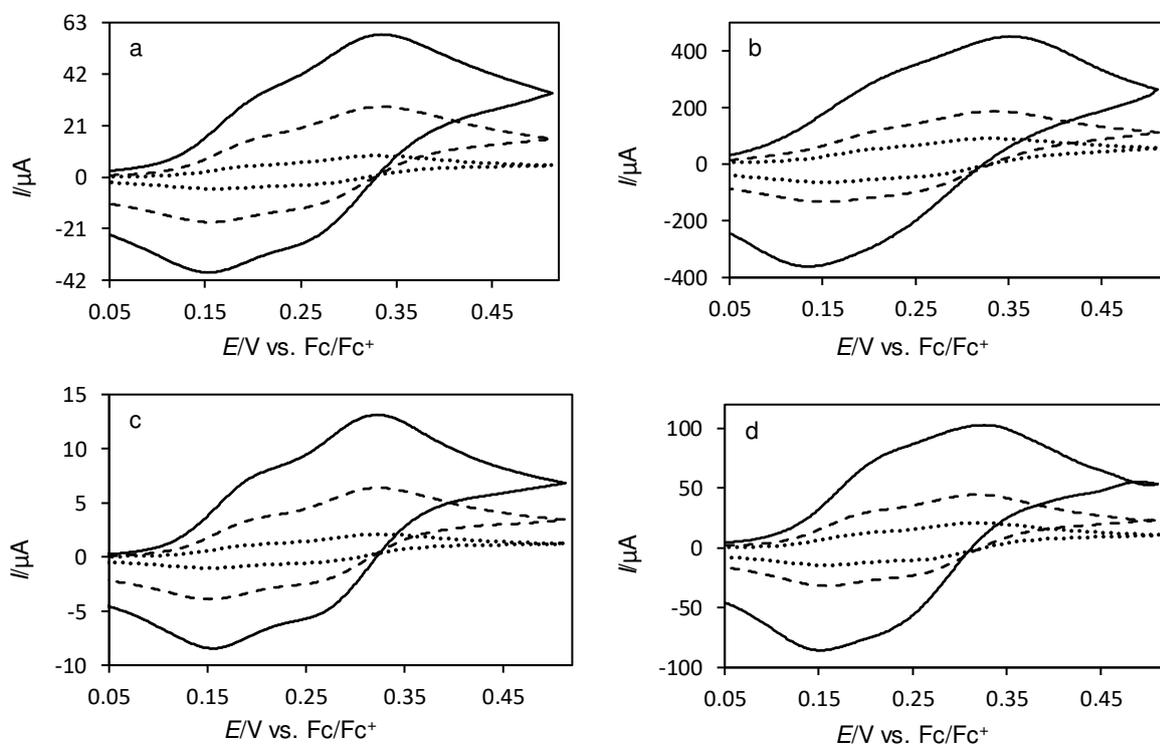


Abb. 80: Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt (a/b; $c = 330 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 75 \mu\text{M}$); a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Abb. 80 zeigt eine Auswahl der I - E -Kurven von **1** an den unpolierten Pt-(a/b) und GC-Elektroden (c/d), es ist je eine Schulter in der Oxidation und Reduktion des Kurvenverlaufs zu erkennen. Das ΔE_p ist mit 172 ± 4 (Pt) und 169 ± 3 mV (GC) ~ 20 mV größer als in NBu₄PF₆/DCM (Tabelle 72). An Pt ist für die 1. Konzentration (68 μ M) eine Abnahme der ΔE_p -Werte zu beobachten, allerdings steigen die Werte mit zunehmender Konzentration geringfügig an. Für die GC-Elektrode ist ebenfalls eine Abnahme der ΔE_p im mittleren v -Bereich bei Konzentrationen von 75 – 222 μ M zu verzeichnen.

Tabelle 72: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 68$ (75) μM	135 (149) μM	201 (222) μM	266 (293) μM	330 (364) μM
0.05	166 (169)	170 (172)	170 (172)	169 (172)	169 (171)
0.1	166 (170)	170 (171)	170 (170)	171 (170)	169 (172)
0.2	169 (169)	173 (171)	170 (169)	173 (170)	172 (169)
0.5	174 (172)	176 (168)	172 (168)	176 (170)	175 (170)
1	174 (168)	173 (168)	173 (169)	177 (171)	181 (169)
2	172 (166)	172 (167)	175 (170)	177 (173)	181 (170)
5	170 (159)	172 (161)	172 (164)	172 (170)	178 (166)
10	163 (159)	170 (161)	172 (168)	170 (174)	178 (168)
20	155 (159)	167 (161)	172 (170)	170 (183)	181 (172)
50	144 (166)	163 (164)	174 (178)	176 (200)	193 (185)
100	146 (173)	170 (181)	191 (190)	193 (223)	213 (196)

An der Pt-Elektrode ist erst ab 201 μ M ein von c und v unabhängiges Mittelwertpotential von 243 ± 1 mV beobachtbar (Tabelle 73). An der GC-Elektrode ist das \bar{E} bis 20 Vs^{-1} unabhängig von v , allerdings ist eine kontinuierliche Zunahme mit Steigerung der Substratkonzentration zu verzeichnen, im Mittel liegt das \bar{E} bei 241 ± 2 mV. Ein IR -Drop ist an GC somit nicht auszuschließen, aber durch die Adsorptionseffekte auch nicht belegbar. Um für die beiden ET-Reaktionen die Formalpotentiale bestimmen zu können, wurden die Differenzial-Puls-Voltammogramme nach Gl. (24)¹²⁵ korrigiert und mit Fityk gefittet.

Tabelle 73: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC (Werte in Klammern) in mV gegen Fc/Fc⁺ referenziert.

v / Vs^{-1}	$c = 68$ (75) μM	135 (149) μM	201 (222) μM	266 (293) μM	330 (364) μM
0.05	236 (238)	240 (240)	241 (240)	244 (243)	245 (242)
0.1	236 (238)	239 (239)	241 (240)	244 (242)	244 (242)
0.2	235 (238)	239 (239)	240 (239)	244 (242)	243 (242)
0.5	236 (238)	239 (239)	241 (240)	243 (243)	245 (243)
1	236 (239)	239 (239)	242 (241)	245 (243)	245 (243)
2	234 (239)	239 (241)	239 (241)	242 (244)	245 (243)
5	231 (239)	237 (240)	239 (241)	240 (244)	242 (243)
10	233 (238)	236 (241)	238 (242)	242 (245)	241 (244)
20	226 (238)	233 (241)	236 (243)	242 (247)	242 (246)
50	220 (238)	234 (244)	239 (251)	242 (255)	244 (255)
100	218 (239)	233 (247)	240 (258)	244 (261)	244 (263)

Die Untersuchungen der Differenzial-Puls-Voltammetrie erfolgten ebenfalls mit einer unpolierten Elektrodenoberfläche. Für den 1. ET wurde ein E^0 von 173 mV an beiden Elektroden und für den 2. ET ein E^0 von 289 mV an Pt und 290 mV an GC ermittelt (Tabelle 74). Mittels Simulation wurde überprüft, ob die erhaltenen Formalpotentiale aus den Differenzial-Puls-Voltammogrammen auf die cyclovoltammetrischen Experimente übertragen werden können. An Pt wurde eine Abweichung von 7 mV und an GC sogar um bis zu 14 mV beobachtet. Die Abweichung könnte durch die Sättigung der adsorptiven Stellen vor Experimentbeginn hervorgerufen werden.

Des Weiteren wurde die Komproportionierungskonstante aus der Formalpotentialdifferenz der einzelnen ET-Reaktionen berechnet, welche durch die Simulationen der cyclischen Voltammogramme erhalten wurden. Aufgrund einer Differenz von 9 mV im ΔE^0 zwischen Pt und GC, ist die Komproportionierungskonstante an GC um einen Betrag von 45 höher als an Pt. Aus diesen Grund, wurde K_c aus den Formalpotentialen der Differenzial-Puls-Voltammetrie berechnet. Die Werte von 107.1 (Pt) und 111.5 (GC) stimmen näherungsweise mit dem Wert für die Simulation an Pt überein. Die unterschiedlichen K_c -Werte an GC zwischen CV und DPV, könnte ein Indiz dafür sein, dass der Adsorptionseffekt auf der Elektrode nicht vollständig unterbunden werden konnte.

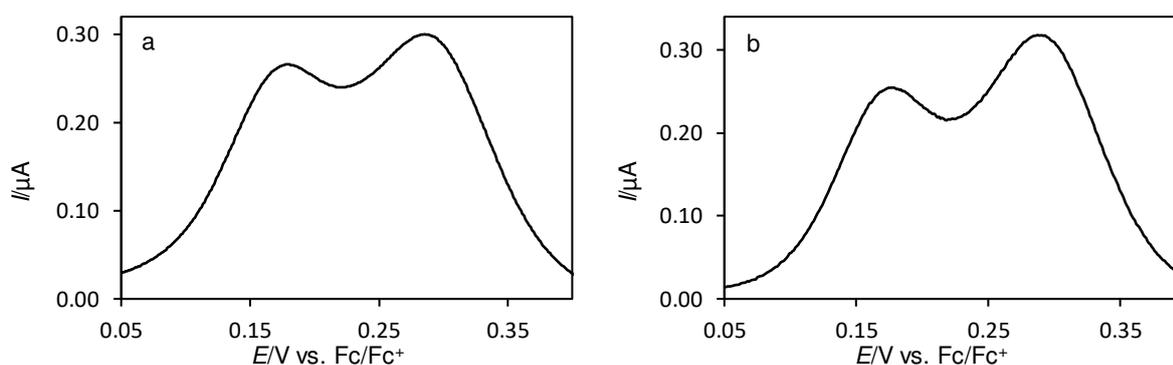


Abb. 81: Differenzial-Puls-Voltammetrie von **1** in 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN an Pt (a, $c = 68 \mu\text{M}$) und GC (b; $c = 75 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s, Modulationsamplitude 5 mV.

Tabelle 74: Elektrochemische Parameter von **1** in 0.1 NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC für die Differenzial-Puls-Voltammogramme: Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{1,DPV}^0$ und Formalpotential E^0 , alle Potentiale sind in mV angegeben; sowie die Komproportionierungskonstante $K_{c,DPV}$.

	$E_{1,DPV}^0$	$E_{2,DPV}^0$	ΔE_{DPV}^0	$K_{c,DPV}$
Pt	173	289	116	107.1
GC	173	290	117	111.5

Aus den erhaltenen ΔE^0 -Werte der Simulationen wurde die $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte berechnet (Tabelle 75). Aufgrund der Werte kann auf eine leichte bis moderate Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten geschlossen werden.

Tabelle 75: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **1** in 0.1 NBu₄PF₆/MeCN an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale E_{1Sim}^0 und E_{2Sim}^0 der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E^0 = E_{1Sim}^0 - E_{2Sim}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹.

	E_{1Sim}^0	E_{2Sim}^0	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	180	295	115	102.9	-11.10	-7.59
GC	180	304	124	147.9	-11.96	-8.45

Der normierte Strom ist an beiden Elektroden bis 10 Vs^{-1} mit $128 \pm 6 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ annähernd konstant, für 100 Vs^{-1} steigen die Werte an Pt auf $156 \pm 5 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ und an GC auf $177 \pm 3 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ an. An Pt ist ab 50 Vs^{-1} und an GC ab 10 Vs^{-1} ein Anstieg der Ic^{-1} -Werte als Funktion von $v^{1/2}$ zu erkennen (Abb. 82).

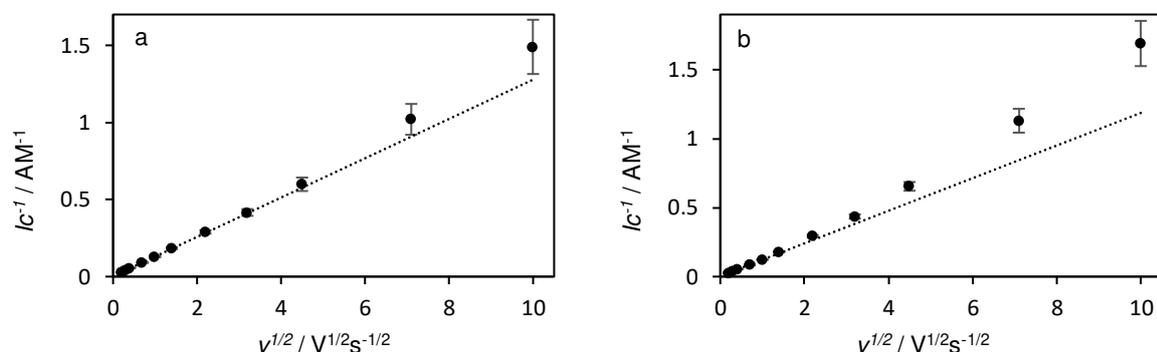


Abb. 82: Über c gemittelte konzentrationsnormierte Peakströme Ic^{-1} (Punkte) von 1 in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ als Funktion von $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der Ic^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9982$; b: $R^2 = 0.9982$).

Das Peakstromverhältnis ist mit 1.02 ± 0.05 (Pt) bzw. 0.98 ± 0.04 (GC) im v -Bereich von 0.2 bis 20 Vs^{-1} nahezu konstant. Für $v < 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ sinkt der Wert unter 0.95 und $v > 20 \text{ Vs}^{-1}$ steigt er an beiden Elektroden auf 1.17 . Ein Vergleich zwischen den simulierten Kurven und den I - E -Kurven der elektrochemischen Experimente zeigt, dass für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung vorliegt (Abb. 83).

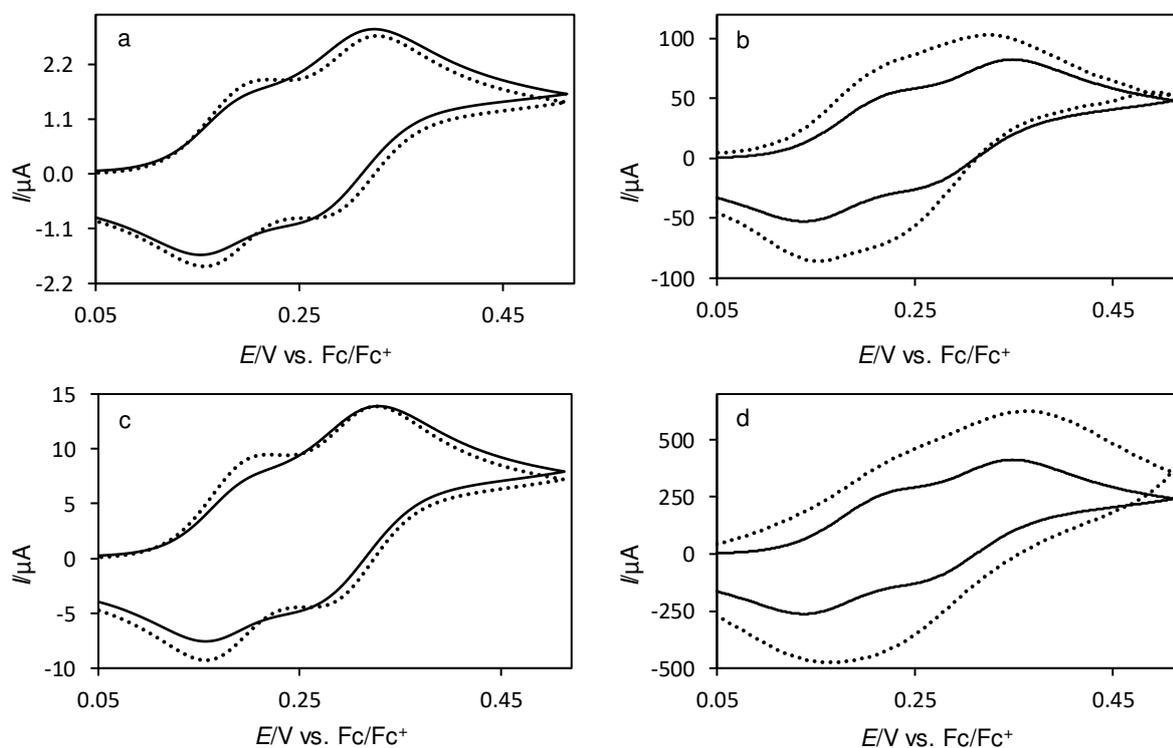


Abb. 83: Voltammogramme von 1 in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ an GC für a/b: $c = 75 \mu\text{M}$, c/d: $c = 364 \mu\text{M}$ (gepunktete Linie), a/c: Diffusionskontrolliertes Verhalten ($v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$); b/c: überproportionale Zunahme der Stromintensität bei $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ im Vergleich zur Simulation; simulierte Voltammogramme für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 180 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 304 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 1.41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_s = 0.2 \text{ cms}^{-1}$, $c = 75 \mu\text{M}$ (a/b), $c = 364 \mu\text{M}$ (c/d), $A = 0.062 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

Für hohe Vorschubgeschwindigkeiten steigen die Peakströme der Oxidation und der Reduktion der elektrochemischen Experimente allerdings stärker an als durch die Simulation vermutet. Dieser Effekt nimmt mit steigender Konzentration zu. Aufgrund des gleichermaßen überproportionalen Anstiegs der Oxidation und der Reduktion, werden für die Peakstromverhältnisse Werte nahe 1.00 erzielt.

Ein weiterer Effekt, welcher durch die Adsorption hervorgerufen wird, ist das Überschneiden der I - E -Kurven vor dem Potentialrichtungswechsel an GC für hohe Konzentrationen und Vorschubgeschwindigkeiten (Abb. 80d).

Für **1** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ wurde mit den Grenzströmen der CA an GC- und CV an der Pt-UME-Elektroden mithilfe der Gl. (35) ein Diffusionskoeffizient von $1.41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt. Allerdings handelt es sich hierbei um eine nicht reproduzierte Einzelmessung mit fünf Konzentrationen. Der Wert für $D = 1.41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ wurde als Näherung für die Simulationen verwendet. Im niedrigen v -Bereich stimmen die Simulationen mit dem berechneten D gut mit den elektrochemischen Daten überein.

4.9.5. Elektrochemische Untersuchung von **1** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V1S5) und an GC (V1S6)

In den Untersuchungen von **1** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ konnte die Separation der beiden ET-Reaktionen im Vergleich zu **2** nochmals um 70 mV gesteigert werden (Abb. 84). Um dieses Ergebnis zu erzielen, wurde auf unpolierte Elektroden zurückgegriffen.

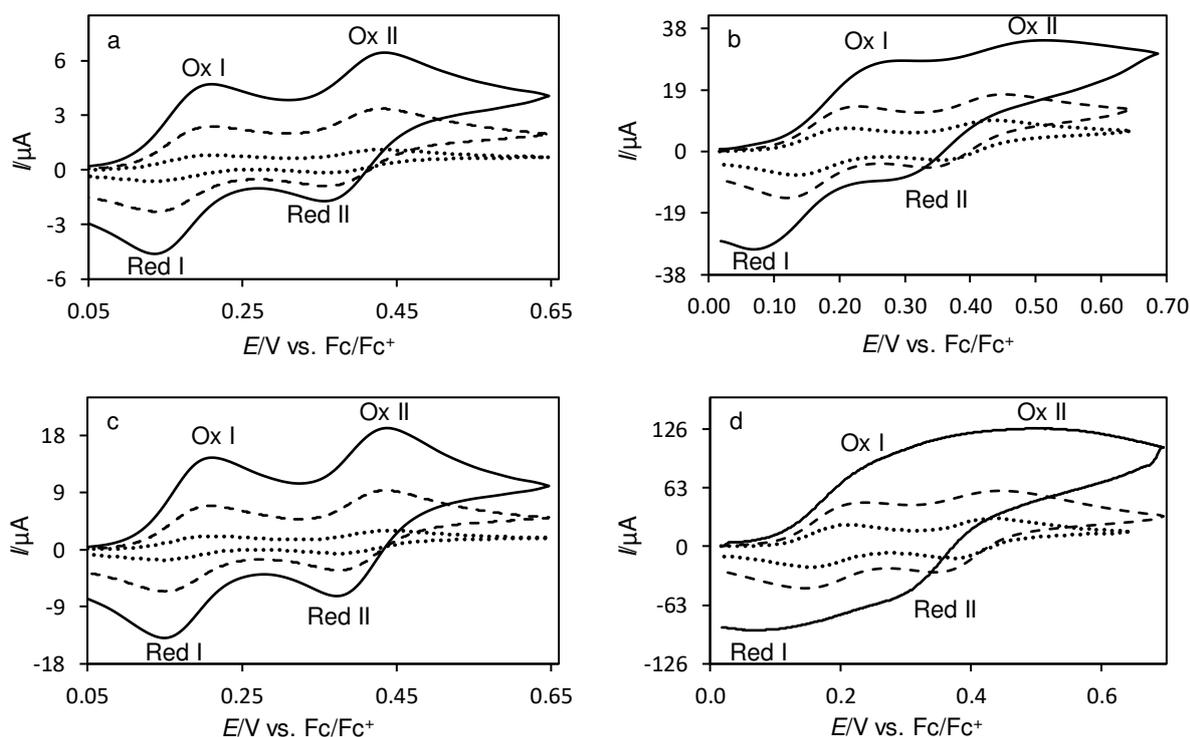


Abb. 84: Voltammogramme von **1** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (a/b; $c = 59 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 176 \mu\text{M}$) unter planaren Diffusionsbedingungen; ; a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Aufgrund der Separation der beiden ET-Reaktionen zwischen 224 und 230 mV , konnten die Formalpotentiale bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 Vs^{-1} direkt aus den Voltammogrammen bestimmt werden (Tabelle 76).

Tabelle 76: Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 beider ET-Reaktionen bis 10 Vs^{-1} aus CV und DPV von **1** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC, Formalpotentialdifferenz ΔE^0 , sowie die Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_{p,1}$ und $\Delta E_{p,2}$ beider ET-Reaktionen; Potentiale sind in mV angegeben.

	$\Delta E_{p,1}$	$\Delta E_{p,2}$	E_1^0	E_2^0	ΔE^0	$E_{1,DPV}^0$	$E_{2,DPV}^0$
Pt	72 ± 2	71 ± 2	175 ± 2	405 ± 3	230 ± 3	170 ± 2	401 ± 3
GC	60 ± 2	61 ± 2	179 ± 2	404 ± 2	224 ± 3	176 ± 1	407 ± 1

Für das Formalpotential des 1. ET wurde bis 10 Vs^{-1} ein E_1^0 von $175 \pm 2 \text{ mV}$ (Pt) bzw. 179 ± 2 (GC) ermittelt. Für den 2. ET wurde ein E_2^0 von 405 ± 3 (Pt) und 404 ± 2 (GC) bestimmt. Die Formalpotentiale aus den Differenzial-Puls-Voltammogrammen (Abb. 85) stimmen mit denen aus den cyclischen Voltammogrammen überein und wurden mittels Simulationen überprüft und bestätigt. Die deutlich ausgeprägte Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen spiegelt sich ebenfalls in den erhaltenen Werte für $\Delta\Delta G^{0*}$ wider und deutet auf eine moderate bis starke Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten hin.

Tabelle 77: Thermodynamische Parameter der Redox-Reaktion von **1** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC aus den Simulationen: Formalpotentiale $E_{1,Sim}^0$ und $E_{2,Sim}^0$ der beiden ET-Reaktionen; Formalpotentialdifferenz $\Delta E_{Sim}^0 = E_{1,Sim}^0 - E_{2,Sim}^0$; K_c und $\Delta\Delta G^0$ berechnet aus ΔE_{Sim}^0 nach Gl. (8) bzw. (11); $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol^{-1} ; Potentiale in mV, $\Delta\Delta G^0/\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol^{-1} .

	$E_{1,Sim}^0$	$E_{2,Sim}^0$	ΔE_{Sim}^0	K_c	$\Delta\Delta G^0$	$\Delta\Delta G^{0*}$
Pt	175	404	229	10170.1	-22.10	-18.59
GC	179	404	224	8656.2	-21.71	-18.20

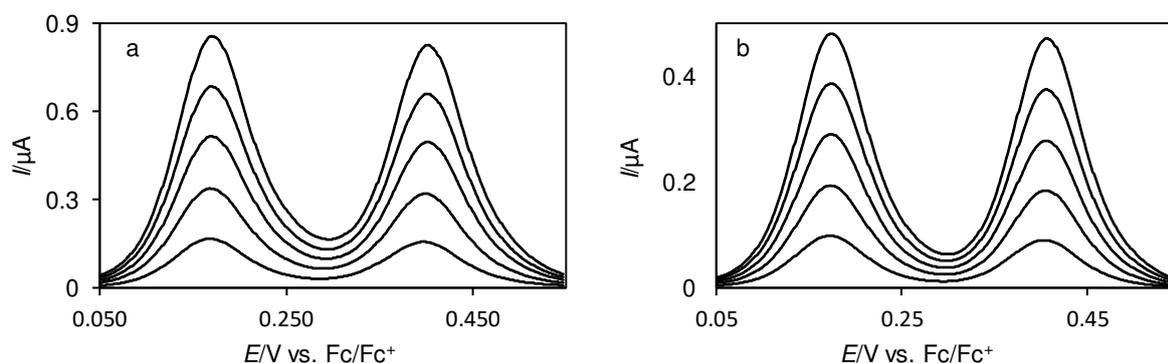


Abb. 85: Differential-Puls-Voltammogramme von **1** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an a Pt ($c = 59 - 288 \mu\text{M}$) und b GC ($c = 37 - 176 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s, Modulationsamplitude 5 mV.

Tabelle 78: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (Ox I/Red I; in mV) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 59 (37) \mu\text{M}$	$118 (72) \mu\text{M}$	$176 (108) \mu\text{M}$	$232 (142) \mu\text{M}$	$288 (176) \mu\text{M}$
0.05	74 (64)	72 (65)	71 (62)	71 (63)	69 (63)
0.1	71 (61)	72 (61)	72 (62)	72 (61)	72 (61)
0.2	72 (61)	72 (59)	72 (60)	72 (60)	73 (60)
0.5	71 (58)	72 (59)	72 (59)	74 (60)	76 (59)
1	71 (58)	73 (58)	72 (59)	76 (60)	79 (59)
2	74 (56)	78 (60)	78 (63)	83 (61)	90 (61)
5	76 (59)	78 (59)	78 (62)	84 (55)	88 (59)
10	82 (65)	91 (66)	95 (69)	102 (72)	108 (69)

Die Peakpotentialdifferenz ist an der GC-Elektrode für beide ET-Reaktionen bis 2 Vs^{-1} mit $60 \pm 2 \text{ mV}$ unabhängig von c und v . Für Vorschubgeschwindigkeiten über 2 Vs^{-1} ist eine Zunahme der ΔE_p -Werte zu beobachten (Tabelle 78). An der Pt-Elektrode sind die ΔE_p -Werte bis 1 Vs^{-1} für den 1. ET nahezu konstant, für den 2. ET ist bereits im niedrigen v -Bereich eine Zunahme mit c beobachtbar (Tabelle 78). Für $v > 1 \text{ Vs}^{-1}$ nehmen die ΔE_p -Werte auch für den 1. ET sowohl mit steigender Konzentration als auch mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit zu. Dass es sich hierbei um einen IR -Drop handelt, kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings muss beachtet werden, dass bei den unpolierten Elektroden bereits eine Adsorption vorausgeht und deshalb unklar ist, wie sich die Elektrodenoberflächen während der voltammetrischen Experimente verhalten.

Tabelle 79: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (Ox II/Red II; in mV) der Cyclovoltammogramme von **1** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 59 (37) \mu\text{M}$	$118 (72) \mu\text{M}$	$176 (108) \mu\text{M}$	$232 (142) \mu\text{M}$	$288 (176) \mu\text{M}$
0.05	57 (64)	61 (62)	64 (62)	65 (64)	66 (64)
0.1	56 (61)	60 (62)	64 (63)	65 (61)	65 (62)
0.2	57 (58)	60 (60)	64 (60)	65 (59)	64 (60)
0.5	59 (59)	62 (58)	64 (60)	66 (59)	67 (60)
1	61 (57)	64 (58)	67 (60)	68 (60)	72 (59)
2	62 (60)	66 (62)	72 (62)	75 (64)	78 (63)
5	67 (59)	68 (59)	74 (60)	78 (61)	79 (59)
10	71 (69)	77 (69)	82 (74)	90 (74)	90 (76)

Tabelle 80: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme für die 1. ET-Reaktion von **1** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 59 (37) \mu\text{M}$	$118 (72) \mu\text{M}$	$176 (108) \mu\text{M}$	$232 (142) \mu\text{M}$	$288 (176) \mu\text{M}$
0.05	61 (53)	62 (53)	62 (53)	62 (54)	62 (54)
0.1	60 (53)	61 (53)	62 (53)	61 (54)	62 (54)
0.2	59 (54)	59 (54)	61 (54)	61 (54)	61 (54)
0.5	57 (54)	58 (54)	59 (55)	59 (55)	60 (55)
1	57 (56)	57 (56)	59 (57)	59 (57)	59 (57)
2	56 (59)	57 (58)	58 (58)	58 (59)	58 (58)
5	54 (60)	55 (59)	57 (60)	57 (59)	57 (58)
10	54 (62)	55 (61)	56 (61)	56 (60)	56 (60)
20	52 (62)	53 (62)	55 (61)	54 (61)	54 (60)
50	50 (-)	50 (-)	52 (-)	51 (-)	51 (-)

Des Weiteren konnte für beide ET-Reaktionen die normierten Ströme bestimmt werden, für den 1. ET an Pt bis 50 Vs^{-1} und an GC bis 20 Vs^{-1} . Für den 2. ET wurde jeweils bis 100 Vs^{-1} der absolute normierte Strom ermittelt. Die normierten Ströme bzw. der absolute normierte Strom beider ET-Reaktionen an beiden Elektroden sind unabhängig von c (Tabelle 80 und Tabelle 81). An Pt ist I_{norm} bis 1 Vs^{-1} nahezu konstant und sinkt mit zunehmendem v sowohl für den 1. als auch für den 2. ET ab, beim 2. ET ist dieser Effekt stärker ausgeprägt. Die Abnahme des Stroms kann durch den Übergang vom reversiblen in den quasireversiblen Redox-Prozess und die damit verbundene Änderung der Peakform erklärt werden, welche im hohen v -Bereich zunehmen breiter und flach wird. An der GC-Elektrode nimmt I_{norm} des 1. ET kontinuierlich zu, für den 2. ET ist dieser nahezu unabhängig von v . Dasselbe Verhalten spiegelt sich in dem Plot des konzentrationsnormierten Strom Ic^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ wieder (Abb. 86). An Pt ist

eine Abweichung des lc^{-1} zu niedrigeren Werten zu beobachten (Abb. 86a, Punkte – 1. Redoxvorgang, Dreiecke – 2. Redoxvorgang). An der GC-Elektrode ist ebenfalls eine Abweichung beobachtbar, allerdings fällt diese etwas geringer aus (Abb. 86b).

Tabelle 81: Normierter Strom I_{norm} (Absolutwert in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme für den 2. ET-Reaktion von **1** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern). Werte beziehen sich auf $l = 0$.

v / Vs^{-1}	$c = 59$ (37) μM	118 (72) μM	176 (108) μM	232 (142) μM	288 (176) μM
0.05	84 (76)	86 (75)	88 (75)	88 (76)	89 (76)
0.1	81 (74)	85 (73)	86 (74)	86 (74)	86 (75)
0.2	81 (74)	83 (73)	85 (74)	85 (74)	85 (74)
0.5	80 (74)	81 (74)	84 (74)	83 (75)	83 (75)
1	79 (76)	79 (75)	82 (76)	81 (76)	81 (76)
2	77 (77)	77 (78)	79 (77)	79 (78)	78 (77)
5	73 (80)	73 (79)	75 (80)	75 (77)	75 (76)
10	70 (79)	69 (81)	72 (79)	71 (78)	71 (76)
20	66 (79)	66 (82)	69 (79)	68 (78)	68 (76)
50	62 (80)	62 (84)	64 (81)	63 (79)	63 (75)
100	58 (77)	58 (82)	59 (78)	59 (76)	58 (72)

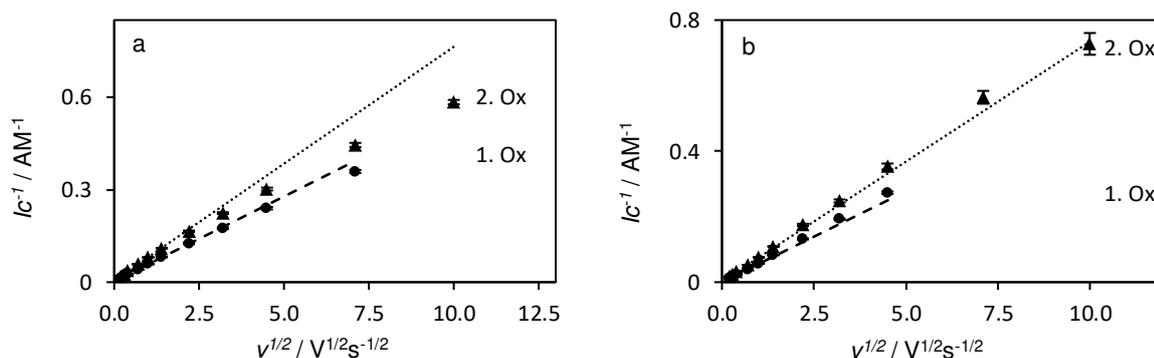


Abb. 86: Funktion des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms lc^{-1} gegen $v^{1/2}$ (Punkte (1. Redoxvorgang), Dreiecke (2. Redoxvorgang)) beider ET-Reaktionen von **1** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gestrichelte Linie: Regressionsgerade der lc^{-1} -Werte des 1. ET, gepunktete Linie: Regressionsgerade der lc^{-1} -Werte des 2. ET jeweils für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1\text{Vs}^{-1}$ (a: (beide Redox-Vorgänge): $R^2 = 0.9975$; b: 1. Ox: $R^2 = 0.9981$, 2. Ox: $R^2 = 0.9982$).

Der Vergleich der simulierten Experimente (durchgezogene Linie) mit den experimentellen cyclischen Voltammogrammen (gepunktete Linie) in Abb. 87, zeigt zum einen die gute Übereinstimmung im niederen v -Bereich bei verschiedenen Konzentrationen und zum anderen die Abnahme des Oxidationspeakstroms des 2. ET für 50Vs^{-1} . Dies bestätigt den Übergang in einen quasireversiblen ET und erklärt das kleiner werdende I_{norm} und die Abnahme des lc^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$.

Des Weiteren wurde an der Pt-Elektrode untersucht, ob ein Unterschied in den elektrochemischen Parametern besteht, wenn der 1. ET unabhängig vom 2. ET charakterisiert wird (Abb. 88). Wie Abb. 88 zeigt nimmt ein separates Experiment keinen Einfluss auf die Potenti- allage von **1** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$. Die elektrochemischen Parameter für nur den 1. ET in Tabelle 82 und Tabelle 83, stimmen mit den Parametern für den 1. ET bei Bestimmung beider Redox-Vorgänge überein.

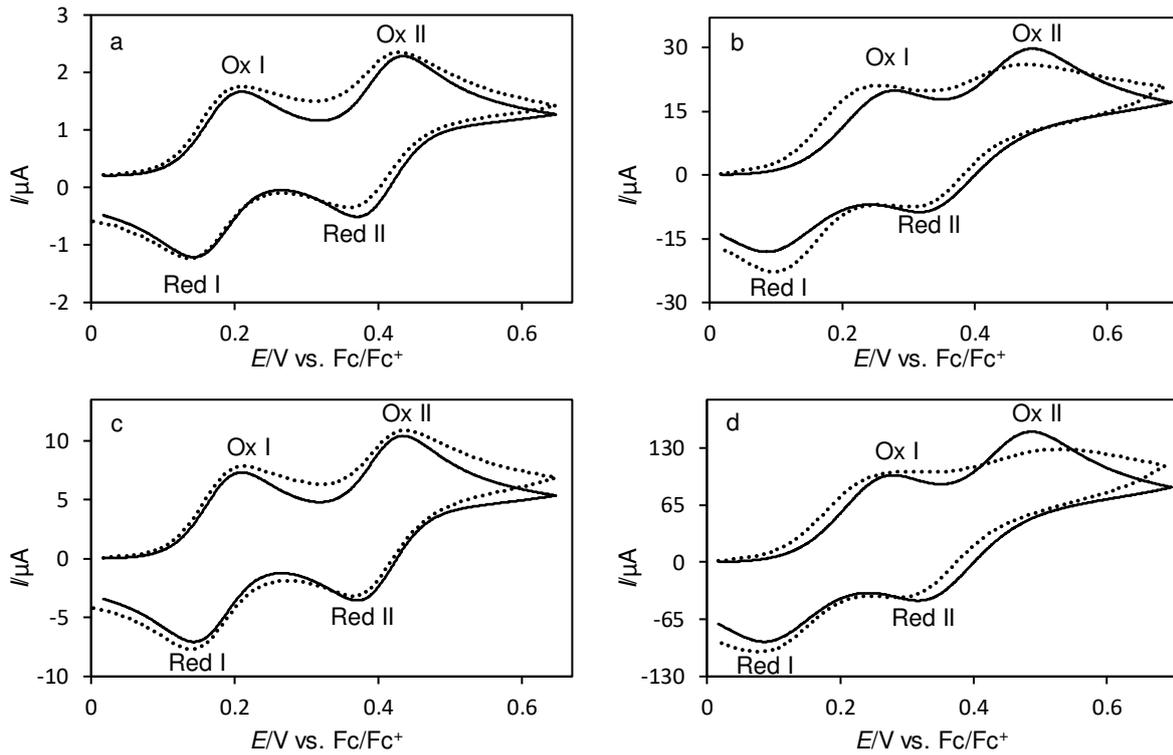


Abb. 87: Voltammogramme von **1** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an GC für a/b: $c = 59 \mu\text{M}$, c/d : $c = 288 \mu\text{M}$ (gepunktete Linie), a/c: Diffusionskontrolliertes Verhalten ($v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$); b/c: Abnahme der Stromintensität des 2. ET $v = 50 \text{ Vs}^{-1}$ im Vergleich zur Simulation; simulierte Voltammogramme für eine Zwei-ET-Reaktion mit $E_1^0 = 175 \text{ mV}$ und $E_2^0 = 404 \text{ mV}$ (durchgezogene Linie, diffusionskontrollierter Prozess); Simulationsparameter: $D = 1.03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (alle Spezies), $k_{s,1} = 0.04 \text{ cms}^{-1}$, $k_{s,2} = 0.03 \text{ cms}^{-1}$, $c = 59 \mu\text{M}$ (a/b), $c = 288 \mu\text{M}$ (c/d), $A = 0.062 \text{ cm}^2$, Symmetriefaktor $\alpha = 0.5$ (alle ET-Reaktionen).

Tabelle 82: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV; linke Spalte) und Formalpotential E^0 (in mV; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **1** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt für nur den 1. ET.

v / Vs^{-1}	ΔE_p					E^0				
	$c = 8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$	$8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$
0.05	67	67	72	68	69	176	176	179	181	183
0.1	72	69	73	73	75	176	177	178	182	184
0.2	71	73	74	78	78	174	177	178	182	184
0.5	74	80	78	84	83	177	178	178	183	186
1	78	80	87	89	87	177	178	180	183	184
2	84	87	87	95	99	177	178	182	184	184
5	84	91	93	93	104	175	178	181	184	189
10	102	106	108	117	116	179	178	181	185	188

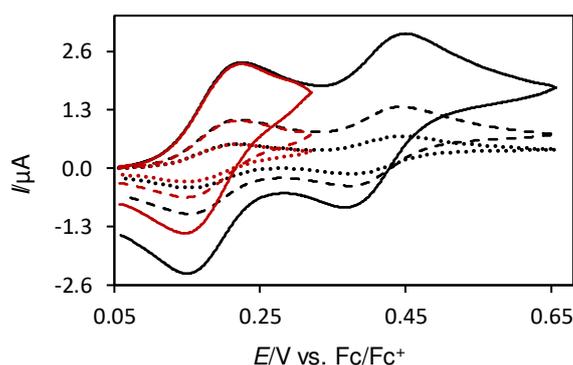


Abb. 88: Voltammogramme von **1** ($c = 40 \mu\text{M}$) in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt; $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie; Vergleich 1. ET-Reaktion (rote Linie) mit beiden ET-Reaktionen (schwarze Linie).

Tabelle 83: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ (linke Spalte) und normierter Strom (in $\text{mA}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{1/2}$; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **1** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt.

v / Vs^{-1}	$I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$					I_{norm}				
	$c = 8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$	$8 \mu\text{M}$	$17 \mu\text{M}$	$25 \mu\text{M}$	$33 \mu\text{M}$	$41 \mu\text{M}$
0.05	0.99	1.01	1.05	1.03	1.04	59	59	58	58	58
0.1	1.02	1.04	1.08	1.06	1.06	59	59	59	58	58
0.2	1.04	1.05	1.09	1.07	1.08	59	59	59	58	58
0.5	1.05	1.07	1.12	1.07	1.08	58	58	58	57	57
1	1.06	1.07	1.10	1.08	1.08	58	58	57	57	56
2	1.09	1.08	1.07	1.09	1.09	57	57	57	56	55
5	1.10	1.09	1.09	1.09	1.10	54	55	54	54	53
10	1.11	1.11	1.11	1.10	1.11	53	53	53	53	52

Allerdings ist durch den geringen Abstand zum 2. ET und den damit verbundenen Oxidationsvorgang der Potentialrichtungswechsel nur 90 mV nach dem Peakmaximum des 1. ET. Dies sorgt für einen erhöhten Wert des Peakstromverhältnisses. Mit zunehmender Konzentration ist ein leichter IR -Drop in der Peakpotentialdifferenz zu erkennen, dieser wirkt sich ebenfalls etwas auf das Formalpotential aus. Das E^0 steigt mit zunehmender Konzentration leicht an. Ein Einfluss des 2. Redoxvorgangs auf den 1. kann aber ausgeschlossen werden.

4.9.6. Zusammenfassung der Resultate für **1**

Die elektrochemischen Parameter der Untersuchungen von **1** in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ (S1/S2), $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ (S3/S4) und $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ (S5/S6) an der unpolierten Elektrode sind in Tabelle 84 zusammengefasst. Wie bereits bei den Verbindungen **2–6** wurde auch für **1** in allen Elektrolyten adsorptionsbedingte Artefakte beobachtet. Aufgrund der intensiven Adsorption von **1** wurden alle Experimente an einer unpolierten Elektrodenoberfläche vorgenommen. In 4.9.2 wurde ein Vergleich zwischen der polierten und der unpolierten Elektrode diskutiert.

Wie in Tabelle 84 zu erkennen ist, sind die elektrochemischen Parameter in den einzelnen Elektrolyten praktisch unabhängig vom Elektrodenmaterial. Der Wechsel des Elektrolyten von $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ auf $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ wirkt sich nicht nur auf die erste und zweite Oxidation aus, sondern auch auf \bar{E} , ΔE_p und die Formalpotentiale der einzelnen ET-Reaktionen. Beide Oxidationen von **1** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ erfolgen bei einem positiveren Potential als in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$. Das resultierende \bar{E} ist in MeCN somit um $\sim 20 \text{ mV}$ positiver als in DCM. Das

ΔE_p ist in MeCN ebenfalls um ~ 20 mV größer als in DCM. Die Formalpotentiale aus der cyclischen Voltammetrie stimmen weitestgehend mit denen der Differenzial-Puls-Voltammetrie überein. Für S4 wurde in der Formalpotentialdifferenz ein Unterschied von 9 mV zwischen CV und DPV beobachtet, welcher auf Adsorption zurückgeführt werden kann. Trotz unpolierter Elektrodenoberfläche konnten die Adsorptionseffekte nicht vollständig unterdrückt werden. Für **1** konnten in den Voltammogrammen der Systeme S1 – S4 für die Oxidation und die Reduktion ausgeprägte Schultern beobachtet werden.

Tabelle 84: Elektrochemisch ermittelte Parameter für die Oxidation von **1** an Pt- und GC-Elektrode in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM, 0.1 M NBu₄PF₆/MeCN und 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM: Peakpotentialdifferenz ΔE_p , Formalpotentialdifferenz ΔE^0 (aus Simulation ΔE_{Sim}^0), Formalpotential E^0 , Formalpotential aus Simulationen $E_{1\text{Sim}}^0$, Mittelwertpotential \bar{E} ; Potentialwerte sind in mV angegeben; k_s in cm s⁻¹; Komproportionierungskonstante K_c ; $\Delta\Delta G^0$ u. $\Delta\Delta G^{0*}$ in kJmol⁻¹, $\Delta\Delta G^{0*} = \Delta\Delta G^0$ korrigiert um den statistischen Entropie-Faktor von 3.51 kJmol⁻¹.

	V1S1	V1S2	V1S3	V1S4	V1S5	V1S6
\bar{E}	216 ± 2	220 ± 2	243 ± 1	241 ± 2	-	-
$E_{1\text{Sim}}^0$	165	169	180	180	175	179
$E_{2\text{Sim}}^0$	268	273	295	304	404	404
$E_{1,\text{DPV}}^0$	166	169	178	178	170	176
$E_{2,\text{DPV}}^0$	265	273	293	295	401	407
E_1^0	-	-	-	-	175 ± 2	179 ± 2
E_2^0	-	-	-	-	404 ± 3	404 ± 1
ΔE_p	149 ± 3	146 ± 2	172 ± 4	169 ± 3	-	-
ΔE_{p1}	-	-	-	-	72 ± 2	60 ± 2
ΔE_{p2}	-	-	-	-	63 ± 4	60 ± 2
ΔE_{Sim}^0	103	104	115	124	229	225
k_{s1}	0.07	0.15	0.08	0.2	0.03	0.04
k_{s2}	0.07	0.15	0.08	0.2	0.25	0.25
K_c	63	66	103	148	10170	8656
$\Delta\Delta G^0$	-9.94	-10.03	-11.10	-11.96	-22.10	-21.71
$\Delta\Delta G^{0*}$	-6.43	-6.52	-7.59	-7.45	-18.59	-18.20

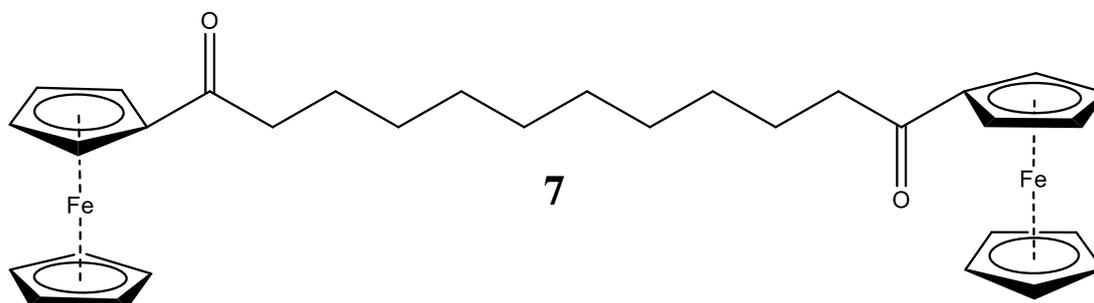
Die erste Oxidation in NBu₄Al(pftb)₄/DCM ist nahezu beim gleichen Potential wie in S1 – S4, die zweite Oxidation erfolgt allerdings um ~ 225 mV positiver als die erste Oxidation. Somit kann durch den Wechsel des Leitsalzanion von PF₆⁻ auf Al(pftb)₄⁻ für ΔE^0 eine Steigerung von 103 (PF₆⁻) auf 229 mV (Al(pftb)₄⁻) erzielt werden. Dies bedeutet, dass für S5 und S6 eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten beobachtet wird, welche ähnlich groß ist wie bei konjugierten gemischt-valenten Komplexen. Die erste Oxidation erfolgt allerdings bei einem um ca. 60 mV weniger positiveren Potential als es für **3** – **6** der Fall ist. Die NMR-Daten zeigen, dass **1** in Lösung eine Keto-Enol-Tautomerie eingeht. Diese Tautomerie liegt in DCM zu 2/3, in MeCN zu 1.6/1 auf der Seite des Enols. Aufgrund der vorliegenden elektrochemischen Daten kann nicht sichergestellt werden, dass die Keto-Form an den Redox-Prozessen beteiligt ist. Hinsichtlich der geringen Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen für S1-S4 ist es allerdings unwahrscheinlich, dass die reine Enol-Form oxidiert wird. Würde nur die Enol-Form oxidiert werden, sollte aufgrund der geänderten elektronischen Umgebung der Fc-Einheit auf der Enol-Seite die erste Oxidation bei einem deutlich weniger positiven Potential stattfinden. Diese würde allerdings auch in S1 – S4 zu einer stärkeren Separation der beiden Ein-ET-Reaktion führen. Vermutlich ist aufgrund der Zeitskala, in welcher die Keto-Enol-Tautomerie im Vergleich zur Zeitskala der Cyclovoltammetrie erfolgt, die im Schema 4 gezeigte gemittelte Grenzstruktur am Redox-Prozess beteiligt.

Ein weiterer Parameter der vermutlich durch den auftretenden Adsorptionseffekt beeinflusst wird, ist der Diffusionskoeffizient. Dieser ist sowohl in DCM als auch in MeCN deutlich niedriger als durch den Vergleich mit **3** – **6** erwartet. Die Puls-Gradienten-Spin-Echo-NMR-Experimente in DCM liefern größere Diffusionskoeffizienten als aus den elektrochemischen Experimenten erhalten wurden. Hervorgerufen wird dieser Artefakt vermutlich von der Adsorption in beiden Lösungsmitteln auf der Elektrodenoberfläche.

Die Voltammogramme der Systeme S5 und S6 stimmen bis 5 Vs^{-1} mit den simulierten Strom-Spannungskurven überein. Für Vorschubgeschwindigkeiten über 5 Vs^{-1} ist für den 2. ET eine Abweichung zu erkennen, welche auf den Übergang vom reversiblen auf den quasireversiblen Redox-Prozess hindeutet.

4.10. Elektrochemische Charakterisierung von 1,10-Bis(ferrocenoyl)-decan (**7**)

Mit den elektrochemischen Experimenten an Verbindung **7** soll untersucht werden, ob bei Zunahme der Linkerlänge durch Faltung des Moleküls ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten beobachtet wird. Das Ziel war es, eine ebenso starke Wechselwirkung wie bei **1** und **2** zu beobachten. Hierbei wurde **7** sowohl an Pt- als auch an GC-Elektroden in den Elektrolyten $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ und $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ untersucht. Beide Elektroden weisen einen \varnothing von 3 mm auf. Aufgrund der Unlöslichkeit von **7** in MeCN musste auf Untersuchungen in diesem Medium verzichtet werden. Beim Lösen in DCM und Überführen in MeCN fiel das Substrat aus und konnte nicht elektrochemisch untersucht werden.



4.10.1. Elektrochemische Untersuchung von **7** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt (V7S1) und an GC (V7S2)

Die Abb. 89 zeigt eine Auswahl der cyclovoltammetrischen Experimente von **7** in $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt für $62 \mu\text{M}$ bzw. an GC für $41 \mu\text{M}$. Die Werte für ΔE_p liegen in niedrigen v -Bereich bis 1 Vs^{-1} an Pt bei $52 \pm 4 \text{ mV}$ und an GC bei $63 \pm 3 \text{ mV}$ (Tabelle 85). An der Pt-Elektrode ist eine Abhängigkeit von c und v zu beobachten.

Das ΔE_p nimmt an der Pt-Elektrode mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit zunächst von 58 mV auf 29 mV ab und steigt für 100 Vs^{-1} auf 126 mV an. Die Abnahme des ΔE_p -Wertes auf 29 mV lässt Adsorption auf der Elektrodenoberfläche vermuten. Ab 20 Vs^{-1} ist eine Zunahme der Peakpotentialdifferenz mit zunehmender Konzentration zu beobachten. Ob es sich bei diesem Effekt um einen IR -Drop handelt, kann aufgrund der vermuteten Adsorption nicht bestätigt werden. Um diese Vermutung zu untersuchen, wird der normierte Strom und die Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Stroms von $v^{1/2}$ betrachtet. An der GC-Elektrode ist das ΔE_p im niedrigen v -Bereich nahezu unabhängig von c und steigt für 100 Vs^{-1} auf einen Maximalwert von 159 mV ($42 \mu\text{M}$) an. Im hohen v -Bereich ist allerdings eine Abhängigkeit des ΔE_p -Werts

mit c und v zu beobachten. Ein IR -Drop an der GC-Elektrode kann somit nicht ausgeschlossen werden.

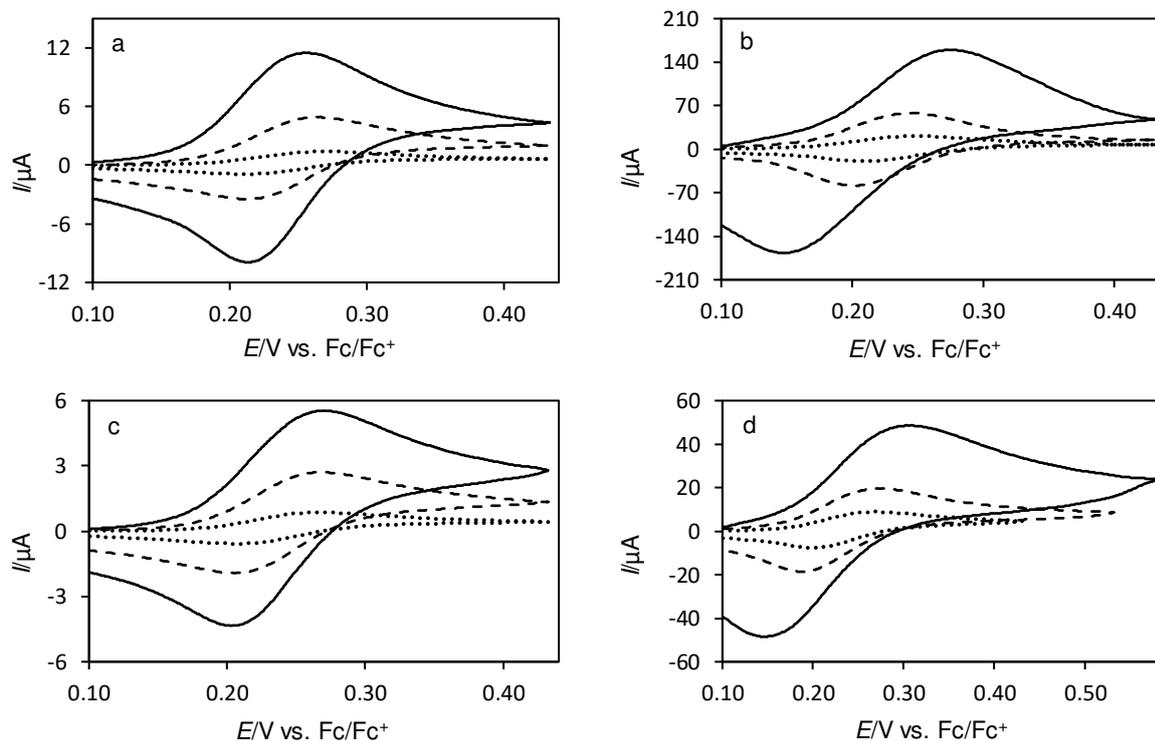


Abb. 89: I - E -Kurven von **7** in 0.1 NBu₄PF₆/DCM an Pt (a/b: $c = 62 \mu\text{M}$) und GC (c/d: $c = 42 \mu\text{M}$) mit $\varnothing = 3 \text{ mm}$; a/c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b/d: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Tabelle 85: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **7** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 62$ (9) μM	123 (17) μM	184 (25) μM	244 (33) μM	303 (42) μM
0.05	58 (61)	58 (61)	57 (61)	56 (61)	56 (61)
0.1	58 (60)	54 (62)	53 (61)	52 (61)	50 (61)
0.2	59 (65)	52 (63)	49 (61)	49 (60)	51 (60)
0.5	52 (69)	48 (65)	47 (63)	48 (63)	51 (62)
1	48 (69)	45 (66)	43 (65)	47 (64)	51 (63)
2	43 (69)	41 (69)	38 (67)	48 (67)	52 (67)
5	38 (69)	42 (72)	42 (67)	59 (67)	66 (69)
10	29 (80)	33 (74)	25 (72)	44 (72)	32 (74)
20	43 (72)	57 (69)	43 (72)	75 (80)	62 (84)
50	80 (78)	112 (84)	106 (95)	150 (106)	138 (116)
100	126 (102)	183 (119)	166 (129)	235 (144)	- (159)

Die Potentiallage \bar{E} liegt an Pt bis 1 Vs^{-1} bei $240 \pm 1 \text{ mV}$ (DPV = $241 \pm 1 \text{ mV}$; Abb. 91a) und ist somit vergleichbar mit den Verbindungen **1** – **6** unter gleichen Bedingungen. Für 100 Vs^{-1} verschiebt sich \bar{E} um $\sim 30 - 40 \text{ mV}$ zu einem weniger positiven Potential. Hervorgerufen wird dies durch eine ungleiche Verschiebung des Oxidationspeaks im Vergleich zum Reduktionspeak mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. An der GC-Elektrode ist bis 20 Vs^{-1} ein \bar{E} von $236 \pm 2 \text{ mV}$ (DPV = 238 mV ; Abb. 91b) ermittelbar, welches für 100 Vs^{-1} um $\sim 10 \text{ mV}$ zu weniger positiven Potentialen verschoben ist.

Tabelle 86: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme von **7** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 62$ (9) μM	123 (17) μM	184 (25) μM	244 (33) μM	303 (42) μM
0.05	102 (90)	107 (89)	109 (90)	112 (92)	113 (94)
0.1	103 (89)	110 (88)	112 (90)	117 (91)	117 (93)
0.2	106 (88)	115 (88)	118 (89)	123 (91)	122 (93)
0.5	112 (88)	122 (87)	124 (88)	128 (90)	127 (92)
1	121 (88)	131 (87)	131 (88)	133 (91)	131 (93)
2	131 (87)	141 (88)	141 (90)	140 (92)	137 (95)
5	151 (86)	164 (88)	164 (92)	158 (94)	150 (96)
10	180 (87)	198 (91)	194 (96)	181 (98)	177 (100)
20	210 (94)	222 (96)	219 (102)	195 (104)	188 (105)
50	246 (100)	250 (106)	238 (112)	204 (113)	192 (112)
100	258 (113)	251 (116)	236 (120)	197 (120)	185 (118)

Der normierte Strom I_{norm} ist bis 5 Vs^{-1} an beiden Elektroden unabhängig von c und steigt an Pt mit v kontinuierlich an (für $62 \mu\text{M}$ um das 2.5-fache). Mit zunehmender Konzentration nimmt dieser Effekt an der Pt-Elektrode ab und I_{norm} steigt nur noch um das 1.6-fache an. An der GC-Elektrode steigen die I_{norm} -Werte für Vorschubgeschwindigkeiten $\geq 10 \text{ Vs}^{-1}$ auf das 1.3-fache an (Tabelle 86). Die überproportionale Zunahme der Stromwerte kann durch die Auftragung des Ic^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ graphisch dargestellt werden (Abb. 90).

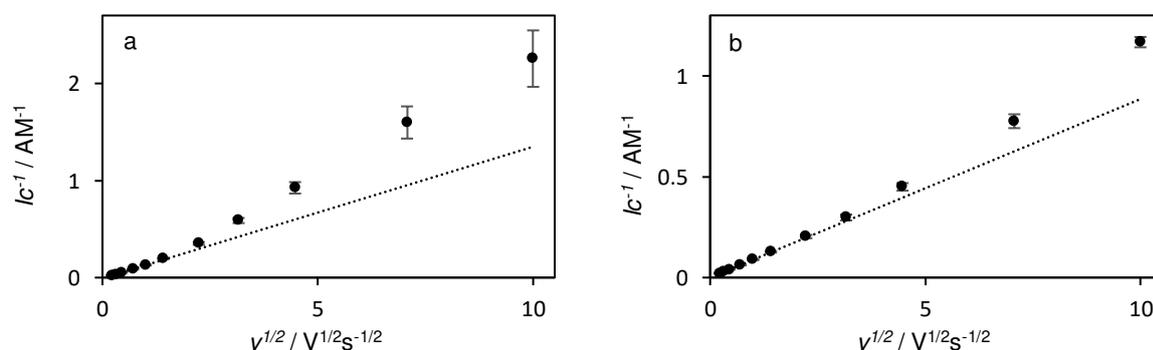


Abb. 90: Funktion des über c gemittelten konzentrationsnormierten Peakstroms $I_p c^{-1}$ (Punkte) von **7** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$; a: Pt-Elektrode; b: GC-Elektrode; gepunktete Linie: Regressionsgerade der $I_p c^{-1}$ -Werte für den Geschwindigkeitsbereich a: $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9993$); b: $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ ($R^2 = 0.9999$).

An Pt ist bereits ab 5 Vs^{-1} eine Abweichung vom linearen Bereich zwischen 0.05 und 1 Vs^{-1} zu beobachten, an der GC-Elektrode erst ab 20 Vs^{-1} . Es ist davon auszugehen, dass an Pt die Adsorption bereits im mittleren v -Bereich und an GC erst im hohen v -Bereich Einfluss auf die Experimente nimmt. Im niedrigen v -Bereich lassen sich für das Peakstromverhältnis Werte von 1.00 ± 0.05 bestimmen. Für den v -Bereich $> 2 \text{ Vs}^{-1}$ steigt das $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ für 100 Vs^{-1} an Pt auf 1.37 ± 0.07 und an GC auf 1.33 ± 0.02 an, welches ein weiterer Beleg für die Adsorption ist.

Für **7** konnte durch die elektrochemischen Experimente mit CA an der GC-Makroelektrode und cyclische Voltammetrie an der Pt-UME mithilfe von Gl. (35) ein Diffusionskoeffizient von $6.9 \pm 0.66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt werden. Mit Gl. (31) wurde mit diesem Diffusionskoeffizienten eine Anzahl an übertragenen Elektroden von 1.92 ± 0.13 berechnet.

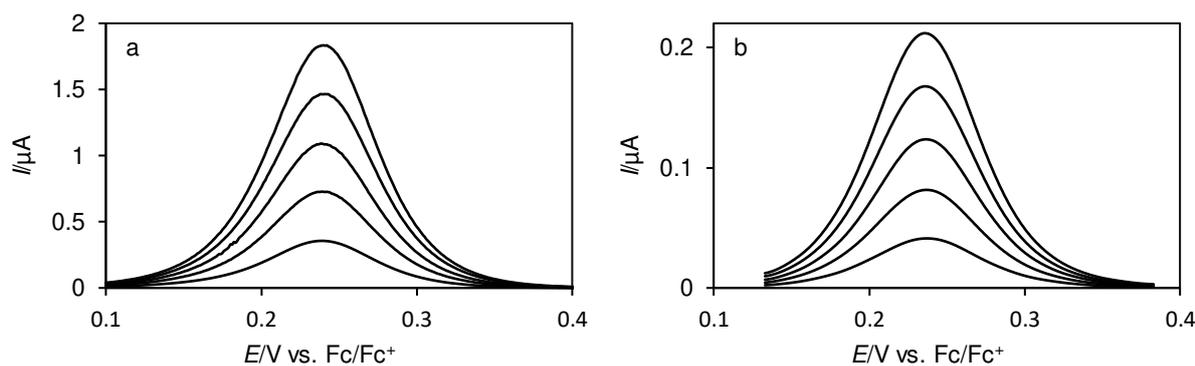


Abb. 91: Differential-Puls-Voltammogramme von **7** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an a Pt ($c = 62 - 303 \mu\text{M}$) und b GC ($c = 9 - 42 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s, Modulationsamplitude 5 mV

Die beobachteten Effekte lassen den Schluss zu, dass an der Pt-Elektrode Adsorption besteht, welcher sich auf die elektrochemischen Parameter ΔE_p , I_{norm} , \bar{E} und das Peakstromverhältnis auswirkt. An der GC-Elektrode wurden diese Effekte ebenfalls beobachtet, allerdings in einem deutlich geringeren Ausmaß. Des Weiteren ist für **7** unter diesen Bedingungen weder in den cyclischen Voltammogrammen noch in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen eine offensichtliche Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten zu erkennen.

4.10.2. Elektrochemische Untersuchung von **7** in NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt (V7S5) und an GC (V7S6)

Für **7** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM ist die in **1 – 5** beobachtete Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen nicht zu erkennen (Abb. 92). Eine Auswahl der I - E -Kurven von **7** für 61 μM an Pt und 46 μM sind in Abb. 92 gezeigt. Sowohl im niedrigen Konzentrationsbereich (8 – 10 μM , Abb. 94) als auch im hohen Konzentrationsbereich (41 – 46 μM , Abb. 92) ist in den Voltammogrammen die adsorbierende Spezies zu beobachten. Im hohen ν -Bereich konnte für ΔE_p kein Wert ermittelt werden, da dieser stark von c und ν abhängig ist (Tabelle 87). Für den niedrigen ν -Bereich bis 0.5 Vs^{-1} konnte an Pt für ΔE_p ein Wert von $65 \pm 4 \text{ mV}$ und an GC von $77 \pm 7 \text{ mV}$ bestimmt werden. Allerdings wurden an der GC-Elektrode die Werte für 10 μM nicht berücksichtigt, da diese eine starke Änderung mit ν aufweisen (Tabelle 87).

Tabelle 87: Peakpotentialdifferenz ΔE_p (ox/red; in mV) der Cyclovoltammogramme von **7** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 8$ (10) μM	17 (19) μM	25 (28) μM	33 (37) μM	41 (46) μM
0.05	71 (84)	69 (85)	68 (76)	67 (74)	66 (72)
0.1	69 (71)	67 (85)	- (78)	65 (76)	- (59)
0.2	67 (37)	65 (88)	63 (79)	62 (75)	62 (74)
0.5	67 (31)	61 (38)	58 (82)	61 (79)	62 (75)
1	61 (37)	52 (42)	55 (60)	59 (82)	61 (79)
2	52 (52)	46 (54)	52 (62)	59 (74)	62 (84)
5	48 (84)	45 (82)	57 (95)	67 (99)	73 (106)
10	37 (119)	44 (123)	57 (-)	65 (142)	80 (153)
20	38 (170)	54 (174)	69 (196)	79 (204)	97 (230)
50	59 (-)	73 (-)	98 (-)	107 (-)	132 (-)
100	81 (-)	101 (-)	121 (-)	151 (-)	171 (-)

Insgesamt ist die Abhängigkeit an der Pt-Elektrode schwächer ausgeprägt als an der GC-Elektrode. Im niedrigen Konzentrationsbereich sinkt das ΔE_p an beiden Elektroden mit zunehmendem v auf 37 (Pt) bzw. 31 mV (GC) ab und steigt bei weiterer Steigerung von v an Pt auf einen Wert zwischen 81 – 171 mV und an GC zwischen 170 – 230 mV an. Mit zunehmender Substratkonzentration nimmt dieser Effekt ab und kann vermutlich auf Adsorption zurückgeführt werden. Um dies zu überprüfen, werden die Voltammogramme bei niedriger und bei hoher Konzentration verglichen, sowie die Peakstromverhältnisse, der normierte Oxidationspeakstrom und die Änderung des konzentrationsnormierten Stroms Ic^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ betrachtet (S. 111, Tabelle 88, Abb. 95).

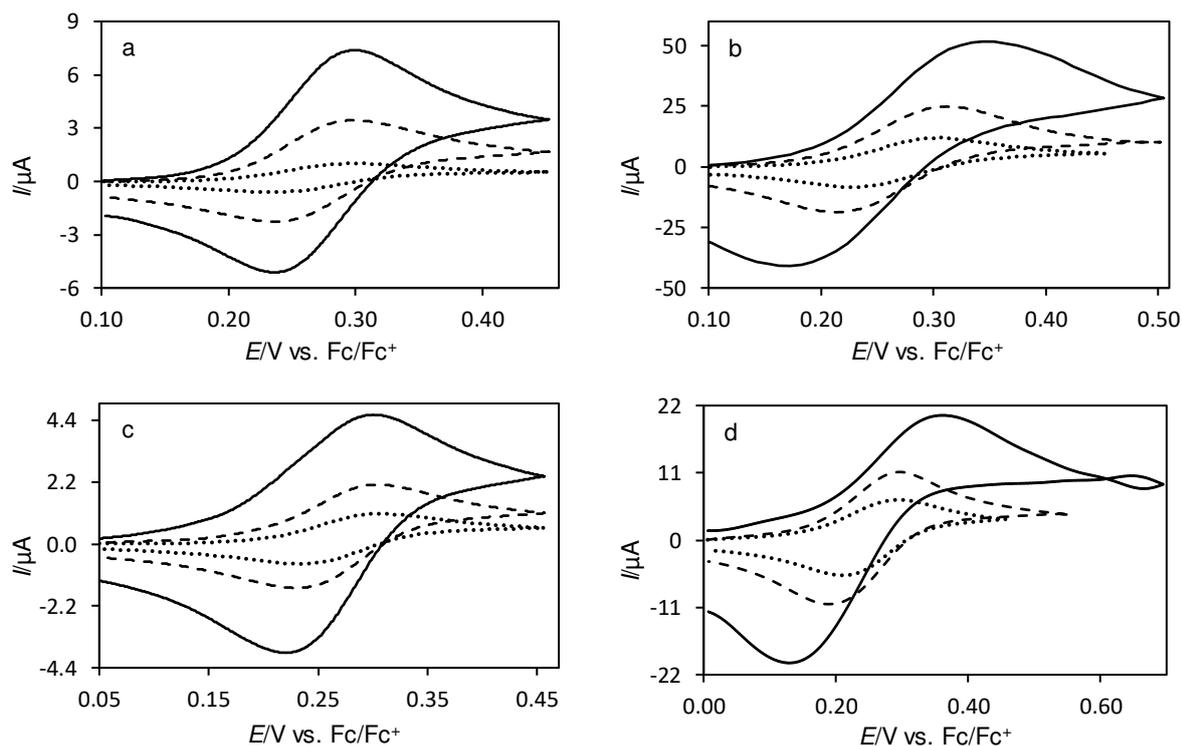


Abb. 92: Cyclovoltammogramme von **7** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (a/b; $c = 41 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 46 \mu\text{M}$); a: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), 20 Vs^{-1} (gestrichelte Linie; SP = 2 mV), $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie, SP = 10 mV); c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); d: $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Das Mittelwertpotential \bar{E} ist an Pt mit $265 \pm 3 \text{ mV}$ unabhängig von c und v . An GC ist nur für hohe Konzentrationen und niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ein \bar{E} von $264 \pm 4 \text{ mV}$ bestimmbar, für niedrige Konzentrationen und hohe Vorschubgeschwindigkeiten liegen die Werte des \bar{E} zwischen 193 und 270 mV. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten an der GC-Elektrode könnte eine adsorbierende Spezies sein, welche bei einem weniger positiven Potential redoxaktiv ist. Zu erkennen ist dieses Verhalten in der Änderung des Kurvenverlaufs der Differenzial-Puls-Voltammogramme mit zunehmender Konzentration (Abb. 93a). Für $10 \mu\text{M}$ ist das Peakmaximum bei 220 mV, welches sich mit zunehmender Konzentration um 50 mV auf 270 mV verschiebt. Bereits bei $19 \mu\text{M}$ wird in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen der Hauptteil des Ladungstransportes von der diffundierenden Spezies übernommen. Dennoch verschwindet der Einfluss der adsorbierenden Spezies durch Erhöhung der Substratkonzentration nicht vollständig, wie es in Abb. 93b zu beobachten ist. Dies zeigt sich in der kontinuierlichen Verschiebung der Peakmaxima der $I-E$ -Kurve und die damit verbundene Verschiebung des \bar{E} bei 2 Vs^{-1} von 203 mV auf 253 mV an der GC-Elektrode.

Die vermutete Adsorption ist vor allem bei niedrigen Konzentrationen in den Voltammogrammen ersichtlich. Abb. 94 zeigt eine Auswahl der Voltammogramme von **7** für die Konzentration 8 μM (Pt, a/b) und 10 μM (GC, c/d), besonders an der GC-Elektrode fällt der symmetrisch zulaufende Rückpeak auf, welcher typisch für ein adsorptives Verhalten ist.

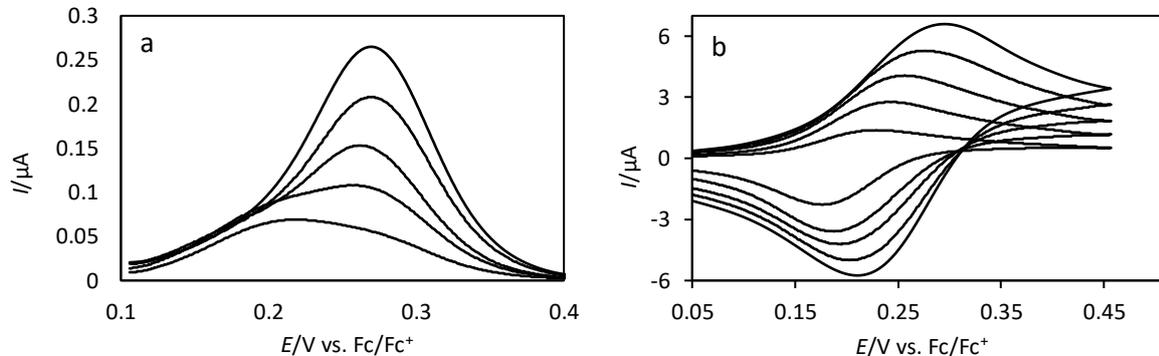


Abb. 93: a: Differenzial-Puls-Voltammogramme von **7** an der GC-Elektrode in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ für die Konzentrationen $c = 10 - 46 \mu\text{M}$; b: cyclische Voltammogramme von **7** an GC in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ für 2Vs^{-1} und Konzentrationen zwischen 10 und 46 μM .

An der Pt-Elektrode (Abb. 94a/b) ist ebenfalls eine Formveränderung in der Oxidation im Vergleich zu Abb. 92 erkennbar, der Kurvenverlauf wird ebenfalls symmetrisch. Ein weiteres Indiz, welches auf Adsorption auf der Elektrodenoberfläche hinweist, ist der normierte Strom I_{norm} . Dieser steigt an Pt sowohl mit zunehmender Konzentration als auch mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit an. Für 8 μM steigt I_{norm} im Verlauf von 0.05 zu 100Vs^{-1} um das 3-fache von 90 auf $275 \text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ an (Tabelle 88), im hohen c -Bereich ist ein geringerer Anstieg auf $125 \text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ zu beobachten.

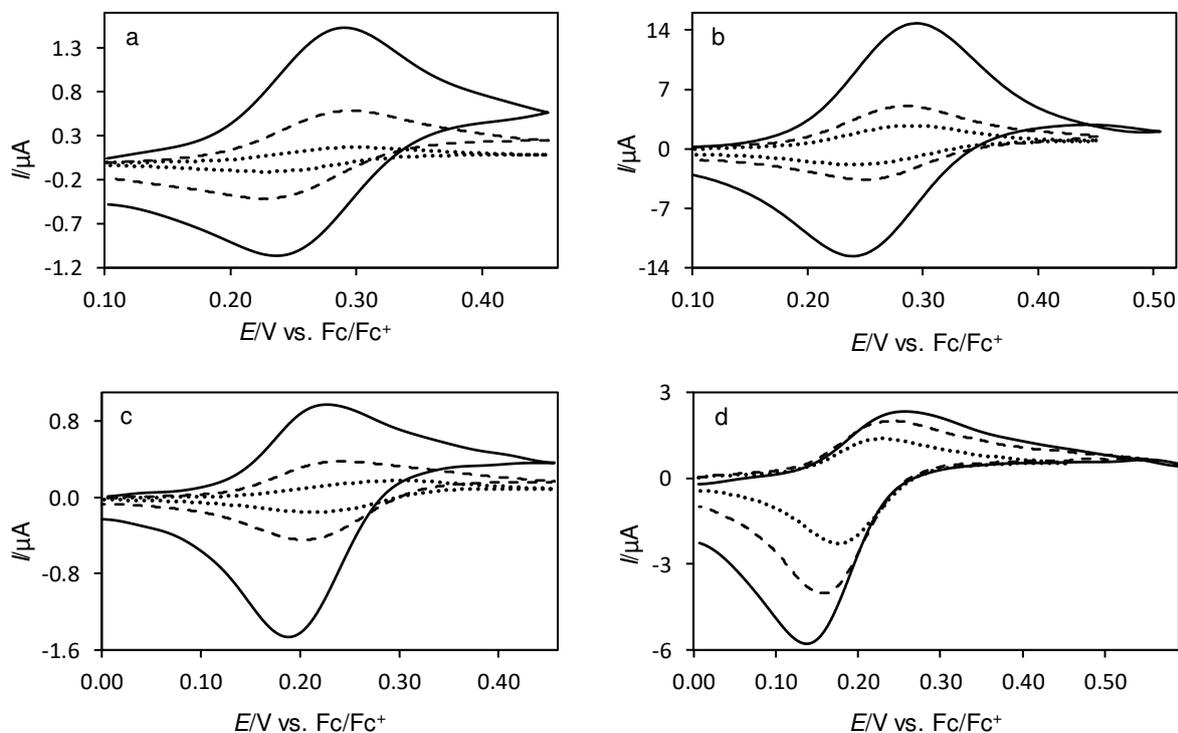


Abb. 94: Cyclovoltammogramme von **7** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (a/b; $c = 8 \mu\text{M}$) und GC (c/d; $c = 10 \mu\text{M}$); a: $v = 0.05 \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b: $v = 5 \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), 10Vs^{-1} (gestrichelte Linie), $v = 50 \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie, $\text{SP} = 5 \text{mV}$); c: $v = 0.05 \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.2 \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 1 \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); d: $v = 2 \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 5 \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 10 \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

An der GC-Elektrode steigen die I_{norm} -Werte für 10 μM mit v an und werden für $c > 19 \mu\text{M}$ nahezu unabhängig von v . Abb. 95 zeigt die Auftragung des lc^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ für Pt (a) und GC (b). Die Änderung des normierten Stroms ist ebenfalls in Abb. 95a beobachtbar, die gepunktete Linie repräsentiert die über c gemittelten lc^{-1} -Werte im Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$. Mit zunehmender Konzentration ist an Pt eine Abnahme der lc^{-1} -Werte, bis hin zu einem linearen Zusammenhang der lc^{-1} -Werte von $v^{1/2}$ zu beobachten. Für die GC-Elektrode ist ein linearer Zusammenhang aller lc^{-1} -Werte als Funktion von $v^{1/2}$ erkennbar (Abb. 95b).

Tabelle 88: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme von **7** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 8 (10) \mu\text{M}$	17 (19) μM	25 (28) μM	33 (37) μM	41 (46) μM
0.05	90 (83)	98 (93)	101 (99)	106 (102)	108 (104)
0.1	90 (80)	100 (88)	- (95)	109 (100)	- (103)
0.2	93 (89)	103 (84)	107 (94)	144 (99)	114 (102)
0.5	98 (99)	110 (88)	115 (90)	118 (96)	118 (100)
1	108 (102)	122 (99)	124 (92)	124 (95)	121 (99)
2	128 (103)	142 (104)	137 (102)	132 (100)	126 (101)
5	144 (95)	161 (98)	150 (103)	138 (107)	129 (108)
10	188 (78)	193 (87)	174 (92)	150 (98)	136 (100)
20	217 (103)	215 (90)	187 (90)	155 (94)	134 (98)
50	247 (-)	248 (-)	197 (-)	154 (-)	129 (-)
100	275 (-)	272 (-)	204 (-)	156 (-)	125 (-)

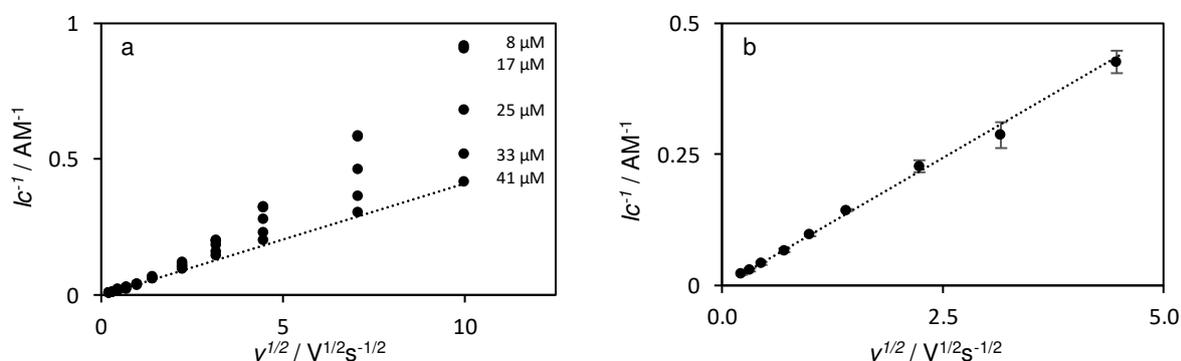


Abb. 95: a: Änderung des lc^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ (Punkte) von **7** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ mit Konzentrationssteigerung von 8 auf 41 μM an Pt; b: über c gemittelten lc^{-1} als Funktion des $v^{1/2}$ (Punkte) an GC; gepunktete Linie: Regressionsgerade der über c gemittelten lc^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9984$; b: $R^2 = 0.9993$).

Ein weiterer Parameter, der einen Adsorptionseffekt ausschließen oder bekräftigen könnte, ist das Peakstromverhältnis (Tabelle 89). An Pt ist das $I_{\text{p}}^{\text{red}}/I_{\text{p}}^{\text{ox}}$ mit 1.00 ± 0.05 nahezu unabhängig von c und v . Allerdings nimmt I_{norm} überproportional zu, sodass dennoch von einem Adsorptionseffekt ausgegangen werden kann. Die überproportionale Zunahme des Reduktionspeaks an der GC-Elektrode, zeigt sich ebenfalls im Peakstromverhältnis. Für 10 μM steigt das Peakstromverhältnis auf einen Wert von 2.65 (10 Vs^{-1}) an, welches mit zunehmender Konzentration auf 1.34 sinkt. Das Ausmaß der überproportionalen Zunahme des Rückpeaks ist in Abb. 94d gezeigt. Da der Adsorptionseffekt an der GC-Elektrode keinen Einfluss auf den normierten Oxidationspeakstrom nimmt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der adsorbierenden Spezies um die oxidierte Form von **7** handelt.

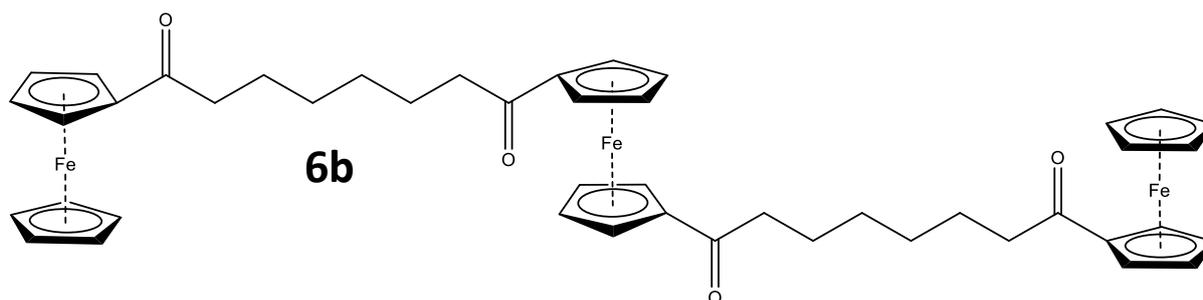
Tabelle 89: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}$ der Cyclovoltammogramme von **7** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{MeCN}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 8$ (10) μM	17 (19) μM	25 (28) μM	33 (37) μM	41 (46) μM
0.05	0.95 (1.22)	0.95 (1.22)	0.94 (1.03)	0.96 (1.02)	0.94 (1.00)
0.1	0.99 (1.42)	0.97 (1.42)	- (1.10)	0.96 (1.06)	- (1.05)
0.2	0.99 (1.48)	0.97 (1.48)	0.96 (1.17)	0.97 (1.11)	0.96 (1.08)
0.5	1.00 (1.61)	0.97 (1.61)	0.96 (1.30)	0.97 (1.19)	0.98 (1.13)
1	0.98 (1.77)	0.96 (1.77)	0.97 (1.37)	0.98 (1.26)	1.00 (1.18)
2	0.96 (1.92)	0.97 (1.92)	0.98 (1.34)	1.00 (1.27)	1.01 (1.21)
5	0.93 (2.11)	0.96 (2.11)	0.98 (1.51)	1.00 (1.31)	1.01 (1.21)
10	0.95 (2.65)	0.96 (2.65)	0.99 (1.71)	1.02 (1.48)	1.02 (1.34)
20	0.95 (1.72)	0.99 (1.72)	1.01 (1.72)	1.02 (1.40)	1.04 (1.19)
50	1.01 (-)	1.04 (-)	1.05 (-)	1.05 (-)	1.07 (-)
100	1.04 (-)	1.10 (-)	1.09 (-)	1.12 (-)	1.14 (-)

Die besprochenen Daten für **7** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ zeigen, dass an beiden Elektroden Adsorption vorhanden ist. Da für **7** in allen untersuchten Medien Adsorption und keine Separation der beiden ET-Reaktionen beobachtet wurde, wird auf eine Zusammenfassung und weitere Diskussionen der Verbindung **7** verzichtet.

4.11. Elektrochemische Charakterisierung von 1,1'-Bis(8-Ferrocenyl-1,8-dioxooctyl)-ferrocen (**6b**)

Bei Verbindung **6b** handelt es sich um eine Ferrocen-Verbindung mit drei Fc-Einheiten. Hierbei besitzt **6b** zwei endständige und eine zentrale Fc-Einheit, welche über zwei 1,8-Octadion-Linker verbrückt, sind. Untersucht wurde **6b** sowohl an Pt- als auch an der GC-Elektrode in der Elektrolytzusammensetzung 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ und an Pt in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$. Beide Elektroden weisen einen \varnothing von 3 mm auf. Untersuchungen in MeCN konnten aufgrund der Unlöslichkeit in diesem Medium nicht gemacht werden.



4.11.1. Elektrochemische Untersuchung von **6b** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an GC (V6bS2)

Die Ergebnisse aus 4.4.1 würde die Vermutung zulassen, dass bei Verbindung **6b** keine Peakseparation der drei zu erwartenden ET-Reaktionen erfolgen sollte. Allerdings hat die mittlere Fc-Einheit zwei Carbonylgruppen in direkter Nachbarschaft und somit wirkt auf diese Fc-Einheit ein stärkerer -M-Effekte. Aus diesem Grund sind in den cyclischen Voltammogrammen von **6b** zwei redoxaktive Signale zu beobachten (Abb. 96). Bereits für 2 Vs^{-1} und bei einer Konzentration von 36 μM ist die Form des Reduktionspeaks Red I symmetrisch zulaufend. Zudem ist die Intensität des Reduktionspeaks ausgeprägter als die des Oxidationspeaks.

Diese Faktoren und die Ergebnisse i_c^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ (Abb. 97) lassen den Schluss zu, dass diesem System auch Adsorption zugrunde liegt. Dennoch ließen sich für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten elektrochemische Parameter der diffundierenden Spezies ermitteln. Aufgrund von starken Adsorptionseffekte auf der Pt-Elektrode wurde **6b** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ nur mit der GC-Elektrode untersucht.

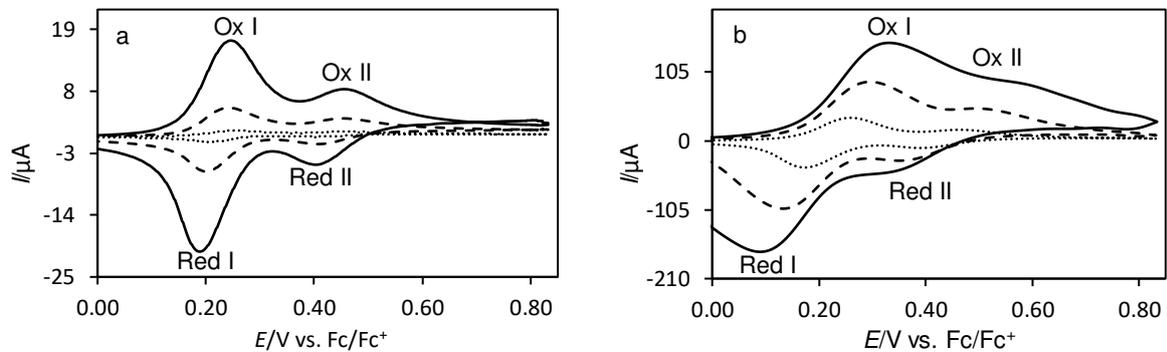


Abb. 96: Cyclovoltammogramme von **6b** ($c = 36 \mu\text{M}$) unter adsorptiven Diffusionsbedingungen in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an GC ($\varnothing = 3 \text{ mm}$), a: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 50 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

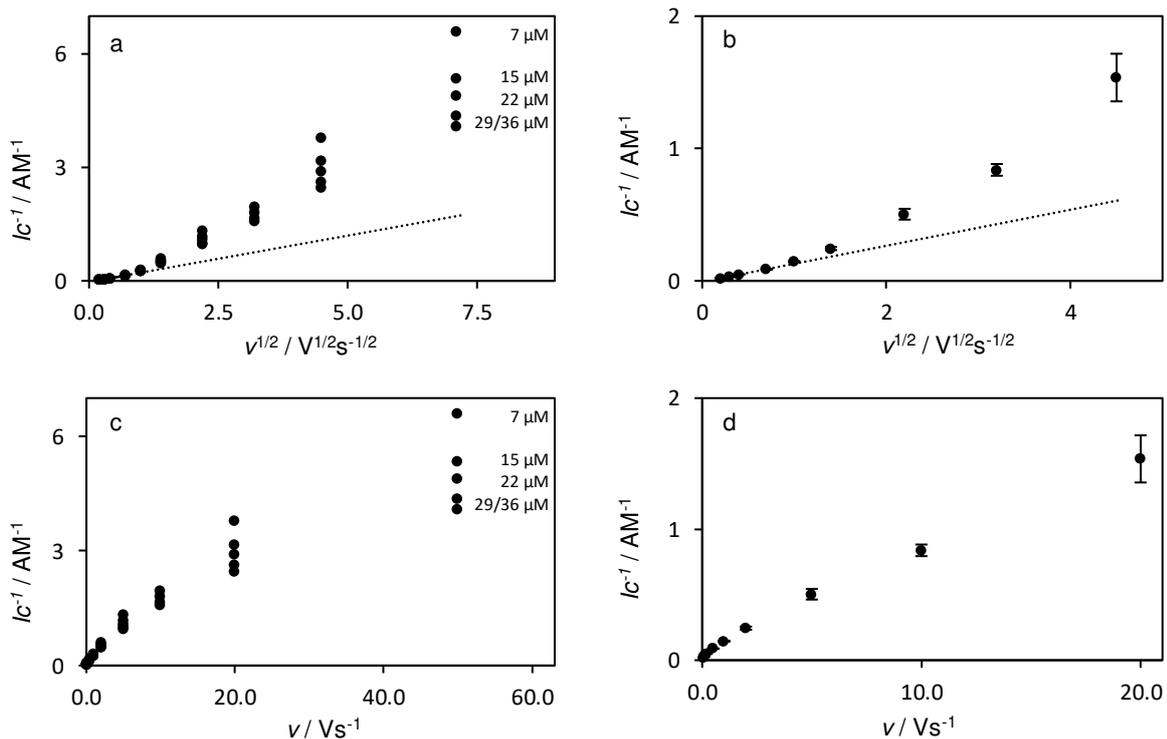


Abb. 97: a: Änderung von i_c^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ (Punkte) von **6b** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ mit Konzentrationssteigerung von 7 auf 36 μM an GC für den 1. Redox-Peak; b: über c gemittelte i_c^{-1} -Werte als Funktion von $v^{1/2}$ (Punkte) für den 2. Redox-Peak; gepunktete Linie: Regressionsgerade der über c gemittelten i_c^{-1} -Werte für den Geschwindigkeitsbereich $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (a: $R^2 = 0.9931$; b: $R^2 = 0.9969$); c: Änderung von i_c^{-1} als Funktion von v (Punkte) von mit Konzentrationssteigerung von 7 auf 36 μM für den 1. Redox-Peak; d: über c gemittelten i_c^{-1} als Funktion des v (Punkte) für den 2. Redox-Peak.

Die Peakpotentialdifferenzen für die beiden Redoxvorgänge sind in Tabelle 90 zusammengefasst. Im v -Bereich von $0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ liegt ΔE_{p1} zwischen 33 bis 48 mV und ΔE_{p2} zwischen 40 bis 57 mV. Im niedrigen c -Bereich sinkt ΔE_p mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit auf 33 mV bzw. 40 mV ab und steigt im hohen c -Bereich mit $v > 1 \text{ Vs}^{-1}$ für 50 Vs^{-1} auf 239 mV

(1. ET) und für den 2. ET auf 141 mV (20 Vs^{-1}) an. Die Peakströme des 2. Redoxvorgangs konnten nur bis 20 Vs^{-1} bestimmt werden, da diese über 20 Vs^{-1} mit dem 1. Redoxvorgang überlagern.

Tabelle 90: Peakpotentialdifferenz ΔE_{p1} (ox I/red I; in mV; linke Spalte) und ΔE_{p2} (ox II/red II; in mV; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **6b** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an GC.

ν / Vs^{-1}	ΔE_{p1}					ΔE_{p2}				
	$c = 7 \mu\text{M}$	15 μM	22 μM	29 μM	36 μM	7 μM	15 μM	22 μM	29 μM	36 μM
0.05	45	46	47	48	42	46	48	50	48	57
0.1	41	41	43	43	44	48	46	49	50	47
0.2	36	37	40	41	42	47	46	46	46	46
0.5	33	36	37	38	42	40	42	44	42	46
1	35	40	42	44	46	40	40	44	46	48
2	40	46	51	54	58	44	48	50	50	52
5	61	70	77	82	87	63	67	67	74	74
10	-	98	105	114	140	-	93	93	97	96
20	121	137	147	159	163	125	131	137	141	141
50	195	215	220	239	239	-	-	-	-	-

Die Potentiallage \bar{E}_1 des ersten Redoxpaars ist mit $234 \pm 5 \text{ mV}$ (Tabelle 91) vergleichbar mit dem \bar{E} von **6**. \bar{E}_1 entspricht dem Mittelwertpotential der beiden überlagerten Signale der äußeren Fc-Einheiten. Mit zunehmendem ν ist eine Verschiebung um 20 mV des \bar{E}_1 in den weniger positiven Potentialbereich zu beobachten. Aufgrund der Intensitätsverteilung der Redox-Signale in den cyclischen Voltammogrammen und einem Flächenverhältnis von 2.2:1 des 1.Redoxvorgang zum 2. in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem 1. Redoxvorgang um die endständigen Fc-Einheiten handelt und beim 2. Redoxvorgang um die zentrale Fc-Einheit. Die Oxidation der mittleren Fc-Einheit (E^0 von $439 \pm 3 \text{ mV}$), erfolgt aufgrund des 2-fachen -M-Effekts der beiden benachbarten Carbonylgruppen um $\sim 200 \text{ mV}$ schwerer als die der endständigen Fc-Einheiten mit nur einem -M-Effekt. Die \bar{E}_1 - und E^0 -Werte aus den cyclischen Voltammogrammen stimmen mit den nach Gl. (24)¹²⁵ korrigierten Peakmaxima $E_{\text{max}1} = 226 \pm 2 \text{ mV}$ und $E_{\text{max}2} = 433 \pm 2 \text{ mV}$ aus der DPV nahezu überein (Abb. 98:).

Tabelle 91: Mittelwertpotentiale \bar{E}_1 (in mV; linke Spalte) der ersten beiden ET-Reaktionen und das Formalpotential E^0 (in mV; rechte Spalte) der 3. ET-Reaktion der Cyclovoltammogramme von **6b** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an GC; Potentiale sind in mV angegeben.

ν / Vs^{-1}	\bar{E}_1					E^0				
	$c = 7 \mu\text{M}$	15 μM	22 μM	29 μM	36 μM	7 μM	15 μM	22 μM	29 μM	36 μM
0.05	240	239	239	239	243	436	437	437	436	440
0.1	238	236	236	236	237	442	439	438	438	437
0.2	236	233	233	233	233	444	441	438	438	437
0.5	232	231	229	229	229	447	439	439	438	438
1	230	228	227	226	227	446	442	439	438	437
2	229	226	226	226	225	445	445	439	437	437
5	229	226	225	225	225	444	439	437	436	434
10	-	225	224	224	214	-	437	435	433	431
20	226	224	223	223	223	438	433	432	430	430
50	222	222	220	220	220	-	-	-	-	-

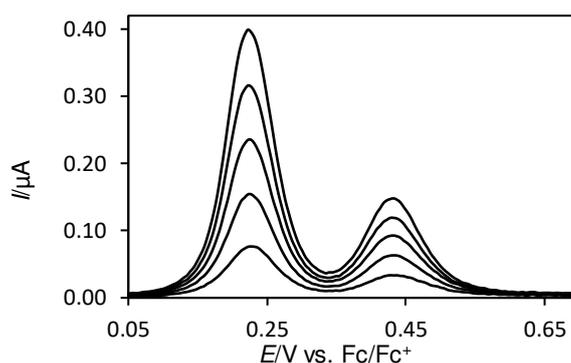


Abb. 98: Differential-Puls-Voltammogramme von **6b** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an GC ($c = 7 - 36 \mu\text{M}$); Modulationszeit 0.05 s, Modulationsamplitude 5 mV.

Der normierte Strom (Tabelle 92) unterstützt den Verdacht auf Adsorption in diesem System. Es ist sowohl für das 1. Redoxpaar als auch für den 2. Redoxpeak eine Abhängigkeit von c und v zu beobachten. I_{norm} liegt für 0.05 Vs^{-1} (1. Redoxpaar) bei $120 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ und steigt für 50 Vs^{-1} auf $932 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ an ($7 \mu\text{M}$), der zweite Redoxpeak steigt für $7 \mu\text{M}$ von 89 auf $415 \text{ mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$ (20 Vs^{-1}) an. Mit zunehmender Konzentration wird dieser Effekt kleiner. Der Anstieg der Stromwerte ist auch im konzentrationsnormierten Strom lc^{-1} als Funktion von $v^{1/2}$ bzw. v zu erkennen (Abb. 97). In Abb. 97a und Abb. 97c sind die lc^{-1} -Werte des 1. Redoxpaars graphisch als Funktion von $v^{1/2}$ bzw. v dargestellt. Zu beobachten ist ein starker Anstieg bei $7 \mu\text{M}$, welcher mit Konzentrationssteigerung stetig abnimmt. Um die Abweichung von einem linearen Zusammenhang zwischen lc^{-1} und $v^{1/2}$ zu verdeutlichen, wurde in Abb. 97 die Regressionsgerade für die lc^{-1} -Werte von $v = 0.05 - 1 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie) auf die Werte $7.5 v^{1/2}$ (Abb. 97a) und $4.5 v^{1/2}$ (Abb. 97b) extrapoliert. Für die Auftragung der lc^{-1} -Werte als Funktion von v sollte für Adsorption ein linearer Zusammenhang und bei der diffundierenden Spezies eine Abweichung zu kleineren Werten zu erkennen sein. Die in Abb. 97 beobachteten Ergebnisse, lassen den Schluss zu, dass es sich bei den ET-Reaktionen von **6b** um ein Überlagerung von einer adsorbierten und einer diffundierenden Spezies handelt.

Tabelle 92: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$; linke Spalte) der ersten beiden ET-Reaktionen und der 3. ET-Reaktionen (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$; rechte Spalte) der Cyclovoltammogramme von **6b** in 0.1 M NBu₄PF₆/DCM an GC

v / Vs^{-1}	$I_{\text{norm},1}$					$I_{\text{norm},2}$				
	$c = 7 \mu\text{M}$	$15 \mu\text{M}$	$22 \mu\text{M}$	$29 \mu\text{M}$	$36 \mu\text{M}$	$7 \mu\text{M}$	$15 \mu\text{M}$	$22 \mu\text{M}$	$29 \mu\text{M}$	$36 \mu\text{M}$
0.05	120	118	118	118	123	89	93	96	97	101
0.1	127	130	131	130	131	99	98	100	101	102
0.2	153	156	154	153	152	111	108	109	108	110
0.5	219	210	205	201	196	130	124	125	122	123
1	295	284	275	264	255	153	145	146	141	140
2	424	386	366	347	330	187	175	174	165	162
5	592	523	489	452	430	257	229	225	209	206
10	-	623	574	526	498	-	283	274	254	249
20	847	708	650	588	552	415	348	339	310	303
50	932	757	691	616	581	-	-	-	-	-

4.11.2. Elektrochemische Untersuchung von **6b** in $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (V6bS5) und an GC (V6bS6)

Die cyclischen Voltammogramme von **6b** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ zeigen wie bereits in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ zwei Redoxpeaks, der erste Redoxpeak liegt an Pt bis 1 Vs^{-1} bei $268 \pm 2 \text{ mV}$ und an GC bei $274 \pm 5 \text{ mV}$ (Tabelle 93). Diese werden bei einem um $\sim 30 - 40 \text{ mV}$ positiveren Potential oxidiert als in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$. Der zweite Redox-Prozess findet an beiden Elektroden um $\sim 261 - 270 \text{ mV}$ weiter im anodischen Potentialbereich bei $538 \pm 1 \text{ mV}$ (Pt) bzw. $535 \pm 2 \text{ mV}$ (GC) statt (Abb. 99, Tabelle 94). Diese Oxidation ist sogar um $\sim 100 \text{ mV}$ positiver als die Oxidation von **6b** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$.

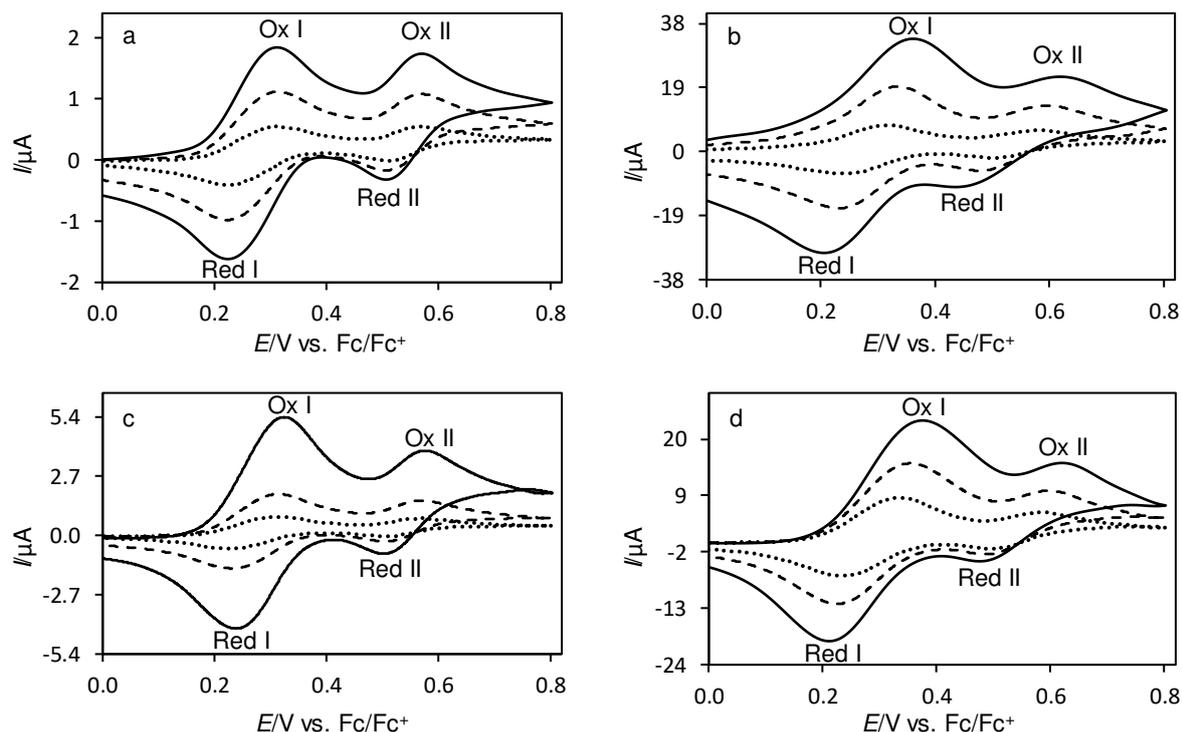


Abb. 99: Cyclovoltammogramme von **6b** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt (a/b: $c = 22 \mu\text{M}$) und GC ($c = 36 \mu\text{M}$) a: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b: $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), 20 Vs^{-1} (gestrichelte Linie; $E_{\text{Step}} = 2 \text{ mV}$), $v = 50 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie, $E_{\text{Step}} = 5 \text{ mV}$); c: $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); d: $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie).

Tabelle 93: Mittelwertpotentiale \bar{E} (in mV) des 1. Redoxpaars der Cyclovoltammogramme von **6b** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

v / Vs^{-1}	$c = 4 (7) \mu\text{M}$	9 (15) μM	13 (22) μM	18 (37) μM	22 (46) μM
0.05	268 (267)	270 (268)	269 (268)	268 (268)	269 (268)
0.1	269 (273)	269 (270)	270 (269)	268 (270)	268 (270)
0.2	267 (276)	268 (274)	269 (272)	267 (272)	268 (272)
0.5	264 (280)	267 (277)	268 (276)	266 (276)	268 (276)
1	259 (284)	265 (282)	267 (280)	267 (281)	268 (281)
2	250 (288)	264 (287)	271 (284)	270 (285)	272 (285)
5	229 (296)	255 (292)	274 (289)	275 (291)	276 (290)
10	284 (298)	285 (295)	284 (292)	281 (294)	281 (293)
20	287 (303)	286 (299)	286 (299)	283 (298)	283 (298)
50	288 (324)	288 (320)	285 (320)	283 (317)	283 (320)

Für **6b** ist in diesem Elektrolyten eine starke Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial und der Konzentration zu beobachten. Abb. 100 zeigt eine Auswahl der Voltammogramme an Pt bei 4 μM im Geschwindigkeitsbereich 0.05 – 10 Vs^{-1} . Es ist deutlich zu erkennen, dass sich bei höherer Vorschubgeschwindigkeit ein drittes Redox-Signal bei einem weniger positiven Potential ausbildet. Des Weiteren sinkt ΔE_p des mittleren Redoxpeaks (Abb. 100b) auf 21 mV (Tabelle 95). Aufgrund der Ergebnisse von **6** wird davon ausgegangen, dass es sich beim entstehenden Redox-Signal um eine adsorbierende Spezies handelt. Allerdings tritt dieser Effekt nur an der Pt-Elektrode auf. Sowohl an der GC-Elektrode als auch bei hoher Konzentration ist kein zusätzliches Signal beobachtbar (Abb. 99).

Tabelle 94: Formalpotentials E^0 (in mV) des 2. Redoxpeaks der Cyclovoltammogramme von **6b** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern) in mV gegen Fc/Fc^+ referenziert.

ν / Vs^{-1}	$c = 4$ (7) μM	9 (15) μM	13 (22) μM	18 (37) μM	22 (46) μM
0.05	537 (533)	538 (535)	539 (535)	539 (536)	539 (537)
0.1	537 (533)	538 (533)	539 (536)	537 (535)	538 (535)
0.2	536 (533)	538 (534)	538 (534)	537 (536)	538 (537)
0.5	536 (533)	537 (533)	536 (536)	537 (537)	538 (538)
1	537 (534)	539 (535)	539 (536)	537 (538)	539 (539)
2	538 (534)	539 (536)	540 (537)	538 (538)	539 (538)
5	537 (532)	538 (534)	539 (536)	538 (539)	539 (541)
10	538 (536)	538 (538)	539 (541)	536 (546)	539 (548)
20	537 (-)	536 (-)	537 (-)	535 (-)	536 (-)
50	539 (-)	529 (-)	532 (-)	525 (-)	527 (-)

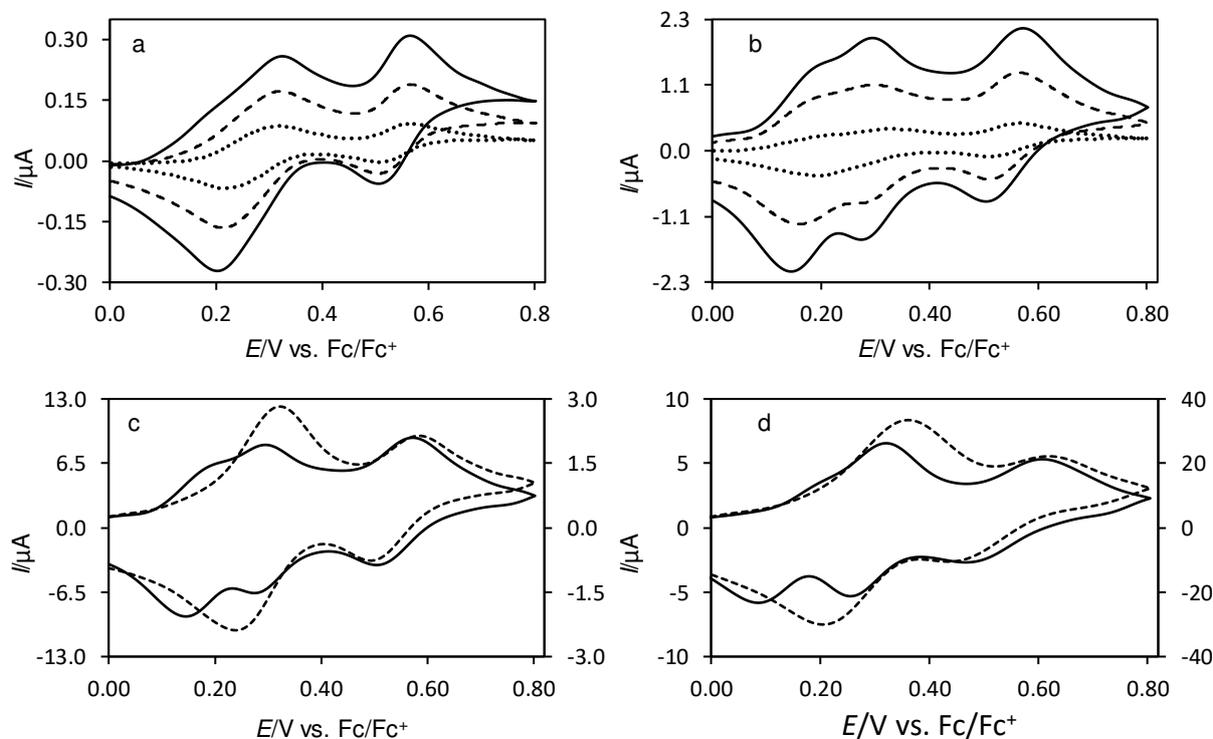


Abb. 100: Cyclovoltammogramme von **6b** ($c = 4 \mu\text{M}$) in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt; a: $\nu = 0.05 \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 0.2 \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 0.5 \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); b: $\nu = 1 \text{Vs}^{-1}$ (gepunktete Linie), $\nu = 5 \text{Vs}^{-1}$ (gestrichelte Linie), $\nu = 10 \text{Vs}^{-1}$ (durchgezogene Linie); c/d: Vergleich der Voltammogramme der Konzentrationen 4 μM (durchgezogene Linie) und 22 μM (gestrichelte Linie) bei 10 Vs^{-1} (c) und 50 Vs^{-1} (d) mit einer doppelten Y-Achse.

In Abb. 100c/d ist ein direkter Vergleich der Voltammogramme von **6b** an Pt für 10 und 50 Vs⁻¹ bei 4 μM (durchgehende Linie) und 22 μM (gestrichelte Linie) gezeigt. In Abb. 100c fällt zudem auf, dass die Signale bei 4 μM ähnliche Intensitäten aufweisen und sich für 22 μM ein Verhältnis von 1. zum 2. Redox-Signal von ~ 2:1 ergibt. Dies lässt die Vermutung zu, dass bei der adsorbierenden Spezies eine endständige Fc-Einheit an dem Adsorptionsprozess beteiligt ist und zuerst diese oxidiert wird. Im Anschluss an diese Oxidation wird die zweite endständige Fc-Einheit oxidiert, gefolgt von der Oxidation der mittleren Fc-Einheit. Nach Sättigung der adsorptiven Stellen durch Erhöhung der Substratkonzentration ist nur noch die Oxidation der diffundierenden Spezies zu beobachten. Würde es sich bei den drei Redox-Signalen bei 4 μM jeweils um die diffundierende Spezies handeln, müssten in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen ebenfalls drei Peaks beobachtbar sein (Abb. 101). Allerdings zeigen die Differenzial-Puls-Voltammogramme nur zwei Peaks. Es kann davon ausgegangen werden, dass in den cyclischen Voltammogrammen eine adsorbierende Spezies beteiligt ist. Der erste Peak in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen ist stark verbreitert und weist an GC eine Schulter auf. Die Flächen der ersten Peaks zu den zweiten Peaks haben ein Verhältnis von ~ 2.1:1. Um die Flächenverhältnisse der einzelnen ET-Reaktionen ermitteln zu können, wurde mit dem Programm Fityk der Kurvenverlauf der einzelnen ET-Reaktionen in den Differenzial-Puls-Voltammogramme so angepasst, dass die addierten Flächen dem Experiment entsprechen (Abb. 101c/d). Hierbei konnte ein Verhältnis von 1.06:1.08:1 an Pt und 1:1.08:1 an GC für diese Flächen bestimmt werden.

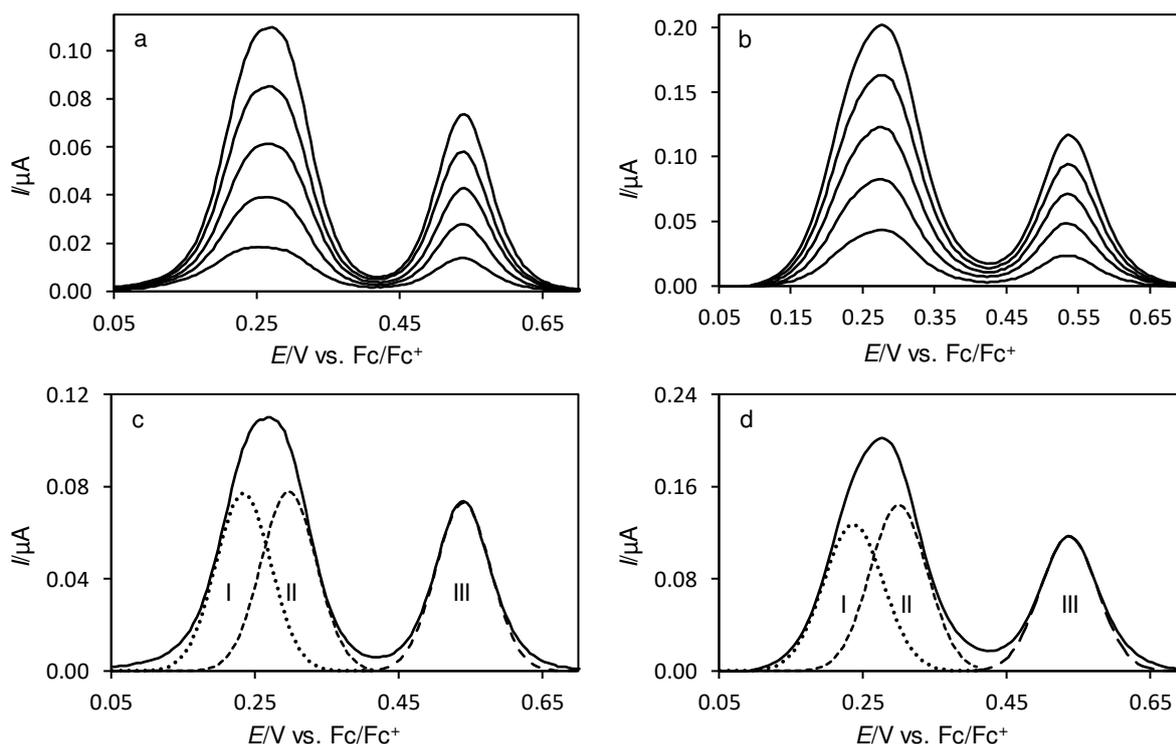


Abb. 101: Differenzial-Puls-Voltammometrie von **6b** in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt (a; c = 4 – 22 μM) und GC (b; c = 7 – 46 μM); c/d: Kurvenanpassung der Differenzial-Puls-Voltammogramme an Pt (22 μM) und GC (46 μM), Parameter der Kurvenanpassung: c, I ($I_{\text{Max}} = 0.077 \mu\text{A}$, $E_{\text{Max}} = 234 \text{ mV}$, hwhm 45 mV); II ($I_{\text{Max}} = 0.078 \mu\text{A}$, $E_{\text{Max}} = 297 \text{ mV}$, hwhm 45 mV); III ($I_{\text{Max}} = 0.073 \mu\text{A}$, $E_{\text{Max}} = 640 \text{ mV}$, hwhm 45 mV); d, I ($I_{\text{Max}} = 0.127 \mu\text{A}$, $E_{\text{Max}} = 237 \text{ mV}$, hwhm 49 mV); II ($I_{\text{Max}} = 0.144 \mu\text{A}$, $E_{\text{Max}} = 300 \text{ mV}$, hwhm 47 mV); III ($I_{\text{Max}} = 0.169 \mu\text{A}$, $E_{\text{Max}} = 637 \text{ mV}$, hwhm 47 mV)

Die Peakpotentialdifferenz ΔE_{p1} des ersten Redox-Prozesses ist an Pt (Tabelle 95), abgesehen von 4 μM bis 1 Vs⁻¹ bei $93 \pm 4 \text{ mV}$ und nimmt im unteren v -Bereich mit zunehmendem v und c ab, für 50 Vs⁻¹ steigt das ΔE_{p1} auf 156 mV (22 μM). Die starke Abnahme der ΔE_{p1} -Werte von 5 zu 10 Vs⁻¹ ist bedingt durch die Trennung mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit des 1. Redox-Signals in zwei separierte Peaks. An der GC-Elektrode ist ebenfalls eine

Verkleinerung der ΔE_p -Werte im mittleren ν -Bereich zu verzeichnen. Für 50 Vs^{-1} steigen die ΔE_p -Werte auf $248 \pm 5 \text{ mV}$ an. Der an Pt beobachtete 3. Redox-Prozess bleibt an GC aus, es kann davon ausgegangen werden, dass die Adsorption auf der GC-Oberfläche geringer ist. Für den zweiten Redox-Prozess ist an Pt (Tabelle 96) für $4 \mu\text{M}$ ebenfalls eine Abnahme des ΔE_{p2} bis 2 Vs^{-1} und anschließender Zunahme der Werte zu beobachten. Ab $9 \mu\text{M}$ ist bis 1 Vs^{-1} ein von c und ν unabhängiges ΔE_{p2} von $60 \pm 1 \text{ mV}$ bestimmbar, im oberen ν -Bereich steigt das ΔE_{p2} mit zunehmender Konzentration an. An der GC-Elektrode nimmt ΔE_{p2} sowohl mit ν als auch mit c zu, im ν -Bereich zwischen 0.05 und 1 Vs^{-1} wird ein Wert von $64 \pm 4 \text{ mV}$ ermittelt.

Tabelle 95: Peakpotentialdifferenz ΔE_{p1} (ox I/red I; in mV) der Cyclovoltammogramme von **6b** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern) des 1. Redox-Peaks.

ν / Vs^{-1}	$c = 4 (7) \mu\text{M}$	$9 (15) \mu\text{M}$	$13 (22) \mu\text{M}$	$18 (37) \mu\text{M}$	$22 (46) \mu\text{M}$
0.05	98 (78)	95 (82)	94 (82)	94 (84)	93 (87)
0.1	101 (74)	95 (76)	95 (81)	95 (82)	94 (84)
0.2	108 (69)	97 (75)	96 (78)	92 (80)	91 (84)
0.5	121 (65)	99 (73)	95 (76)	90 (80)	87 (84)
1	136 (65)	98 (73)	93 (80)	87 (81)	85 (87)
2	144 (78)	95 (84)	84 (91)	78 (93)	78 (99)
5	134 (101)	110 (110)	80 (116)	76 (122)	76 (129)
10	21 (134)	48 (144)	67 (151)	78 (157)	82 (164)
20	32 (179)	58 (190)	77 (198)	95 (204)	103 (204)
50	68 (239)	88 (249)	112 (249)	146 (254)	156 (249)

Tabelle 96: Peakpotentialdifferenz ΔE_{p2} (ox II/red II; in mV) der Cyclovoltammogramme von **6b** in $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern) des 2. Redox-Peaks.

ν / Vs^{-1}	$c = 4 (7) \mu\text{M}$	$9 (15) \mu\text{M}$	$13 (22) \mu\text{M}$	$18 (37) \mu\text{M}$	$22 (46) \mu\text{M}$
0.05	59 (63)	59 (63)	61 (65)	60 (65)	60 (62)
0.1	60 (63)	62 (63)	60 (63)	61 (66)	62 (64)
0.2	61 (57)	61 (65)	59 (64)	59 (65)	63 (65)
0.5	59 (63)	59 (67)	60 (65)	59 (67)	63 (72)
1	54 (65)	58 (69)	60 (73)	59 (73)	61 (74)
2	50 (74)	57 (74)	61 (85)	63 (84)	65 (81)
5	52 (95)	65 (97)	63 (106)	73 (106)	76 (111)
10	67 (123)	72 (131)	80 (136)	89 (140)	91 (144)
20	87 (-)	93 (-)	99 (-)	115 (-)	117 (-)
50	142 (-)	142 (-)	156 (-)	190 (-)	186 (-)

Für beide Redoxpeaks an beiden Elektroden ist eine Zunahme des normierten Stroms I_{norm} mit ν zu beobachten (Tabelle 97; Tabelle 98). Abgesehen von $I_{\text{norm}1}$ an Pt des 1. Redox-Peaks, nehmen die I_{norm} -Werte im hohen ν -Bereich mit zunehmender Konzentration ab. Das heißt, bei höherer Konzentration ist der Anstieg des I_{norm} von $\nu = 0.05$ bis 20 bzw. 50 Vs^{-1} geringer als bei $4 \mu\text{M}$ (bzw. $7 \mu\text{M}$). Der überproportionale Anstieg des Oxidationsstroms kann durch die Auftragung des über c gemittelten konzentrationsnormierten Strom Ic^{-1} als Funktion von $\nu^{1/2}$ verdeutlicht werden (Abb. 102, Punkte – 1. Redox-Prozess; Dreiecke – 2. Redox-Prozess). Die gepunkteten und gestrichelten Linien sind jeweils die Ausgleichsgeraden für die Ic^{-1} -Werte im ν -Bereich zwischen 0.05 und 1 Vs^{-1} und wurden auf $\nu^{1/2} = 4.4$ bzw. 7.1 extrapoliert. Dadurch dass die Peakmaxima der beiden Redoxvorgänge im niedrigen ν -Bereich an der Pt-Elektrode nahezu den gleichen Stromwert annehmen, überlagern sich die Ausgleichsgeraden in

Abb. 102a. An beiden Elektroden ist die überproportionale Zunahme der i_c^{-1} -Werte des ersten Redoxvorgangs größer im Vergleich zum zweiten Redoxvorgangs.

Aufgrund der intensiven Adsorptionseffekte und wegen der abweichenden Struktur, wird dieses Molekül nicht in der übergreifenden Diskussion von **1** – **6** (4.12) diskutiert.

Tabelle 97: Normierter Strom I_{norm} (in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme des 1. Redox-Peaks von **6b** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 4$ (7) μM	9 (15) μM	13 (22) μM	18 (37) μM	22 (46) μM
0.05	87 (107)	98 (101)	105 (103)	107 (104)	112 (105)
0.1	88 (119)	98 (109)	106 (108)	106 (108)	113 (109)
0.2	86 (129)	98 (117)	107 (116)	108 (116)	115 (116)
0.5	82 (145)	99 (134)	109 (131)	113 (129)	120 (130)
1	85 (170)	107 (160)	116 (151)	123 (151)	129 (149)
2	100 (198)	125 (179)	132 (172)	139 (169)	144 (167)
5	113 (233)	136 (207)	145 (197)	153 (192)	160 (188)
10	137 (269)	154 (232)	161 (220)	169 (212)	177 (206)
20	166 (299)	181 (253)	183 (241)	190 (231)	198 (222)
50	208 (322)	220 (263)	210 (251)	211 (241)	217 (232)

Tabelle 98: Normierter Strom I_{norm} (Absolutwert in $\text{mAM}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{1/2}$) der Cyclovoltammogramme des 2. Redox-Peaks von **6b** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an Pt und GC (Werte in Klammern).

ν / Vs^{-1}	$c = 4$ (7) μM	9 (15) μM	13 (22) μM	18 (37) μM	22 (46) μM
0.05	93 (91)	101 (94)	106 (95)	111 (95)	112 (96)
0.1	93 (98)	99 (92)	104 (94)	106 (95)	110 (96)
0.2	95 (100)	101 (94)	106 (96)	106 (97)	111 (98)
0.5	98 (107)	104 (101)	109 (101)	109 (101)	113 (103)
1	106 (115)	110 (113)	114 (106)	114 (107)	117 (107)
2	122 (129)	122 (118)	122 (112)	122 (112)	123 (111)
5	134 (151)	132 (130)	131 (124)	128 (123)	129 (122)
10	148 (183)	142 (157)	138 (155)	134 (156)	135 (156)
20	162 (192)	153 (162)	147 (160)	141 (162)	140 (161)
50	168 (-)	164 (-)	155 (-)	146 (-)	144 (-)

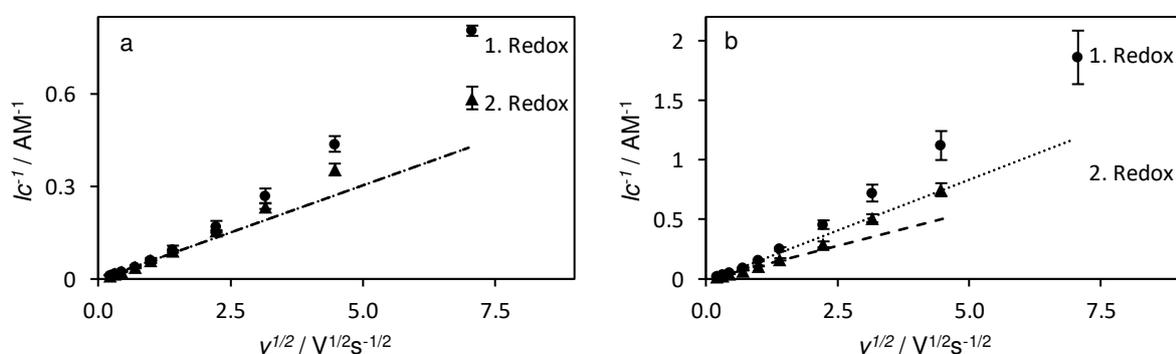


Abb. 102: Auftragung des über c gemittelten Konzentrationsnormierten Peakstroms als Funktion von $\nu^{1/2}$; a repräsentiert die Werte an der Pt-Elektrode, Ausgleichsgerade der ersten beiden ET-Reaktionen (gepunktete Linie) und die der 3. ET-Reaktion (gestrichelte Linie) überlagern sich; b die Werte an der GC-Elektrode, Ausgleichsgerade für erste beiden ETs (gepunktete Linie), 3. ET (gestrichelte Linie).

4.12. Übergreifende Diskussion der Systeme V1S1 – V6S6

Die beobachteten Effekte in den untersuchten Systemzusammensetzungen lassen den Schluss zu, dass sowohl mit abnehmender Linkerlänge m als auch mit Wechsel des Leit-salzanions von PF_6^- auf $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ die Kommunikation zwischen den Fc-Einheiten zunimmt. Ersteres zeigen die cyclischen Voltammogramme und Differenzial-Puls-Voltammogramme von **1** bis **6** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an GC in Abb. 104 unter diffusionskontrollierten Bedingungen.

4.12.1. Potentiallage als Formalpotential E^0

Für **1** und **2** konnten die Formalpotentiale in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ direkt aus den Voltammogrammen abgelesen und mittels Simulationen überprüft werden. Die Formalpotentiale, welche nicht direkt aus den Voltammogrammen entnommen werden konnten, wurden durch den Vergleich der experimentellen Daten mit den simulierten Daten ermittelt. Die Parameter k_s und E^0 der einzelnen ET-Reaktionen wurden in den Simulationen solange verfeinert bis diese mit den Daten aus den Experimenten übereinstimmten.

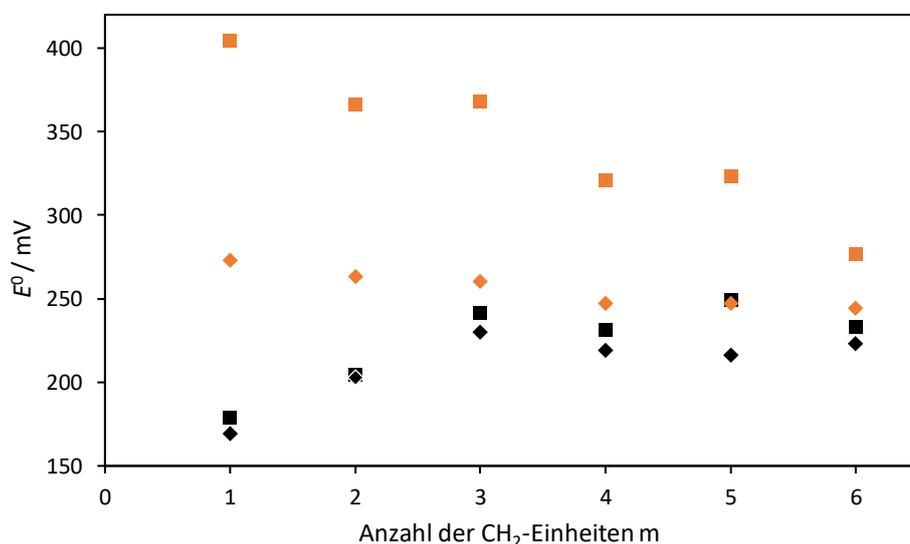


Abb. 103: Die Formalpotentiale E_1^0 (schwarz) und E_2^0 (orange) an GC als Funktion der Anzahl der CH_2 -Einheiten m ; Vergleich der Verbindungen **1** – **6** in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ (Rauten) und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ (Quadrate); an der GC-Elektrode.

Tabelle 99: Werte der Formalpotentialdifferenzen von **1** bis **6** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ und 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an GC; alle Werte sind in mV angegeben; ^a aus dem Mittelwert der Peakpotentiale, ^b aus Vergleich von den Experimenten mit den Simulationen.

	1	2	3	4	5	6
$\Delta E_{\text{DCM}/\text{Al}(\text{pftb})_4^-}^0$	225 ^a	162 ^a	127 ^b	90 ^b	74 ^b	43 ^b
$\Delta E_{\text{DCM}/\text{PF}_6^-}^0$	104 ^b	60 ^b	30 ^b	28 ^b	31 ^b	21 ^b

Die Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ (Quadrate) und 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ (Rauten) sind in Abb. 103 an GC als Funktion der Anzahl der CH_2 -Einheiten m aufgetragen und die daraus resultierende Formalpotentialdifferenz in Tabelle 99 zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass die Formalpotentiale mit dem PF_6^- -Anion von $m = 6$ bis $m = 3$ nahezu konstant bleiben. Erst für **2** und **1** ist eine Verschiebung (33 bzw. 58 mV) des E_1^0 in den kathodischen Bereich zu beobachten. Im Gegensatz hierzu ist eine Änderung in der

Potentiallage von E_2^0 bei Verwendung des PF_6^- -Anion für **1** und **2** eher gering, E_2^0 verschiebt sich dabei lediglich um 10 bzw. 18 mV in den anodischen Potentialbereich. Mit $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ als Leitsalz ist der Effekt auf E_2^0 deutlich stärker.

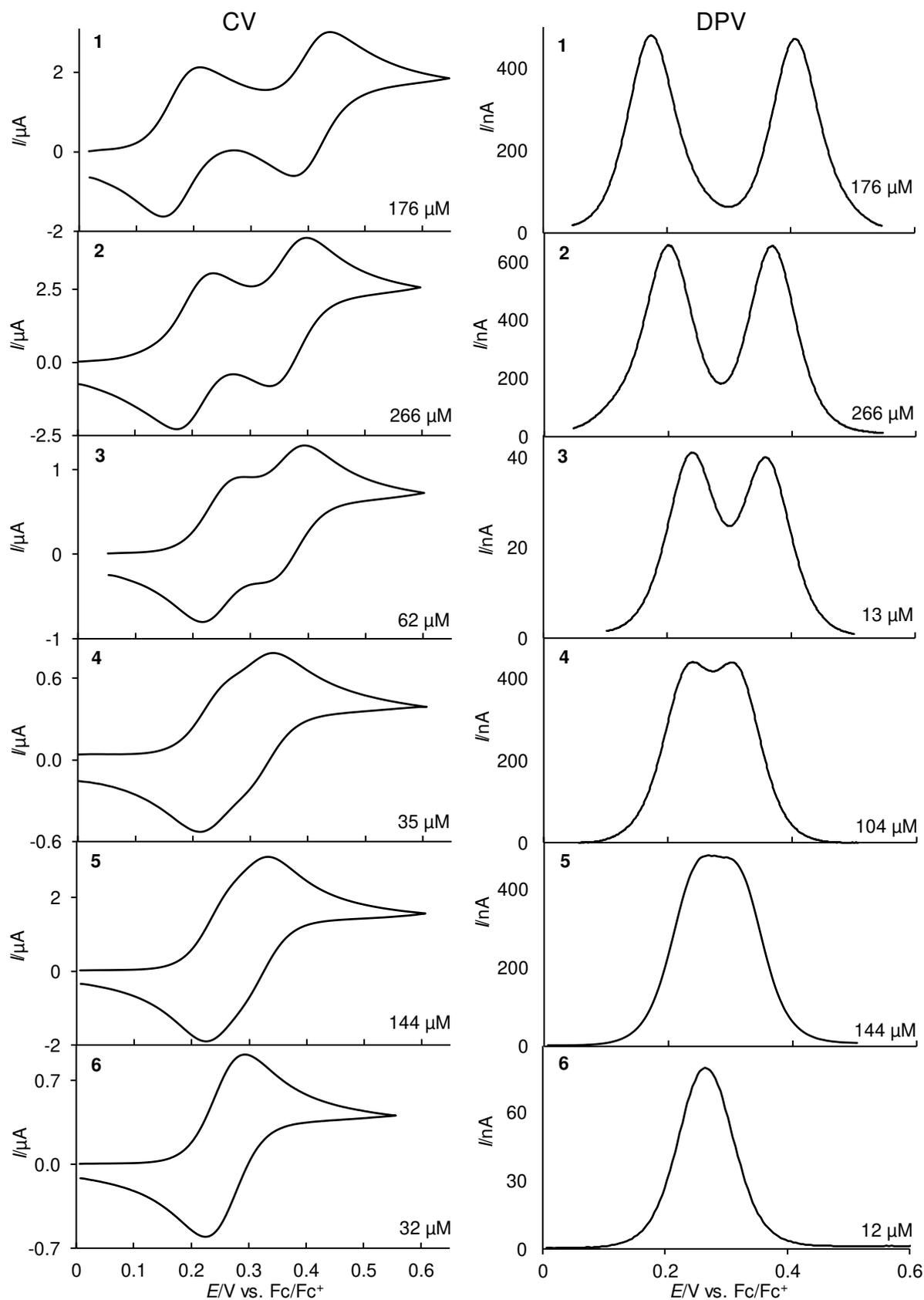
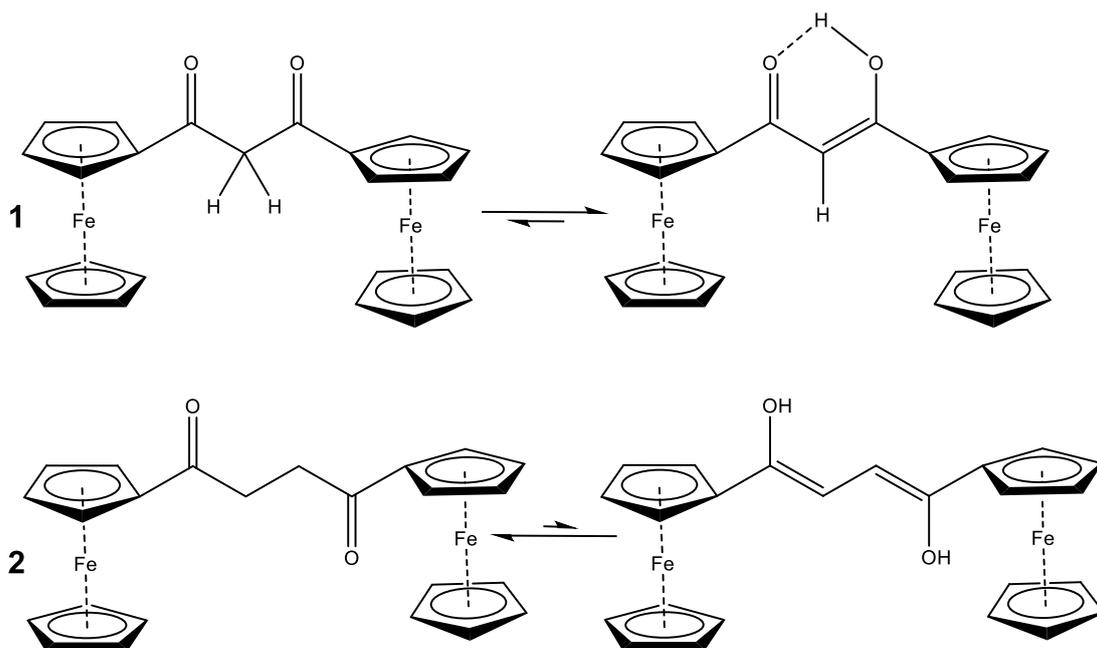


Abb. 104: Vergleich der cyclischen Voltammogramme ($\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$) und der Differenzialpulsvoltammogramme von **1** – **6** in 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ an GC (3 mm). Voltammogramme von **4** wurden aus Lit.⁴⁶ entnommen. Parameter DPV: Modulationszeit 0.05 s, Modulamplitude 0.005 mV.



Schema 5: Schematische Darstellung der Keto-Enol-Tautomerie von **1** (eventuelle H-Brücken-Stabilisierung) und die theoretisch mögliche Keto-Enol-Tautomerie von **2** in Lösung.

Eine Erklärung für die stärkere Wechselwirkung in **1** findet sich hier in der gemittelten Grenzstruktur (Schema 4) von **1**. Die beobachtete Keto-Enol-Tautomerie erfolgt in einer deutlich schnelleren Zeitskala als die Untersuchungen über die Cyclovoltammetrie. Der -I/-M-Effekt wird hierbei auf den Linker aufgeteilt und dadurch in seiner Intensität geschwächt. Dies führt dazu, dass die erste Oxidation bei einem weniger positiven Potential stattfindet als bei **3 – 6**. Es ist denkbar, dass die in **1** beobachtete Keto-Enol-Tautomerie in **2** einen ähnlichen Effekt hervorruft, allerdings in einem geringeren Ausmaß bzw. in einer geringeren Konzentration (Schema 5). Aufgrund dessen ist ein derartiger Effekt im NMR nicht nachzuweisen und durch den größeren Linker könnte die Verschiebung der ersten Oxidation zu einem weniger positiven Potential schwächer ausfallen.

Unabhängig vom verwendeten Leitsalzanion stimmen die Formalpotentiale des 1. ET nahezu vollständig überein. Wie bereits von Barrière²⁹ beschrieben, wirkt sich ein Wechsel des Leitsalzanions von PF_6^- auf ein schwach koordinierendes Anion verstärkt auf die zweite oder darauffolgende Oxidation bzw. Reduktion aus. In der in dieser Arbeit beschriebene Verbindungsklasse erfolgt die Oxidation der zweiten Fc-Einheit bei einem höheren Potential durch eine stärkere Kommunikation mit abnehmender Linkerlänge zwischen den Fc-Einheiten. In vergleichbaren Systemen wurde gezeigt, dass eine Kommunikation über einen konjugierten Linker ein ΔE^0 von mehreren 100 mV hervorbringt.¹⁷²⁻¹⁷⁷

Ein direkter Vergleich zwischen den Cyclovoltammogrammen und den dazugehörigen Differential-Puls-Voltammogrammen in Abb. 104 zeigt die Auswirkungen der Kommunikation zwischen den beiden Fc-Einheiten mit abnehmendem Abstand.

Als Vergleich zu Abb. 104 ist in Abb. 105 eine Auswahl der Differenzial-Puls-Voltammogramme von **1** und **2** in DCM bzw. MeCN mit 0.1 M NBu_4PF_6 gezeigt. In Abb. 105 ist zu erkennen, dass mit dem konventionellen PF_6^- -Anion für **1** (a/b) und **2** (c/d) nahezu keine oder nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten ausgebildet wird. Bei dieser Elektrolytzusammensetzung liegt eine deutlich geringere Separation der beiden Ein-ET-Reaktionen vor. Dies kann durch eine schwächere Wechselwirkung der beiden Fc-Einheiten untereinander begründet werden. Die Wechselwirkung der beiden überlagerten ET-Reaktionen für **2** äußert

sich in einer Verbreiterung des Messsignals und für **1** sind die beiden ET-Reaktionen separiert zu beobachten. Falls die Oxidationspeaks ungleich in ihrer Intensität (Abb. 105b) sind, kann dies ein Hinweis für eine geringe Adsorption sein. Eine andere Möglichkeit wäre, dass eine der Oxidationsstufen eine Nebenreaktionen eingeht.

Da für die Verbindungen **3** bis **6** mit dem PF_6^- -Anion keine Peakverbreiterung oder Separation der ET-Reaktionen beobachtet werden konnte, wird auf die Abbildung dieser Systeme verzichtet.

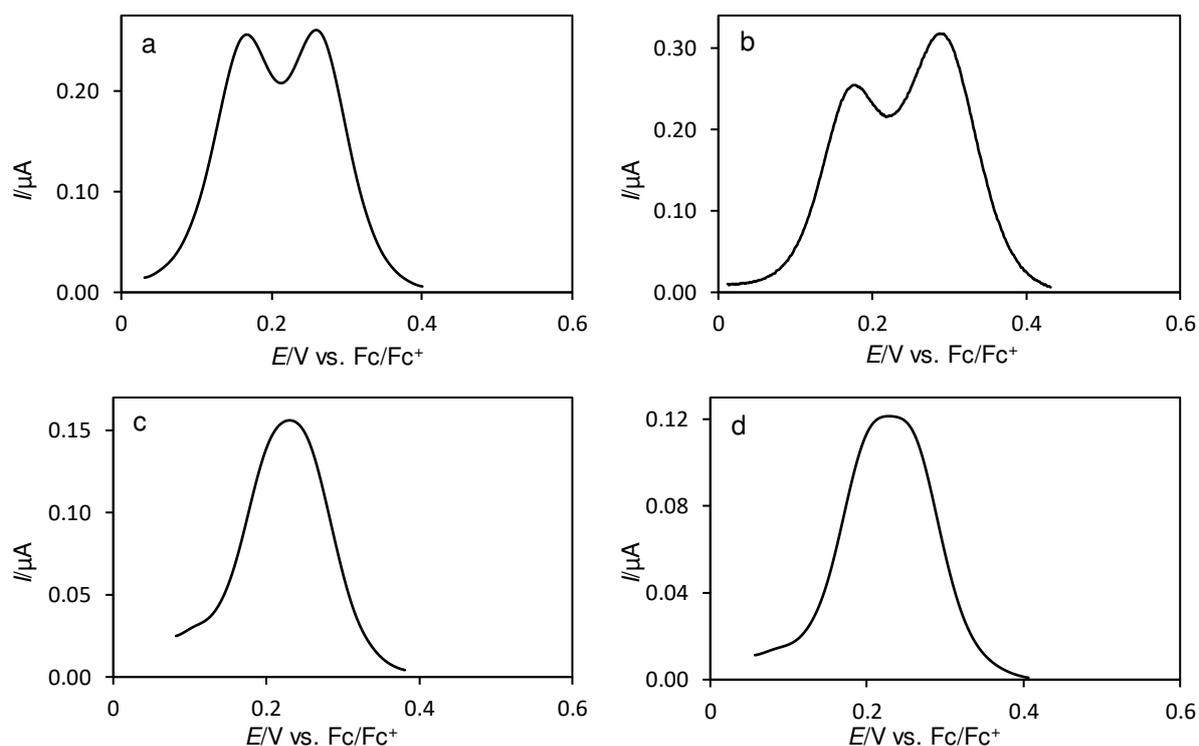


Abb. 105: Differenzial-Puls-Voltammogramme der Systeme mit dem PF_6^- -Anion; a/c in DCM, b/d in MeCN a: V1S1 $c = 27 \mu\text{M}$; b: V1S4 $c = 75 \mu\text{M}$; c: V2S2 $c = 43 \mu\text{M}$; d: V2S4 $c = 36 \mu\text{M}$.

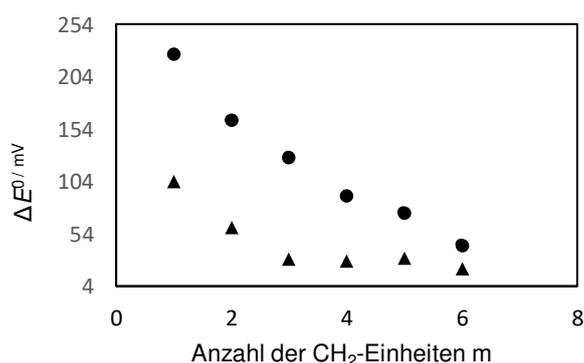


Abb. 106: Auftragung der Formalpotentialdifferenz ΔE^0 der Verbindungen **1** bis **6** als Funktion der Anzahl der CH_2 -Einheiten m , Elektrolyt 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ und 0.01 M $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$.

Ein direkten Vergleich der ΔE^0 -Werte zwischen dem PF_6^- - (Dreiecke) und dem $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion (Punkte) ist in Abb. 106 als Funktion von m dargestellt. Für das PF_6^- -Anion ist ΔE^0 für $m = 3$ bis 6 nahezu ein konstanter Wert, erst ab $m = 2$ steigt ΔE^0 an. Für das schwach koordinierende $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion sind alle ΔE^0 im direkten Vergleich größer als mit dem PF_6^- -Anion und es ist bereits für $m = 5$ eine Zunahme des ΔE^0 -Wertes zu beobachten.

4.12.2. Einfluss der Linkerlänge auf $\Delta\Delta G^{0*}$ in den Elektrolytzusammensetzungen S1 – S6

Nach Bestimmung von ΔE^0 lässt sich durch $\Delta\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$ (11) die Änderung der freien Enthalpie berechnen und nach Korrektur des statistischen Enthalpie Betrags von $|3.51| \text{ kJmol}^{-1}$ die Wechselwirkungsenergie $\Delta\Delta G^{0*}$ bestimmen. Mithilfe des $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werts ist es möglich die Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten einzuschätzen.¹²⁵ Je größer ΔE^0 ist, desto größer ist die Komproportionierungskonstanten K_c und desto negativer wird $\Delta\Delta G^{0*}$.

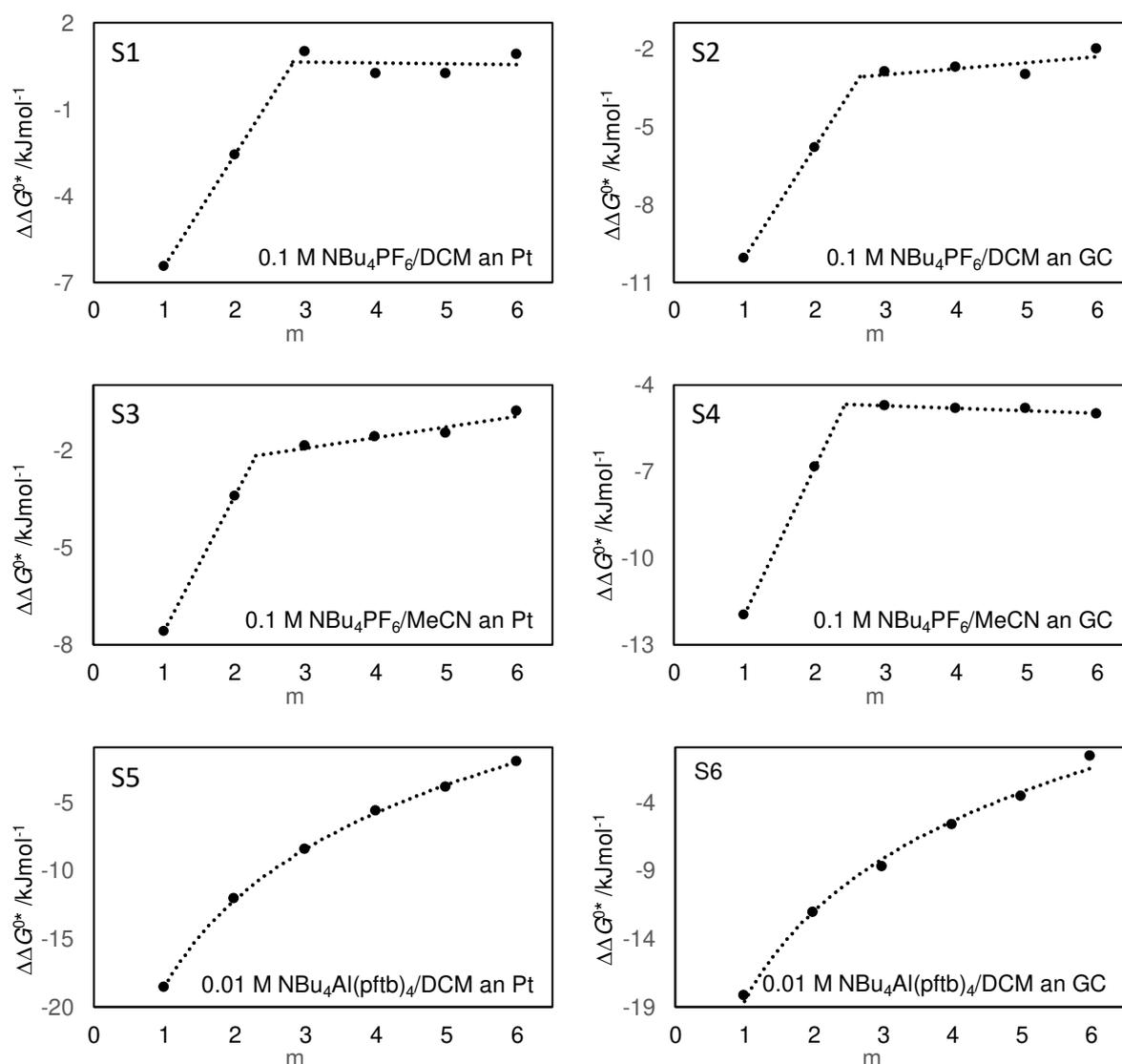


Abb. 107: $\Delta\Delta G^{0*}$ als Funktion von m (der Anzahl der CH₂-Einheiten); Vergleich der Systeme S1 bis S6.

$\Delta\Delta G^{0*}$ ist in Abb. 107 als Funktion der Anzahl der CH₂-Einheiten m dargestellt und repräsentiert die 6 verwendeten Elektrolytzusammensetzungen S1 bis S6, in denen 1 – 6 vollständig vermessen wurden. Der Abstand zwischen den Datenpunkten im Diagramm entspricht nicht dem Abstand d zwischen den Eisen-Zentren. Die Datenpunkte soll nur als Veranschaulichung der Entwicklung der $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte mit abnehmender Linkerlänge dienen. Die Elektrolytzusammensetzung 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/MeCN (S7/S8) an beiden Elektroden wird in Abb. 107 nicht aufgeführt, da für diese Zusammensetzung nur einzelne Verbindungen untersucht wurden.

Um den Zusammenhang der $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte und der Anzahl der CH_2 -Einheiten im Linker zu verdeutlichen, wurden durch die zusammenhängenden $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte Geraden gelegt. Hierbei fällt auf, dass in den Systemen S1 – S4 von **3** – **6** nahezu linear verlaufen und nur für **1/2** eine Abweichung von diesem Verlauf auftritt. Für S5/S6 ist bei dem hier gewählten festen Abstand ein kontinuierlicher Abfall der $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte mit logarithmischem Zusammenhang zu beobachten (gepunktete Linie).

Aufgrund der geringen Änderung des ΔE^0 für die Systeme S1 bis S4 der Verbindungen **3** - **6** unterscheiden sich die $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte nur geringfügig. Die Adsorption an der Pt-Elektrode wirkt sich auf ΔE^0 aus und somit auch auf den $\Delta\Delta G^{0*}$ -Wert. Es konnten keine Bedingungen gefunden werden, bei denen dieses Artefakt nicht auftritt. Für **3** in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ an Pt wird ein weniger negativer Wert erhalten als für **4** bis **6**. $\Delta\Delta G^{0*}$ sinkt für **1** auf ca. -6.5 kJmol^{-1} in DCM (S1/S2) und -8 kJmol^{-1} in MeCN (S3/S4), jeweils mit dem konventionellen PF_6^- -Anion vermessen. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass eine Kommunikation zwischen den beiden Fc-Einheiten mit dem PF_6^- -Anion erst ab **2** erfolgt und für längere Linker beide Fc-Einheiten als unabhängig voneinander angesehen werden können. Bei Verwendung des Leitsalzes mit dem schwach koordinierenden $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion ist bereits ab $m = 5$ eine Tendenz zur Zunahme der Kommunikation zwischen den beiden Fc-Einheiten erkennbar. In S5 und S6 nehmen die $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte stetig mit kürzer werdendem Linker ab. Die $\Delta\Delta G^{0*}$ -Werte bei **6** sind mit -2.08 (Pt) und -0.64 (GC) kJmol^{-1} niedriger als im Vergleichssystem mit dem PF_6^- -Anion (Tabelle 100). Somit kann davon ausgegangen werden, dass für **6** in DCM mit $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ (S5/S6) bereits eine stärkere Kommunikation zwischen den Fc-Einheiten besteht als für **3** – **6** mit PF_6^- (S1/S2).

Tabelle 100: Werte des $\Delta\Delta G^{0*}$ von **1** bis **6** in den Systemen S1 – S6; alle Werte sind in kJmol^{-1} angegeben; berechnet aus den entsprechenden ΔE^0 -Werten der Simulationen.

	$\Delta\Delta G^{0*}$					
	1	2	3	4	5	6
S1	-6.43	-2.57	1.00	0.23	0.23	0.91
S2	-6.52	-2.28	0.62	0.81	0.52	1.49
S3	-7.58	-3.43	-1.89	-1.60	-1.51	-0.83
S4	-8.45	-3.34	-1.22	-1.31	-1.31	-1.51
S5	-18.58	-12.12	-8.45	-5.65	-3.92	-2.08
S6	-18.20	-12.12	-8.74	-5.65	-3.63	-0.64

4.12.3. Diffusionskoeffizient D

Ein weiterer Parameter, der für jede Verbindung charakteristisch ist und für **1** - **6** in DCM und MeCN bestimmt wurde, ist der Diffusionskoeffizient D . Die Abb. 108 zeigt die Abhängigkeit dieser Größe von der Anzahl der CH_2 -Einheiten m für beide Elektrolyte. Es ist jeweils ein Anstieg von D mit abnehmender Linkerlänge von **6** - **3** zu beobachten. Vergleichsmessungen zwischen $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$ und $0.01 \text{ M NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4/\text{DCM}$ ergaben keine signifikanten Unterschiede, woraufhin die Bestimmung von D in DCM mit NBu_4PF_6 durchgeführt wurde. Die durch einen Adsorptionseffekt hervorgerufenen Artefakte der Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** sorgen dafür, dass D in DCM geringer und für **3** höher ausfällt, als die mittels Vergleichsmessungen (PGSE-NMR-Experimente) bestimmten Werte für D (Abb. 109). Im Gegensatz zu den Diffusionskoeffizienten, welche über die Elektrochemie bestimmt wurden, nimmt D , welche durch die PGSE-NMR-Experimente bestimmt worden sind, von **6** - **1** kontinuierlich zu. Die

dazugehörigen Messdaten und Werte für die Anzahl der übertragenen Elektronen n sind in Tabelle 101 zusammengefasst.

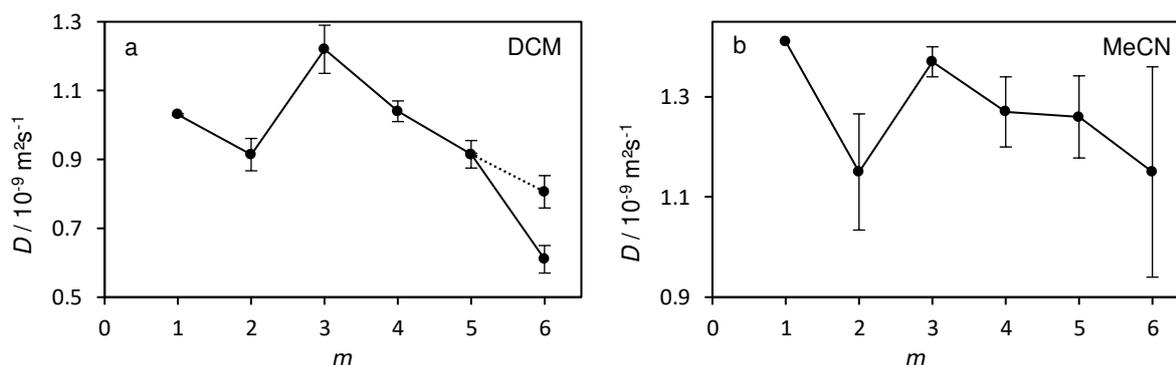


Abb. 108: Elektrochemisch bestimmte Diffusionskoeffizient D als Funktion der Anzahl der CH_2 -Einheiten m im Linker zwischen den Ferrocenyl-Einheiten (durchgezogene Linie); a: 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{DCM}$, b: 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$; Aufgrund eines Adsorptionseffekts bei $m = 6$ in a wurde D unter Annahme von $n = 2$ aus den UME Messungen rückgerechnet (gestrichelte Linie).

Wie in Abb. 108b zu erkennen ist, sind die Standardabweichungen für die Messungen in MeCN sehr groß. Obwohl die Anzahl an übertragenen Elektronen mit $n \approx 2$ sehr gut mit den erwarteten Ergebnissen übereinstimmt, können die Diffusionskoeffizienten in MeCN aufgrund der hohen Standardabweichung nur als Näherung angesehen werden.

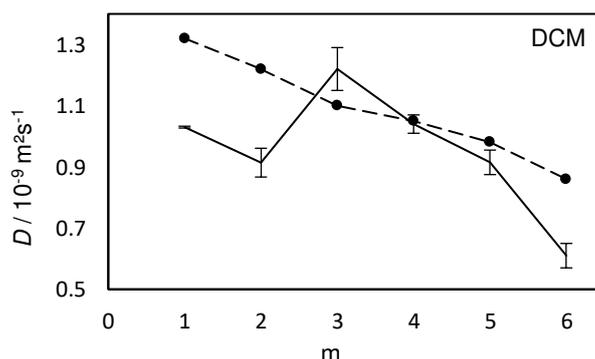


Abb. 109: Vergleich des Diffusionskoeffizienten durch Bestimmung mit CV (durchgezogene Linie) und dem PGSE-NMR Experiment (gestrichelte Linie).

Tabelle 101: Diffusionskoeffizient D und Anzahl an übertragener Elektronen n der Verbindungen **1** – **6** in DCM und MeCN mit NBu_4PF_6 ; der mit einem Stern markierte Wert stammt aus einer Einzelmessung; D ist in $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ angeben, n ist dimensionslos; Werte in Klammern stammen aus einer Rückrechnung des an der UME bestimmten i_{ss} -Stroms.

m	1	2	3	4	5	6
D_{DCM}	1.03 ± 0.003	0.91 ± 0.05	1.22 ± 0.07	1.04 ± 0.03	0.92 ± 0.04	0.61 ± 0.04 (0.81 ± 0.04)
n_{DCM}	1.92 ± 0.04	2.01 ± 0.14	1.94 ± 0.13	1.89 ± 0.17	2.26 ± 0.13	2.58 ± 0.12
$D_{\text{DCM,NMR}}$	1.32	1.22	1.1	1.05	0.98	0.86
D_{MeCN}	1.41*	1.15 ± 0.12	1.37 ± 0.03	1.27 ± 0.07	1.26 ± 0.09	1.15 ± 0.21
n_{MeCN}	-	1.91 ± 0.05	2.02 ± 0.03	1.93 ± 0.11	2.1 ± 0.05	2.03 ± 0.14

Der geklammerte Wert in Tabelle 101 beruht auf einer Rückrechnung des Diffusionskoeffizienten einer i_{ss} -Messung unter der Annahme, dass bei dem Redox-Prozess zwei Elektronen übertragen werden. D stimmt deutlich besser mit dem PGSE-NMR-Resultaten überein als der nach

der bei den anderen Verbindungen benutzte Methode bestimmte. Artefakte aufgrund von Adsorptionseffekten können für die PGS-NMR-Methode ausgeschlossen werden. Die resultierenden Werte werden daher als verlässlicher angesehen.

4.12.4. Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung

Aus den Diffusionskoeffizienten, welche durch die PGSE-NMR-Experimente ermittelt wurden, lässt sich durch Auflösen der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. (36)) nach r (Gl. (37)) der hydrodynamische Radius berechnen. Der hydrodynamische Radius repräsentiert hierbei allerdings nicht das nackte Molekül, sondern das Molekül mit einer Solvathülle. Dies kann als Näherung zur Einschätzung der Abstandsabhängigkeit herangezogen werden.

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (37)$$

Für die Gleichung gilt: k_B als Boltzmann-Konstante, T Temperatur in Kelvin, η als Viskosität.^{179, 180} Als Abschätzung der Molekülgröße (inkl. Solvathülle), wurde der durch Gl (37) errechnete Radius verdoppelt (hydrodynamischer Durchmesser d). Alle folgenden Berechnungen wurden mit d durchgeführt. Um eine Aussage über die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie $\Delta\Delta G^{0*}$ in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM tätigen zu können, wurde in Abb. 110 $\Delta\Delta G^{0*}$ gegen d aufgetragen. Die hierfür verwendeten Daten sind in Tabelle 102 zusammengefasst.

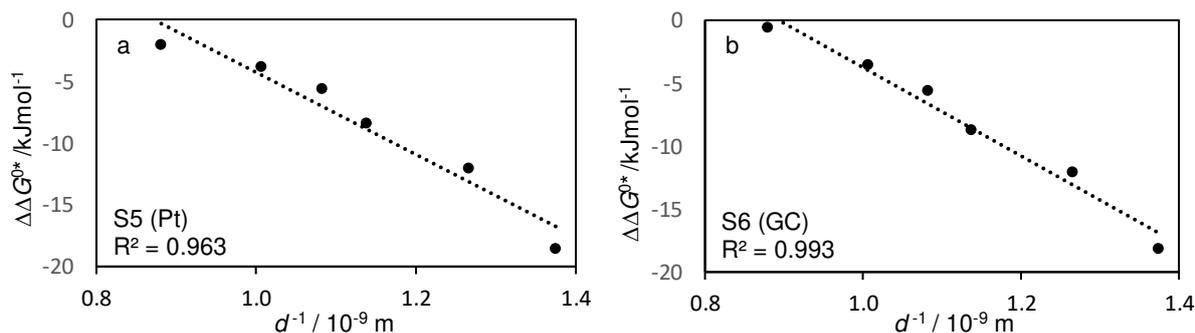


Abb. 110: $\Delta\Delta G^{0*}$ als Funktion von $1/d$ der Verbindungen **1** – **6** in 0.01 NBu₄Al(pftb)₄/DCM an Pt (a) und GC (b); beginnend mit **6** von links nach rechts zu **1**.

Tabelle 102: Zusammenstellung der $\Delta\Delta G^{0*}$ für **1** – **6** für Pt und GC in kJmol⁻¹ und des reziproken Abstands d^{-1} in 10⁹ m⁻¹.

	1	2	3	4	5	6
$\Delta\Delta G^{0*}$ (Pt)	-18.58	-12.12	-8.45	-5.65	-3.92	-2.08
$\Delta\Delta G^{0*}$ (GC)	-18.20	-12.12	-8.74	-5.65	-3.63	-0.64
d^{-1}	1.38	1.27	1.14	1.08	1.01	0.88

Wie in Abb. 110 zu erkennen ist, ist sowohl an Pt als auch an GC ein linearer Zusammenhang in 0.01 M NBu₄Al(pftb)₄/DCM zu erkennen. Dies verdeutlicht die Zunahme der Wechselwirkung zwischen den Fc-Einheiten mit abnehmender Kettenlänge des Linkers.

Dieser Zusammenhang entspricht dem elektrostatischen Einfluss einer oxidierten Fc-Einheit auf eine zweite im Abstand d (Coulomb'sches Gesetz). Die Annahme einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Fc-Zentren in **1** – **6** wird also durch die experimentellen Daten unterstützt.

5. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese und Charakterisierung von alkyilverbrückten Bis(ferrocenoyl)-Verbindungen. Die Charakterisierung erfolgt sowohl durch elektrochemische als auch durch spektroskopische Messmethoden. Hierzu zählen cyclische Voltammetrie, Differenzial-Puls-Voltammetrie, Chronoamperometrie sowie NMR-, Massenspektrometrie, X-Ray und Elementaranalyse.

Die Verbindungen **1** – **6** wurden jeweils in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril mit NBu_4PF_6 sowie in DCM mit $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ als Leitsalz untersucht. Die Messungen erfolgten sowohl an einer Platin-, als auch an einer Glaskohlelektrode. Für die Verbindungen **2** und **3** wurde jeweils eine Untersuchung in $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ mit entweder Pt oder GC vorgenommen. Die cyclovoltammetrischen Daten von **4** stammen teilweise aus einer vorherigen Arbeit des Autors.⁴⁶ Aufgrund der geringen Löslichkeit von **7** und **6b** in Acetonitril, sind diese Verbindungen ausschließlich in Dichlormethan untersucht worden. Für **1** konnte in Lösung eine Keto-Enol-Tautomerie beobachtet werden. Aufgrund starker Adsorptionseffekte wurde, abgesehen von V2S7 und V3S8, auf die Untersuchungen der Verbindungen in Acetonitril mit dem schwach koordinierenden Anion verzichtet.

Die experimentellen Daten zeigen, dass die Potentiallage der einzelnen ET-Reaktionen innerhalb eines Elektrolyten bei Verwendung von NBu_4PF_6 als Leitsalz zwischen **3** – **6** unabhängig von der Linkerlänge m sind. Durch die Überlagerung der beiden Ein-ET-Reaktionen in den Verbindungen **3** – **6**, können diese aus den cyclischen Voltammogrammen nicht direkt individuell charakterisiert werden und wurden über Simulationen bestimmt. Für **2** bzw. **1** tritt für die erste Oxidation eine Verschiebung in den kathodischen Potentialbereich ein. Die 2. Oxidation verschiebt sich geringfügig in den anodischen Potentialbereich. Bei Verwendung des schwach koordinierenden $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anions ist in Dichlormethan bereits für **6** eine stärkere Peakpotentialseparation zu beobachten, als es bei der Verwendung des NBu_4PF_6 der Fall ist. Diese Peakseparation steigt mit abnehmender Linkerlänge an und ist in den Voltammogrammen bereits ab **4** in Form von zwei teilseparierten Peaks zu beobachten. Die Charakterisierung der beiden Ein-ET-Reaktionen erfolgte hierbei über einen Abgleich der experimentellen Daten mit Simulationen der Software DigiSim (V. 2.1). Die erste Oxidation erfolgt sowohl mit dem PF_6^- - als auch mit $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion nahezu beim gleichen Potential. Die zweite Oxidation wird bei Verwendung des $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anions durch die geringere Ionenpaarbildung und die schwächere Abschirmung der oxidierten Ferrocen-Einheit in der einfach oxidierten Spezies mit abnehmender Linkerlänge stärker in den anodischen Potentialbereich verschoben. Die dazugehörigen Formalpotentialdifferenzen für **3** – **6** nehmen in Dichlormethan mit NBu_4PF_6 einen nahezu konstanten Wert an und steigen erst für **2** bzw. **1**. Bei der Verwendung des $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anions ist bereits ab **6** eine stetige Zunahme mit abnehmender Linkerlänge zu beobachten. In Acetonitril konnte keine Verstärkung der Peakseparation mit dem $\text{Al}(\text{pftb})_4^-$ -Anion beobachtet werden. Durch die Formalpotentialdifferenzen lässt sich die Komproportionierungskonstante berechnen, welche ein Maß für die thermodynamische Stabilität $\Delta\Delta G^{0*}$ des gemischt-valenten Komplexes darstellt (Tabelle 100).^{136, 181-184} Die stärkste Wechselwirkung mit einem ΔE^0 von 225 mV wurde mit **1** in $\text{DCM}/\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ erreicht. In $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ wurden für **1** – **6** verschwindende bis schwache Wechselwirkungen zwischen den Fc-Einheiten beobachtet. **3** – **6** zeigen im Elektrolyt $\text{DCM}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ Potentialinversion. Für die Verbindungen **1** und **2** unter diesen Bedingungen ist eine geringe Wechselwirkung festzustellen.

Wenn die adsorbierende Spezies bereits vor Experimentbeginn (vor Aufnahme des Grundstroms) auf der Elektrodenoberfläche haftet, kann der Effekt der Adsorption auf die Voltammogramme reduziert werden. Dies konnte besonders für **1** genutzt werden. Des Weiteren wurden für **1 – 6** die Diffusionskoeffizienten sowohl mit elektrochemischen als auch mit Puls-Gradient-Spin-Echo-NMR-Experimenten ermittelt. Ein Vergleich zwischen den elektrochemisch und den über die PGSE-NMR-Experimente bestimmten D s zeigte, dass Aufgrund von Adsorptionseffekten auf der Elektrodenoberfläche, die Bestimmung von D über die elektrochemischen Experimente fehlerbehaftet ist. Für die Bestimmung des hydro-dynamischen Durchmessers, welcher als Näherung der Molekülgröße verwendet wird, wurde daher auf die durch PGSE-NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten zurückgegriffen. Die berechnete Molekülgröße diente als Grundlage für die Abschätzung, wie sich die Wechselwirkung mit abnehmender Linkerlänge ändert. Um auf eine lineare Abstandsabhängigkeit zu prüfen, wurde $\Delta\Delta G^{0*}$ als Funktion von d^1 aufgetragen (Abb. 110). Abb. 110 bestätigt die Hypothese des näherungsweise linearen Anstiegs von $\Delta\Delta G^{0*}$ mit abnehmendem Fc-Abstand und damit eine im Wesentlichen elektrostatische Wechselwirkung.

Bei der Untersuchung von **7** ($m = 10$) konnten keine Wechselwirkungen beobachtet werden. Diese Verbindung zeigte in allen untersuchten Elektrolyten starke Adsorptionseffekte.

Es war möglich, mittels des elektrochemisch bestimmten Diffusionskoeffizienten für **1 – 6** die Anzahl an übertragenen Elektronen (~ 2), während des Redox-Prozesses zu ermitteln. V6S1/S2 weicht von 2 ab, vermutlich aufgrund der Adsorptionseffekte.

Für **6b** wurden sowohl in den cyclischen Voltammogrammen als auch in den Differenzial-Puls-Voltammogrammen zwei Redox-Prozesse mit den Verhältnissen $\sim 2:1$ für die Stromintensität bzw. Fläche (DPV) beobachtet. Das erste Signal repräsentiert hierbei die beiden endständigen Fc-Einheiten (doppelte Signalintensität). Das zweite Redox-Signal repräsentiert die zentrale Fc-Einheit, welches durch den stärkeren Elektronenzug von zwei benachbarten Carbonylgruppen eine Verschiebung in den anodischen Potentialbereich aufweist. Es sind an Pt und GC Adsorptionseffekte aufgetreten, welche durch Konzentrationserhöhung nicht vollständig beseitigt werden konnten.

6. Experimenteller Teil

6.1. Arbeitstechnik und Chemikalien

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten unter Argonatmosphäre (Reinheitsgrad 5.0) mittels Schlenktechnik durchgeführt. Vor Gebrauch wurde das Argon durch vier Säulen geleitet, die MgClO_4 , KOH-Plätzchen, P_2O_5 und BTS-Katalysator (Kupfer(II)-oxid) enthalten. Für die elektrochemischen Experimente wurde das Argon vor Gebrauch über Kieselgel mit Cobalt(II)-chlorid als Indikator geleitet.

Alle verwendeten Chemikalien wurden von TCI, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Riedel de Hean, Acros oder Roth bezogen. Die Lösemittel wurde soweit nicht anders angegeben aus dem Chemikalienlager der Universität Tübingen entnommen. DCM wurde von Roth bezogen. Alle Chemikalien und Lösemittel hatten eine Reinheit von $> 98\%$. Die verwendeten deuterierten Lösemittel DCM-d_2 , CDCl_3 und CD_3CN wurden von Euriso-top oder Aldrich bezogen und bei ca. $8\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Die für die Synthese des $n\text{-Bu}_4\text{N}(\text{pftb})$ verwendeten Lösemittel (n -Hexan; Toluol) wurden über Na/Benzophenon getrocknet, über aktiviertem Molekularsieb (3 \AA) und unter Argonatmosphäre gelagert. DCM wurde im inertisiertem Schlenkkolben mit vorherigem Trocknen über Phosphorpentoxid zweimal destilliert. Die erstmalige Destillation erfolgte über P_2O_5 mit anschließender Destillation über K_2CO_3 . Das Destillat wird unter Argon gelagert. MeCN wurde drei Mal über P_2O_5 , CaH und nochmal P_2O_5 getrocknet und jeweils destilliert. Gelagert wurde über Molekularsieb 3 \AA (aktiviert bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum) und unter Argon.

Für alle Synthesen und Aufreinigungen wurde vollentionisiertes (VE-) Wasser verwendet.

6.2. Geräte und Methoden

Die NMR-Experimente wurden mit den Spektrometern Bruker Avance III 400 und Avance III HDX 700 durchgeführt. Als externer Standard diente Tetramethylsilan.

Für die Massenbestimmung durch EI wurde das MSD 5977 der Firma Agilent Technologies mit einer CI/EI Kombiquelle vermessen. Die Massenbestimmung durch ESI wurde an einem Esquire 3000 plus der Firma Bruker Daltonics durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurde mit dem Gerät Euro EA 3000 der HEKAtech GmbH vermessen.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Bruker APEX II Duo aufgenommen.

6.3. Elektrochemische Experimente

Das Leitsalz des schwach koordinierende Anions $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ wurde nach Janisch synthetisiert.¹⁶ NBu_4PF_6 wurde über eine Metathesereaktion aus NBu_4PF_6 und NBu_4Br nach Dümmling hergestellt.¹⁸⁵ Alle elektrochemischen Experimente wurden in nicht-wässrigen Elektrolyten durchgeführt. $\text{NBu}_4\text{Al}(\text{pftb})_4$ wurden mit einer Konzentration von 0.01 M und mit NBu_4PF_6 in einer Konzentration von 0.1 M verwendet.

Alle elektrochemischen Experimente wurden mit einem Eco-Autolab PGSTAT100/PGSTAT101 Potentiostaten mit der Steuersoftware GPES 4.9.007/Nova 1.11.2 von Metrohm (Filderstadt) durchgeführt. Die voltammetrische Experimente wurden in einer Glaszelle mit einer Drei-Elektroden-Anordnung und Argonatmosphäre durchgeführt. Die Experimente in

MeCN wurden bei RT, die Experimente in DCM bei RT oder bei 15 °C durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurden eine in Glas gefasste Pt-Makro- ($d_{\text{nominell}} = 1 \text{ mm}$, $A = 0.77 \pm 0.02 \text{ mm}^2$, Metrohm) oder Pt-Ultramikro- ($r = 5.2 \text{ }\mu\text{m}$, BASi-Instruments) oder in Teflon oder PEEK gefasste Pt- oder GC-Scheibenelektrode ($d_{\text{nominell}} = 3 \text{ mm}$) verwendet. Die elektroaktiven Flächen wurden über Fc-Kalibrationsmessungen mit $D = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN ermittelt. Als Referenzelektrode diente eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode mit einem Ag/AgClO₄ (0.01 M in 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN)-System und 0.1 M NBu₄PF₆/CH₃CN als Elektrolyt für die Zwischenfritte.¹⁸⁶

Tabelle 103: Ermittelte Formalpotentiale E^0 von Fc/Fc⁺ gegen Ag/Ag⁺.

Elektrolyt	E^0
MeCN/NBu ₄ PF ₆	80 – 88 mV
MeCN/NBu ₄ Al(pftb) ₄	68 ± 2 mV
DCM/NBu ₄ PF ₆	210 – 219 mV
DCM/NBu ₄ Al(pftb) ₄	294 – 303 mV

Alle elektrochemischen Experimente wurden gegen das extern bestimmte Formalpotential E^0 von Ferrocen/Ferrocenium Fc/Fc⁺ im jeweiligem Lösungsmittel korrigiert (Tabelle 103). Außer den Experimenten an der Ultramikroelektrode, wurden alle elektrochemischen Experimente grundstromkorrigiert. Die Substratkonzentrationen zwischen 8 und 330 μM wurden, wenn nicht weiter angegeben, mittels einer Hamilton-Spritze (50 μL) über ein Septum in die Glaszelle überführt. Bis auf **1** wurden die Stammlösungen der Verbindungen im jeweils untersuchten Elektrolyten gelöst. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **1** in CH₃CN wurde die Stammlösung mit DCM hergestellt. Die verwendeten Spannungsvorschubgeschwindigkeiten und genauen Konzentrationen sind aus den jeweiligen Abschnitten zu entnehmen. Das DCM wurde vor Verwendung mehrmals mit flüssigem Stickstoff eingefroren und durch Anlegen eines Vakuums von Sauerstoff befreit. CH₃CN wurde vor Verwendung mit Argon durchspült und entlüftet.

Durch Adsorption verschmutzte Elektroden wurden mit 0.3 μm Al₂O₃-Pulver (Buehler, Lake Bluff, IL/USA) und einem Gemisch aus 1:1 EtOH und VE-Wasser auf einem Poliertuch (Metrohm) von Verunreinigungen befreit. Sowohl die Pt-Ultramikro- als auch die Pt-Makro-Elektrode wurden bei Verunreinigung erst mit einer 0.2 M NaOH-Lösung und anschließend mit verdünnter HCl gereinigt. Alle Kontakte der Zelle wurden in regelmäßigen Abständen mit feinkörnigem Schleifpapier gereinigt.

6.4. Simulation

Die Simulationen der Cyclovoltammogramme wurden mit dem Programm DigiSim (V 2.1, BASi-Instruments, West Lafayette, IN/USA) und unter folgenden Einstellungen durchgeführt:

Potentialschrittweite: 0.001 V
 Diffusion: planar
 Pre-Equilibrium: enabled for chemical reactions only
 Elektrodengeometry: semi-infinite

6.5. Synthesen

6.5.1. Synthese von 1,6-Bis(ferrocenoyl)methan **1**

Verbindung **1** wurde nach einer Variation der Vorschrift von Pugh dargestellt.¹⁶⁰ Es werden 5 g (26.88 mmol) Ferrocen unter Argonatmosphäre in 70 mL getrocknetem DCM gelöst und 20 Minuten lang im Eisbad gerührt. Anschließend werden 1.3 mL (13.37 mmol) Malonsäuredichlorid und 3.58 g (26.9 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und es wird 4 h lang bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Zum Reaktionsgemisch wird vorsichtig 20 mL voll entionisiertes Wasser (VE-Wasser) zugetropft. Es ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Nach vollendeter Zugabe wird 60 Minuten lang bei RT gerührt und die organische Phase solange mit VE-Wasser extrahiert, bis diese farblos ist. Anschließend wird ein weiteres Mal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (9:1 Cyclohexan:Ethylacetat) aufgereinigt und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 770 mg (13.1 % d. Th.). **¹H-NMR** (400.13 MHz, CD₂Cl₂) Keto-Isomer δ = 4.12 (s, 2H, CH₂); 4.26 (s, 10H, CpH); 4.61 (t, 4H, CHCHC); 4.90 (t, 4H, CHCHC); Enol-Isomer δ = 4.24 (s, 10H, CpH); 4.56 (t, 4H, CHCHC); 4.87 (t, 4H, CHCHC); 6.05 (s, 1H, CH=COH); **¹³C{¹H}-NMR** (100,61 Hz, CD₂Cl₂): Keto-Isomer δ = 54.11 (COCH₂CO); 70.74 (CHCHC); 70.81 (Cp); 73.65 (CHCHC); 80.07 (CHCHC); 197.71 (CO) Enol-Isomer δ = 69.06 (CHCHC); 71.10 (Cp-C); 72.55 (CHCHC); 78.84 (CHCHC); 94.24 (COCH=COH); 189.08 (CH=COH); **ESI** (NaCl/MeOH): m/z berechnet [M]⁺ = 440.02, gefunden [M+H]⁺ = 441.0; **Elementaranalyse**: berechnet [C₂₃H₂₀Fe₂O₂] C 62.77 % H 4.58, gefunden C 62.37 % H 4.61 %.

6.5.2. Synthese von 1,2-Bis(ferrocenoyl)ethan **2**

Verbindung **2** wurde nach einer Variation der Synthese von **1** dargestellt. Es werden 5 g (26.88 mmol) Ferrocen unter Argonatmosphäre in 57 mL getrocknetem DCM gelöst und 15 Minuten lang im Eisbad gerührt. Anschließend werden 2.08 mL (13.44 mmol) Bernsteinsäurechlorid und 3.56 g (26.7 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und es wird 1.5 h lang bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden vorsichtig 20 mL VE-Wasser zugetropft, eine leichte Gasentwicklung ist zu beobachten. Nach vollendeter Zugabe wird 60 Minuten lang bei RT gerührt und die organische Phase solange mit VE-Wasser extrahiert bis dieses farblos ist. Anschließend wird ein weiteres Mal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (5:1 Petrolether 60/90:Ethylacetat) aufgereinigt und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 694 mg (11 % d. Th.). **¹H-NMR** (400.13 MHz, CDCl₃) δ = 3.17 (s, 4H, CH₂); 4.29 (s, 10H, CpH); 4.52 (t, 4H, ³J(HH) = 2.0 Hz, CHCHC); 4.87 (t, 4H, ³J(HH) = 2.0 Hz, CHCHC); **¹³C{¹H}-NMR** (100,61 Hz, CDCl₃): δ = 33.08 (CH₂CO); 69.28 (CHCHC); 69.94 (Cp-C); 72.12 (CHCHC); 78.76 (CHCHC); 202.9 (CO); **EI-MS**: m/z berechnet [M]⁺ = 454.03, gefunden [M]⁺ = 454.0; **Elementaranalyse**: berechnet [C₂₄H₂₂Fe₂O₂] C 63.48 % H 4.88, gefunden C 63.27 % H 4.92 %.

6.5.3. Synthese von 1,3-Bis(ferrocenoyl)propan **3**

Verbindung **3** wurde nach einer Variation der Synthese von **1** dargestellt. Es werden 11.07 g (59.50 mmol) Ferrocen unter Argonatmosphäre in 125 mL getrocknetem DCM gelöst und 15 Minuten lang im Eisbad gerührt. Anschließend werden 3.8 mL (29.6 mmol) Glutarsäuredichlorid und 7.85 g (58.9 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und es wird 1.5 h lang bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden vorsichtig 15 mL VE-Wasser zugetropft und es wird über Nacht bei RT gerührt. Die organische Phase wird solange mit VE-Wasser extrahiert bis dieses farblos ist. Anschließend wird ein weiteres Mal mit gesättigter NaCl-Lösung

extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (1:1 Hexan:Ethylacetat) aufgereinigt, in 1:1 Hexan/Ethylacetat digeriert und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.11 g (15.2 % d. Th.). **$^1\text{H-NMR}$** (400.13 MHz, CDCl_3) δ = 2.08 - 2.15 (quin, 2H, COCH_2CH_2); 2.82 - 2.85 (t, 4H, COCH_2CH_2); 4.19 (s, 10H, CpH); 4.49 (s, 4H, CHCHC); 4.81 (s, 4H, CHCHC); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100,61 Hz, CDCl_3): δ = 19.45 (COCH_2CH_2); 38.81 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 69.35 (CHCHC); 69.8 (Cp-C); 72.24 (CHCHC); 79.95 (CHCHC); 204.28 (CO); **FAB-MS**: m/z berechnet $[\text{M}]^+ = 468.05$, gefunden $[\text{M}]^+ = 467.9$; **Elementaranalyse**: berechnet $[\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_2]$ C 64.14 % H 5.17, gefunden C 64.08 % H 5.22 %.

6.5.4. Synthese von 1,5-Bis(ferrocenoyl)pentan **5**

Verbindung **5** wurde nach einer Variation der Synthese von **1** dargestellt. Es werden 5 g (26.88 mmol) Ferrocen unter Argonatmosphäre in 65 mL getrocknetem DCM gelöst und 15 Minuten lang im Eisbad gerührt. Anschließend werden 2.65 g (13.44 mmol) Pimeloyldichlorid und 3.57 g (26.9 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und es wird 1.5 h lang bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden vorsichtig 25 mL VE-Wasser zugetropft, es ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Nach vollendeter Zugabe wird 60 Minuten lang bei RT gerührt. Die organische Phase wird solange mit VE-Wasser extrahiert, bis dieses farblos ist. Anschließend wird ein weiteres Mal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird bis zur Reinheit mit 3:1 Hexan:Ethylacetat digeriert. Ausbeute 2.31 g (34.6 % d. Th.) **$^1\text{H-NMR}$** (400.13 MHz, CDCl_3) δ = 1.47 (s, 2H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.77 (s, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.73 (s, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 4.18 (s, 10H, CpH); 4.48 (s, 4H, CHCHC); 4.47 (s, 4H, CHCHC); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100,61 Hz, CDCl_3): δ = 24.33 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29.27 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 39.43 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 69.29 (CHCHC); 69.71 (Cp-C); 72.11 (CHCHC); 79.07 (CHCHC); 204.49 (CO); **FAB-MS**: m/z berechnet $[\text{M}]^+ = 496.08$, gefunden $[\text{M}]^+ = 496.0$; **Elementaranalyse**: berechnet $[\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{O}_2]$ C 65.35 % H 5.69, gefunden C 65.11 % H 5.62 %.

6.5.5. Synthese von 1,6-Bis(ferrocenoyl)hexan **6**

Verbindung **6** wurde nach einer Variation der Synthese von **1** dargestellt. Es werden 5 g (26.88 mmol) Ferrocen unter Argonatmosphäre in 58 mL getrocknetem DCM gelöst und 15 Minuten lang im Eisbad gerührt. Anschließend werden 2.42 mL (13.43 mmol) Suberinsäuredichlorid und 3.56 g (26.7 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und es wird 1.5 h lang bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden vorsichtig 21 mL VE-Wasser zugetropft. Es ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Nach vollendeter Zugabe wird 60 Minuten lang bei RT gerührt und anschließend die organische Phase solange mit VE-Wasser extrahiert, bis dieses farblos ist. Anschließend wird ein weiteres Mal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (4:1 Petrolether 60/90:Ethylacetat) aufgereinigt und am Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.15 g (10.1 mmol; 75.2 % d. Th.). **$^1\text{H-NMR}$** (400.13 MHz, CDCl_3) δ = 1.43 (quin, $^3\text{J}(\text{HH}) = 3.7$ Hz, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1.73 (quin, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.7 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.3$ Hz, 4H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 4.18 (s; 10H, CpH); 4.47 (t, 4H, $^3\text{J}(\text{HH}) = 1.9$ Hz, CHCHC); 4.77 (t, 4H, $^3\text{J}(\text{HH}) = 1.9$ Hz, CHCHC); **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100,61 Hz, CDCl_3): δ = 24.42 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29.37 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 39.61 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 69.29 (CHCHC); 69.70 (Cp-C); 72.07 (CHCHC); 79.13 (CHCHC); 204.52 (CO); **EI-MS**: m/z berechnet $[\text{M}]^+ = 510.09$, gefunden $[\text{M}]^+ = 510.1$; **Elementaranalyse**: berechnet $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{O}_2]$ C 65.91 % H 5.93, gefunden C 66.02 % H 5.99 %.

6.5.5.1. Isolation von 1,1'-Bis(8-Ferrocenyl-1,8-dioxooctyl)-ferrocen **6b**

Zusätzlich zu Verbindung **6** konnte durch die Säulenchromatographie ein weiteres Produkt isoliert werden, Verbindung **6b**. Nach der säulenchromatischen Isolierung wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 120 mg. **¹H-NMR** (400.13 MHz, CDCl₃) δ = 1.43 (m, 8H, FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 1.71 (m, 4H, FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 1.72 (m, 4H, FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 2.65 (t, 4H, ³J(HH) = 7.3 Hz, FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 2.70 (t, 4H, ³J(HH) = 7.3 Hz, FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 4.18 (s; 10H, CpH); 4.47 (m, 8H, CHCHC); 4.77 (m, 8H, CHCHC); **¹³C{¹H}-NMR** (100,61 Hz, CDCl₃): δ = 24.12 (FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 24.43 (FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 29.29 (FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 29.38 (FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 39,62 (FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 39.81 (FeCpCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂COFc); 69.32 (CHCHC-End); 69.72 (Cp-C); 70.55 (CHCHC-Zentral); 72.10 (CHCHC-End); 73.38 (CHCHC-Zentral); 79.15 (CHCHC-End); 80.35 (CHCHC-Zentral); 203.59 (CO-End); 204.52 (CO-Zentral); **FAB-MS**: m/z berechnet [M]⁺ = 834.18, gefunden [M]⁺ = 834.1; **Elementaranalyse**: berechnet [C₄₆H₅₀Fe₃O₄] C 66.21 % H 6.04, gefunden C 66.26 % H 6.06 %.

6.5.6. Synthese von 1,10-Bis(ferrocenoyl)decan **7**

Verbindung **7** wird nach einer Variation der Synthese von **1** dargestellt. Es werden 5 g (26.9 mmol) Ferrocen unter Argonatmosphäre in 58 mL getrocknetem DCM gelöst und 15 Minuten lang im Eisbad gerührt. Anschließend werden 3.4 ml (13 mmol) Dodecandioyldichlorid und 3.56 g (26.7 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben und es wird 2.5 h lang bei RT gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden vorsichtig 20 mL VE-Wasser zugetropft. Es ist eine leichte Gasentwicklung wird zu beobachten. Nach vollendeter Zugabe wird 60 Minuten lang bei RT gerührt und die organische Phase solange mit VE-Wasser extrahiert, bis dieses farblos ist. Anschließend wird weitere drei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird über Nacht mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (1:1 Petrolether 60/90:Ethylacetat) aufgereinigt und am Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.09 g (14.3 % d. Th.) **¹H-NMR** (400.13 MHz, CD₂Cl₂) δ = 1.27 (m, 12H, COCH₂CH₂(CH₂)₃); 1.59 (m, 4H, COCH₂CH₂(CH₂)₃); 2.61 (t, 4H, ³J(HH) = 7.4 Hz, COCH₂CH₂(CH₂)₃); 4.11 (s, 10H, CpH); 4.40 (t, 4H, ³J(HH) = 1.7 Hz, CHCHC); 4.67 (t, 4H, ³J(HH) = 1.7 Hz CHCHC); **¹³C{¹H}-NMR** (100,61 Hz, CD₂Cl₂): δ = 25.28 (COCH₂CH₂(CH₂)₃); 30.33 (COCH₂CH₂(CH₂)₃); 40.42 (COCH₂CH₂(CH₂)₃); 70.00 (CHCHC); 70.47 (Cp-C); 72.80 (CHCHC); 80.25 (CHCHC); 204.79 (CO); **FAB-MS**: m/z berechnet [M]⁺ = 566.16, gefunden [M]⁺ = 566.2; **Elementaranalyse**: berechnet [C₃₂H₃₈Fe₂O₂] C 67.87 % H 6.76, gefunden C 67.67% H 6.83 %.

7. Anhang

7.1. Kristallstrukturdaten der Verbindungen V3, V5 und V6.

Tabelle 104: Strukturparameter und kristallographische Daten der Verbindungen V3, V5 und V6.

	V3	V5	V6
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₄ Fe ₂ O ₂	C ₂₇ H ₂₈ Fe ₂ O ₂	C ₂₈ H ₃₀ Fe ₂ O ₂
M _r / g mol ⁻¹	468.16	496.19	510.22
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073
T / K	100(2)	100(2)	173 (2)
Krystallsystem	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	P-21	C 2/c	P-21/c
Z	2	16	4
a / Å	5.79460(10)	20.4707(4)	20.6339(5)
b / Å	11.8892(3)	9.1753(2)	5.64710(10)
c / Å	28.0940(7)	47.3086(9)	22.3306(5)
α / °	90	90	90
β / °	93.7840(10)	101.1390(10)	120.802(2)
γ / °	90	90	90
V / Å ³	1931.26(8)	8718.3(3)	2234.97(9)
D _{Berechnet} / g cm ⁻³	1.610	1.512	1.516
μ / mm ⁻¹	1.522	1.353	1.322
F(000)	968	4128	1064
Crystal size / mm	0.26 x 0.08 x 0.06	0.180 x 0.160 x 0.110	0.318 x 0.130 x 0.006
θ-Bereich / °	1.45 - 27.1	1.755 - 28.282	1.149 - 28.281
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7 -15 ≤ k ≤ 15 -35 ≤ l ≤ 35	-27 ≤ h ≤ 27 -12 ≤ k ≤ 11 -62 ≤ l ≤ 63	-27 ≤ h ≤ 27 -7 ≤ k ≤ 7 -29 ≤ l ≤ 29
Gesammelte Reflexe.	48853	74113	47560
Unabhängige Reflexe	8483	10732	5556
R _{int}	0.0563	0.0492	0.0399
Vollständigkeit	99.9	99.9	99.8
Absorptionskorrektur	numerical	numerical	numerical
Trans.(max., min.)	0.9090, 0.6950	0.8680, 0.7970	0.97310; 0.6790
Parameter/Restraints	9483/1/524	10732/559	5556/289
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0328, 0.0583	0.0362, 0.0769	0.0406; 0.0935
R ₁ , ωR ₂ (all data)	0.0406, 0.0610	0.0479, 0.0811	0.0466; 0.0959
Goof on F ²	1.023	1.041	1.109
Δρ _{max,min} / e·Å ⁻³	0.336, -0.378	0.447, -0.407	1.162; -0.509

7.2. Durch Simulation ermittelte Daten

Tabelle 105: Durch Simulationen ermittelte Elektronentransfergeschwindigkeiten k_s für Verbindung 1 – 6 in S1 – S8.

		k_s / cms^{-1}							
		PF6				WCA			
		DCM		MeCN		DCM		MeCN	
		k_{s1}	k_{s2}	k_{s1}	k_{s2}	k_{s1}	k_{s2}	k_{s1}	k_{s2}
V1	Pt	0.07	0.07	0.08	0.08	0.03	0.04	-	-
	GC	0.15	0.15	0.2	0.2	0.25	0.25	-	-
V2	Pt	0.35	0.55	0.35	0.35	0.03	0.03	-	-
	GC	0.45	0.45	0.5	0.3	0.04	0.04	-	-
V3	Pt	0.3	0.95	0.85	0.85	0.1	0.1	-	-
	GC	0.3	0.3	0.85	0.85	0.03	0.03	-	-
V4	Pt	0.15	0.4	1	1	-	-	0.2	0.6
	GC	0.15	0.1	0.6	0.6	0.25/.35	0.25/.35	0.3	0.6
V5	Pt	0.2	0.2	0.8	0.8	0.1	0.18	-	-
	GC	0.2	0.2	0.8	0.8	0.2	0.15	-	-
V6	Pt	0.08	0.55	0.8	0.8	0.15	0.15	-	-
	GC	0.1	0.1	0.8	0.8	0.35	0.35	-	-

Tabelle 106: Durch Simulation ermittelte Formalpotentiale E^0 für Verbindung 1 – 6 in S1 – S8.

		E^0 / mV							
		PF6				WCA			
		DCM		MeCN		DCM		MeCN	
		E^0_1	E^0_2	E^0_1	E^0_2	E^0_1	E^0_2	E^0_1	E^0_2
V1	Pt	165	268	180	295	175	404	-	-
	GC	169	273	180	304	179	404	-	-
V2	Pt	197	260	204	276	200	362	-	-
	GC	203	263	196	267	204	366	-	-
V3	Pt	224	250	212	268	233	357	-	-
	GC	230	260	216	265	241	368	-	-
V4	Pt	216	250	211	264	233	328	208	277
	GC	219	247	215	265	231	321	204	265
V5	Pt	220	254	211	263	249	326	-	-
	GC	216	247	212	262	249	323	-	-
V6	Pt	223	250	208	253	245	303	-	-
	GC	223	244	205	257	233	276	-	-

7.3. Symbole

A	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode
r	Radius der Arbeitselektrode
c^0	Substratkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
E	Potential
E_p^{ox}	Peakpotential der Oxidation
E_p^{red}	Peakpotential der Reduktion
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
ΔE_p^*	Peakpotentialdifferenz mit stark ausgebildeter Schulter
E^0	Formalpotential
ΔE^0	Formalpotentialdifferenz
\bar{E}	Mittelwertpotential
E_λ	Umkehrpotential
ΔE	Pulsweite während des DPV-Experiments
I	Strom
$\frac{I_p^{\text{red}}}{I_p^{\text{ox}}}$	Peakstromverhältnis
I_λ	Strom am Potentialrichtungswechsel
R	Widerstand
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
e^-	Elektron
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
t	Zeit
I_{ss}	stationärer Strom an einer Ultramikroelektrode
m'	Massentransportkoeffizient
F	Faradaykonstante
Γ	spezifische Oberflächenkonzentration
K_{Komp}	Komproportionierungskonstante
m	Anzahl der CH ₂ -Einheiten

7.4. Abkürzungen

MeCN	Acetonitril
DCM	Dichlormethan
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium-Kation
Pt	Platinelektrode
GC	Glaskohlelektrode
CV	Cyclovoltammetrie
DPV	Differenzial-Puls-Voltammetrie
CA	Chronoamperometrie
NMR	kernmagnetische Resonanz (eng. <u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance)
ox	Oxidation
red	Reduktion
RT	Raumtemperatur
PEEK	Polyetheretherketon
WCA	schwach koordinierendes Anion – <u>w</u> eakly <u>c</u> oordinating <u>a</u> nion
NBu ₄ Al(pftb) ₄	Tetra(butyl)ammonium-tetra(perfluoro- <i>tert</i> -butoxy)aluminat
UME	Ultramikroelektrode
SP	step potential (Schrittweite)
hw _{hm}	half width at half maximum (halbe Breite bei halber Höhe)
PGSE	NMR-Diffusionsmessung (eng.: <u>P</u> ulsed <u>G</u> radient <u>S</u> pin <u>E</u> cho)

Literatur

1. Auzias, M.; Therrien, B.; Georg, S.-F.; Petr, Š.; Ang, W. H.; Dyson, P. J. *Inorg. chem.* **2008**, 47 (2), 578-583.
2. Acevedo-Morantes, C.; Meléndez, E.; Singh, S.; Ramírez-Vick, J. *J. Cancer Sci. Ther.* **2012**, 4 (9), 271-275.
3. Myland, J. C.; Oldham, K. B. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3972-3980.
4. Swarts, J. C.; Vosloo, T. G.; Cronje, S. J.; Du Plessis, W. C. I.; Van Rensburg, C. E. J.; Kreft, E.; Van Lier, J. E. *Anticancer Res.* **2008**, 28 (5A), 2781-2784.
5. Kowalski, K.; Koceva-Chyła, A.; Pieniżek, A.; Bernasińska, J.; Skiba, J.; Rybarczyk-Pirek, A. J.; Jóźwiak, Z. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 58-68.
6. Ma, C.; Li, T.; Zhao, Q.; Yang, X.; Wu, J.; Luo, Y.; Xie, T. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (32), 5665-5669.
7. Dai, L.-X.; Tu, T.; You, S.-L.; Deng, W.-P.; Hou, X.-L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36 (9), 659-667.
8. Fabre, B.; Hauquier, F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (13), 6848-6855.
9. Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (1), 158-163.
10. Ong, C.-W.; Jeng, J.-Y.; Juang, S.-S.; Chen, C.-F. *Bioorg. Med. Chem.* **1992**, 2 (9), 929-932.
11. Pournaghi-Azar, M. H.; Ojani, R. *Talanta* **1995**, 42 (12), 1839-1848.
12. Audebert, P.; Vilá, N.; Allain, C.; Maisonneuve, F.; Walcarius, A.; Hapiot, P. *Chem. Electro. Chem.* **2015**, 2, 1695-1698.
13. Štěpnička, P. *Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules*. John Wiley & Sons: 2008.
14. Raoof, J. B.; Ojani, R.; Karimi-Maleh, H.; Hajmohamadi, M. R.; Biparva, P. *Anal. Methods* **2011**, 3 (11), 2637-2643.
15. du Plessis, W. C. I.; Davis, W. L.; Cronje, S. J.; Swarts, J. C. *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 314 (1), 97-104.
16. Janisch, J.; Klinkhammer, R.; Ruff, A.; Schäfer, J.; Speiser, B.; Wolff, C. *Electrochim. Acta* **2013**, 110, 608-618.
17. Janisch, J.; Ruff, A.; Speiser, B.; Wolff, C.; Zigelli, J.; Benthin, S.; Feldmann, V.; Mayer, H. A. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, 15, 2083-2094.
18. Stewart, M. P.; Paradee, L. M.; Raabe, I.; Trapp, N.; Slattery, J. S.; Krossing, I.; Geiger, W. E. *J. Fluorine Chem.* **2010**, 131 (11), 1091-1095.
19. Fabre, B. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (12), 1509-1518.
20. du Plessis, W. C. I.; Vosloo, T. G.; Swarts, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (15), 2507-2514.
21. Heinze, J. *Angew. Chem.* **1984**, 96 (11), 823-840.
22. Atzkern, H.; Hiermeier, J.; Köhler, F.; Steck, A. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408 (3), 281-296.
23. Atzkern, H.; Bergerat, P.; Beruda, H.; Fritz, M.; Hiermeier, J.; Hudeczek, P.; Kahn, O.; Koehler, F. H.; Paul, M.; Weber, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (3), 997-1011.
24. Flanagan, J. B.; Margel, S.; Bard, A. J.; Anson, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (13), 4248-4253.
25. Ogawa, S.; Muraoka, H.; Sato, R. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47 (15), 2479-2483.
26. Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 669, 73-81.
27. Filotás, D.; Nagy, L.; Kégl, T. R.; Csók, Z.; Kollár, L.; Nagy, G. *Electroanalysis* **2015**, 27 (3), 799-807.
28. Rosanske, T. W.; Evans, D. H. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 72, 277-285.
29. Barrière, F.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3980-3989.
30. Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490-502.
31. Krossing, I.; Brands, H.; Feuerhake, R.; Koenig, S. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112 (1), 83-90.
32. Bard, A. J.; Inzelt, G.; Scholz, F. *Electrochemical dictionary*. Springer Science & Business Media: Berlin, 2008.

33. Barrière, F.; Camire, N.; Geiger, W. E.; Müller-Westerhoff, U. T.; Sanders, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7262-7263.
34. Lam, K.; Geiger, W. E. In *Organic Electrochemistry: Revised and Expanded*; Hammerich, O., Speiser, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2015; Chapter 11, p 397.
35. Phelps, J.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1976**, 68 (3), 313-335.
36. Rhoda, H. M.; Chanawanno, K.; King, A. J.; Zatsikha, Y. V.; Ziegler, C. J.; Nemykin, V. N. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 18043-18046.
37. Meyer, G. J.; Hall, G. B.; Smith, E. R.; Sakamoto, T.; Lichtenberger, D. L.; Glass, R. S. *Polyhedron* **2015**, 86, 125-132.
38. Xiong, L.; Fletcher, A. M.; Davies, S. G.; Norman, S. E.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5784-5786.
39. Klimova, E. I.; Berestneva, T. K.; Ramirez, L. R.; Cinquantini, A.; Corsini, M.; Zanello, P.; Hernandez-Ortega, S.; Garcia, M. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4265-4272.
40. Adams, C. J.; da Costa, R. C.; Edge, R.; Evans, D. H.; Hood, M. F. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1168-1178.
41. Bihlmeier, A.; Gonsior, M.; Raabe, I.; Trapp, N.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5041-5051.
42. Camire, N.; Mueller-Westerhoff, U. T.; Geiger, W. E. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 823-826.
43. Geiger, W. E.; Barrière, F. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1030-1039.
44. Barrière, F. *Organometallics* **2014**, 33 (18), 5046-5048.
45. Grossmann, B.; Heinze, J.; Herdtweck, E.; Köhler, F. H.; Nöth, H.; Schwenk, H.; Speigler, M.; Wachter, W.; Weber, B. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 384-386.
46. Speidel, M. T. Elektrochemische Oxidation von zwei 1,6-Bis(ferrocen)-Derivaten des Hexans. Eberhard Karls Universität Tübingen, 2012.
47. Werner, H. *Angew. Chem.* **2012**, 124 (25), 6156-6162.
48. Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, 168, 1039-1040.
49. Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 3-6.
50. Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
51. Fischer, E. O.; Pfab, W. *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7 (7), 377-379.
52. Ruch, E.; Fischer, E. O. *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7 (12), 676-676.
53. in Chemistry, T. N. P., In Nobelprize.org.
54. Page, J. A.; Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74 (23), 6149-6150.
55. Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74 (8), 2125-2126.
56. Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74 (13), 3458-3459.
57. Laszlo, P.; Hoffmann, R. *Angew. Chem.* **2000**, 112 (1), 127-128.
58. Dunitz, J. D.; Orgel, L. *Nature* **1953**,
59. Eiland, P. F.; Pepinsky, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74 (19), 4971-4971.
60. Pauson, P. L. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1955**, 9, 391-414.
61. Ahmed, R.; Hsiao, M.-S.; Matsuura, Y.; Houbenov, N.; Faul, C. F.; Manners, I. *Soft Matter* **2011**, 7 (21), 10462-10471.
62. Astruc, D. *New J. Chem.* **2011**, 35 (4), 764-772.
63. Aoki, K.; Chen, J.; Nishihara, H.; Hirao, T. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 416 (1-2), 151-155.
64. Alvarez, J.; Ren, T.; Kaifer, A. E. *Organometallics* **2001**, 20 (16), 3543-3549.
65. Althoff, A.; Jutzi, P.; Lenze, N.; Neumann, B.; Stammer, A.; Stammer, H.-G. *Organometallics* **2003**, 22 (13), 2766-2774.
66. Alfonso, M. a.; Tárraga, A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2011**, 13 (24), 6432-6435.
67. Beck, W.; Sünkel, K. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405-1421.
68. Bochmann, M. *Angew. Chem.* **1992**, 104 (9), 1206-1207.
69. Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, (23), 2399-2407.
70. Wasserscheid, P. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37 (1), 52-63.
71. Strauss, S. H. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (3), 927-942.

72. Geiger, W. E. In *Electroanal. Chem.*; Bard, A. J., Zoski, C. G., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2014; Vol. 25, pp 179-222.
73. Krossing, I.; Bihlmeier, A.; Raabe, I.; Trapp, N. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1569-1572.
74. Barbarich, T. J.; Handy, S. T.; Miller, S. M.; Anderson, O. P.; Grieco, P. A.; Strauss, S. H. *Organometallics* **1996**, 15 (18), 3776-3778.
75. Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem.* **1995**, 107 (11), 1255-1283.
76. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (4), 1391-1434.
77. Reed, C. A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31 (3), 133-139.
78. Bösmann, A.; Franciò, G.; Janssen, E.; Solinas, M.; Leitner, W.; Wasserscheid, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (14), 2697-2699.
79. Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (30), 7264-7272.
80. Raabe, I.; Wagner, K.; Guttsche, K.; Wang, M.; Grätzel, M.; Santiso-Quiñones, G.; Krossing, I. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1966-1976.
81. Kita, F.; Sakata, H.; Sinomoto, S.; Kawakami, A.; Kamizori, H.; Sonoda, T.; Nagashima, H.; Nie, J.; Pavlenko, N. V.; Yagupolskii, Y. L. *J. Power Sources* **2000**, 90 (1), 27-32.
82. Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem.* **2004**, 116 (16), 2116-2142.
83. Pospíšil, L. r.; King, B. T.; Michl, J. *Electrochim. Acta* **1998**, 44 (1), 103-108.
84. Camire, N.; Nafady, A.; Geiger, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7260-7261.
85. Steckhan, E. In *Electrochemistry I*; Springer: 1987; pp 1-69.
86. Merchant, S. A.; Tran, T. O.; Meredith, M. T.; Cline, T. C.; Glatzhofer, D. T.; Schmidtke, D. W. *Langmuir* **2009**, 25 (13), 7736-7742.
87. Bechtold, T.; Burtscher, E.; Amann, A.; Bobleter, O. *Angew. Chem.* **1992**, 104 (8), 1046-1047.
88. Utleay, J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26 (3), 157-167.
89. Schmidt, W.; Steckhan, E. *Chem. Ber.* **1980**, 113 (2), 577-585.
90. Kim, H. C.; Mickel, M.; Bartling, S.; Hampp, N. *Electrochim. Acta* **2001**, 47 (5), 799-805.
91. Shono, T. *Tetrahedron* **1984**, 40 (5), 841-850.
92. Wellmann, J.; Steckhan, E. *Chem. Ber.* **1977**, 110 (11), 3561-3571.
93. Schmidt, W.; Steckhan, E. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1978**, 89 (1), 215-220.
94. Mickel, M.; Kim, H.-C.; Hampp, N. *Green Chem.* **2003**, 5 (1), 8-14.
95. Steckhan, E. *Angew. Chem.* **1986**, 98 (8), 681-699.
96. Torii, S. *Synthesis* **1986**, 1986 (11), 873-886.
97. Wellmann, J.; Steckhan, E. *Synthesis* **1978**, 1978 (12), 901-902.
98. Wendt, H. *Electrochim. Acta* **1984**, 29 (11), 1513-1525.
99. Şenel, M.; Çevik, E.; Abasıyanık, M. F. *Sens. Actuator B Chem.* **2010**, 145 (1), 444-450.
100. Marcus, Y.; Hefter, G. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (11), 4585-4621.
101. Sadek, H.; Fuoss, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (23), 5905-5909.
102. Grunwald, E. *Anal. Chem.* **1954**, 26 (11), 1696-1701.
103. Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A. H.; Robinson, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (9), 2597-2598.
104. Boche, G. *Angew. Chem.* **1992**, 104 (6), 742-743.
105. Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R. *Angew. Chem.* **2013**, 125 (47), 12667-12670.
106. Marcus, Y. *Ion solvation*. Wiley: Chichester, 1985.
107. Böhm, V. L.; Barnikol, W. K. R.; Schulz, G. V. *Makromol. Chem.* **1967**, 110 (1), 222-232.
108. Hack, J.; Grills, D. C.; Miller, J. R.; Mani, T. *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120 (6), 1149-1157.
109. van der Vegt, N. F. A.; Haldrup, K.; Roke, S.; Zheng, J.; Lund, M.; Bakker, H. J. *Chem. Rev.* **2016**,
110. Stillinger Jr, F. H.; Lovett, R. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48 (9), 3858-3868.
111. Savéant, J.-M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105 (37), 8995-9001.
112. Goncalves, W. D.; Iost, R. M.; Crespilho, F. N. *Electrochim. Acta* **2014**, 123, 66-71.
113. Heinze, J. *Angew. Chem.* **1991**, 103 (2), 175-177.
114. Heinze, J. *Angew. Chem.* **1993**, 105 (9), 1327-1349.

115. Bond, A. M.; Fleischmann, M.; Robinson, J. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, 168 (1), 299-312.
116. Ngamchuea, K.; Eloul, S.; Tschulik, K.; Compton, R. G. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, 18 (12), 3251-3257.
117. Cope, D. K. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 439, 7-27.
118. Cope, D. K.; Tallman, D. E. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 373, 53-59.
119. Oldham, K. B. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 112, 1-17.
120. Speiser, B.; Rieker, A. *Electrochimica Acta* **1978**, 23 (10), 983-989.
121. Zoski, C. G. *Electroanalysis* **2002**, 14 (15-16), 1041-1051.
122. Wipf, D. O. *Anal. Chem.* **1996**, 68 (11), 1871-1876.
123. Britz, D. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1978**, 88 (3), 309-352.
124. Souto, R. M. *Electroanalysis* **1994**, 6 (7), 531-542.
125. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons: 2001; Vol. 2.
126. Randles, J. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 44, 322-327.
127. Schank, A.; Speiser, B.; Stickel, A. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 779, 137-145.
128. Johnson, C. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34 (3), 203-256.
129. Schwarze, P.; Lommer, C.-M.; Beyer, C.; Schenk, D.; Dittgen, M.; Wolff, A.; Redeker, T.; Bertram, J.; Baumann, W.; Buschmann, N.; Springer: 1991; pp 33-531.
130. Wopschall, R. H.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1967**, 39, 1514-1527.
131. Kumar, K. S.; Natarajan, P. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 117, 365-372.
132. Laviron, E. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, 52 (3), 355-393.
133. Roy, S. S.; Patra, S. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (16), 2193-2201.
134. Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N. *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, 82 (1), 47-59.
135. Richardson, D. E.; Taube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 60, 107-129.
136. Sutton, J. E.; Sutton, P. M.; Taube, H. *Inorg. chem.* **1979**, 18 (4), 1017-1021.
137. Sutton, J. E.; Taube, H. *Inorg. chem.* **1981**, 20 (11), 4021-4023.
138. Shen, J.-J.; Shao, J.-Y.; Zhu, X.; Zhong, Y.-W. *Org. Lett.* **2015**, 18 (2), 256-259.
139. Ludi, A. *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22 (4), 123-127.
140. Simon, A.; Haufe, W. *Z. anorg. allg. Chem.* **1936**, 230 (1-2), 148-159.
141. Lam, K.; Geiger, W. E. In *Organic Electrochemistry: Revised and Expanded*; Hammerich, O., Speiser, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2015; Chapter 11, p 398.
142. Winter, R. F. *Organometallics* **2014**, 33 (18), 4517-4536.
143. Evans, C. E.; Naklicki, M. L.; Rezvani, A. R.; White, C. A.; Kondratiev, V. V.; Crutchley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (50), 13096-13103.
144. Hildebrandt, A.; Lang, H. *Organometallics* **2013**, 32 (20), 5640-5653.
145. Lin, Y.-C.; Chen, W.-T.; Tai, J.; Su, D.; Huang, S.-Y.; Lin, I.; Lin, J.-L.; Lee, M. M.; Chiou, M. F.; Liu, Y.-H. *Inorg. chem.* **2009**, 48 (5), 1857-1870.
146. D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R. *Dalton Trans.* **2004**, (23), 3950-3954.
147. Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Jaeger, M.; Gladysz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (5), 810-822.
148. Robin, M. B.; Day, P. *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* **1968**, 10, 247-422.
149. Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31 (3), 168-184.
150. Speiser, B. *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 21-26.
151. Speiser, B. *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 62-67.
152. Bott, A. W. *Current Separations* **1997**, 16, 23-26.
153. Gavaghan, D.; Elton, D.; Bond, A. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 513 (2), 73-86.
154. Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, 36 (4), 706-723.
155. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60 (9), 702.
156. Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1965**, 37 (11), 1351-1355.
157. Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1966**, 38 (10), 1406-1406.
158. Wightman, R. M. *Anal. Chem.* **1981**, 53 (9), 1125A-1134A.
159. Tombul, M.; Gemici, S.; Bulut, A. *Asian J. Chem.* **2010**, 22 (9), 7070.
160. Pugh, C. A.; Lufaso, M. W.; Zeller, M.; Wagner, T. R.; Curtin, L. S. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 680-686.

161. Duschek, O.; Gutmann, V. *Monatsh. Chem.* **1973**, 104 (4), 990-997.
162. Schöber, G.; Gutmann, V. *Monatsh. Chem.* **1959**, 90 (6), 897-902.
163. Mousavi, M. P.; Bühlmann, P. *Analytical chemistry* **2013**, 85 (19), 8895-8901.
164. Speiser, B.; Würde, M.; Maichle-Mössmer, C. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4 (2), 222-233.
165. Kuhn, N.; Weyers, G.; Dümmling, S.; Speiser, B. **1997**, 128 (1), 45-62.
166. Evans, D. H.; Hu, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92 (20), 3983-3990.
167. Wolff, J. J.; Zietsch, A.; Nuber, B.; Gredel, F.; Speiser, B.; Würde, M. *J. Org. Chem.* **2001**, 66 (8), 2769-2777.
168. Price, W. S. *Concepts Magn. Reson.* **1998**, 10, 197-237.
169. Harmon, J.; Coffman, C.; Villarrial, S.; Chabolla, S.; Heisel, K. A.; Krishnan, V. V. *J. Chem. Educ.* **2012**, 89, 780-783.
170. Price, W. S. *Diffusion fundamentals* **2005**, 2 (112), 1-19.
171. Passon, M.; Ruff, A.; Schuler, P.; Speiser, B.; Leis, W. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 19 (1), 85-101.
172. Ferguson, G.; Glidewell, C.; Opromolla, G.; Zakaria, C. M.; Zanello, P. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517 (1), 183-190.
173. Lehrich, S. W.; Hildebrandt, A.; Korb, M.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 792, 37-45.
174. Saloman, S.; Hildebrandt, A.; Korb, M.; Schwind, M.; Lang, H. *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, 641 (12-13), 2282-2290.
175. Speck, J. M. u.; Korb, M.; Ruffer, T.; Hildebrandt, A.; Lang, H. *Organometallics* **2014**, 33 (18), 4813-4823.
176. Siemeling, U.; Jutzi, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463 (1-2), 151-154.
177. Ventura, K.; Smith, M. B.; Prat, J. R.; Echegoyen, L. E.; Villagrán, D. *J. Chem. Ed.* **2017**, 94 (4), 526-529.
178. Wojdyr, M. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 43 (5), 1126-1128.
179. Tsierkezos, N. G. *J. Solution Chem.* **2007**, 36 (3), 289-302.
180. Aminabhavi, T. M.; Banerjee, K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43 (6), 1096-1101.
181. Ernst, S.; Kasack, V.; Kaim, W. *Inorg. chem.* **1988**, 27 (7), 1146-1148.
182. Jeevarajan, A.; Khaled, M.; Kispert, L. *J. Phys. Chem. A* **1994**, 98 (32), 7777-7781.
183. Kaim, W.; Kasack, V. *Inorg. chem.* **1990**, 29 (23), 4696-4699.
184. Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (11), 1778-1796.
185. Dümmling, S.; Eichhorn, E.; Schneider, S.; Speiser, B.; Würde, M. *Curr. Sep.* **1996**, 15, 53-56.
186. Gollas, B.; Krauß, B.; Speiser, B.; Stahl, H. *Curr. Sep* **1994**, 13, 42-44.