

Elektroanalytische Untersuchung von Pd-S-Pincer-Komplexen

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

2006

vorgelegt von

Sebastian Eil

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

Tübingen, im November 2006

Sebastian Eil

Danksagungen

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. B. Speiser für die Vergabe des interessanten Themas, die ausgezeichnete Betreuung während der Arbeit und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. H. A. Mayer und Flor Toledo Rodríguez vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen für die gute Zusammenarbeit, die Bereitstellung der synthetisierten Komplexe und die hilfreichen Diskussionen.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei allen Mitgliedern des AK Speiser, Patric Beuter, Kai Ludwig, Filip Novak, Nicolas Plumeré, Elena Popa, Britta Rochier, Bernhard Sandig, Markus Sekler und Carsten Tittel für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt Filip Novak für die Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik, insbesondere in die Bedienung der BAS 100 B/W Electrochemical Workstation und Nicolas Plumeré, der jederzeit bei allen auftauchenden Problemen im Labor eine gute Unterstützung war.

Inhaltsverzeichnis

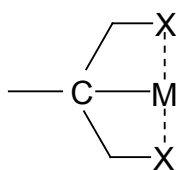
1 Einleitung	5
2 Problemstellung	8
3 Resultate und Diskussion	10
3.1 Elektroanalytische Methoden	10
3.1.1 Cyclische Voltammetrie	10
3.1.2 Elektrolyse	14
3.2 Cyclische Voltammetrie der Pd-S-Pincer-Komplexe	16
3.2.1 Pd-S-Pincer-Komplexe mit unterschiedlichen Resten	16
3.2.2 Cyclische Voltammetrie von Komplex 1	17
3.2.3 Cyclische Voltammetrie von Komplex 2	21
3.2.4 Cyclische Voltammetrie von Komplex 3	24
3.2.5 Cyclische Voltammetrie von Ligand 4	27
3.2.6 Cyclische Voltammetrie von Ligand 5	31
3.2.7 Cyclische Voltammetrie von Ligand 6	35
3.2.8 Cyclische Voltammetrie in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid	39
3.3 Elektrolyse der Pd-S-Pincer-Komplexe	44
3.3.1 Elektrolyse von Komplex 1	44
3.3.2 Elektrolyse von Komplex 2	48
3.3.3 Elektrolyse von Komplex 3	51
3.4 Zusammenfassende Diskussion der Resultate	54
4 Zusammenfassung	55
5 Experimenteller Teil	56
5.1 Chemikalien	56
5.1.1 Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumhexafluorophosphat	56
5.1.2 Dichlormethan	56
5.1.3 Acetonitril	56
5.1.4 Pd-S-Pincer-Komplexe	57

5.1.5 Tetrabutylammoniumchlorid	57
5.1.6 Ferrocen	57
5.1.7 Argon	57
5.2 Elektrochemische Experimente	58
5.2.1 Messgerät	58
5.2.2 Messzellen	58
5.2.3 Arbeitselektrode	58
5.2.4 Gegenelektrode	59
5.2.5 Referenzelektrode	59
5.2.6 Potentialstandard	59
5.2.7 Grundstromkorrektur	60
5.2.8 iR -Kompensation	60
Literaturverzeichnis	61

1 Einleitung

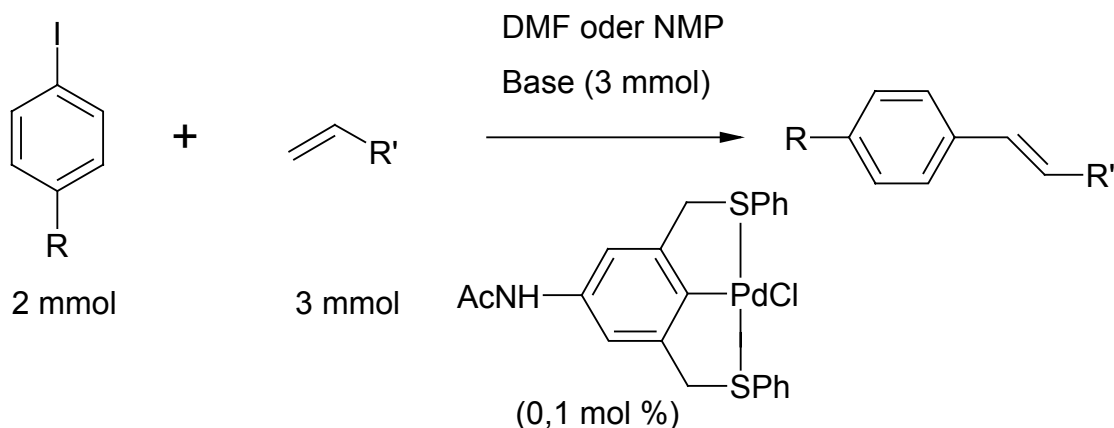
Die Anwendung von metallorganischen Komplexen in der Katalyse gehört zu den am häufigsten untersuchten Problemen in der modernen Chemie [1]. Dabei können Eigenschaften der Komplexe mit unterschiedlichen präparativen und analytischen Techniken optimiert werden, so dass ihr Einsatz als Katalysator für gewünschte Reaktionen mit hoher Ausbeute und Effizienz möglich ist. Die verschiedenen katalytisch aktiven Komplexe kann man nach dem Typ der katalysierten Reaktion unterscheiden. Zu diesen Reaktionen zählen auch die Dehalogenierungen, die unter anderem eine wichtige Rolle für den Umweltschutz spielen. So möchte man zum Beispiel durch die Entwicklung neuer Komplexe die Dehalogenierung von halogenhaltigen aromatischen Verbindungen katalysieren, die zum Teil als Abwasserbestände die Umwelt erheblich gefährden [2, 3]. In Zusammenhang mit der Dehalogenierungskatalyse steht die Untersuchung von Pd-Katalysatoren, darunter speziell auch der Pd-S-Pincer-Komplexe (Pd SCS pincer complexes), und der Heck-Reaktion [4 - 10].

Liganden mit einer neuen dreizähligen Struktur, sogenannte Pincer-Liganden, wurden gegen Ende der 70er Jahre für mehrere Zentralatome vorgestellt (Schema 1.1) [11]. Die daraus erhältlichen Komplexe erwiesen sich als thermisch und chemisch stabile Verbindungen mit zahlreichen Möglichkeiten für die Katalyse. Der Hauptfaktor ist dabei die Auswahl der Zentralatome sowie die Varianten der sterischen Umgebung des Zentralatoms. Unter diesen metallorganischen Verbindungen stellen die Ir-P-Pincer-Komplexe (Ir PCP pincer complexes) die am meisten untersuchten und angewandten Komplexe dar [12, 13].



Schema 1.1: Strukturelement der Pincer-Komplexe (M = Zentralatom, X = Heteroatome wie S oder P).

Die ersten Experimente mit Pd-S-Pincer-Komplexen als Katalysatoren stammen von Bergbreiter et al. [5], bei denen auf die Aktivität der Komplexe in Heck-Reaktionen eingegangen wird. Eine von ihnen untersuchte Katalyse mit einem Pd-S-Pincer-Komplex ist in Schema 1.2 zu sehen.



Base: Et₃N oder Na₂CO₃

R: H-, AcNH-, CH₃O-, HO₂C-

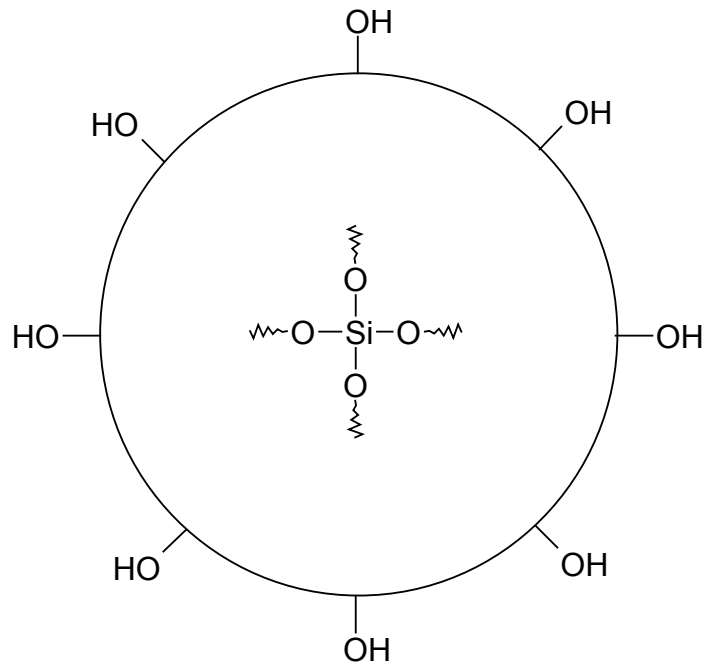
R': -C₅H₄N, -Ph, -CO₂*t*-Bu, -CO₂Me, -CN

Schema 1.2: Katalyse mit einem Pd-S-Pincer-Komplex [5].

Diese ersten Ergebnisse wurden zwischenzeitlich revidiert und mussten ergänzt werden [6]. Neue Studien von Pd-S-Pincer-Komplexen beschäftigen sich mit modifizierten Substituenten in der Struktur und zum Beispiel mit der Reaktivität und Regioselektivität bei der Addition von Wasserstoff [9].

Dahingegen sind die Pd-S-Pincer-Komplexe weniger gut untersucht worden, was die elektrochemische Charakterisierung angeht. Bei den Dehalogenierungsreaktionen könnte die Oxidationsstufe des Pd-Atoms aus mechanistischer Sicht eine große Rolle spielen. Durch das mögliche Auftreten von Elektronentransferprozessen in der Katalyse könnte die elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion eine Alternative zur thermischen Aktivierung des Katalysators darstellen. Um eine sogenannte Elektrokatalyse durchzuführen, müssen jedoch die katalytisch aktiven Komplexe in der Nähe der Elektrode für ein Substrat erreichbar sein. Dies kann durch die Anwendung von chemisch modifizierten Elektroden erreicht werden [14 - 17].

In diesem Zusammenhang wurde in den letzten Jahren eine neue Methode entwickelt, nämlich die Adsorption von Nanostrukturen oder Nanopartikeln an eine Elektrode [18 - 23]. Die Strukturen können dabei unabhängig als eine Art Baustein hergestellt und anschließend an der Elektrode immobilisiert werden. Unter den Nanostrukturen stellen die nicht-porösen sphärischen Kieselgelnanopartikel, bekannt als Kieselgelnanopartikel nach Stöber (Schema 1.3), ein vielversprechendes System dar [23, 24].



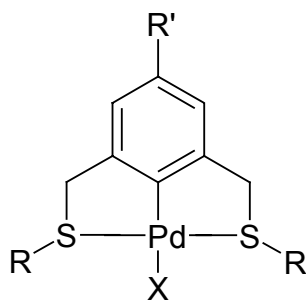
Schema 1.3: Schematisches Modell der Kieselgelnanopartikel nach Stöber [25].

Diese Nanopartikel erlauben es, eine Oberflächenmodifizierung der Nanostrukturen mit aktiven Zentren durchzuführen und diese anschließend durch Adsorptionsprozesse an einer Elektrode zu immobilisieren.

In dieser Arbeit sollen nun die Redoxeeigenschaften ausgewählter Katalysatoren untersucht werden, die an Nanopartikeln angebunden werden könnten.

2 Problemstellung

Pd-S-Pincer-Komplexe mit der in Schema 2.1 dargestellten allgemeinen Struktur können als Katalysatoren dienen, die für die Dehalogenierung halogenhaltiger aromatischer Verbindungen anwendbar sind (zum Beispiel über die Heck-Reaktion). Diese Komplexe wurden bisher zwar durch experimentelle Methoden wie zum Beispiel NMR oder Kristallstrukturanalyse [26] charakterisiert, aber noch nicht elektrochemisch untersucht. Elektrochemische Resultate sind als zusätzliche Informationen für weitere Forschungen interessant. So möchte man beispielsweise die grundlegenden Redox Eigenschaften der Komplexe sowie mögliche Oxidationsstufen des Pd innerhalb der Komplexe charakterisieren.



Schema 2.1: Allgemeine Struktur der Pd-S-Pincer-Komplexe.

In dieser Arbeit soll eine cyclovoltammetrische Untersuchung ausgewählter Pd-S-Pincer-Komplexe durchgeführt werden. Dabei können elektrochemische Parameter indirekt Auskunft über die elektronische Struktur liefern und Eigenschaften der Cyclovoltammogramme entsprechende Informationen über den Redoxmechanismus. Darüber hinaus können weitere ergänzende Experimente gemacht werden, die zur Analytik der Komplexe beitragen. Speziell die Elektrolyse stellt eine Möglichkeit dar, weitere Informationen über das elektrochemische Verhalten der Komplexe zu gewinnen.

Ziel dieser Arbeit ist es also, Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften der Pd-S-Pincer-Komplexe zu erhalten, um diese damit auf eine zusätzliche Art näher zu charakterisieren. Dieses Ziel soll in mehreren Schritten erreicht werden.

Zunächst sollen Cyclovoltammogramme mit verschiedenen Parametern der zur Verfügung stehenden Komplexe analysiert werden. Dann können Messungen mit den zugehörigen Liganden und Vergleiche untereinander zu weiteren elektrochemischen Eigenschaften führen.

Schließlich sollen Elektrolyse-Experimente zusätzliche Informationen liefern, um die Charakterisierung der Pd-S-Pincer-Komplexe abzuschließen.

3 Resultate und Diskussion

3.1 Elektroanalytische Methoden

3.1.1 Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie oder Cyclovoltammetrie [27] ist eine häufig verwendete elektroanalytische Methode, um elektrochemische Eigenschaften von anorganischen oder organischen Verbindungen zu untersuchen.

Dabei wird an die Arbeitselektrode ein Startpotential E_i angelegt, bei dem noch kein Elektrodenvorgang abläuft. Dann wird das Potential E mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = \Delta E/\Delta t$ variiert, bis das Umschaltpotential E_λ erreicht ist. Anschließend wird die Richtung der Spannungsänderung umgedreht und das Potential E erneut kontinuierlich verändert, bis E_i wieder erreicht ist. Der Arbeitselektrode wird demnach eine Dreiecksspannung aufgeprägt (Abbildung 3.1). Dieser Zyklus kann auch mehrmals durchlaufen werden.

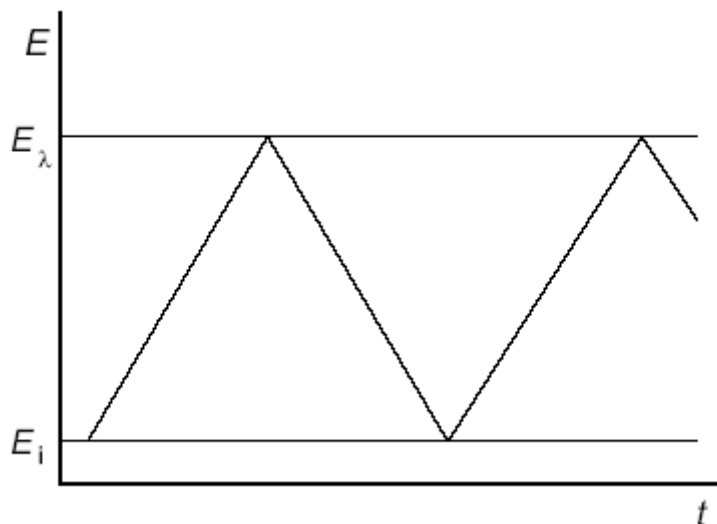


Abbildung 3.1: Potentialverlauf bei der Cyclovoltammetrie.

Bei diesem Verfahren wird der Strom i gemessen, der durch die Arbeitselektrode fließt, wobei dieser in Abhängigkeit von dem Potential E aufgezeichnet wird. Für einen reversiblen

Vorgang ist das cyclische Voltammogramm in Abbildung 3.2 dargestellt. Es enthält typischerweise zwei Peaks, die auf eine elektrochemische Oxidation und eine elektrochemische Reduktion zurückzuführen sind.

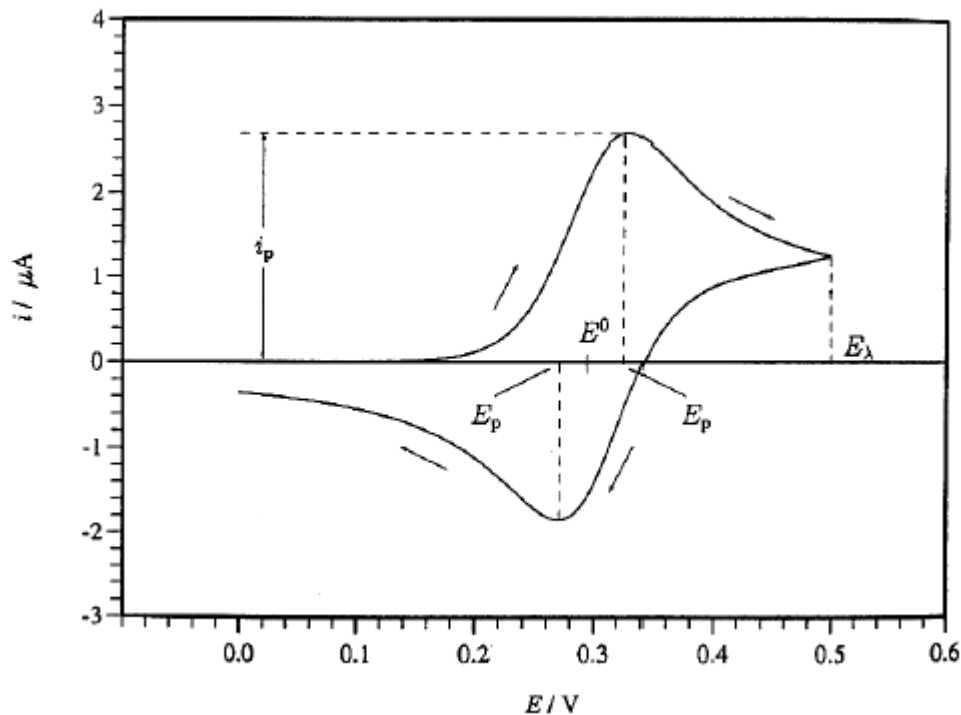


Abbildung 3.2: Typisches Cyclovoltammogramm [32].

Durch die Änderung von E erhöht sich im Laufe der Zeit einerseits das Konzentrationsgefälle an der Elektrode. Die Konzentration des Substrats an der Elektrodenoberfläche sinkt entsprechend der Nernstschen Gleichung bis sie den Wert Null erreicht. Der Strom steigt mit E an. Andererseits ist jedoch die Dicke der Diffusionsschicht zeitlich nicht konstant, denn die Lösung ruht. Die Dicke wächst vielmehr mit \sqrt{t} an und wirkt damit der Erhöhung des Konzentrationsgefälles entgegen. Das Ansteigen des Stroms wird gebremst. Im Grenzstrombereich, in dem die Konzentration des Substrats Null ist, fällt der Strom i mit \sqrt{t} ab. Das Zustandekommen der charakteristischen Peakform von Voltammogrammen wird durch eine Überlagerung der gegenläufigen Kurven erklärt.

Die Konzentrationsprofile des Produkts der Elektrodenreaktion breiten sich in die Lösung hinein aus. In der Nähe der Elektrode ist das Reaktionsprodukt immer vorhanden. Dreht man nun die Spannungsvorschubrichtung nach Erreichen von E_L um, befindet man sich zunächst weiterhin in dem Bereich der Strom-Spannungs-Kurve, in dem die Konzentration des

Substrats Null ist. Die Kurve des Voltammogramms zeigt weiterhin einen Abfall mit \sqrt{t} . Nach einiger Zeit erreicht man Spannungswerte, bei denen die Konzentration des Substrats an der Elektrodenoberfläche wieder zunimmt. Jetzt muss das vor der Elektrode befindliche Produkt reduziert werden und es fließt ein Strom in entgegengesetzter Richtung. Wieder überlagern sich die geschilderten Vorgänge und man beobachtet einen Peak in umgekehrter Richtung wie vorher.

Charakteristische Größen von cyclischen Voltammogrammen sind das Oxidations- bzw. Reduktionspeakpotential E_p^{ox} bzw. E_p^{red} , das Formalpotential E^0 und der Peakstrom i_p .

Bei der Auswertung wichtige abgeleitete Größen sind neben dem Formalpotential E^0 die Peakpotentialdifferenz ΔE_p , das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$, die sogenannte Peakstromfunktion $i_p/v^{1/2} \cdot c^0$ und der Diffusionskoeffizient D_0 . Diese werden nach folgenden Formeln [28 - 31] berechnet:

$$\text{Formalpotential} \quad E^0 = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (3.1)$$

$$\text{Peakpotentialdifferenz} \quad \Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} \quad (3.2)$$

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

$$\text{Diffusionskoeffizient} \quad D_0 = \frac{(i_p)_0^2}{n^3 A^2 (c^0)^2 \nu} \cdot 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnen die in Gleichung 3.3 angegebenen Größen $(i_p^{\text{red}})_0$ bzw. $(i_p^{\text{ox}})_0$ den Oxidations- bzw. Reduktionspeakstrom, der auf die Null-Linie der grundstromkorrigierten Kurve bezogen ist und $(i_{\text{sp}})_0$ den Strom am Umschaltpunkt („switching point“), der ebenfalls auf die Null-Linie bezogen ist. Es werden die Absolutbeträge der Ströme eingesetzt. Die in Gleichung 3.4 vorkommende Größe n bezeichnet die Zahl der ausgetauschten Elektronen pro Molekül, A die elektroaktive Elektrodenoberfläche, c^0 die Anfangskonzentration des Substrats und ν die Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

In der klassischen Cyclovoltammetrie werden Elektroden mit Durchmessern im mm-Bereich verwendet. Bringt man dagegen bei vergleichbarer Vorschubgeschwindigkeit Elektroden mit einem Durchmesser von wenigen μm zum Einsatz, ändert sich die Form der Signale. Die Peaks verschwinden und es bilden sich sigmoidale Kurven mit deckungsgleichem Hin- und Rückscan aus (Abbildung 3.3).

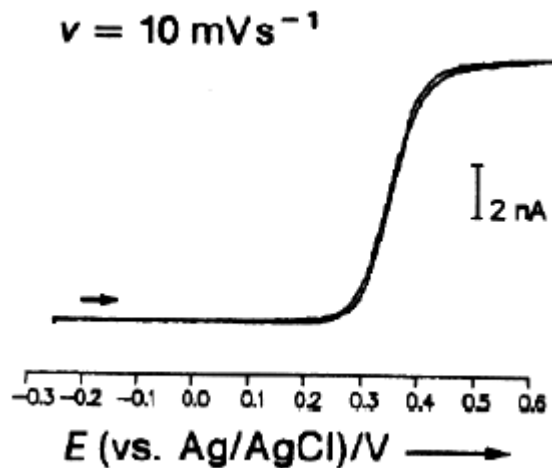


Abbildung 3.3: Typisches steady-state-Voltammogramm [33].

Dieses Verhalten hängt mit den veränderten Diffusionsbedingungen an der Oberfläche der Elektrode zusammen. Im Gegensatz zur Makroelektrode, bei der die Diffusion nur senkrecht zur Elektrodenoberfläche erfolgt, wird bei Mikroelektroden eine zusätzliche radiale Diffusionskomponente parallel zur Elektrodenoberfläche wirksam. Damit bildet sich eine hemisphärische Diffusionsschicht aus und es wird nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand („steady-state“) erreicht. Der Grenzstrom bei der steady-state-Voltammetrie [32 - 36] mit einer Scheibenelektrode ist gegeben durch

$$i_{\text{lim}} = 4 r_0 n F D c \quad (3.5)$$

mit r_0 als Radius der Mikroelektrodenscheibe, n als Zahl der ausgetauschten Elektronen pro Molekül, F als Faradaykonstante, D als Diffusionskoeffizient und c als Konzentration der elektroaktiven Spezies.

In dieser Arbeit kommen Pt-Scheibenelektroden mit 3 mm und 25 μm Durchmesser zum Einsatz, wobei die größere Makroelektrode peakförmige Cyclovoltammogramme liefert, während bei der Mikroelektrode steady-state-Bedingungen vorherrschen.

3.1.2 Elektrolyse

Bei der präparativen Elektrolyse wird eine bestimmte Substanzmenge möglichst vollständig an einer Elektrodenoberfläche elektrochemisch umgesetzt. Das entstandene Oxidations- bzw. Reduktionsprodukt kann stabil sein oder intra- oder intermolekular reagieren. Um eine gute Ausbeute zu erlangen, sind spezielle Elektrolysezellen notwendig. Die eingesetzten Elektroden sollten eine möglichst große Oberfläche haben, damit sich die Edukte schnell umsetzen lassen. Der Kathoden- und der Anodenraum sollten räumlich voneinander getrennt sein, um das Wandern des Produkts zur Gegenelektrode und dessen dortige Wiederzerstörung zu verhindern. Während der Elektrolyse sollte der Elektrolyt gerührt werden, damit neben der Diffusion der Transport zur Arbeitselektrode auch durch Konvektion erfolgen kann. Schließlich sollte ein Kühlmantel zum Abführen von Reaktionswärme und ein Schutzgaseinlass vorhanden sein. Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau einer typischen Elektrolysezelle sowie die dazugehörige Elektroden.

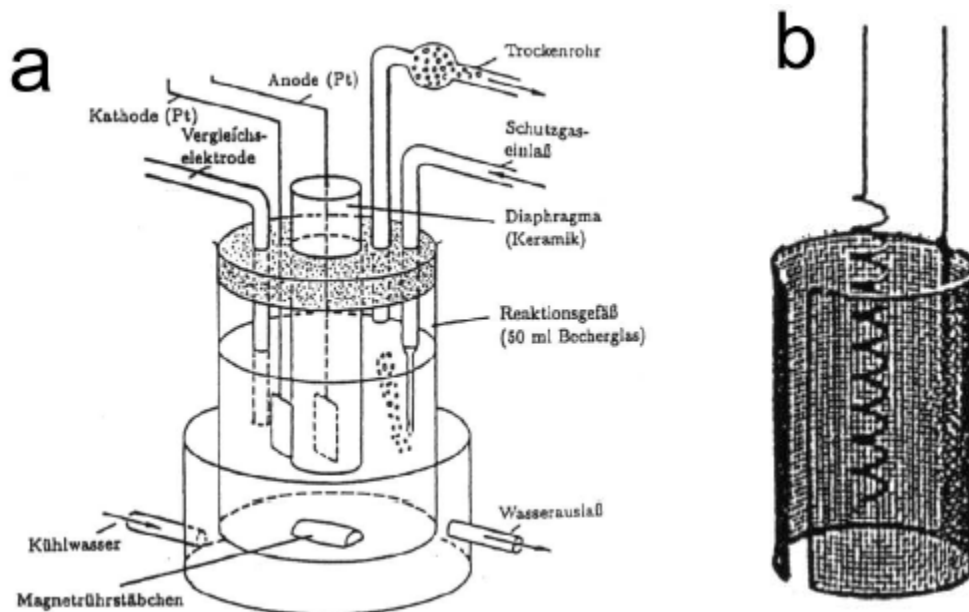


Abbildung 3.4: a) Typische Elektrolysezelle, b) Elektroden für Elektrolysen [37].

Die Elektrolyse kann bei konstantem Potential E oder konstantem Strom i durchgeführt werden. Bei potentiostatischen Elektrolysen können die Edukte durch geeignete Einstellung des Potentials selektiv oxidiert bzw. reduziert werden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass der Stromfluss schon kurz nach Beginn stark absinken kann und lange Elektrolysezeiten auftreten können, bis ein vollständiger Umsatz des Eduktes erreicht ist. Bei galvanostatischen Elektrolysen wird der Strom während der Dauer des Experiments konstant gehalten. Dabei ist keine Kontrolle des Potentials notwendig, wodurch aber die Potentialselektivität der Oxidation bzw. Reduktion verloren gehen kann. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Elektrolysen bei konstantem Potential durchgeführt.

Bei potentiostatischen Elektrolysen wird als Abbruchkriterium das Absinken des Stroms auf einen bestimmten Prozentsatz des Anfangswerts (z.B. 1 %) angewendet [38, 39]. Durch Integration der Strom-Zeit-Kurve lässt sich die geflossene Ladung und daraus nach dem Faradayschen Gesetz (Gleichung 3.6) die Zahl der übergehenden Elektronen pro Molekül bestimmen [40]. Es gilt

$$n = \frac{Q}{Fm} \quad (3.6)$$

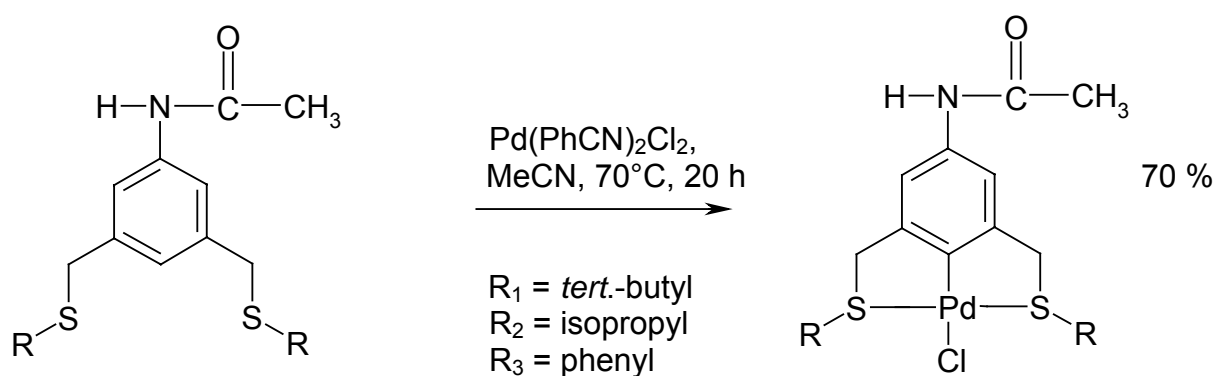
mit n als Zahl der übertragenen Elektronen pro Molekül, Q als geflossene Ladung während der Elektrolyse und m als Stoffmenge in mol.

Zur Verfolgung des Umsatzes des Edukts im Verlauf der Elektrolyse wird das „Monitoring“ mit steady-state-Voltammetrie [41] angewendet. Dabei werden in bestimmten Zeitabständen während der Elektrolyse Voltammogramme mit Mikroelektroden aufgenommen.

3.2 Cyclische Voltammetrie der Pd-S-Pincer-Komplexe

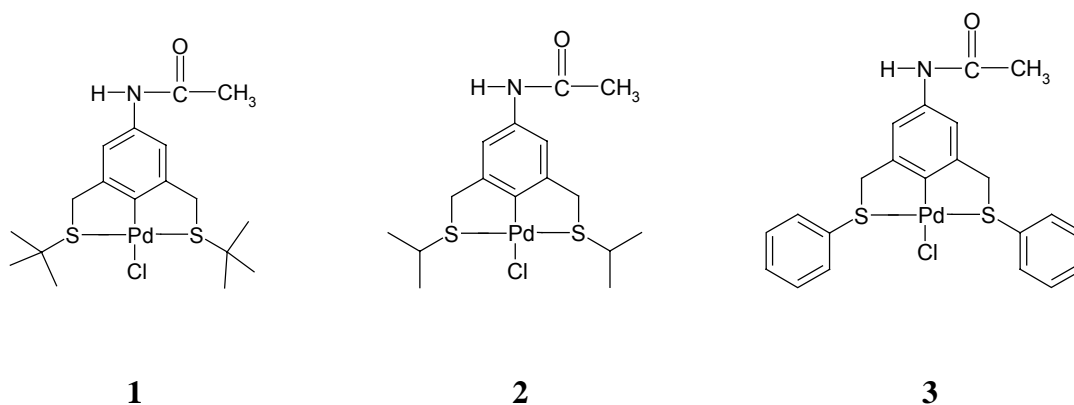
3.2.1 Pd-S-Pincer-Komplexe mit unterschiedlichen Resten

Die zu untersuchenden Pd-S-Pincer-Komplexe wurden auf dem in Schema 3.1 dargestellten Weg aus den entsprechenden Pincer-Liganden synthetisiert, wobei für R drei verschiedene Reste ($R = \textit{tert.}$ -butyl, isopropyl und phenyl) eingesetzt wurden.



Schema 3.1: Synthese der Pd-S-Pincer-Komplexe mit unterschiedlichen Resten¹.

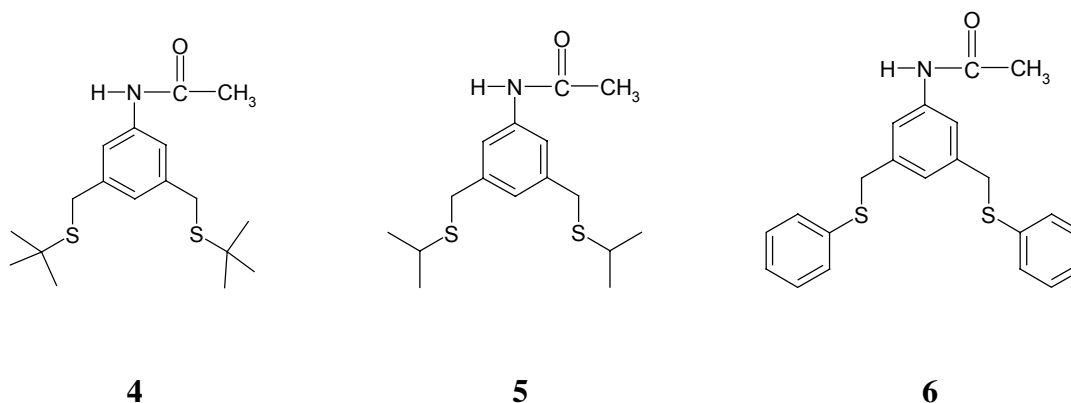
Daher wurden die drei Pd-S-Pincer-Komplexe **1** - **3** elektrochemisch untersucht.



Die Oxidationsstufe des Palladiums in den Komplexen beträgt jeweils +II.

¹ Diese Synthese wurde von Flor Toledo Rodríguez (Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen) durchgeführt.

Die zugehörigen Pincer-Liganden **4** - **6** wurden ebenfalls elektrochemisch untersucht.



3.2.2 Cyclische Voltammetrie von Komplex **1**

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von Komplex **1** wurde in einer Lösung von 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit einer Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme im gesamten zugänglichen Potentialbereich aufgenommen, bei denen ausgehend von einem Startpotential E_i von -0,217 V bis zu den Umschaltpotentialen E_{λ} von 1,783 V bzw. -2,217 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit ν von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ gemessen wurde².

Daraufhin wurde eine Reihe von Messungen mit verschiedenen Konzentrationen ($c = 0,5 \text{ mM}$, 1 mM und 2 mM) und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und den Umschaltpotentialen $E_{\lambda_1} = 1,483 \text{ V}$ und $E_{\lambda_2} = 1,083 \text{ V}$ aufgenommen.

Ein Teil der Aufnahmen ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

² Alle Potentiale in dieser Arbeit sind gegen das Standard-Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) angegeben [45].

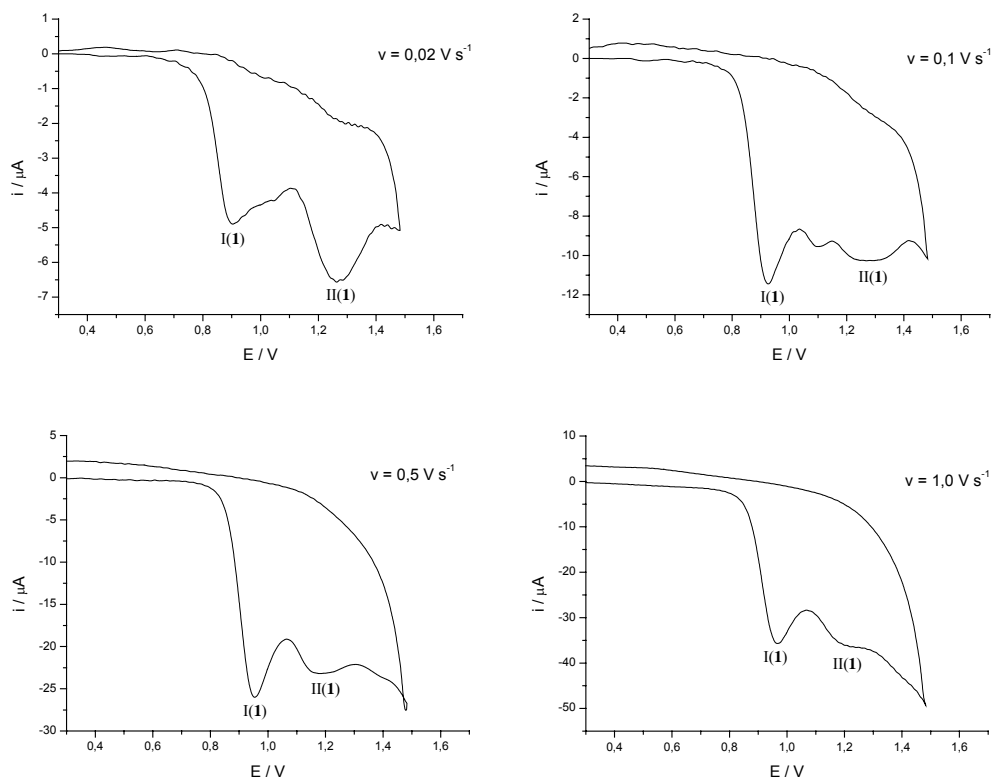


Abbildung 3.5: Cyclovoltammogramme von **1** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

Im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_{\lambda_1} = 1,483 \text{ V}$ konnten zwei Oxidationspeaks I(**1**) und II(**1**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(1)} \approx 0,9 \text{ V}$ und $E_p^{II(1)} \approx 1,3 \text{ V}$ beobachtet werden, wobei keine Rückpeaks im Voltammogramm auftauchten. Zur genaueren Analyse wurde bis zum Potential $E_{\lambda_2} = 1,083 \text{ V}$ aufgenommen, wobei nur der erste Oxidationspeak I(**1**) und wiederum kein Rückpeak erkannt wurde.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_{\lambda} = -2,217 \text{ V}$ konnte kein Reduktionssignal beobachtet werden. Der Komplex **1** kann also oxidiert, nicht aber reduziert werden.

Tabelle 3.1: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **1**, $c = 1$ mM.

ν ^{a)}	$E_p^{I(1)}$ ^{b)}	$E_p^{II(1)}$ ^{b)}	$i_p^{I(1)}$ ^{c)}	$i_p^{II(1)}$ ^{c)}	$f_{I(1)}$ ^{d)}	$f_{II(1)}$ ^{d)}
0,02	0,912	1,266	-4,909	-6,560	-34,7	-46,4
0,05	0,912	1,283	-7,900	-8,150	-35,3	-36,4
0,1	0,933	1,283	-11,475	-10,275	-36,3	-32,5
0,2	0,940	1,254	-16,400	-13,850	-36,7	-31,0
0,5	0,962	1,212	-26,200	-23,400	-37,1	-33,1
1,0	0,962	1,262	-35,400	-37,200	-35,4	-37,2
2,0	0,983	1,283	-46,400	-48,800	-32,8	-34,5

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{\nu c}$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Da keine Rückpeaks zu den Oxidationspeaks I(**1**) und II(**1**) beobachtet wurden, müssen schnelle Folgereaktionen ablaufen. Es handelt sich bei den Oxidationen also um chemisch irreversible Prozesse. Deshalb konnten keine Werte für das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz berechnet werden. Eine Übersicht der bestimmten Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion ist in Tabelle 3.1 für $c = 1$ mM angegeben.

Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ändern sich die Peakpotentiale nur geringfügig. Die positive Verschiebung für die Peakpotentiale des ersten Signals bestärken jedoch die Annahme eines irreversiblen Prozesses. Nicholson und Shain [30] haben festgestellt, dass eine Verschiebung des Peakpotentials zu höheren Werten um ca. 0,03 V pro Anstieg der Geschwindigkeit um das Zehnfache auf irreversible Reaktionen 1. Ordnung schließen lässt. Dies ist bei Komplex **1** im hier untersuchten Geschwindigkeitsbereich erfüllt.

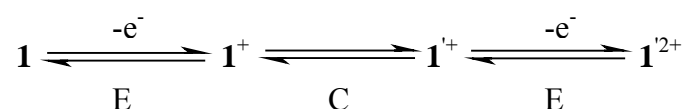
Bei den Peakströmen ist zu beobachten, dass der Wert für den zweiten Peak zunächst vom Betrag her größer ist als der Wert für den ersten Peak, dann kleiner und schließlich wieder größer wird. Außerdem ist zum Beispiel bei der Messung mit $\nu = 0,1 V s^{-1}$ ein kleiner dritter Peak zu sehen, der zwischen dem ersten und dem zweiten Peak liegt. Dieser konnte aber nicht

bei allen Messungen gefunden und reproduziert werden und somit wurde diesem Signal keine weitere Beachtung geschenkt.

Die Peakstromfunktion ist vor allem beim ersten Signal relativ konstant, was auf einen diffusionskontrollierten Oxidationsprozess schließen lässt.

Mit den Konzentrationen $c = 0,5 \text{ mM}$, 1 mM und 2 mM konnten vergleichbare Messergebnisse gefunden werden, die sich nur in der Größe der einzelnen elektrochemischen Parameter unterscheiden. Auffällig bei den Peakströmen war dabei, dass der Wert für den zweiten Peak vom Betrag her bei geringerer Konzentration verhältnismäßig kleiner war als bei größerer Konzentration und gleicher Vorschubgeschwindigkeit.

Das Auftreten von zwei Oxidationspeaks könnte bedeuten, dass der Komplex **1** zunächst zu $\mathbf{1}^+$ oxidiert wird und anschließend durch eine chemische Folgereaktion ein Produkt $\mathbf{1}'^+$ entsteht, das wiederum elektrochemisch aktiv ist und zum Beispiel zu $\mathbf{1}'^{2+}$ weiterreagiert (ECE-Mechanismus, Schema 3.2).



Schema 3.2: ECE-Mechanismus der Oxidation von **1**.

Die Frage, ob es sich bei den beiden Peaks jeweils um eine Elektronenübertragung handelt, soll später näher diskutiert werden. Die Möglichkeit, dass der Komplex von Anfang an im Gleichgewicht zu einem weiteren steht, kann ausgeschlossen werden, weil bei langsamen Experimenten mit wiederholten Durchgängen keine Änderung in der Größe der Peaks zu beobachten ist. Wenn man dem Gleichgewicht Zeit gibt, sich einzustellen, müsste sich durch die Oxidation eine Verschiebung des Gleichgewichts ergeben, was sich in der Größe der Peaks erkennen lässt. Dies war aber nicht der Fall.

Dadurch, dass keine Rückpeaks erkennbar waren, muss es sich bei dem entstehenden Produkt oder den entstehenden Produkten um Stoffe handeln, die weiterreagieren oder nicht stabil sind. Genauere Untersuchungen mit weiteren Experimenten folgen in den nächsten Abschnitten.

3.2.3 Cyclische Voltammetrie von Komplex 2

Das cyclovoltammetrische Verhalten von Komplex 2 wurde analog zur Analyse von Komplex 1 in einer Lösung von 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter Verwendung einer Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode untersucht. Die Messungen wurden wieder mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt.

Zunächst wurden wiederum Cyclovoltammogramme aufgenommen, bei denen der positive und der negative Potentialbereich von einem Startpotential E_i von -0,217 V bis zu den Umschaltpotentialen E_{λ} von 1,783 V bzw. -2,217 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit v von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ betrachtet wurde.

Dann wurde wieder eine Reihe von Messungen mit verschiedenen Konzentrationen ($c = 0,5 \text{ mM}$, 1 mM und 2 mM) und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und den Umschaltpotentialen $E_{\lambda_1} = 1,483 \text{ V}$ und $E_{\lambda_2} = 1,083 \text{ V}$ aufgenommen.

Ein Teil der Aufnahmen ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

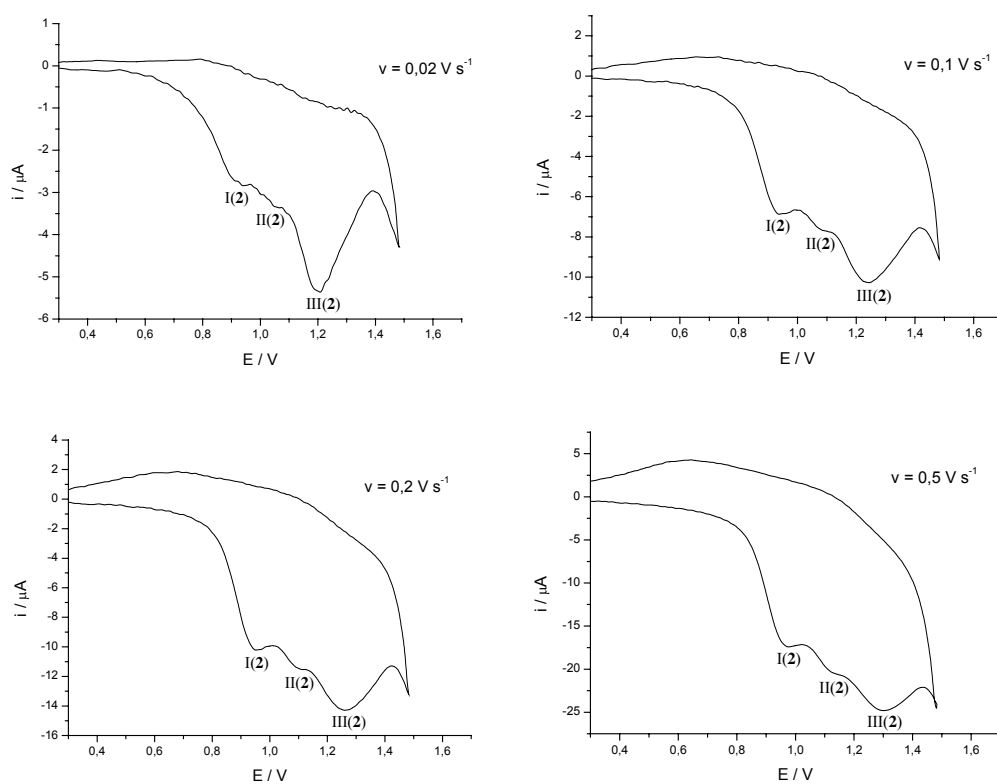


Abbildung 3.6: Cyclovoltammogramme von 2 in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

Im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217$ V und $E_{\lambda_1} = 1,483$ V konnten drei Oxidationspeaks I(2), II(2) und III(2) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(2)} \approx 0,9$ V, $E_p^{II(2)} \approx 1,1$ V und $E_p^{III(2)} \approx 1,2$ V beobachtet werden, wobei das zweite Peakpotential die Form einer Schulter aufweist. Es konnten wieder keine zugehörigen Rückpeaks im Voltammogramm erkannt werden.

Zur genaueren Analyse wurde bis zum Potential $E_{\lambda_2} = 1,083$ V aufgenommen, wobei der erste und der zweite Oxidationspeak I(2) und II(2), aber wiederum keine Rückpeaks zu sehen waren. Der erste Peak konnte nicht alleine untersucht werden, weil die ersten beiden Peaks einen zu geringen Abstand voneinander haben.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_{\lambda} = -2,217$ V wurde kein Reduktionssignal beobachtet. Auch Komplex **2** ist also oxidierbar, jedoch nicht reduzierbar.

Tabelle 3.2: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **2**, $c = 1$ mM.

$v^a)$	$E_p^{I(2) b)}$	$E_p^{II(2) b)}$	$E_p^{III(2) b)}$	$i_p^{I(2) c)}$	$i_p^{II(2) c)}$	$i_p^{III(2) c)}$	$f_{I(2) d)}$	$f_{II(2) d)}$	$f_{III(2) d)}$
0,02	0,955	1,077	1,211	-2,840	-3,400	-5,360	-20,1	-24,0	-37,9
0,05	0,933	1,069	1,204	-4,550	-5,200	-7,300	-20,3	-23,3	-32,6
0,1	0,943	1,083	1,243	-6,825	-7,625	-10,275	-21,6	-24,1	-32,5
0,2	0,947	1,104	1,262	-10,300	-11,600	-14,400	-23,0	-25,9	-32,2
0,5	0,975	1,130	1,305	-17,267	-20,333	-24,933	-24,4	-28,8	-35,3
1,0	0,997	1,155	1,355	-27,800	-35,600	-47,800	-27,8	-35,6	-47,8
2,0	1,026	1,219	1,397	-36,500	-47,000	-59,500	-25,8	-33,2	-42,1

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Da keine Rückpeaks zu den Oxidationspeaks I(2), II(2) und III(2) beobachtet wurden, müssen bei der Oxidation von Komplex **2** chemisch irreversible Prozesse ablaufen. Deshalb konnten auch keine Werte für das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz berechnet werden. Eine Übersicht der bestimmten Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion ist in Tabelle 3.2 für $c = 1$ mM angegeben.

Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit tritt eine positive Verschiebung der Peakpotentiale zu höheren Werten auf. Bei den Peakströmen ist zu beobachten, dass der zweite Peak stets als Schulter zu sehen ist, während die anderen Peaks eine normale Form aufweisen. Allerdings sind nicht in jedem aufgenommenen Cyclovoltammogramm alle drei Signale in deutlicher Peakform zu sehen, weil sie teilweise aufgrund geringen Abstands ineinander übergehen. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann auch das erste Signal die Form einer Schulter annehmen und sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann das zweite Signal so gut wie gar nicht mehr zu sehen sein. Unter gleichen Bedingungen zeigten die Cyclovoltammogramme jedoch immer dasselbe Aussehen. Die Messungen waren also reproduzierbar.

Die Peakstromfunktion zeigt vom Betrag her ansteigende Werte, was auf einen nicht-optimalen diffusionskontrollierten Oxidationsprozess schließen lässt.

Mit den Konzentrationen $c = 0,5 \text{ mM}$, 1 mM und 2 mM konnten vergleichbare Messergebnisse gefunden werden, die sich nur in der Größe der einzelnen elektrochemischen Parameter unterscheiden. Dabei war vor allem bei geringer Konzentration die Form der Peaks, speziell des zweiten nicht so gut ausgeprägt wie bei höherer Konzentration und gleicher Vorschubgeschwindigkeit.

Da bei diesen Messungen drei Oxidationspeaks ohne zugehörige Rückpeaks auftreten, lässt sich auch hier schließen, dass eine Oxidation in mehreren Schritten stattfindet, wobei wiederum elektrochemisch inaktive oder instabile Produkte entstehen. Natürlich müssen erneut Folgereaktionen eintreten.

Im Vergleich zu Komplex **1** ist die ähnliche Lage der Potentiale $E_p^{I(2)}$ und $E_p^{I(1)}$ des jeweils ersten Peaks zu erwähnen, was auf eine gemeinsame Komponente aus beiden Komplexen hinweisen könnte. Eventuell könnte auch ein Zusammenhang zwischen den Potentialen $E_p^{III(2)}$ und $E_p^{II(1)}$ bestehen, die ebenfalls in einem naheliegenden Wertebereich liegen.

Wiederum muss noch geklärt werden, wie viele Elektronen bei der Oxidation pro Molekül übertragen werden. Es sei dabei aber zunächst auf spätere Experimente in den folgenden Abschnitten verwiesen.

3.2.4 Cyclische Voltammetrie von Komplex **3**

Die cyclovoltammetrischen Eigenschaften von Komplex **3** wurden wie bei den vorherigen Experimenten in einer Lösung von 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ an einer Pt-Scheibenelektrode bestimmt.

Um sich eine Übersicht zu verschaffen, wurden Cyclovoltammogramme im gesamten zugänglichen Potentialbereich aufgenommen. Dabei wurde der positive und der negative Potentialbereich ausgehend von einem Startpotential E_i von -0,217 V bis zu den Umschaltpotentialen E_{λ} von 1,783 V bzw. -2,217 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit v von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ analysiert.

Danach wurde eine Messreihe mit verschiedenen Konzentrationen ($c = 0,5 \text{ mM}$, 1 mM und 2 mM) und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und den Umschaltpotentialen $E_{\lambda_1} = 1,483 \text{ V}$ und $E_{\lambda_2} = 1,083 \text{ V}$ aufgenommen.

Ein Teil der Aufnahmen ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

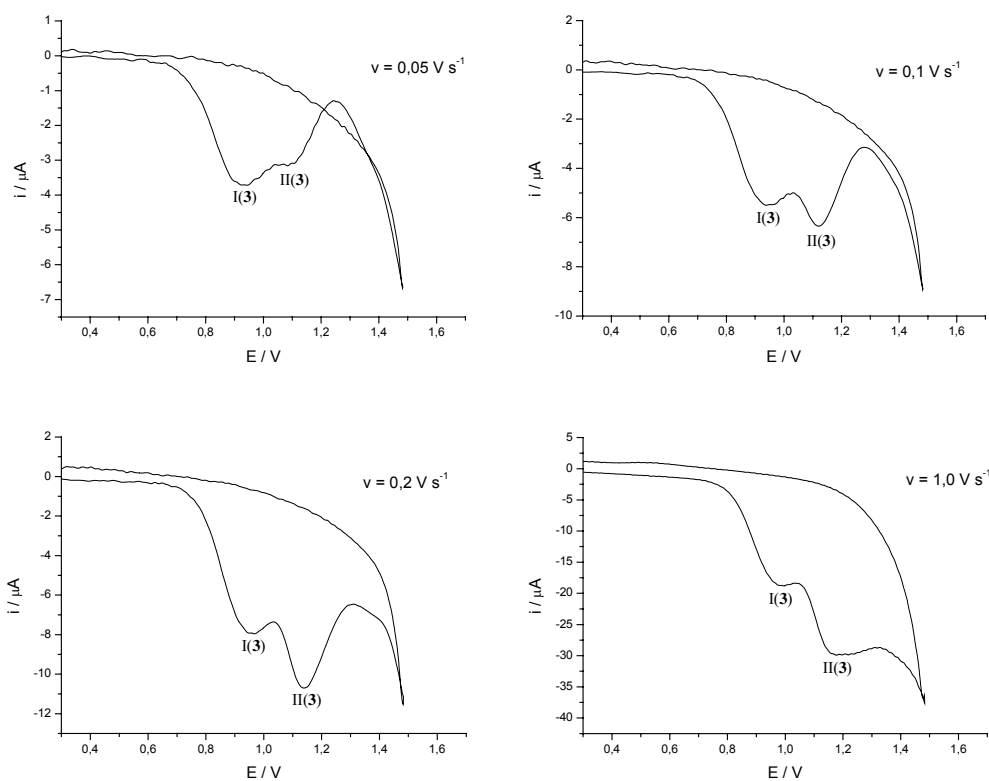


Abbildung 3.7: Cyclovoltammogramme von **3** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

Zwei Oxidationspeaks I(**3**) und II(**3**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(3)} \approx 1,0$ V und $E_p^{II(3)} \approx 1,1$ V konnten im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217$ V und $E_{\lambda_1} = 1,483$ V beobachtet werden. Auch bei diesen Messungen wurden keine zugehörigen Rückpeaks im Voltammogramm erkannt.

Zur genaueren Analyse wurde bis zum Potential $E_{\lambda_2} = 1,083$ V aufgenommen. Dabei wurde nur der erste Oxidationspeak I(**3**) und wiederum kein zugehöriger Rückpeak beobachtet.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_{\lambda} = -2,217$ V enthielten die Cyclovoltammogramme kein Reduktionssignal. Wie Komplex **1** und **2** ist auch Komplex **3** oxidierbar, aber nicht reduzierbar.

Tabelle 3.3: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **3**, $c = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(3)}$ ^{b)}	$E_p^{II(3)}$ ^{b)}	$i_p^{I(3)}$ ^{c)}	$i_p^{II(3)}$ ^{c)}	$f_{I(3)}$ ^{d)}	$f_{II(3)}$ ^{d)}
0,02	0,951	---	-2,308	---	-16,3	---
0,05	0,940	1,083	-3,680	-3,160	-16,5	-14,1
0,1	0,954	1,125	-5,567	-6,400	-17,6	-20,2
0,2	0,954	1,140	-8,025	-10,725	-17,9	-24,0
0,5	0,978	1,167	-12,875	-19,083	-18,2	-27,0
1,0	1,004	1,188	-19,000	-30,000	-19,0	-30,0
2,0	1,040	1,226	-20,750	-28,750	-14,6	-20,3

^{a)} Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

^{b)} Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

^{c)} Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

^{d)} Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{vc}$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Auch bei der Oxidation von Komplex **3** muss es sich um chemisch irreversible Prozesse handeln, weil keine Rückpeaks zu den Oxidationspeaks I(**3**) und II(**3**) beobachtet wurden. Es konnten keine Werte für das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz berechnet werden. Eine Übersicht der bestimmten Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion ist in Tabelle 3.3 für $c = 1$ mM angegeben.

Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ändert sich das Peakpotential des ersten Signals zumindest bei den niedrigen Geschwindigkeiten nur wenig, das des zweiten zeigt ansteigende Werte. Allerdings wurden bei den niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten und bei der größten Cyclovoltammogramme aufgenommen, bei denen zum Teil nur ein Peak zu sehen war. Bei den Peakströmen ist zu beobachten, dass der Wert für den zweiten Peak vom Betrag her, abgesehen von den Aufnahmen bei den niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten stets größer ist als der Wert für den ersten Peak.

Die Peakstromfunktion ist vor allem beim ersten Signal nahezu konstant, was auf einen diffusionskontrollierten Oxidationsprozess schließen lässt. Die Werte für das zweite Signal schwanken dagegen sehr.

Die Messungen mit den Konzentrationen $c = 0,5 \text{ mM}$, 1 mM und 2 mM ergaben vergleichbare Ergebnisse, die sich nur in der Größe der einzelnen elektrochemischen Parameter unterscheiden. Bemerkenswert ist, dass auch Voltammogramme aufgenommen wurden, bei denen nur *ein* ausgeprägter Peak zu sehen war und zudem starke Verzerrungen nach der Grundstromkorrektur auftraten. Die Ursache hierfür ist nicht geklärt, weil die Messungen der Grundströme sowie des Komplexes selbst normales Aussehen aufwiesen.

Der Verlauf der Oxidation von Komplex **3** über zwei Oxidationspeaks lässt darauf schließen, dass der Komplex **3** zunächst zu $\mathbf{3}^+$ oxidiert wird und anschließend durch eine chemische Folgereaktion ein Produkt $\mathbf{3}^{+}$ entsteht, das wiederum elektrochemisch aktiv ist und zum Beispiel zu $\mathbf{3}^{2+}$ weiterreagiert (ECE-Mechanismus wie bei Komplex **1**).

Dadurch, dass wieder keine Rückpeaks erkennbar waren, muss es sich bei dem entstehenden Produkt oder den entstehenden Produkten um Stoffe handeln, die weiterreagieren oder nicht stabil sind. Die Frage, wie viele Elektronen pro Molekül übertragen werden, soll zu einem späteren Zeitpunkt in den nachfolgenden Abschnitten geklärt werden.

Im Vergleich zu den Komplexen **1** und **2** ist die ähnliche Lage der Potentiale $E_p^{I(3)}$, $E_p^{I(2)}$ und $E_p^{I(1)}$ des jeweils ersten Peaks auffällig, was eine gemeinsame Komponente in allen drei Komplexen vermuten lässt. Das zweite Peakpotential lässt sich dabei nicht den weiteren Peakpotentialen aus den beiden anderen Komplexen zuordnen.

Zur weiteren Charakterisierung wird in den folgenden Abschnitten die Analyse der zugehörigen Liganden **4** - **6** beitragen. Dabei wird geklärt, inwiefern sich die Komplexe von ihren Liganden unterscheiden, also welche Rolle das Palladium in den Komplexen spielt.

3.2.5 Cyclische Voltammetrie von Ligand **4**

Der Ligand **4** ($R = \text{tert.}-\text{butyl}$) wurde in einer Lösung von $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ untersucht. Dabei kam eine Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode zum Einsatz. Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt.

Wie bei der Untersuchung der Komplexe wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, bei denen im positiven und im negativen Potentialbereich von einem Startpotential E_i von $-0,217 \text{ V}$ bis zu den Umschaltpotentialen E_λ von $1,783 \text{ V}$ bzw. $-2,217 \text{ V}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit v von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ gemessen wurde.

Danach wurde eine Reihe von Messungen mit der Konzentration $c = 1 \text{ mM}$ und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ durchgeführt.

Außerdem wurden Cyclovoltammogramme bei Zugabe von Ligand **4** und Komplex **1** mit einer Konzentration von jeweils $0,4 \text{ mM}$ mit dem oben genannten Start- und Umschaltpotential und den obigen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen.

Ein Teil der Strom-Spannungs-Kurven ist in Abbildung 3.8 und 3.9 dargestellt.

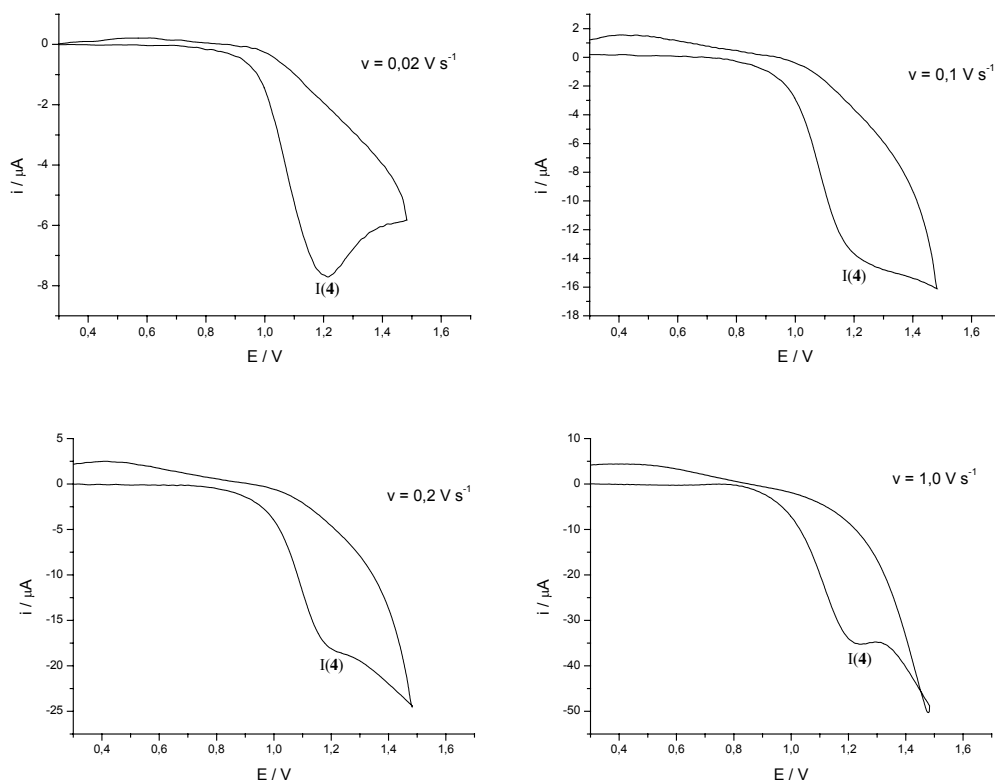


Abbildung 3.8: Cyclovoltammogramme von **4** in $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

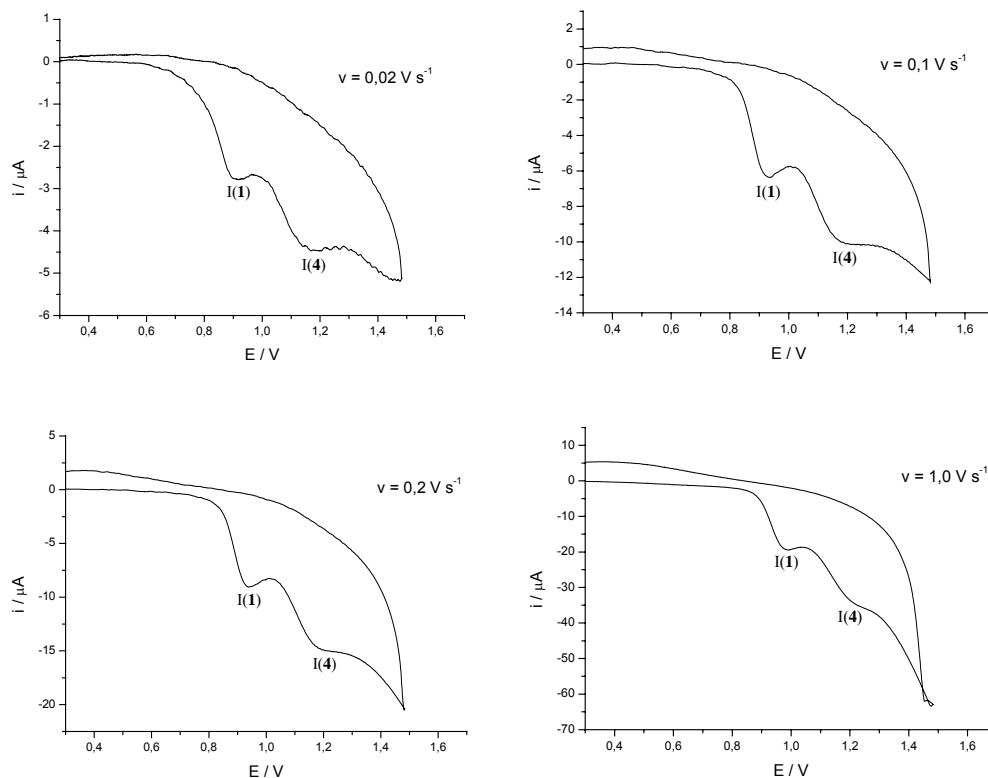


Abbildung 3.9: Cyclovoltammogramme von **4** mit **1** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$,
 $c(\mathbf{4}) = c(\mathbf{1}) = 0,4 \text{ mM}$.

In den Cyclovoltammogrammen, die von Ligand **4** ohne Zusatz von Komplex **1** aufgenommen wurden, konnte im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ ein Oxidationspeak I(**4**) mit dem Peakpotential $E_p^{I(4)} \approx 1,2 \text{ V}$ beobachtet werden. Zu diesem Oxidationspeak gab es keinen entsprechenden Rückpeak.

Es wurde kein Reduktionspeak im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_\lambda = -2,217 \text{ V}$ beobachtet.

In den von der Mischung aus Ligand **4** mit dem zugehörigen Komplex **1** aufgenommenen Cyclovoltammogrammen konnten im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ die zwei Oxidationspeaks I(**1**) und I(**4**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(1)} \approx 0,9 \text{ V}$ und $E_p^{I(4)} \approx 1,2 \text{ V}$ wiedererkannt werden, wobei keine Rückpeaks zu sehen waren.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_\lambda = -2,217 \text{ V}$ konnte kein Reduktionssignal beobachtet werden.

Tabelle 3.4: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **4**, $c = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(4)}$ ^{b)}	$i_p^{I(4)}$ ^{c)}	$f_{I(4)}$ ^{d)}
0,02	1,204	-7,650	-54,1
0,05	1,269	-11,325	-50,6
0,1	1,247	-14,200	-44,9
0,2	1,219	-18,750	-41,9
0,5	1,219	-27,750	-39,2
1,0	1,247	-35,100	-35,1
2,0	1,283	-40,500	-28,6

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Tabelle 3.5: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **4** mit **1**, $c(4) = c(1) = 0,4$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(1)}$ ^{b)}	$E_p^{I(4)}$ ^{b)}	$i_p^{I(1)}$ ^{c)}	$i_p^{I(4)}$ ^{c)}	$f_{I(1)}$ ^{d)}	$f_{I(4)}$ ^{d)}
0,02	0,916	1,183	-2,760	-4,500	-48,8	-79,5
0,05	0,923	1,216	-4,520	-7,400	-50,5	-82,7
0,1	0,933	1,216	-6,510	-10,200	-51,5	-80,6
0,2	0,933	1,203	-9,100	-15,050	-50,9	-84,1
0,5	0,926	1,216	-14,300	-26,500	-50,6	-93,7
1,0	0,983	1,233	-19,840	-35,360	-49,6	-88,4
2,0	1,016	1,266	-25,000	-45,800	-44,2	-81,0

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Da kein Rückpeak zu dem Oxidationspeak I(4) beobachtet wurde, muss genau wie bei dem zugehörigen Komplex 1 eine schnelle Folgereaktion ablaufen und somit ein chemisch irreversibler Prozess stattfinden. Es konnten keine Werte für das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz berechnet werden. Eine Übersicht der bestimmten Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion ist in Tabelle 3.4 für $c = 1 \text{ mM}$ angegeben.

Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ändern sich die Peakpotentiale nur geringfügig. Allerdings geht das Signal in eine Schulter über.

Die Peakstromfunktion weist vom Betrag her stark abfallende Werte auf, was auf einen Oxidationsprozess schließen lässt, der nicht diffusionskontrolliert abläuft.

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen von Ligand 4 mit denen von Komplex 1, lassen sich folgende Aussagen treffen. Die Werte der Peakpotentiale $E_p^{I(4)}$ und $E_p^{II(1)}$ liegen in gleichen Bereichen. Das zweite Signal in den Aufnahmen der Cyclovoltammogramme von Komplex 1 könnte also von Ligand 4 herrühren. Auch die Ergebnisse der Experimente an der Mischung aus den beiden Substraten gleicher Konzentration bestätigen dies. Es sind zwei Oxidationspeaks zu beobachten, wobei der erste dem Komplex und der zweite dem Liganden zuzuordnen ist. Ein weiterer Peak kommt nicht vor, was dafür spricht, dass das zweite Signal des Komplexes mit dem Signal des Liganden zusammenfällt. Das würde bedeuten, dass bei der Oxidation des Komplexes auf irgendeine Art der Ligand entstehen muss, der dann für das entsprechende Signal verantwortlich ist. Das heißt also, dass sich der Komplex zersetzt und das Metall abgespalten wird.

Eine Übersicht der Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion, die von der Mischung aus Ligand 4 und Komplex 1 bestimmt wurden, ist in Tabelle 3.5 für eine Konzentration von jeweils 0,4 mM angegeben.

Dabei ändern sich die Peakpotentiale mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nur wenig. Im Vergleich zu den gemessenen Werten für die Peakpotentiale von Ligand 4 ohne Zusatz von Komplex 1 liegen die Werte für die Peakpotentiale, die aus der Mischung beider Substrate ermittelt wurden immer etwas niedriger. Die Peakstromfunktion weist einen nahezu konstanten Wert auf.

3.2.6 Cyclische Voltammetrie von Ligand **5**

Die Untersuchung von Ligand **5** (R = isopropyl) mittels cyclischer Voltammetrie wurde in einer Lösung von 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter verschiedenen Bedingungen an einer Pt-Scheibenelektrode durchgeführt.

Im positiven und im negativen Potentialbereich wurde mit einem Startpotential E_i von -0,217 V und den Umschaltpotentialen E_λ von 1,783 V bzw. -2,217 V gemessen. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit ν von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ aufgenommen.

Von Ligand **5** wurde eine Reihe von Messungen mit der Konzentration $c = 1 \text{ mM}$ und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ durchgeführt.

Zusätzlich wurde eine Reihe von Messungen bei Zugabe von Ligand **5** und dem zugehörigen Komplex **2** mit einer Konzentration von jeweils 1 mM mit dem oben genannten Start- und Umschaltpotential und den obigen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt.

Ein Teil der Aufnahmen ist in Abbildung 3.10 und 3.11 dargestellt.

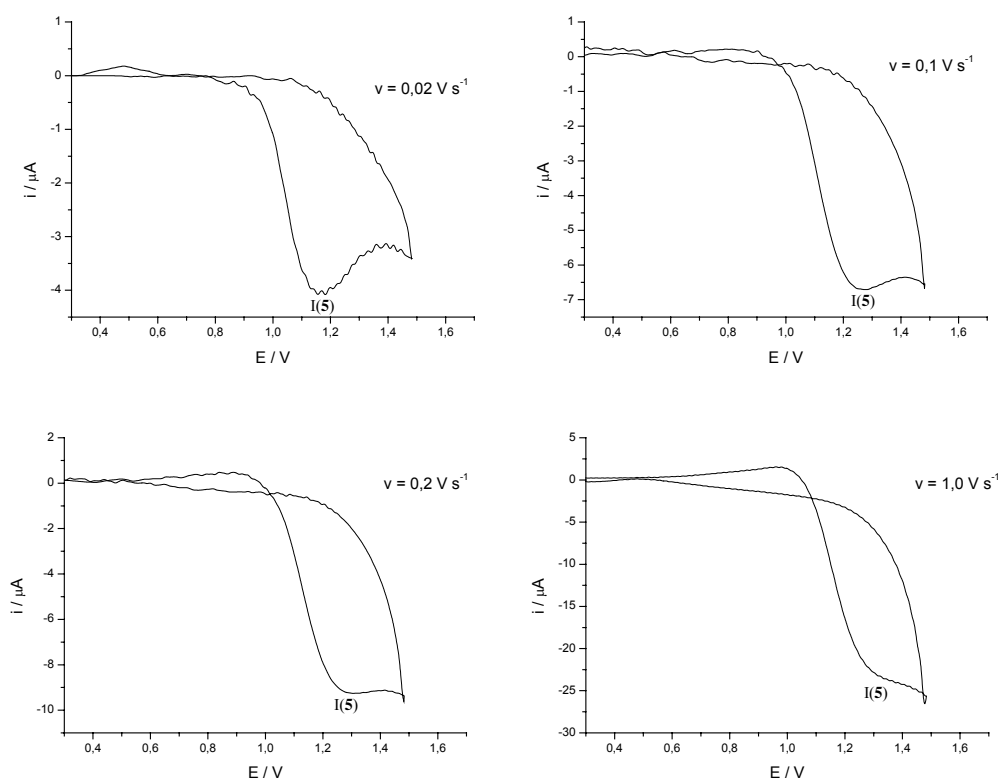


Abbildung 3.10: Cyclovoltammogramme von **5** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

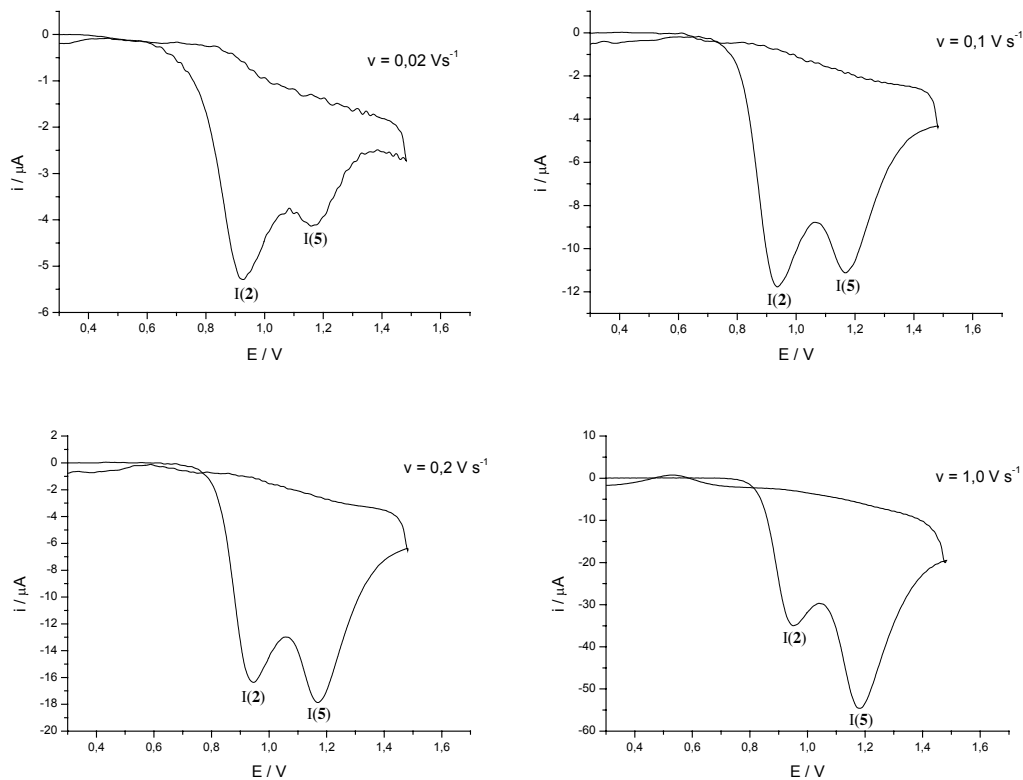


Abbildung 3.11: Cyclovoltammogramme von **5** mit **2** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$,
 $c(\mathbf{5}) = c(\mathbf{2}) = 1 \text{ mM}$.

In den Cyclovoltammogrammen, die von Ligand **5** ohne Zusatz von Komplex **2** im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ aufgenommen wurden, wurde der Oxidationspeak I(**5**) mit dem Peakpotential $E_p^{I(\mathbf{5})} \approx 1,3 \text{ V}$ beobachtet. Ein zugehöriger Rückpeak konnte nicht erkannt werden.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_\lambda = -2,217 \text{ V}$ fand keine durch einen Peak gekennzeichnete Reduktion statt.

In den Cyclovoltammogrammen, die von der Mischung aus Ligand **5** und dem zugehörigen Komplex **2** gemacht wurden, konnten im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ die zwei Oxidationspeaks I(**2**) und I(**5**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(\mathbf{2})} \approx 0,9 \text{ V}$ und $E_p^{I(\mathbf{5})} \approx 1,2 \text{ V}$ wiedererkannt werden, wobei der Wert des Peakpotentials für den Liganden etwas niedriger ausfiel. Rückpeaks tauchten auch bei diesen Messungen nicht auf.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_\lambda = -2,217 \text{ V}$ wurde kein Reduktionssignal beobachtet.

Tabelle 3.6: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **5**, $c = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(5)}$ ^{b)}	$i_p^{I(5)}$ ^{c)}	$f_{I(5)}$ ^{d)}
0,02	1,169	-4,125	-29,2
0,05	1,226	-5,220	-23,3
0,1	1,254	-6,640	-21,0
0,2	1,297	-9,375	-21,0
0,5	1,319	-14,800	-20,9
1,0	1,326	-23,550	-23,6
2,0	1,333	-32,750	-23,2

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Tabelle 3.7: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **5** mit **2**, $c(5) = c(2) = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(2)}$ ^{b)}	$E_p^{I(5)}$ ^{b)}	$i_p^{I(2)}$ ^{c)}	$i_p^{I(5)}$ ^{c)}	$f_{I(2)}$ ^{d)}	$f_{I(5)}$ ^{d)}
0,02	0,926	1,162	-5,280	-4,110	-37,3	-29,1
0,05	0,940	1,169	-8,250	-6,950	-36,9	-31,1
0,1	0,940	1,169	-11,625	-11,100	-36,8	-35,1
0,2	0,940	1,169	-16,400	-17,800	-36,7	-39,8
0,5	0,954	1,183	-25,200	-34,000	-35,6	-48,1
1,0	0,954	1,183	-35,200	-54,400	-35,2	-54,4
2,0	0,997	1,269	-42,800	-70,400	-30,3	-49,8

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Aufgrund der Abwesenheit eines Rückpeaks zu dem Oxidationspeak I(5) muss wieder ein chemisch irreversibler Prozess ablaufen. Erneut konnten deswegen keine Werte für das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz berechnet werden. Eine Übersicht der bestimmten Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion ist in Tabelle 3.6 für $c = 1 \text{ mM}$ angegeben.

Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit erhöhen sich die Werte für die Peakpotentiale kontinuierlich. Wie schon bei Ligand 4 zeigen die Signale in den Cyclovoltammogrammen, die bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen wurden, eine deutliche Peakform, während sie bei höherer Geschwindigkeit in Form einer Schulter zu sehen sind. Auffällig ist, dass die Werte für den Peakstrom des ersten Signals vom Betrag her bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit größer sind als die des zweiten, dann aber bei größeren Geschwindigkeiten kleiner werden, sodass sich deren Verhältnis zueinander umdreht. Dieser Effekt könnte möglicherweise durch die unterschiedliche Löslichkeit und zunächst schlechte Durchmischung in der Messzelle erklärt werden.

Die Peakstromfunktion weist vom Betrag her abfallende Werte auf, was auf einen Oxidationsprozess schließen lässt, der nicht diffusionskontrolliert abläuft.

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen von Ligand 5 mit denen des entsprechenden Komplexes 2, so lassen sich folgende Aussagen machen. Die Werte für das Peakpotential des Liganden $E_p^{I(5)}$ liegen im gleichen Bereich wie die Werte für das Peakpotential $E_p^{III(2)}$ des dritten Signals des Komplexes. Das bedeutet, dass dieses Signal in den Cyclovoltammogrammen des Komplexes dem Signal in denen des Liganden zugeordnet werden kann. Das deutet wiederum daraufhin, dass bei der Oxidation des Komplexes der Ligand entsteht, der dann für dieses Signal verantwortlich ist.

Betrachtet man die Ergebnisse der Messungen von der Mischung aus Ligand 5 und dem zugehörigen Komplex 2, so fällt zunächst auf, dass nicht drei Signale wie bei den Cyclovoltammogrammen, die unter der alleinigen Zugabe von Komplex 2 aufgenommen wurden, vorkommen. Es treten nur zwei Signale in Erscheinung, die aber dem Komplex und dem Liganden zugeordnet werden können. Das dritte Signal könnte aufgrund seiner schwachen Intensität überdeckt sein.

Eine Übersicht der Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion, die von der Mischung aus Ligand 5 und Komplex 2 bestimmt wurden, ist in Tabelle 3.7 für eine Konzentration von jeweils 1 mM angegeben. Dabei ändern sich die Peakpotentiale mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nur wenig, während die Peakstromfunktion für das erste Signal einen relativ konstanten Wert und für das zweite stark ansteigende Werte aufweist.

3.2.7 Cyclische Voltammetrie von Ligand **6**

Für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme wurde Ligand **6** (R = phenyl) in einer Lösung von 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gebracht und in der üblichen Versuchsanordnung mit einer Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode unter Variation der Parameter analysiert.

Zuerst wurden, wie mit den anderen Liganden auch, Cyclovoltammogramme aufgenommen, bei denen der positive und der negative Potentialbereich ausgehend von einem Startpotential E_i von -0,217 V bis zu den Umschaltpotentialen E_λ von 1,783 V bzw. -2,217 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit v von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ untersucht wurde.

Danach wurde erneut eine Reihe von Messungen mit der Konzentration $c = 1 \text{ mM}$ und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ durchgeführt.

Mit einer Reihe von Messungen bei Zugabe von Ligand **6** und Komplex **3** in gleicher Konzentration von jeweils 1 mM mit dem oben genannten Start- und Umschaltpotential und den obigen Vorschubgeschwindigkeiten wurden weitere Ergebnisse gesammelt.

Ein Teil der Strom-Spannungs-Kurven ist in Abbildung 3.12 und 3.13 dargestellt.

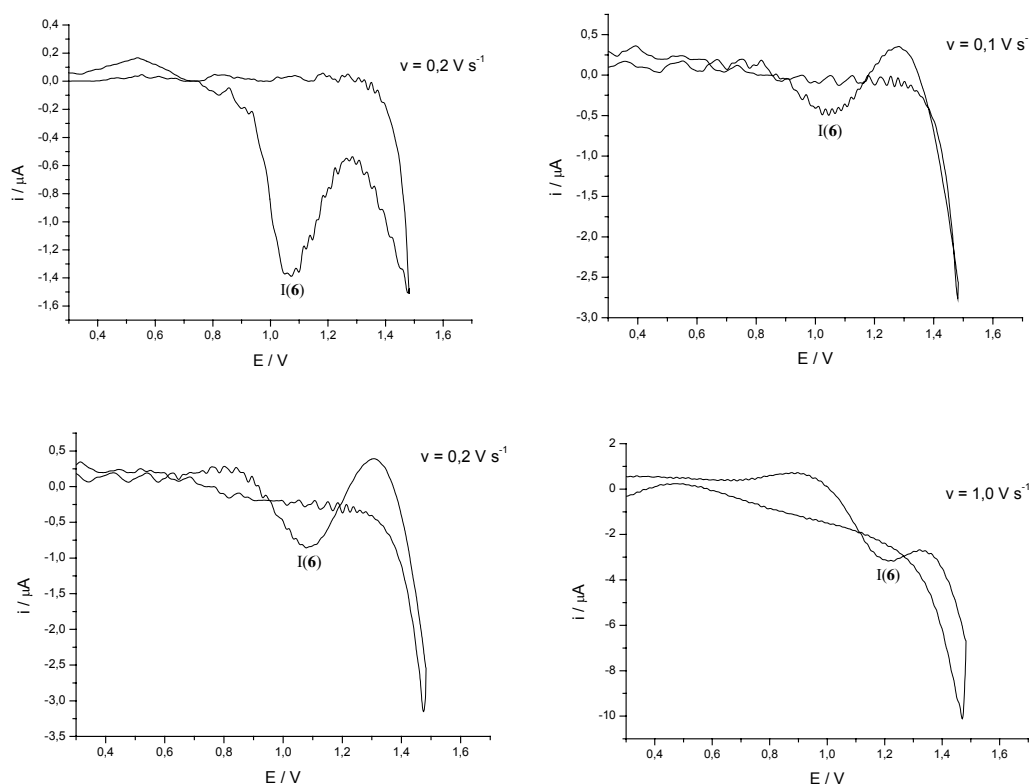


Abbildung 3.12: Cyclovoltammogramme von **6** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

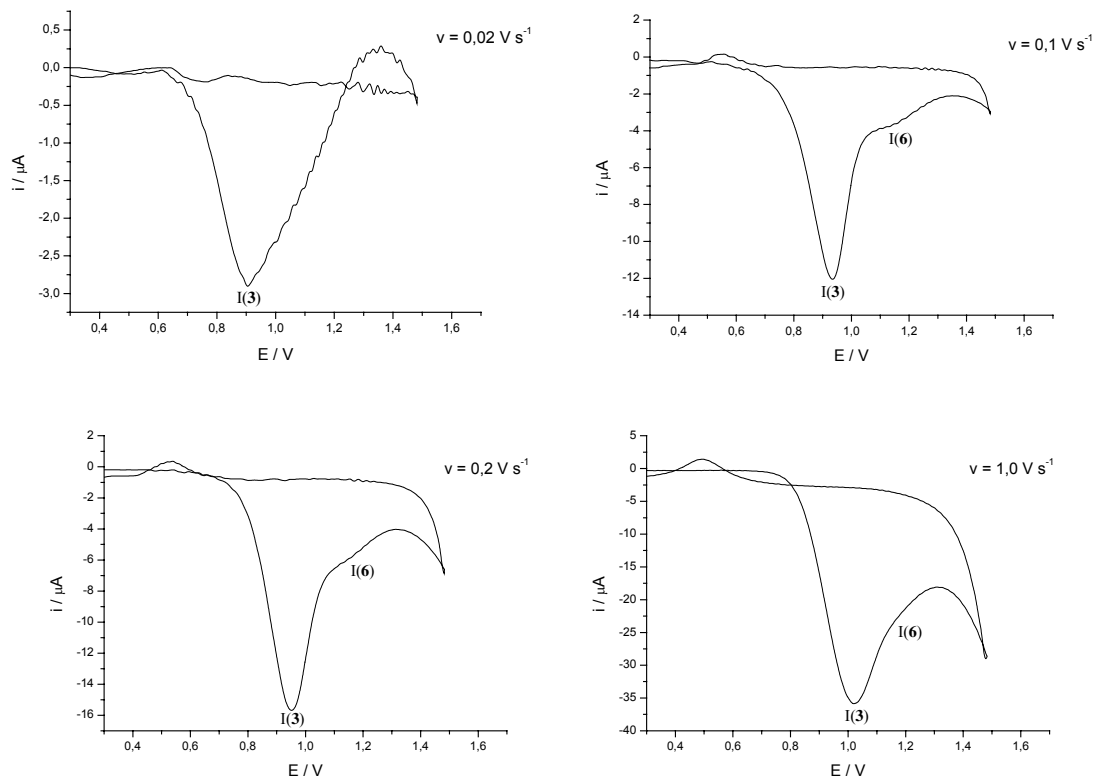


Abbildung 3.13: Cyclovoltammogramme von **6** mit **3** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$,
 $c(\mathbf{6}) = c(\mathbf{3}) = 1 \text{ mM}$.

In den Cyclovoltammogrammen, die von Ligand **6** alleine aufgenommen wurden, konnte im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ ein Oxidationspeak I(**6**) mit dem Peakpotential $E_p^{I(\mathbf{6})} \approx 1,0 \text{ V}$ beobachtet werden. Ein zugehöriger Rückpeak ist nicht zu sehen. Auffällig bei diesen Messungen waren die stark verzerrten Aufnahmen, die nach der Grundstromkorrektur erhalten wurden.

Bei der Untersuchung von der Mischung aus Ligand **6** mit dem zugehörigen Komplex **3** konnten im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ die zwei Oxidationspeaks I(**3**) und I(**6**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(\mathbf{3})} \approx 0,9 \text{ V}$ und $E_p^{I(\mathbf{6})} \approx 1,1 \text{ V}$ wiedererkannt werden, wobei keine Rückpeaks zu sehen waren. Dabei war der erste Peak stark ausgeprägt, während der zweite nur in Form einer Schulter und bei niedrigen und ganz hoher Vorschubgeschwindigkeit gar nicht zu sehen war.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_\lambda = -2,217 \text{ V}$ konnte weder bei Ligand **6** noch bei der Mischung aus Ligand **6** und Komplex **3** ein Reduktionssignal beobachtet werden.

Tabelle 3.8: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **6**, $c = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(6)}$ ^{b)}	$i_p^{I(6)}$ ^{c)}	$f_{I(6)}$ ^{d)}
0,02	1,083	-1,390	-9,8
0,05	1,069	-0,400	-1,8
0,1	1,047	-0,520	-1,6
0,2	1,076	-0,860	-1,9
0,5	1,140	-1,620	-2,3
1,0	1,197	-3,300	-3,3
2,0	1,240	-2,400	-1,7

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Tabelle 3.9: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **6** mit **3**, $c(6) = c(3) = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(3)}$ ^{b)}	$E_p^{I(6)}$ ^{b)}	$i_p^{I(3)}$ ^{c)}	$i_p^{I(6)}$ ^{c)}	$f_{I(3)}$ ^{d)}	$f_{I(6)}$ ^{d)}
0,02	0,904	---	-2,920	---	-20,6	---
0,05	0,940	---	-4,890	---	-21,9	---
0,1	0,933	1,126	-12,150	-3,825	-38,4	-12,1
0,2	0,940	1,154	-15,600	-6,000	-34,9	-13,4
0,5	0,990	1,169	-25,500	-12,450	-36,1	-17,6
1,0	1,012	1,190	-36,000	-22,000	-36,0	-22,0
2,0	1,083	---	-46,200	---	-32,7	---

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Wie bei der Untersuchung der anderen Liganden kann man auch hier auf einen chemisch irreversiblen Prozess für die Oxidation von Ligand **6** schließen, weil kein Rückpeak zu dem Oxidationspeak I(**6**) beobachtet wurde. Es konnten keine Werte für das Formalpotential und die Peakpotentialdifferenz berechnet werden. Eine Übersicht der bestimmten Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion ist in Tabelle 3.8 für $c = 1$ mM angegeben. Ungewöhnlich waren die Werte für die Peakstromfunktion, was in Verbindung mit den schlechten Aufnahmen der Cyclovoltammogramme stehen könnte. Nach der Grundstromkorrektur waren diese verzerrt und verschoben. Dies erklärt auch die unterschiedlichen Werte für die Peakpotentiale und die Peakströme, die für weitere Auswertungen nicht benutzt werden. Möglicherweise treten hier Abscheidungsprozesse auf, die die Elektrode desaktivieren.

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen von Ligand **6** mit denen von Komplex **3**, lassen sich folgende Aussagen treffen. Die Werte der Peakpotentiale $E_p^{I(6)}$ und $E_p^{II(3)}$ liegen in ähnlichen Bereichen. In den Cyclovoltammogrammen von Komplex **3** kann das zweite Signal also von Ligand **6** herrühren. Erstaunlich sind allerdings die Ergebnisse von der Mischung aus den beiden Substraten gleicher Konzentration. Es sind zwei Oxidationspeaks zu beobachten, wobei der erste stark ausgeprägt, während der zweite nur in Form einer Schulter zu sehen ist. Der erste Peak könnte zwar dem Komplex zugeordnet werden, aber warum der zweite und größere Peak des Komplexes nur als Schulter zu sehen ist, bleibt unerklärlich. Das zweite Signal kann wie bei den vorherigen Komplexen dem Liganden zugeordnet werden, aber diese Zuordnung ist nicht eindeutig. Außerdem konnte in den Cyclovoltammogrammen ein Rückpeak beobachtet werden, der allerdings weder beim Ligand alleine noch bei dem Komplex alleine zu finden ist. Es könnte jedoch eine Reaktion zwischen Komplex und Ligand stattgefunden haben, wobei ein neues elektrochemisch aktives Produkt entstand, das reduziert werden kann. Möglicherweise stabilisiert auch die Zugabe von Ligand **6** das Oxidationsprodukt des Komplexes. Da kein weiterer Peak vorkommt, fallen die Werte für das Peakpotential des zweiten Signals des Komplexes mit denen des Liganden wieder zusammen. Das bedeutet wiederum, dass bei der Oxidation des Komplexes eine Zersetzung stattfindet und der Ligand entsteht, der dann für das entsprechende Signal verantwortlich ist.

Eine Übersicht der Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion, die von der Mischung aus Ligand **6** und Komplex **3** bestimmt wurden, ist in Tabelle 3.9 für eine Konzentration von jeweils 1 mM angegeben. Dabei ändern sich die Peakpotentiale mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nur wenig und die Peakstromfunktion weist zumindest bei den mittleren Vorschubgeschwindigkeiten einen relativ konstanten Wert auf.

3.2.8 Cyclische Voltammetrie in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid

Zur genaueren Untersuchung der Pd-S-Pincer-Komplexe wurden mit Komplex **1** und Tetrabutylammoniumchlorid (**7**) weitere Cyclovoltammogramme aufgenommen. Anhand von Messungen von **7** alleine und der Mischung aus **7** und Komplex **1** soll geklärt werden, welchen Einfluss das Chloridion in den Komplexen hat. Bei einer Dissoziation des Chlorids aus den Komplexen und der Oxidation zu Chlor muss das entsprechende Signal bei der Untersuchung von **7** zu erkennen sein.

Die Analyse von **7** wurde in einer Lösung von 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Dabei diente eine Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode.

Es wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, bei denen der positive und der negative Potentialbereich von einem Startpotential E_i von -0,217 V bis zu den Umschaltpotentialen E_λ von 1,783 V bzw. -2,217 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit ν von $0,1 \text{ V s}^{-1}$ untersucht wurde.

Mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, $0,2 \text{ V s}^{-1}$, $0,5 \text{ V s}^{-1}$, $1,0 \text{ V s}^{-1}$ und $2,0 \text{ V s}^{-1}$) wurden Cyclovoltammogramme mit dem Startpotential $E_i = -0,217 \text{ V}$ und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,483 \text{ V}$ aufgenommen.

Außerdem wurde eine Reihe von Messungen bei Zugabe von **7** und Komplex **1** mit den Konzentrationsverhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1 mit dem oben genannten Start- und Umschaltpotential und den obigen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt.

Ein Teil der Aufnahmen ist in Abbildung 3.14 und 3.15 dargestellt.

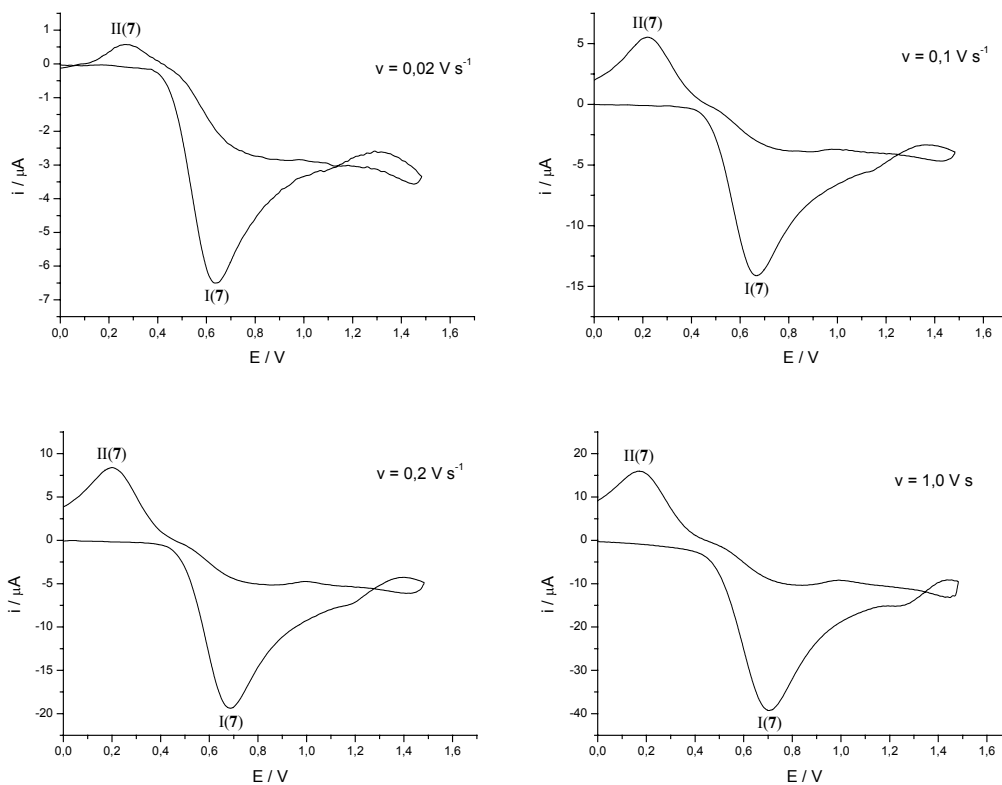


Abbildung 3.14: Cyclovoltammogramme von **7** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$.

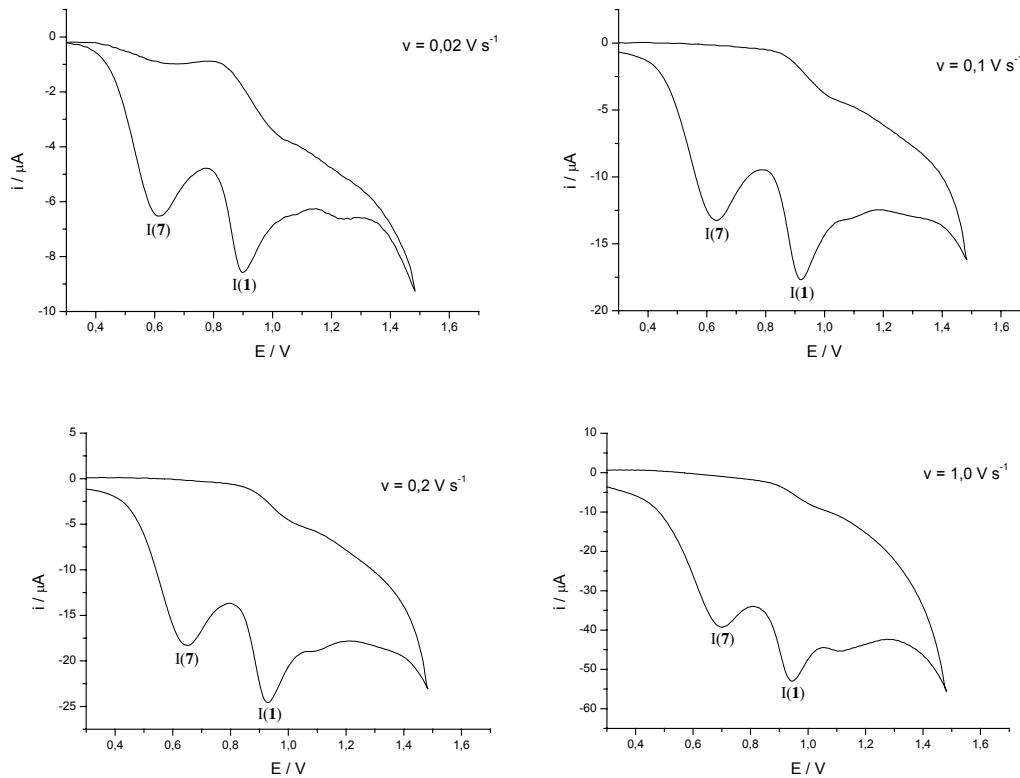


Abbildung 3.15: Cyclovoltammogramme von **7** mit **1** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$,
 $c(\mathbf{7}) = c(\mathbf{1}) = 1 \text{ mM}$.

In den Cyclovoltammogrammen, die von Tetrabutylammoniumchlorid (**7**) alleine aufgenommen wurden, konnte im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217$ V und $E_\lambda = 1,483$ V ein Oxidationspeak I(**7**) mit entsprechendem Rückpeak II(**7**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(7)} \approx 0,7$ V und $E_p^{II(7)} \approx 0,2$ V beobachtet werden. Es findet eine Oxidation von Chlorid zu Chlor und eine Reduktion von Chlor zu Chlorid statt ($2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$).

Die von der Mischung aus **7** mit dem Komplex **1** mit einer Konzentration von jeweils 1 mM erhaltenen Cyclovoltammogramme zeigten im Potentialbereich zwischen $E_i = -0,217$ V und $E_\lambda = 1,483$ V die zwei Oxidationspeaks I(**7**) und I(**1**) mit den Peakpotentialen $E_p^{I(7)} \approx 0,6$ V und $E_p^{I(1)} \approx 0,9$ V. Der zweite Peak von Komplex **1** war teilweise gar nicht oder nur in Form einer leichten Schulter zu sehen und der teilweise bei der Untersuchung des Komplexes auftauchende kleine dritte Peak war ebenfalls zu beobachten. Der Rückpeak von **7** konnte nicht mehr entdeckt werden.

Im negativen Potentialbereich zwischen E_i und $E_\lambda = -2,217$ V wurde weder mit **7** alleine noch mit der Mischung aus **7** mit Komplex **1** ein Reduktionssignal beobachtet.

Tabelle 3.10: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **7**, $c = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(7)}$ ^{b)}	$E_p^{II(7)}$ ^{b)}	$\bar{E}_p^{I(7)/II(7)}$ ^{c)}	$\Delta E_p^{I(7)/II(7)}$ ^{d)}	$f_{I(7)}$ ^{e)}	$i_p^{II(7)} / i_p^{I(7)}$ ^{f)}
0,02	0,633	0,269	0,451	0,364	-45,8	0,424
0,05	0,647	0,247	0,447	0,400	-44,9	0,492
0,1	0,662	0,219	0,441	0,443	-45,1	0,617
0,2	0,690	0,204	0,447	0,486	-42,9	0,655
0,5	0,712	0,176	0,444	0,536	-41,0	0,651
1,0	0,704	0,169	0,437	0,535	-39,6	0,605
2,0	0,747	0,147	0,447	0,600	-34,3	0,715

^{a)} Spannungsvorschubgeschwindigkeit in V s^{-1}

^{b)} Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

^{c)} Mittelwertpotential in V nach Gleichung 3.1

^{d)} Peakpotentialdifferenz in V nach Gleichung 3.2

^{e)} Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $\text{A s}^{1/2} \text{cm}^3 \text{V}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$

^{f)} Peakstromverhältnis nach Gleichung 3.3

Tabelle 3.11: Elektrochemische Parameter der Oxidation von **7** mit **1**, $c(\mathbf{7}) = c(\mathbf{1}) = 1$ mM.

v ^{a)}	$E_p^{I(7)}$ ^{b)}	$E_p^{I(1)}$ ^{b)}	$i_p^{I(7)}$ ^{c)}	$i_p^{I(1)}$ ^{c)}	$f_{I(7)}$ ^{d)}	$f_{I(1)}$ ^{d)}
0,02	0,612	0,904	-6,550	-8,550	-46,3	-60,5
0,05	0,619	0,919	-9,600	-12,675	-42,9	-56,7
0,1	0,633	0,919	-13,300	-17,600	-42,1	-55,7
0,2	0,647	0,926	-18,300	-24,750	-40,9	-55,3
0,5	0,683	0,940	-28,500	-38,250	-40,3	-54,1
1,0	0,697	0,940	-39,200	-52,800	-39,2	-52,8
2,0	0,769	1,012	-50,400	-64,800	-35,6	-45,8

a) Spannungsvorschubgeschwindigkeit in $V s^{-1}$

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in μA und auf die Null-Linie bezogen

d) Peakstromfunktion $f_x = i_p^x / \sqrt{v}c$ in $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Für die Oxidation von Tetrabutylammoniumchlorid mit dem Oxidationspeak I(**7**) und dem zugehörigen Rückpeak II(**7**) wurden neben den Werten für die Peakpotentiale und die Peakstromfunktion auch die Werte für das Mittelwertpotential, die Peakpotentialdifferenz und das Peakstromverhältnis berechnet. Eine Übersicht der bestimmten Werte ist in Tabelle 3.10 für $c = 1$ mM angegeben.

Mit wachsender Vorschubgeschwindigkeit stiegen die Werte der Peakpotentiale für den Oxidationspeak I(**7**) leicht an, während die Werte der Peakpotentiale für den Rückpeak II(**7**) leicht abnahmen. Die Werte für das Mittelwertpotential blieben nahezu konstant, während die Werte für die Peakpotentialdifferenz anstiegen. Die hohen und zudem noch ansteigenden Werte für die Peakpotentialdifferenz sprechen für einen Vorgang, in dem zwei verschiedene chemische Spezies für die Oxidation und die Reduktion verantwortlich sind. Zum einen wird ein Chloridion zu einem Chlorradikal und einem Elektron oxidiert ($Cl^- \rightarrow Cl^\cdot + e^-$) und zum anderen findet eine Reduktion von einem Cl_2 -Molekül und zwei Elektronen zu zwei Chlorradikalen statt ($Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^\cdot$). Die Peakstromfunktion weist ansteigende Werte auf, was auf einen Oxidationsprozess schließen lässt, der nicht optimal durch die Diffusion kontrolliert wird. Das Peakstromverhältnis nimmt Werte unterhalb von 1 an, was ebenfalls auf

die Anwesenheit einer chemischen Folgereaktion in Form der Bildung eines Cl_2 -Moleküls aus zwei Chlorradikalen hinweist ($2 \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$).

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen von **7** mit denen von Komplex **1**, lassen sich folgende Aussagen treffen. Die Werte der Peakpotentiale $E_p^{I(7)}$ und $E_p^{II(7)}$ liegen in Bereichen, die bei den Ergebnissen der Untersuchung des Komplexes keine Rolle spielten. Das heißt, dass es sich bei der Oxidation von **7** und damit speziell des Chlorids um andere Signale handelt als um diejenigen, die vom Komplex herrühren. Das Chlorid in den Pd-S-Pincer-Komplexen dissoziiert nicht ab.

Betrachtet man die Cyclovoltammogramme von der Mischung aus **7** und Komplex **1** mit der Konzentration von 1 mM jeweils, so erkennt man, dass das erste Signal von **7** sowie das erste des Komplexes deutlich ausgeprägt sind, während das zweite Signal des Komplexes fast nicht zu bemerken ist. Eventuell könnte das Chlorid dafür verantwortlich sein, dass das zweite Signal des Komplexes nur andeutungsweise erscheint. Zudem ist bei der Mischung kein Rückpeak ($\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$) zu finden. Eindeutig ist aber wiederum, dass es sich bei dem Signal des Chlorids um ein zusätzliches, nicht von dem Komplex stammendes handelt.

Bei den elektroanalytischen Untersuchungen von der Mischung aus **7** und Komplex **1** mit den Konzentrationsverhältnissen 1:2 bzw. 2:1 konnte beobachtet werden, wie jeweils die Signale der Substanz mit überwiegender Konzentration stärker ausgeprägt waren im Vergleich zu denen der Substanz mit niedrigerer Konzentration. Bei der Zugabe von Komplex **1** im Überschuss waren die beiden Signale des Komplexes deutlich, während das des Chlorids schwach zu sehen war. Bei der Zugabe von **7** im Überschuss war das Signal des Chlorids deutlich und vom Komplex praktisch nur noch das erste Signal zu sehen. Möglicherweise wurde durch eine Reaktion das zweite Signal unvollständig unterdrückt. So könnte zum Beispiel das Chlorid mit $\mathbf{1}^+$ oder $\mathbf{1}^+$ reagieren. Rückpeaks, die in beiden Fällen auftauchten, können auch von Produkten kommen, die in einer Reaktion zwischen den beiden Substanzen oder mit einem Oxidationsprodukt entstehen können.

Eine Übersicht der Werte für die Peakpotentiale, die Peakströme und die Peakstromfunktion, die von der Mischung aus **7** und Komplex **1** bestimmt wurden, ist in Tabelle 3.11 für eine Konzentration von jeweils 1 mM angegeben. Dabei ändern sich die Peakpotentiale mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nur wenig und die Peakstromfunktion weist zumindest bei den mittleren Vorschubgeschwindigkeiten einen nahezu konstanten Wert auf.

3.3 Elektrolyse der Pd-S-Pincer-Komplexe

3.3.1 Elektrolyse von Komplex **1**

Die Elektrolyse von Komplex **1** wurde in einem Monitoring-Experiment [36] durchgeführt. Der Komplex wurde dabei mit einer Konzentration von $c = 0,5$ mM in einer Lösung von $0,1$ M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei den Potentialen $E_1 = 1,083$ V und $E_2 = 1,483$ V elektrolysiert. In Zeitabständen von $\Delta t = 1$ min wurde die Elektrolyse unterbrochen und es wurden Cyclovoltammogramme mit einer Pt-Mikroelektrode mit 25 μm Durchmesser bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $v = 0,02$ V s^{-1} aufgenommen.

Die Cyclovoltammogramme, die vor und im Verlauf der Elektrolyse bei $E_1 = 1,083$ V mit dem Startpotential $E_i = 0,283$ V und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,483$ V aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Zu bemerken ist, dass diese nicht die für Messungen an Ultramikroelektroden typische sigmoidale Form aufwiesen, sondern Peaks ausbildeten. Dies deutet möglicherweise auf eine Desaktivierung der Elektrodenoberfläche durch Oxidationsprodukte hin. Vor dem Beginn der Elektrolyse konnten die zwei Oxidationspeaks I(**1**) und II(**1**) mit den beiden Peakpotentialen $E_p^{\text{I}(\text{1})} \approx 1,0$ V und $E_p^{\text{II}(\text{1})} \approx 1,3$ V beobachtet werden. Die weiteren elektrochemischen Parameter sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Elektrochemische Parameter der Elektrolyse von **1** bei $E_1 = 1,083$ V.

t ^{a)}	$E_p^{\text{I}(\text{1})}$ ^{b)}	$E_p^{\text{II}(\text{1})}$ ^{b)}	$i_p^{\text{I}(\text{1})}$ ^{c)}	$i_p^{\text{II}(\text{1})}$ ^{c)}	Q_{ges} ^{d)}
0	1,003	1,293	-1,675	-2,500	0
1	1,023	1,318	-1,150	-1,660	0,086
2	1,018	1,263	-0,975	-1,200	0,168
3	1,043	1,208	-1,004	-1,096	0,217
4	1,023	1,163	-0,900	-0,950	0,264

a) Elektrolysedauer in min

b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen

c) Peakstrom in nA und auf die Null-Linie bezogen

d) Gesamtladungsmenge in C

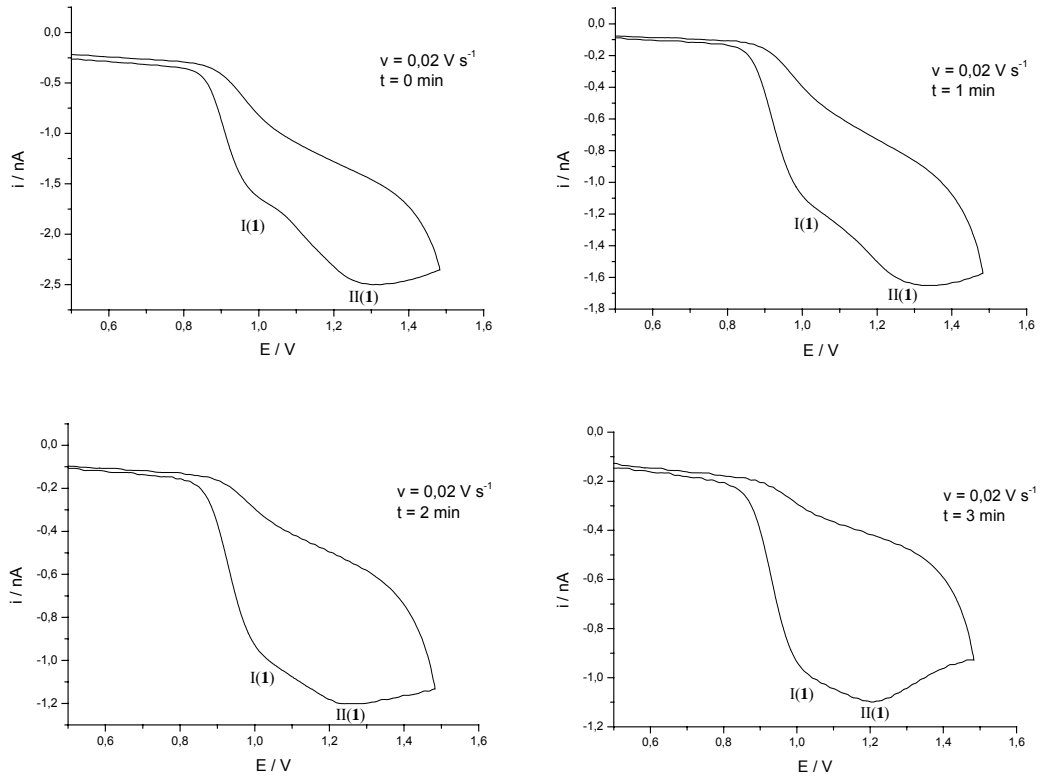


Abbildung 3.16: Cyclovoltammogramme vor und im Verlauf der Elektrolyse von **1** in $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 0,5 \text{ mM}$, $E_1 = 1,083 \text{ V}$.

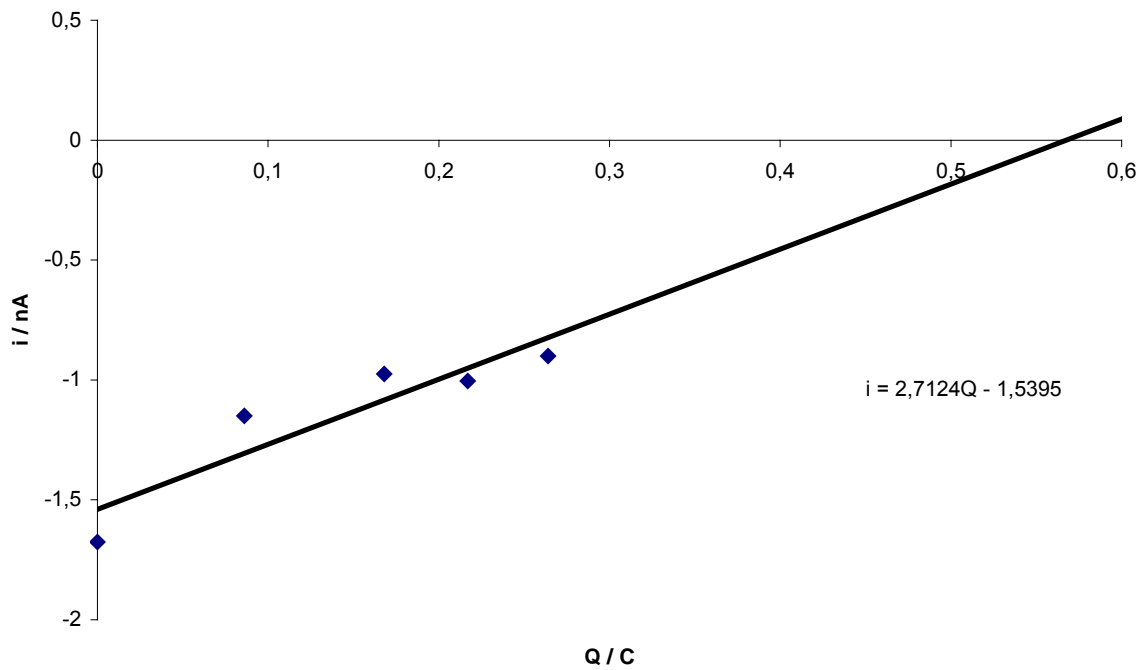


Abbildung 3.17: Oxidationspeakströme von **1** im Verlauf der Elektrolyse bei $E_1 = 1,083 \text{ V}$ als Funktion der Ladung.

Der i/Q -Plot der Elektrolyse von Komplex **1** bei E_1 ist annähernd linear (Abbildung 3.17). Der Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der x -Achse gibt den Wert der geflossenen Gesamtladung an. Die aus der Regressionsgeraden ermittelte Ladungsmenge für die Elektrolyse von Komplex **1** bei E_1 ist $Q_{\text{reg}} = 0,57$ C. Die nach Gleichung 3.6 ermittelte Anzahl der Elektronen, die damit bei der Elektrolyse pro Molekül übertragen werden, ist $n = 0,34$. Die theoretische Ladungsmenge für die Übertragung eines Elektrons beträgt $Q_{\text{th}} = 1,69$ C. Für die Elektrolyse, die bei dem Potential $E_1 = 1,083$ V durchgeführt wurde, lässt sich also folgendes sagen. Dadurch, dass für die Anzahl der Elektronen ein Wert von $n = 0,34$ berechnet wurde, lässt sich nicht schließen, dass tatsächlich ein Elektron übertragen wurde und somit dem ersten Signal der Oxidation zugeordnet werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron und nicht zwei Elektronen beteiligt sind, ist aber groß.

Allerdings wurde eine weitere Elektrolyse bei einem Potential $E_2 = 1,483$ V gemacht, deren Ergebnisse im folgenden dargestellt sind.

Die Cyclovoltammogramme, die vor und im Verlauf der Elektrolyse bei $E_2 = 1,483$ V mit dem Startpotential $E_i = 0,283$ V und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,783$ V aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Vor Beginn der Elektrolyse konnten die zwei Oxidationspeaks I(**1**) und II(**1**) mit den beiden Peakpotentialen $E_p^{\text{I}(1)} \approx 1,1$ V und $E_p^{\text{II}(1)} \approx 1,2$ V beobachtet werden. Nach der ersten Unterbrechung der Elektrolyse nach einer Minute war jedoch nur noch ein Signal zu sehen. Die elektrochemischen Parameter sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Tabelle 3.13: Elektrochemische Parameter der Elektrolyse von **1** bei $E_2 = 1,483$ V.

t ^{a)}	$E_p^{\text{I}(1)}$ ^{b)}	$E_p^{\text{II}(1)}$ ^{b)}	$i_p^{\text{I}(1)}$ ^{c)}	$i_p^{\text{II}(1)}$ ^{c)}	Q_{ges} ^{d)}
0	1,063	1,233	-1,439	-1,656	0
1	---	1,133	---	-1,106	0,181
2	---	1,104	---	-0,717	0,300
3	---	1,104	---	-0,558	0,399

^{a)} Elektrolysedauer in min

^{b)} Peakpotential in V und auf Fc/Fc⁺ bezogen

^{c)} Peakstrom in nA und auf die Null-Linie bezogen

^{d)} Gesamtladungsmenge in C

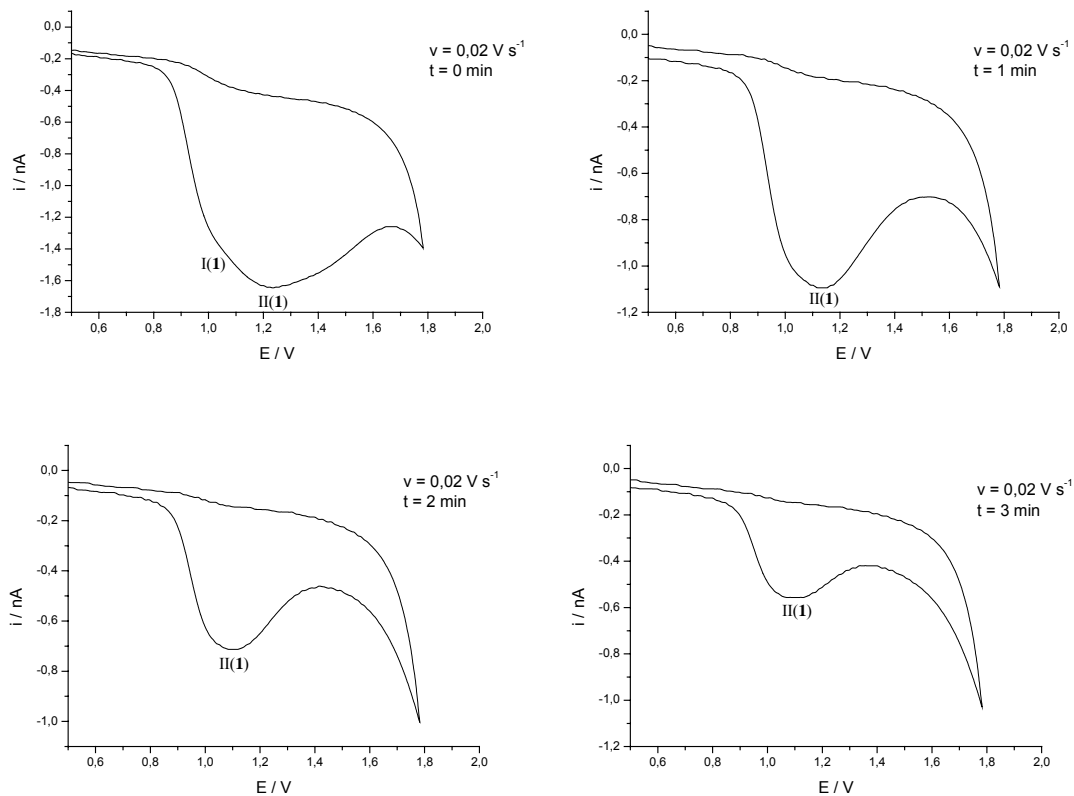


Abbildung 3.18: Cyclovoltammogramme vor und im Verlauf der Elektrolyse von **1** in $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 0,5 \text{ mM}$, $E_2 = 1,483 \text{ V}$.

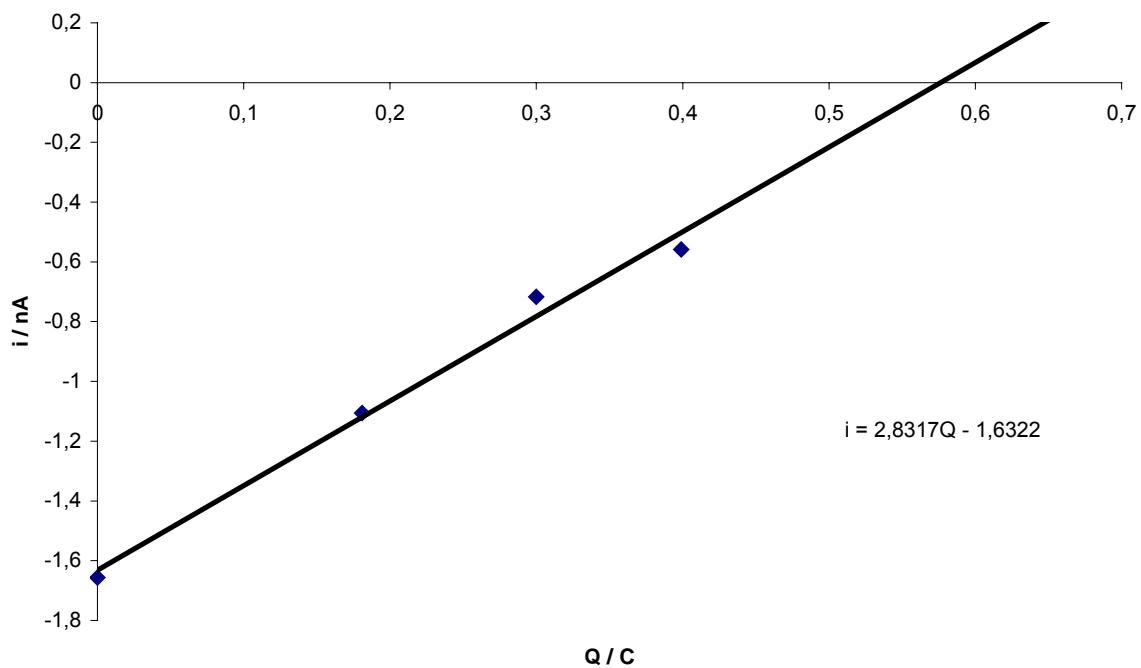


Abbildung 3.19: Oxidationspeakströme von **1** im Verlauf der Elektrolyse bei $E_2 = 1,483 \text{ V}$ als Funktion der Ladung.

Der i/Q -Plot der Elektrolyse von Komplex **1** bei E_2 ist annähernd linear (Abbildung 3.19). Der Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der x -Achse gibt den Wert der geflossenen Gesamtladung an. Die aus der Regressionsgeraden ermittelte Ladungsmenge für die Elektrolyse von Komplex **1** bei E_2 ist $Q_{\text{reg}} = 0,58 \text{ C}$. Die nach Gleichung 3.6 ermittelte Anzahl der Elektronen, die damit bei der Elektrolyse pro Molekül übertragen werden, ist $n = 0,34$. Dieser Wert entspricht genau dem, der bei der Elektrolyse bei E_1 berechnet wurde. Die theoretische Ladungsmenge für die Übertragung eines Elektrons beträgt $Q_{\text{th}} = 1,69 \text{ C}$.

Für die Elektrolyse, die bei dem Potential $E_2 = 1,483 \text{ V}$ durchgeführt wurde, lässt sich also folgendes sagen. Durch dieses Experiment kann man nicht bestätigen, dass ein Elektron bei der Oxidation von Komplex **1** übertragen wurde. Man kann den beiden Signalen der Oxidation auch keine genaue Zahl übertragener Elektronen zuordnen. Auch bei dem höheren Potential, das über den Peakpotentialen des Komplexes liegt, konnte kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden, was die Frage angeht, wie viele Elektronen bei der Oxidation des Komplexes fließen. Allerdings ist es doch wahrscheinlich, dass es sich um ein Elektron handelt.

3.3.2 Elektrolyse von Komplex **2**

Die Elektrolyse von Komplex **2** wurde ebenfalls in einem Monitoring-Experiment durchgeführt. Der Komplex wurde dabei mit einer Konzentration von $c = 1 \text{ mM}$ in einer Lösung von $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei dem Potential $E = 1,483 \text{ V}$ elektrolysiert. In Zeitabständen von $\Delta t = 1 \text{ min}$ wurde die Elektrolyse unterbrochen und es wurden Cyclovoltammogramme mit einer Pt-Mikroelektrode mit $25 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ aufgenommen.

Die Cyclovoltammogramme, die vor und im Verlauf der Elektrolyse bei $E = 1,483 \text{ V}$ mit dem Startpotential $E_i = 0,283 \text{ V}$ und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,783 \text{ V}$ aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Zu bemerken ist, dass diese wie bei Komplex **1** auch nicht die typische sigmoidale Form aufwiesen, sondern Peaks ausbildeten. Vor dem Beginn der Elektrolyse konnten die drei Oxidationspeaks I(**2**), II(**2**) und III(**2**) mit den Peakpotentialen $E_p^{\text{I}(\text{2})} \approx 1,0 \text{ V}$, $E_p^{\text{II}(\text{2})} \approx 1,2 \text{ V}$ und $E_p^{\text{III}(\text{2})} \approx 1,4 \text{ V}$ beobachtet werden. Nach der ersten Unterbrechung der Elektrolyse nach einer Minute waren jedoch nur noch die ersten beiden Signale zu sehen. Die elektrochemischen Parameter sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Tabelle 3.14: Elektrochemische Parameter der Elektrolyse von **2** bei $E = 1,483 \text{ V}$.

t ^{a)}	$E_p^{I(2)}$ ^{b)}	$E_p^{II(2)}$ ^{b)}	$E_p^{III(2)}$ ^{b)}	$i_p^{I(2)}$ ^{c)}	$i_p^{II(2)}$ ^{c)}	$i_p^{III(2)}$ ^{c)}	Q_{ges} ^{d)}
0	1,040	1,240	1,383	-1,500	-2,025	-2,068	0
1	1,040	1,240	---	-1,410	-1,900	---	0,420
2	1,040	1,240	---	-1,210	-1,690	---	0,706
3	1,033	1,233	---	-0,975	-1,470	---	0,936

- a) Elektrolysedauer in min
 b) Peakpotential in V und auf Fc/Fc^+ bezogen
 c) Peakstrom in nA und auf die Null-Linie bezogen
 d) Gesamtladungsmenge in C

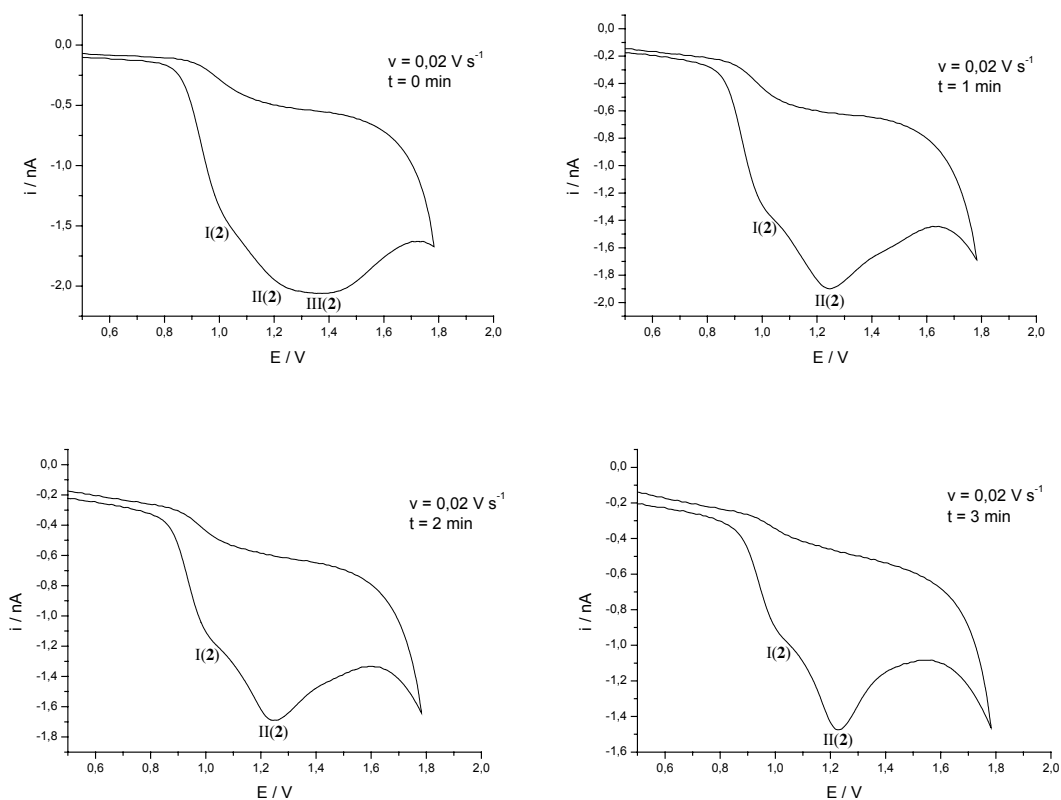


Abbildung 3.20: Cyclovoltammogramme vor und im Verlauf der Elektrolyse von **2** in $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 1 \text{ mM}$, $E = 1,483 \text{ V}$.

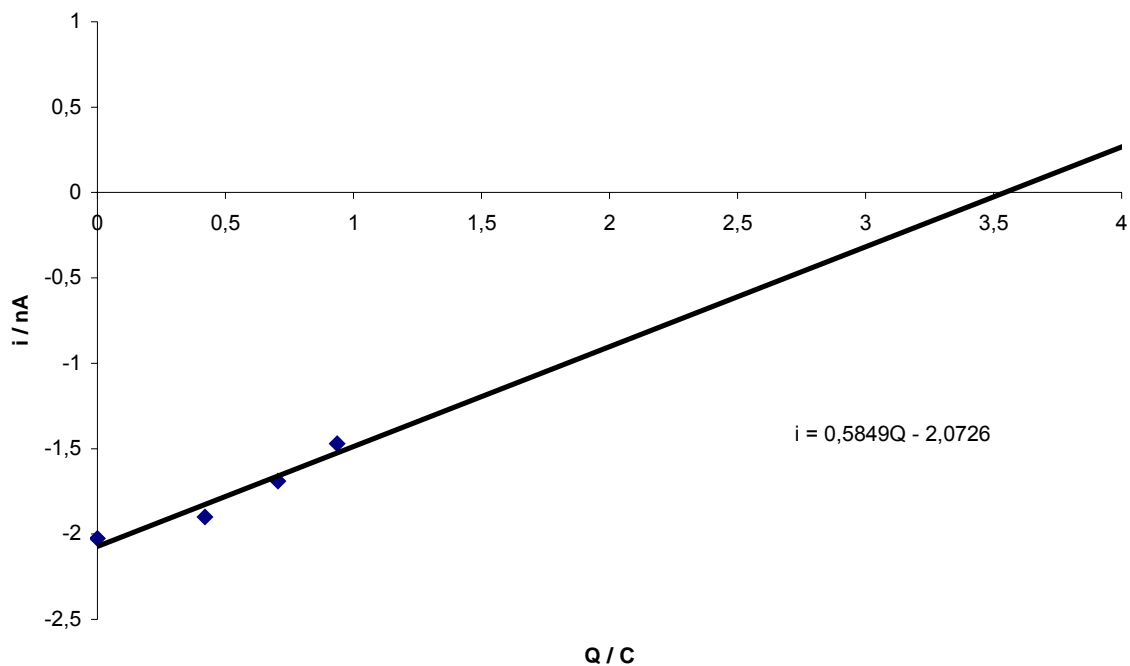


Abbildung 3.21: Oxidationspeakströme von **2** im Verlauf der Elektrolyse bei $E = 1,483 \text{ V}$ als Funktion der Ladung.

Der i/Q -Plot der Elektrolyse von Komplex **2** ist wieder annähernd linear (Abbildung 3.21). Der Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der x -Achse gibt erneut den Wert der geflossenen Gesamtladung an. Die aus der Regressionsgeraden ermittelte Ladungsmenge für die Elektrolyse von Komplex **2** bei $E = 1,483 \text{ V}$ ist $Q_{\text{reg}} = 3,54 \text{ C}$. Die nach Gleichung 3.6 ermittelte Anzahl der Elektronen, die damit bei der Elektrolyse pro Molekül übertragen werden, ist $n = 1,05$. Die theoretische Ladungsmenge für die Übertragung eines Elektrons beträgt $Q_{\text{th}} = 3,38 \text{ C}$.

Für die Elektrolyse von Komplex **2** lässt sich also folgendes sagen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die bei der Elektrolyse von Komplex **1** gewonnen wurden, kann man bei dieser Oxidation davon ausgehen, dass ein Elektron beteiligt ist. Da ein Potential angelegt wurde, das alle Peakpotentiale des Komplexes übertrifft, kann man aber nicht genau zuordnen, wie viele Elektronen einem gewissen Signal entsprechen. Insgesamt handelt es sich jedoch um einen Einelektronenprozess und so ist der Komplex **2** vermutlich zu einer Pd(III)-Spezies oxidiert worden.

3.3.3 Elektrolyse von Komplex **3**

Die Elektrolyse von Komplex **3** wurde wie bei den beiden vorherigen Komplexen in einem Monitoring-Experiment durchgeführt. Mit einer Konzentration von $c = 0,5$ mM wurde der Komplex in eine Lösung von $0,1$ M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gebracht und es wurde ein Potential von $E = 1,583$ V angelegt. In Zeitabständen von $\Delta t = 1$ min wurde die Elektrolyse unterbrochen und es wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen. Dabei wurde eine Pt-Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 25 μm verwendet und eine Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $v = 0,02$ V s^{-1} gewählt.

Die Cyclovoltammogramme, die vor und im Verlauf der Elektrolyse bei $E = 1,583$ V mit dem Startpotential $E_i = 0,283$ V und dem Umschaltpotential $E_\lambda = 1,783$ V aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Auch diese zeigten nicht die typische sigmoidale Form, sondern Peaks. Vor dem Beginn der Elektrolyse konnten die zwei Oxidationspeaks I(**3**) und II(**3**) mit den beiden Peakpotentialen $E_p^{\text{I}(\text{3})} \approx 1,1$ V und $E_p^{\text{II}(\text{3})} \approx 1,5$ V beobachtet werden. Das am Anfang größere erste Signal war bereits nach der ersten Elektrolyse von einer Minute kleiner als das zweite. Die elektrochemischen Parameter sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

Tabelle 3.15: Elektrochemische Parameter der Elektrolyse von **3** bei $E = 1,583$ V.

t ^{a)}	$E_p^{\text{I}(\text{3})}$ ^{b)}	$E_p^{\text{II}(\text{3})}$ ^{b)}	$i_p^{\text{I}(\text{3})}$ ^{c)}	$i_p^{\text{II}(\text{3})}$ ^{c)}	Q_{ges} ^{d)}
0	1,123	1,450	-0,734	-0,656	0
1	1,110	1,500	-0,520	-0,572	0,224
2	1,110	1,500	-0,422	-0,553	0,388
3	1,146	1,496	-0,394	-0,653	0,520

^{a)} Elektrolysedauer in min

^{b)} Peakpotential in V und auf Fc/Fc⁺ bezogen

^{c)} Peakstrom in nA und auf die Null-Linie bezogen

^{d)} Gesamtladungsmenge in C

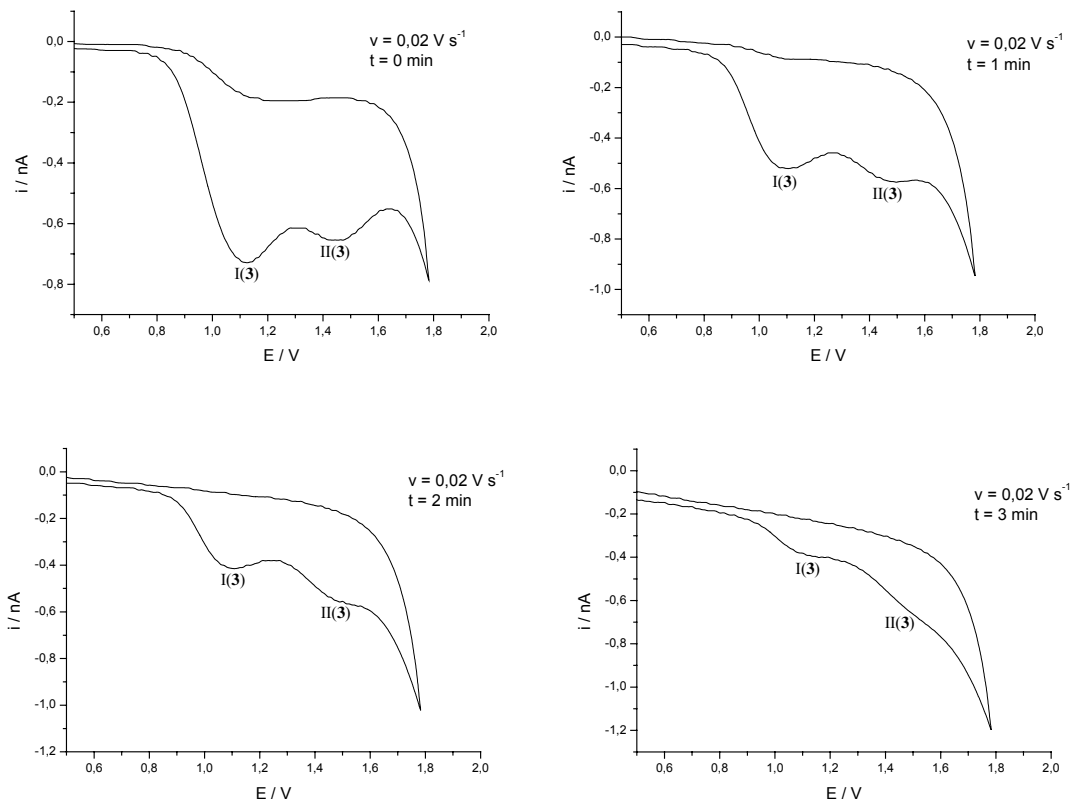


Abbildung 3.22: Cyclovoltammogramme vor und im Verlauf der Elektrolyse von **3** in 0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $c = 0,5 \text{ mM}$, $E = 1,583 \text{ V}$.

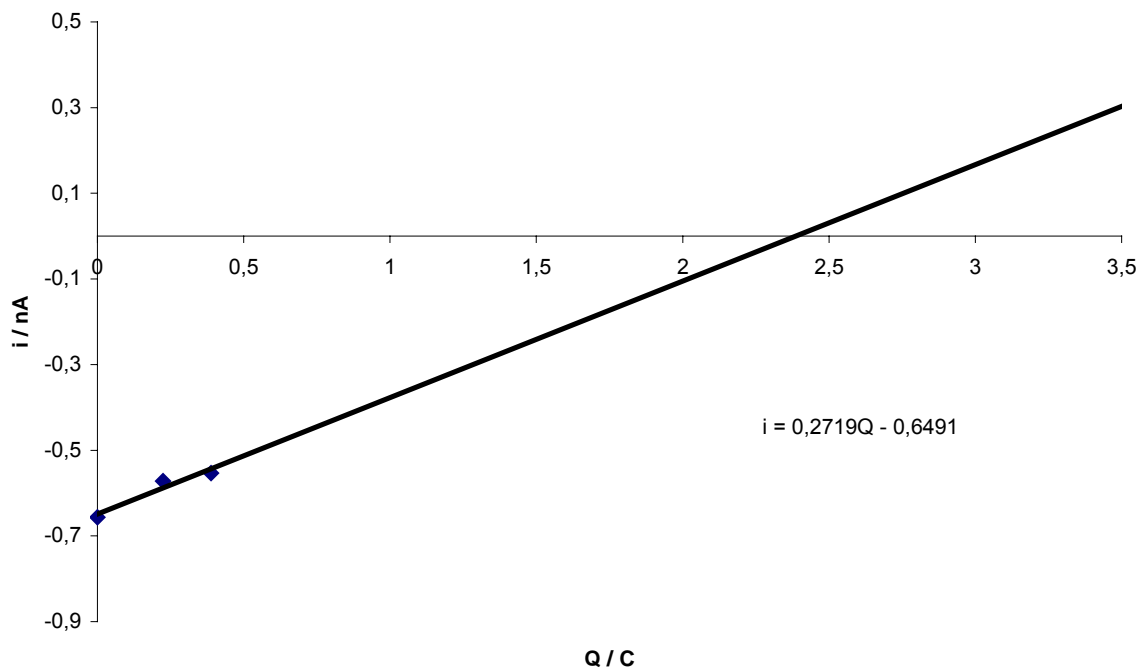


Abbildung 3.23: Oxidationspeakströme von **3** im Verlauf der Elektrolyse bei $E = 1,583 \text{ V}$ als Funktion der Ladung.

Der annähernd lineare i/Q -Plot der Elektrolyse von Komplex **3** ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Der Schnittpunkt der Regressionsgerade mit der x -Achse gibt den Wert der geflossenen Gesamtladung an. Die aus der Regressionsgeraden ermittelte Ladungsmenge für die Elektrolyse von Komplex **3** bei $E = 1,583$ V ist $Q_{\text{reg}} = 2,39$ C. Die nach Gleichung 3.6 ermittelte Anzahl der Elektronen, die damit bei der Elektrolyse pro Molekül übertragen werden, ist $n = 1,42$. Die theoretische Ladungsmenge für die Übertragung eines Elektrons beträgt $Q_{\text{th}} = 1,69$ C.

Für die Elektrolyse von Komplex **3** lässt sich also folgendes sagen. Wie schon bei den Ergebnissen, die bei der Elektrolyse von Komplex **1** gewonnen wurden, kann man auch hier aufgrund der ermittelten Elektronenanzahl von $n = 1,42$ nicht definitiv sagen, wie viele Elektronen bei der Oxidation übertragen werden. Man kann aber vermuten, dass im Gegensatz zu den Elektrolysen der beiden andern Komplexe zwei Elektronen beteiligt sind. Da ein Potential angelegt wurde, das beide Peakpotentiale des Komplexes übertrifft, ist die Zuordnung einer Elektronenanzahl zu einzelnen Peaks nicht möglich.

Zu allen durchgeführten Elektrolysen ist noch folgendes festzuhalten. Im Unterschied zu Experimenten mit dem Standard-Redoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion konnten keine typischen steady-state-Cyclovoltammogramme aufgenommen werden. Die Grenzströme, die normalerweise auch zur Interpretation der geflossenen Ladungsmenge durch Extrapolation auf Null herangezogen werden, wurden bei den Experimenten mit den Pd-S-Pincer-Komplexen nicht gemessen. Stattdessen wurde die Analyse mit den erhaltenen Peakströmen durchgeführt. Der Grund für die unterschiedlichen Aufnahmen der Ströme könnte eine Desaktivierung der Elektrode sein.

3.4 Zusammenfassende Diskussion der Resultate

Die cyclische Voltammetrie und die Elektrolyse der Pd-S-Pincer-Komplexe führte zu folgenden Resultaten.

Die Cyclovoltammogramme von Komplex **1** sind mit zwei Oxidationspeaks gekennzeichnet, wobei das erste Signal von der Oxidation zu einer Pd(III)-Spezies und das zweite von der Oxidation des durch Zersetzung entstandenen Liganden herrührt.

Das im Komplex **1** gebundene Chlorid dissoziiert bei der Oxidation nicht ab.

Die Auswertung der Elektrolyse von Komplex **1** erbrachte einen möglichen Einelektronenprozess für dessen Oxidation.

In den Cyclovoltammogrammen von Komplex **2** werden drei Oxidationspeaks beobachtet. Das erste Signal stammt von der Oxidation des Komplexes zu 2^+ , während das dritte dem entsprechenden Liganden zuzuordnen ist. Das zweite Signal wurde nicht näher identifiziert.

Eine Dissoziation des Chlorids aus Komplex **2** findet nicht statt.

Die durch Elektrolyse ermittelte Anzahl an Elektronen, die bei der Oxidation von Komplex **2** beteiligt ist, beträgt $n \approx 1$.

Die Aufnahmen der Cyclovoltammogramme von Komplex **3** zeigen zwei Oxidationspeaks. Der erste Peak entspricht der Oxidation zu 3^+ und der zweite der Oxidation des zugehörigen entstandenen Liganden.

Das im Komplex **3** enthaltene Chlorid dissoziiert bei der Oxidation nicht ab.

Die Ergebnisse aus der Elektrolyse von Komplex **3** weisen auf die Übertragung von zwei Elektronen hin.

Andere Arbeiten über Pd-S-Pincer-Komplexe haben sich nicht mit deren elektrochemischen Eigenschaften beschäftigt, sodass kein Vergleich mit den obigen Resultaten gemacht werden kann.

In der Arbeit über Ir-P-Pincer-Komplexen als Katalysatoren [12] wurden diese auch aus elektrochemischer Sicht genau untersucht. Sie werden aber für andere Katalysereaktionen verwendet und zeigen nicht vergleichbare elektrochemische Ergebnisse. So kann jeder metallorganische Komplex, auch wenn er von der Struktur her mit anderen vergleichbar ist, ein anderes elektrochemisches Verhalten zeigen.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei ausgesuchte Pd-S-Pincer-Komplexe elektroanalytisch untersucht. Um die elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexe zu bestimmen wurden zwei elektroanalytische Methoden eingesetzt, die cyclische Voltammetrie und die Elektrolyse.

Die mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxeeigenschaften der Pd-S-Pincer-Komplexe **1**, **2** und **3** waren sehr ähnlich. Bei allen drei Komplexen wurden Oxidationspeaks beobachtet, wobei kein entsprechender Rückpeak zu sehen war. Im negativen Potentialbereich konnten keine Reduktionssignale festgestellt werden. In Abhängigkeit von der Konzentration und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit wurde ein etwas abweichendes Aussehen der Cyclovoltammogramme, aber dennoch übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse erwiesen sich als schwierig und für den Reaktionsmechanismus konnte nur eine Hypothese aufgestellt werden (ECE-Mechanismus). Folgereaktionen zu elektrochemisch aktiven oder inaktiven Produkten sind genauso möglich wie die Abspaltung des Metalls und die damit verbundene Entstehung der Liganden. Eine Dissoziation des Chlorids in den Komplexen findet nicht statt.

Die aus der Elektrolyse der drei Komplexe erhaltenen Ergebnisse waren ebenfalls nicht eindeutig zu interpretieren. Im Vergleich zu anderen untersuchten Systemen wie zum Beispiel Ferrocen/Ferroceniumion wurden keine typischen steady-state-Voltammogramme erhalten. Die mit der Elektrolyse bestimmte Zahl der übertragenen Elektronen war für jeden der Komplexe **1** - **3** anders und konnte nur für eine Vermutung der tatsächlich beteiligten Elektronen dienen.

Insgesamt waren die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung eher ungewöhnlich und schwer auszuwerten, sodass aus ihnen keine tiefergehenden Schlussfolgerungen für die untersuchten Pd-S-Pincer-Komplexe gezogen werden konnten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

5.1.1 Tetra(*n*-butyl)ammoniumhexafluorophosphat

Tetra(*n*-butyl)ammoniumhexafluorophosphat ($(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$) wurde als Leitsalz für alle elektrochemischen Experimente in der Konzentration $c = 0,1 \text{ M}$ verwendet. Die Synthese von $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ erfolgte nach der in Dümmling et al. [42] angegebenen Vorschrift aus den Edukten $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ (Fluka, purum) und NH_4PF_6 (Fluka, purum), wobei das NH_4PF_6 nicht vollständig, auch nicht in einer größeren Menge Aceton und mit Erhitzen, in Lösung gebracht werden konnte. Bei der Reaktion nicht umgesetztes NH_4PF_6 wurde abfiltriert.

5.1.2 Dichlormethan

Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde als Lösungsmittel für alle elektrochemischen Experimente verwendet. Es wurde mit Cyclohexen stabilisiertes CH_2Cl_2 (Fluka) benutzt, wobei der Stabilisator durch fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne abgetrennt wurde. Das so gereinigte CH_2Cl_2 wurde über aktiviertem basischem Al_2O_3 getrocknet und aufbewahrt. Vor jedem elektrochemischen Experiment wurde das CH_2Cl_2 mit Leitsalz versetzt ($c = 0,1 \text{ M}$) und durch Ausführen von drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Dazu wurde die Elektrolytlösung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren, Sauerstoff und andere eingeschlossenen Gase durch Anlegen von Vakuum entfernt und schließlich die Lösung mit warmem Wasser wieder aufgetaut.

5.1.3 Acetonitril

Acetonitril (CH_3CN) wurde als Lösungsmittel für die Zwischenfritte der Referenzelektrode und die AgClO_4 -Lösung verwendet. Das benutzte CH_3CN (Fisher) wurde über CaCl_2 vorgetrocknet, mit P_2O_5 vier Stunden am Rückfluss gekocht und unter Argon abdestilliert. Dann wurde es mit NaH (Fluka, 60 % Dispersion in Mineralöl) vier Stunden gekocht, abdestilliert und nochmals mit P_2O_5 vier Stunden gekocht und abdestilliert. Das so erhaltene CH_3CN wurde mit aktiviertem neutralen Al_2O_3 getrocknet und unter Argonatmosphäre

gelagert. Vor dem elektrochemischen Experiment wurde das CH_3CN mit Leitsalz versetzt ($c = 0,1 \text{ M}$).

5.1.4 Pd-S-Pincer-Komplexe

Die verwendeten Pd-S-Pincer-Komplexe **1 - 3** sowie die entsprechenden Pincer-Liganden **4 - 6** wurden von Flor Toledo Rodríguez (Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen) synthetisiert und charakterisiert.

5.1.5 Tetrabutylammoniumchlorid

Das verwendete Tetrabutylammoniumchlorid stammte von der Firma Fluka.

5.1.6 Ferrocen

Das verwendete Ferrocen, das zur Ermittlung des Formalpotentials $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ diente, stammte von der Firma Aldrich.

5.1.7 Argon

Als Schutzgas wurde Argon 4.8 der Firma Messer-Griesheim verwendet. Dieses wurde gereinigt, indem es durch eine Apparatur aus vier miteinander verbundenen Glasrohren geleitet wurde, die im ersten Teil mit einem mit Wasserstoffgas aktivierten BTS-Katalysator, im zweiten Teil mit KOH, im dritten mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und im letzten Teil mit P_2O_5 Sicapent gefüllt war.

5.2 Elektrochemische Experimente

5.2.1 Messgerät

Als Messgerät für die Cyclovoltammetrie und die Elektrolysen diente eine BAS 100 B/W Electrochemical Workstation der Firma Bioanalytical Systems (West Lafayette, IN, USA). Zur Aufnahme und Auswertung der Messdaten wurde das Programm BAS 100 W Version 2.0 benutzt. Bei Aufnahme von Cyclovoltammogrammen mit Mikroelektroden von 25 μm Durchmesser wurden die Signale über einen BAS Pre-Amplifier PA-1 verstärkt.

5.2.2 Messzellen

Als Messzelle für die Aufnahmen der Cyclovoltammogramme diente eine Drei-Elektroden-Messzelle, die aus einem gläsernen Zellkörper mit einem Volumen von 25 ml besteht, der wiederum eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode sowie eine (Doppel-)Referenzelektrode enthält. Die Messzelle wurde vor jedem elektrochemischen Experiment dreimal evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt, um die Anwesenheit von Luft während des Experiments zu vermeiden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre und mit einem Volumen von 15 ml CH_2Cl_2 durchgeführt.

Die Elektrolysen wurden in einer mit einem Kühlmantel versehenen kombinierten Elektrolyse/Cyclovoltammetrie-Messzelle durchgeführt. Der Kathodenraum (mit einem Volumen von 10 ml) und der Anodenraum (35 ml) waren dabei durch eine Glasfritte abgetrennt.

5.2.3 Arbeitselektrode

Als Arbeitselektrode für die Messungen diente eine Pt-Scheibenelektrode mit einem Durchmesser von 3 mm der Firma Metrohm (Filderstadt). Vor jedem elektrochemischen Experiment wurde die Elektrode ca. zwei Minuten mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Buehler, 0,3 μm) und Wasser auf einer speziellen filzartigen Polierunterlage („polishing pad“) poliert und anschließend mit Wasser und Aceton abgewaschen. Die getrocknete Arbeitselektrode wurde dann unter einem Argongegenstrom in die Elektrolytlösung der Messzelle eingetaucht. Die elektroaktive Elektrodenoberfläche A wurde durch Messungen mit Ferrocen bestimmt. Zur Berechnung

wurde der Literaturwert des Diffusionskoeffizienten von Ferrocen ($D = 2,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [43] verwendet. Es ergab sich für A ein Wert von $0,065 \text{ cm}^2$.

Die Mikroelektrode mit einem Durchmesser von $25 \text{ }\mu\text{m}$ wurde vor ihrem Einsatz ebenfalls mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Wasser poliert. Die Elektrolysen wurden mit Pt/Ir(90:10)-Netzelektroden (Arbeits- und Gegenelektrode) der Firma Degussa (Hanau) durchgeführt.

5.2.4 Gegenelektrode

Als Gegenelektrode für die Messungen diente eine spiralförmig gewundene Pt-Drahtelektrode mit einem Durchmesser von 1 mm .

Im Fall der kombinierten Elektrolyse/Cyclovoltammetrie-Messzelle wurde eine Pt/Ir(90:10)-Netzelektrode als Gegenelektrode verwendet.

5.2.5 Referenzelektrode

Als Referenzelektrode für die Aufnahmen der Cyclovoltammogramme als auch für die Elektrolysen diente eine Ag/Ag^+ -Doppelreferenzelektrode. Diese bestand aus einem Silberdraht, der in eine $0,01 \text{ M AgClO}_4/0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung eintaucht und über eine Fritte mit einer Lösung von $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ verbunden ist. Diese Anordnung war wieder über eine Fritte mit einer Haber-Luggin-Kapillare, welche mit einer Lösung von $0,1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gefüllt war, in Verbindung. Der Silberdraht wurde über einen Kondensator ($C = 0,01 \text{ }\mu\text{F}$) mit einem in einer Glaskapillare eingeschmolzenen Platindraht ($d = 0,5 \text{ mm}$) kontaktiert [44]. Die umgebogenen Spitzen der beiden Kapillaren wurden so platziert, dass die Arbeitselektrode mittig in einem Abstand von $1\text{-}3 \text{ mm}$ über ihnen sitzt.

5.2.6 Potentialstandard

Alle angegebenen Potentiale sind auf den externen Standard Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+) bezogen [45]. Es wurden die jeweils ermittelten Potentiale durch das in CH_2Cl_2 ermittelte Formalpotential $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0,217 \text{ V}$ korrigiert nach

$$E_{\text{kor.}} = E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+).$$

5.2.7 Grundstromkorrektur

Alle Cyclovoltammogramme sind grundstromkorrigiert, wobei die Grundstromkurven vor der Zugabe der jeweils zu untersuchenden Substanz aufgenommen und später mit Hilfe des BAS 100 W-Programms subtrahiert wurden.

5.2.8 iR -Kompensation

Um den iR -Drop [46] zu kompensieren, wurde die elektronische Kompensationsschaltung des BAS 100 B/W verwendet. Die Kompensation ist bis auf wenige Ausnahmen bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten und höheren Konzentrationen vollständig.

Literaturverzeichnis

- [1] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [2] Schüth, C.; Reinhard, M. *Appl. Cat. B: Environ.* **1998**, *18*, 215-221.
- [3] Schüth, C.; Disser, S.; Schüth, F.; Reinhard, M. *Appl. Cat. B: Environ.* **2000**, *18*, 147-152.
- [4] Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687-88.
- [5] Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Liu, Y.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531-9538.
- [6] Yu, K.; Sommer, W.; Richardson, J. M.; Weck, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 161-171.
- [7] Huck, W. T. S.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1213-1219.
- [8] Sommer, W. *Organometallics* **2005**, *24*, 4351-4361.
- [9] Doux, M.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Jean, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 1101-1111.
- [10] Yoon, M. S.; Ryu, D.; Kim, J.; Ahn, K. H. *Organometallics* **2006**, *25*, 2409-2411.
- [11] Crabtree, R. H.; Mihelcic, J. M.; Quirk, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738-7739.
- [12] Mohammad, H. A. Y.; Grimm, J. C.; Eichele, K.; Mack, H.-G.; Speiser, B.; Novak, F.; Quintanilla, M. G.; Kaska, W. C.; Mayer, H. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 5775-5784.

- [13] Krogh-Jespersen, K.; Czerw, M.; Goldman, A. S. *J. Mol. Catal.* **2002**, *189*, 95-110.
- [14] Moses, P. R.; Wier, L.; Murray, R. W. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1882-1886.
- [15] Lenhard, J. R.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 195-201.
- [16] Lenhard, J. R.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7870-7875.
- [17] Novak, F.; Speiser, B.; Lindner, E.; Lu, Z.-L.; Mayer, H. A. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2059-2062.
- [18] Takada, K.; Abruna, H. D. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 249-256.
- [19] Amatore, C.; Bouret, Y.; Maisonhaute, E.; Goldsmith, J. I.; Abruna, H. D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2206-2226.
- [20] Akiyama, T.; Inoue, K.; Kuwahara, Y.; Terasaki, N.; Niidome, Y.; Yamada, S. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 303-307.
- [21] Brankovic, S. R.; Wang, J. X.; Zhu, Y.; Sabatini, R.; McBreen, J.; Adzic, R. R. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 231-241.
- [22] Harnisch, J. A.; Pris, A. D.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5829-5830.
- [23] Budny, A.; Novak, F.; Plumeré, N.; Schetter, B.; Speiser, B.; Straub, D.; Mayer, H. A.; Reginek, M. *Langmuir*, im Druck (published on web 07/06/2006).
- [24] Payne, C. *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, 1994.
- [25] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [26] Errington, J.; Mc Donald, W. S.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, *11*, 2309-2314.

- [27] Speiser, B. *Chem. in uns. Zeit* **1981**, *15*, 62-64.
- [28] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 702.
- [29] Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- [30] Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706-723.
- [31] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [32] Speiser, B. in Geckeler, K. E.; Eckstein, H. (Hrsg.) *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, S. 327 ff, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1998.
- [33] Heinze, J. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349.
- [34] Amatore, C. in Rubinstein, I. (Hrsg.) *Physical Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, S. 131-208, 1995.
- [35] Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Zoski, C. G. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *216*, 177-230.
- [36] Aoki, K. *Electroanalysis* **1993**, *5*, 627-639.
- [37] Speiser, B. in Geckeler, K. E.; Eckstein, H. (Hrsg.) *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, S. 312 ff, Vieweg Verlag Braunschweig, 1998.
- [38] Fry, A. *Synthetic Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1989.
- [39] Bioanalytical Systems Inc. *BAS 100 B/W Version 2 Instruction Manual*, West Lafayette, IN, USA, 1995.
- [40] Speiser, B. in Geckeler, K. E.; Eckstein, H. (Hrsg.) *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, S. 304, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1998.

- [41] Märkle, W., Speiser, B. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4916-4925.
- [42] Dümmling, S.; Eichhorn, E.; Schneider, S.; Speiser, B.; Würde, M. *Curr. Sep.* **1996**, *15*, 53-56.
- [43] Cooper, J.; Bond, A. M. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *315*, 143-160.
- [44] Gollas, B.; Krauß, B.; Speiser, B.; Stahl, H. *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42-44.
- [45] Gritzner, G.; Krůta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461-466.
- [46] Bard, A. J. *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 302-304.