

# Cyclovoltammetrische Charakterisierung von alkylsubstituierten Ferrocenderivaten

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien

Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von:

**Miriam Scheurer**

Mai 2010

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

Tübingen, im Mai 2010

---

Miriam Scheurer

Die vorliegende Wissenschaftliche Arbeit wurde in der Zeit von November 2009 bis Mai 2010 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser am Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigt.

## **Danksagungen**

Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser für die Vergabe des interessanten Themas sowie für die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung bedanken.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises, Judith Schäfer, Steffi Benthin, Janina Janisch, Britta Rochier, Adrian Ruff, Torsten Novotny und Jonas Zigelli, für die sehr angenehme Atmosphäre am Arbeitsplatz. Besonderer Dank gilt Judith Schäfer für die Synthese und Bereitstellung der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate, Adrian Ruff für seine Hilfsbereitschaft und Beantwortung aller Fragen, Steffi Benthin für das Lösen meiner Computerprobleme sowie Janina Janisch für die gute Zusammenarbeit im gemeinsam genutzten Labor.

## Abkürzungen und Akronyme

|                 |   |  |
|-----------------|---|--|
| CV              | = | Cyclovoltammetrie  |
| C2              | = | <i>N</i> -Ferrocenoyl- <i>N</i> '-acetyl-ethylendiamin     |
| C6              | = | <i>N</i> -Ferrocenoyl- <i>N</i> '-hexanoyl-ethylendiamin   |
| C6 D            | = | <i>N</i> -Ferrocenoyl- <i>N</i> '-ω-hexenoyl-ethylendiamin |
| C8              | = | <i>N</i> -Ferrocenoyl- <i>N</i> '-octanoyl-ethylendiamin   |
| C10 D           | = | <i>N</i> -Ferrocenoyl- <i>N</i> '-ω-decenoyl-ethylendiamin |
| Fc              | = | Ferrocen   |
| Fc <sup>+</sup> | = | Ferrociniumion   |
| MeCN            | = | Acetonitril  |
| PC              | = | Propylencarbonat   |
| TBAHFP          | = | Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat           |

|                        |   |   |
|------------------------|---|---|
| <i>A</i>               | = | elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode |
| <i>c</i>               | = | Substratkonzentration                     |
| <i>D</i>               | = | Diffusionskoeffizient                     |
| $\Delta E_p$           | = | Peakpotentialdifferenz                    |
| $E^0$                  | = | Formalpotential                           |
| $E_p^{ox}$             | = | Peakpotential der Oxidation               |
| $E_p^{red}$            | = | Peakpotential der Reduktion               |
| $\eta$                 | = | dynamische Viskosität                     |
| <i>i</i>               | = | Strom                                     |
| $(i_p^{ox})_0$         | = | Oxidationspeakstrom                       |
| $(i_p^{red})_0$        | = | Reduktionspeakstrom                       |
| $i_{sp}^0$             | = | Strom am Umschaltpotential                |
| $i_p^{red} / i_p^{ox}$ | = | Peakstromverhältnis                       |
| <i>M</i>               | = | molare Masse                              |
| <i>n</i>               | = | Anzahl der übergehenden Elektronen        |
| <i>r</i>               | = | Radius                                    |
| <i>R</i>               | = | Ohmscher Widerstand                       |
| <i>v</i>               | = | Vorschubgeschwindigkeit                   |

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Problemstellung</b>  | <b>8</b>  |
| <b>3</b> | <b>Resultate und Diskussion</b>                                       | <b>10</b> |
| 3.1      | CV – Messungen von Ferrocen in Propylencarbonat                       | 10        |
| 3.2      | CV – Messungen von alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivaten | 18        |
| 3.2.1    | CV – Messungen von C2 in Propylencarbonat                             | 18        |
| 3.2.2    | CV – Messungen von C6 in Propylencarbonat                             | 25        |
| 3.2.3    | CV – Messungen von C6 D in Propylencarbonat                           | 31        |
| 3.2.4    | CV – Messungen von C8 in Propylencarbonat                             | 36        |
| 3.2.5    | CV – Messungen von C10 D in Propylencarbonat                          | 42        |
| 3.2.6    | Diskussion der Resultate  | 48        |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>54</b> |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>55</b> |
| 5.1      | Chemikalien   | 55        |
| 5.1.1    | Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat                      | 55        |
| 5.1.2    | Propylencarbonat  | 56        |
| 5.1.3    | Acetonitril   | 56        |
| 5.1.4    | Alkyl- und alkenylsubstituierte Ferrocenderivate                      | 56        |
| 5.2      | Geräte  | 57        |
| 5.2.1    | Messgerät   | 57        |
| 5.2.2    | Messzelle   | 57        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 5.2.3      | Elektroden  | 57        |
| <b>5.3</b> | <b>Cyclovoltammetrische Messung</b>                                   | <b>59</b> |
| 5.3.1      | Herstellung einer 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung                            | 59        |
| 5.3.2      | Herstellung der Ferrocenlösung  | 59        |
| 5.3.3      | Herstellung der Substratlösung  | 59        |
| 5.3.4      | Herstellung einer 0,01 M $\text{AgClO}_4$ /0,1 M TBAHFP/MeCN – Lösung | 59        |
| 5.3.5      | Vorbereitung der Messzelle  | 60        |
| 5.3.6      | Grundstrommessungen   | 60        |
| 5.3.7      | Substratmessungen   | 61        |
|            | <b>Datenverzeichnis</b>   | <b>62</b> |
|            | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>63</b> |

# 1 Einleitung

Die Chemie der Interphasen ist ein wichtiges Forschungsgebiet, das insbesondere in der Chromatographie und in der Katalyse Anwendung findet. Eine Interphase stellt einen Bereich dar, in dem sich eine stationäre und eine mobile Komponente auf molekularer Ebene durchdringen, ohne dass eine homogene Phase entsteht. Als stationäre Komponente wird im Allgemeinen eine Polymerstruktur verwendet, auf der über einen Spacer (Linker) reaktionsvermittelnde Zentren in Form von organischen Molekülen oder metallorganischen Komplexen kovalent angebunden sind. Bei der hinzutretenden mobilen Phase handelt es sich um ein gasförmiges oder flüssiges Substrat.<sup>[1, 2]</sup>

Für die stationäre Komponente in Interphasen-Systemen werden beispielsweise Stöber-Partikel eingesetzt. Hierbei handelt es sich um monodisperse, sphärische, nichtporöse Nanopartikel aus Kieselgel.<sup>[3]</sup> Sie können mit Hilfe des Stöber-Prozesses<sup>[4]</sup> durch Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkoxyorthosilicaten, z.B. Tetraethylorthosilicat, hergestellt werden.

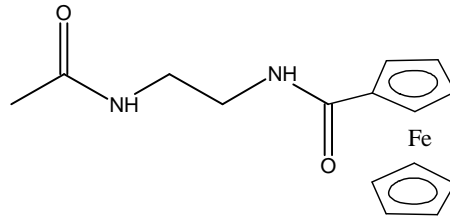
Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Verbindungen besitzen einen Ferrocenkomplex als redoxaktives Zentrum sowie eine über eine Biscarboxamid-Brücke gebundene, endständig gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette unterschiedlicher Länge. Letztere können durch eine photochemisch induzierte Hydrosilylierung der  $\omega$ -ständigen C=C-Doppelbindung kovalent an hydridmodifizierte Stöber-Partikel angebunden werden.<sup>[5, 6]</sup> Dass diese Methode erfolgreich zur Immobilisierung an Kieselgel-Nanopartikel mit Hydridoberfläche angewendet werden kann, zeigte PLUMERÉ durch die kovalente Anbindung von *N*-Ferrocenoyl-*N'*- $\omega$ -undecenoyl-ethylendiamin, einem Substrat mit vergleichbarer Struktur.<sup>[6]</sup> Die Modifizierung führt dazu, dass die in den Verbindungen enthaltene Ferroceneinheit auf dem Kieselgelmateriale immobilisiert wird. Letzteres ist daher Träger redoxaktiver Zentren und kann mit Hilfe elektrochemischer Messmethoden, z.B. der Cyclovoltammetrie (CV), analysiert werden. Die Verbindungen sollten jedoch zur Charakterisierung zunächst isoliert durch cyclovoltammetrische Messungen auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht werden. Auf dieser Grundlage kann abgeleitet werden, inwieweit die Anbindung das Redoxverhalten der Moleküle beeinflusst.

## 2 Problemstellung

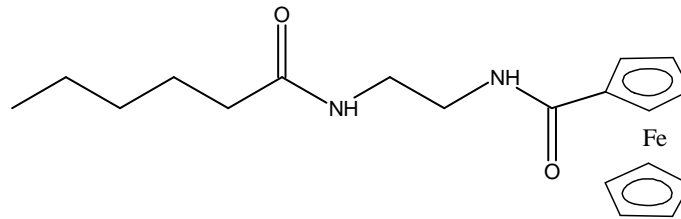
Ziel dieser Arbeit ist es, das elektrochemische Verhalten der in Abbildung 2.1 dargestellten alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate in Propylencarbonat (PC) mit Hilfe der Messmethode der Cyclovoltammetrie zu untersuchen, um Informationen über die Formalpotentiale, den Transportparameter Diffusionskoeffizient und die Art des Elektronentransfers zu erhalten. Die cyclovoltammetrischen Messungen von Ferrocen (Fc) im selben Lösungsmittel dienen dabei zur Bestimmung der elektroaktiven Fläche der eingesetzten Arbeitselektrode sowie zur externen Ermittlung einer Bezugs- und Vergleichsgröße für die Formalpotentiale der verschiedenen zu analysierenden Substanzen.

Im Hinblick auf die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate ist es von besonderem Interesse herauszufinden, auf welche Art und Weise sich die elektronenziehenden Carboxamidgruppen des Substituenten auf das Redoxverhalten auswirken. Zudem soll die Frage geklärt werden, welchen Einfluss die Länge und der Sättigungsgrad der Kohlenwasserstoffkette des Substituenten auf die Formalpotentiale und die Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen elektrochemisch zu analysierenden Verbindungen hat.

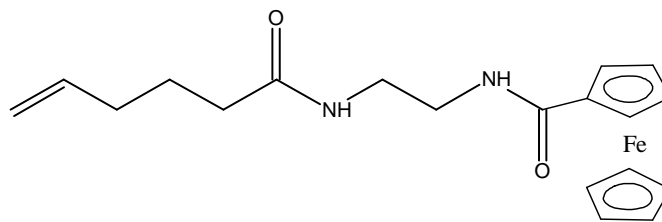




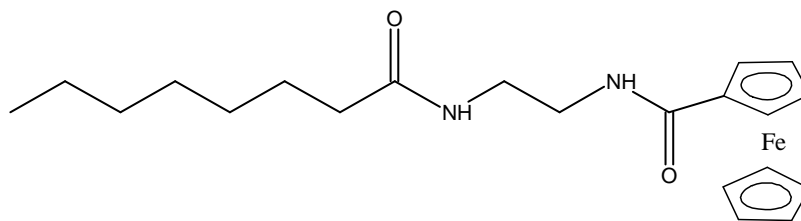
*N*-Ferrocenoyl-*N'*-acetyl-ethylenediamin (C2)



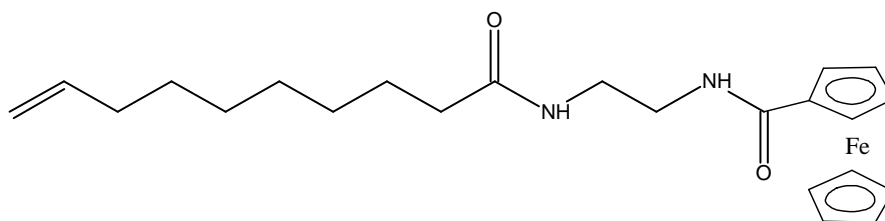
*N*-Ferrocenoyl-*N'*-hexanoyl-ethylenediamin (C6)



*N*-Ferrocenoyl-*N'*- $\omega$ -hexenyl-ethylenediamin (C6 D)



*N*-Ferrocenoyl-*N'*-octanoyl-ethylenediamin (C8)



*N*-Ferrocenoyl-*N'*- $\omega$ -decenyl-ethylenediamin (C10 D)

**Abbildung 2.1:** Strukturformeln der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate.

## 3 Resultate und Diskussion

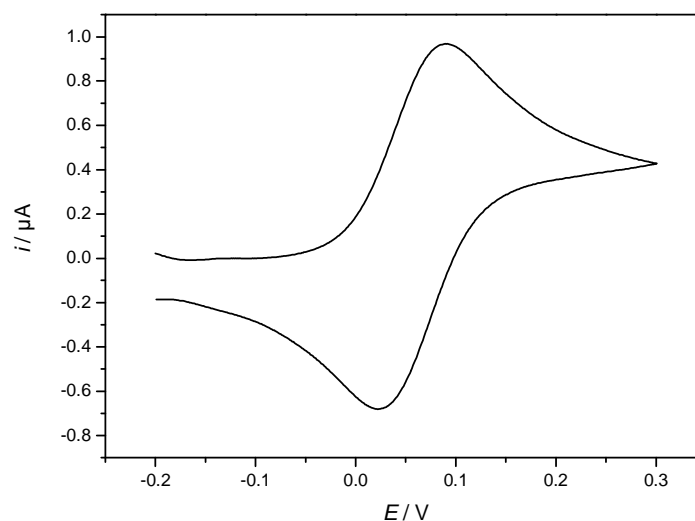
### 3.1 CV – Messungen von Ferrocen in Propylencarbonat

Die elektrochemische Analyse von Fc in PC wurde zur Ermittlung der elektroaktiven Fläche  $A$  der verwendeten Arbeitselektrode durchgeführt. Zugleich wurde sie dazu herangezogen, um das Formalpotential  $E^0$  des Redoxsystems  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (Ferrocen/Ferrociniumion) in dem eingesetzten Lösungsmittel zu bestimmen, das als Potentialstandard für alle weiteren elektrochemischen Untersuchungen fungiert.<sup>[7]</sup>

Es wurden drei Messreihen mit jeweils vier unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von 0,0444 mM und 0,1734 mM aufgenommen. Der Potentialbereich betrug bei allen Messungen -200 mV bis +300 mV. Als Vorschubgeschwindigkeiten wurden Werte zwischen 20 mV/s und 5 V/s gewählt.

#### Resultate einer CV – Messreihe von Ferrocen in Propylencarbonat

In diesem Abschnitt werden beispielhaft die Ergebnisse einer Messreihe von Fc in PC mit vier unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Die angeführten Potentialwerte sind alle gegen die im Experiment verwendete  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Doppelreferenzelektrode angegeben.



**Abbildung 3.1:** Cyclovoltammogramm von Fc in PC mit  $c = 0,0881$  mM und  $v = 100$  mV/s.

Abbildung 3.1 zeigt ein repräsentatives grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm von Fc in PC, dem zur Berechnung verschiedener Messgrößen charakteristische Messwerte entnommen werden können:

- Peakpotential der Oxidation  $E_p^{\text{ox}}$  und Oxidationspeakstrom  $(i_p^{\text{ox}})_0$  aus dem Oxidationspeak
- Peakpotential der Reduktion  $E_p^{\text{red}}$  und Reduktionspeakstrom  $(i_p^{\text{red}})_0$  aus dem Reduktionspeak
- Strom am Umschaltpotential  $i_{\text{sp}}^0$

**Tabelle 3.1:** Messwerte von Fc in PC mit  $c = 0,0444$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 89                            | 21                             | 0,2384                              | -0,1573                              | 0,109                           |
| 50                    | 89                            | 20                             | 0,3542                              | -0,2459                              | 0,158                           |
| 100                   | 88                            | 21                             | 0,4951                              | -0,3488                              | 0,216                           |
| 200                   | 90                            | 21                             | 0,6998                              | -0,4950                              | 0,304                           |
| 500                   | 89                            | 22                             | 1,106                               | -0,7788                              | 0,476                           |
| 1000                  | 90                            | 21                             | 1,571                               | -1,123                               | 0,676                           |
| 1993                  | 92                            | 20                             | 2,175                               | -1,568                               | 0,950                           |
| 5038                  | 96                            | 16                             | 3,363                               | -2,342                               | 1,49                            |

**Tabelle 3.2:** Messwerte von Fc in PC mit  $c = 0,0881$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 90                            | 22                             | 0,4411                              | -0,2943                              | 0,202                           |
| 50                    | 89                            | 22                             | 0,6859                              | -0,4772                              | 0,306                           |
| 100                   | 89                            | 22                             | 0,9677                              | -0,6806                              | 0,427                           |
| 200                   | 90                            | 22                             | 1,368                               | -0,9676                              | 0,600                           |
| 500                   | 92                            | 22                             | 2,163                               | -1,527                               | 0,940                           |
| 1000                  | 96                            | 18                             | 3,068                               | -2,189                               | 1,34                            |
| 1993                  | 96                            | 18                             | 4,247                               | -3,074                               | 1,88                            |
| 5038                  | 97                            | 16                             | 6,649                               | -4,704                               | 2,99                            |

**Tabelle 3.3:** Messwerte von Fc in PC mit  $c = 0,1311$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 92                            | 23                             | 0,6535                              | -0,4097                              | 0,303                           |
| 50                    | 92                            | 24                             | 1,018                               | -0,6986                              | 0,457                           |
| 100                   | 92                            | 23                             | 1,437                               | -1,005                               | 0,640                           |
| 200                   | 92                            | 23                             | 2,031                               | -1,432                               | 0,900                           |
| 500                   | 93                            | 22                             | 3,206                               | -2,264                               | 1,41                            |
| 1000                  | 95                            | 21                             | 4,553                               | -3,252                               | 2,01                            |
| 1993                  | 95                            | 23                             | 6,309                               | -4,545                               | 2,82                            |
| 5038                  | 96                            | 20                             | 9,875                               | -7,043                               | 4,56                            |

**Tabelle 3.4:** Messwerte von Fc in PC mit  $c = 0,1734$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 90                            | 23                             | 0,8622                              | -0,5188                              | 0,410                           |
| 50                    | 92                            | 24                             | 1,349                               | -0,9072                              | 0,609                           |
| 100                   | 93                            | 24                             | 1,909                               | -1,319                               | 0,860                           |
| 200                   | 93                            | 23                             | 2,690                               | -1,888                               | 1,20                            |
| 500                   | 94                            | 22                             | 4,241                               | -2,995                               | 1,89                            |
| 1000                  | 96                            | 21                             | 6,010                               | -4,279                               | 2,67                            |
| 1993                  | 96                            | 22                             | 8,359                               | -6,012                               | 3,77                            |
| 5038                  | 98                            | 20                             | 12,99                               | -9,309                               | 6,01                            |

Das Formalpotential  $E^0$  erhält man aus den Peakpotentialen der Oxidation und der Reduktion mit Hilfe von Gleichung (3.1).<sup>[8]</sup>

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

Aus den Oxidations- und Reduktionspeakpotentialen lässt sich nach Gleichung (3.2) zudem die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  bestimmen.<sup>[8]</sup>

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

Das Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}} / i_p^{\text{ox}}$  ermittelt man aus dem Oxidationspeakstrom, dem Strom am Umschaltpotential und dem Reduktionspeakstrom durch Gleichung (3.3).<sup>[9]</sup>

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

Aus dem Oxidationspeakstrom kann nach Umformung gemäß Gleichung (3.4) (verändert nach<sup>[10]</sup>) die elektroaktive Fläche  $A$  der eingesetzten Arbeitselektrode berechnet werden. Die Anzahl der übergelassenen Elektronen  $n$  im Redoxsystem Fc/Fc<sup>+</sup> ist gleich 1. Der Diffusionskoeffizient  $D$  für Fc in PC beträgt  $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .<sup>[11]</sup>

$$A = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{n^{3/2} \cdot c \cdot \sqrt{v} \cdot \sqrt{D}} \cdot 11,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \quad (3.4)$$

Die in den Tabellen 3.5 bis 3.9 aufgelisteten Werte für Fc in PC wurden alle mit Hilfe der angegebenen Gleichungen bestimmt.

**Tabelle 3.5:** Formalpotential  $E^0$  / mV für Fc in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$             | $c / \text{mM}$ |            |            |            |
|-----------------------------------|-----------------|------------|------------|------------|
|                                   | 0,0444          | 0,0881     | 0,1311     | 0,1734     |
| 20                                | 55              | 56         | 58         | 57         |
| 50                                | 55              | 56         | 58         | 58         |
| 100                               | 55              | 56         | 58         | 59         |
| 200                               | 56              | 56         | 58         | 58         |
| 500                               | 56              | 57         | 58         | 58         |
| 1000                              | 56              | 57         | 58         | 59         |
| 1993                              | 56              | 57         | 59         | 59         |
| 5038                              | 56              | 57         | 58         | 59         |
| $\bar{\emptyset}$                 | $56 \pm 1$      | $57 \pm 1$ | $58 \pm 0$ | $58 \pm 1$ |
| $\bar{\emptyset}_{\text{Gesamt}}$ | $57 \pm 1$      |            |            |            |

**Tabelle 3.6:** Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  / mV für Fc in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup> | $c$ / mM |        |        |        |
|-------------------------|----------|--------|--------|--------|
|                         | 0,0444   | 0,0881 | 0,1311 | 0,1734 |
| 20                      | 68       | 68     | 68     | 69     |
| 50                      | 69       | 67     | 67     | 68     |
| 100                     | 67       | 67     | 67     | 69     |
| 200                     | 69       | 68     | 68     | 69     |
| 500                     | 67       | 70     | 70     | 71     |
| 1000                    | 69       | 78     | 78     | 74     |
| 1993                    | 72       | 78     | 78     | 72     |
| 5038                    | 80       | 81     | 81     | 76     |

**Tabelle 3.7:** Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}} / i_p^{\text{ox}}$  für Fc in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup>        | $c$ / mM    |             |             |             |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0444      | 0,0881      | 0,1311      | 0,1734      |
| 20                             | 0,968       | 0,975       | 0,938       | 0,918       |
| 50                             | 0,997       | 0,998       | 0,990       | 0,977       |
| 100                            | 1,00        | 1,00        | 1,00        | 0,995       |
| 200                            | 1,00        | 1,01        | 1,01        | 1,00        |
| 500                            | 0,999       | 1,00        | 1,01        | 1,01        |
| 1000                           | 1,01        | 1,01        | 1,01        | 1,01        |
| 1993                           | 1,02        | 1,02        | 1,02        | 1,02        |
| 5038                           | 0,997       | 1,01        | 1,02        | 1,03        |
| $\bar{\sigma}$                 | 1,00 ± 0,01 | 1,00 ± 0,01 | 1,00 ± 0,03 | 1,00 ± 0,04 |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | 1,00 ± 0,02 |             |             |             |

**Tabelle 3.8:** Normierter Strom  $(i_p^{ox})_0 / (v^{1/2} \cdot c) / \mu A \cdot s^{1/2} \cdot mV^{-1/2} \cdot mM^{-1}$  für Fc in PC.

| $v / mVs^{-1}$              | $c / mM$        |                 |                 |                 |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                             | 0,0444          | 0,0881          | 0,1311          | 0,1734          |
| 20                          | 1,20            | 1,12            | 1,12            | 1,11            |
| 50                          | 1,13            | 1,10            | 1,10            | 1,10            |
| 100                         | 1,11            | 1,10            | 1,10            | 1,10            |
| 200                         | 1,11            | 1,10            | 1,10            | 1,10            |
| 500                         | 1,11            | 1,10            | 1,09            | 1,09            |
| 1000                        | 1,12            | 1,10            | 1,10            | 1,10            |
| 1993                        | 1,10            | 1,08            | 1,08            | 1,08            |
| 5038                        | 1,07            | 1,06            | 1,06            | 1,06            |
| $\emptyset$                 | $1,12 \pm 0,04$ | $1,09 \pm 0,02$ | $1,09 \pm 0,02$ | $1,09 \pm 0,02$ |
| $\emptyset_{\text{Gesamt}}$ | $1,10 \pm 0,03$ |                 |                 |                 |

**Tabelle 3.9:** Elektroaktive Fläche  $A / cm^2$  der Arbeitselektrode.

| $v / mVs^{-1}$              | $c / mM$          |                   |                   |                   |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                             | 0,0444            | 0,0881            | 0,1311            | 0,1734            |
| 20                          | 0,070             | 0,065             | 0,065             | 0,065             |
| 50                          | 0,066             | 0,064             | 0,064             | 0,064             |
| 100                         | 0,065             | 0,064             | 0,064             | 0,064             |
| 200                         | 0,065             | 0,064             | 0,064             | 0,064             |
| 500                         | 0,065             | 0,064             | 0,064             | 0,064             |
| 1000                        | 0,065             | 0,064             | 0,064             | 0,064             |
| 1993                        | 0,064             | 0,063             | 0,063             | 0,063             |
| 5038                        | 0,062             | 0,062             | 0,062             | 0,062             |
| $\emptyset$                 | $0,065 \pm 0,002$ | $0,064 \pm 0,001$ | $0,064 \pm 0,001$ | $0,064 \pm 0,001$ |
| $\emptyset_{\text{Gesamt}}$ | $0,064 \pm 0,001$ |                   |                   |                   |

Die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion (Tabelle 3.1 bis 3.4) sind annähernd konstant. Ein leichter Anstieg des Oxidationspeakpotentials und eine leichte Abnahme des Reduktionspeakpotentials kann lediglich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 V/s beobachtet werden. Die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion sind zudem nahezu unabhängig von der Konzentration.

Das Formalpotential  $E^0$  (Tabelle 3.5) wird weder von der Substratkonzentration noch von der Vorschubgeschwindigkeit beeinflusst. Es hat bei dieser Messreihe einen Wert von  $57 \pm 1$  mV. Anders verhält es sich bei der Peakpotentialdifferenz (Tabelle 3.6), deren Werte für Vorschubgeschwindigkeiten bis 2 V/s um 70 mV relativ konstant sind, sich jedoch bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 V/s etwas erhöhen. Eine konzentrationsabhängige Änderung ist nicht zu erkennen.

Es zeigt sich, dass der Oxidationspeakstrom und der Reduktionspeakstrom (Tabelle 3.1 bis 3.4) den Erwartungen entsprechend kontinuierlich mit Vorschubgeschwindigkeit und Konzentration wächst. Das Peakstromverhältnis (Tabelle 3.7) beträgt in dieser Messreihe bei allen Substratkonzentrationen ungefähr 1. Eine chemische Folgereaktion kann somit ausgeschlossen werden.

Die ermittelten Werte des normierten Stroms (Tabelle 3.8) sind innerhalb dieser Messreihe für steigende Vorschubgeschwindigkeiten und Konzentrationen annähernd konstant. Analog verhalten sich die mit Gleichung (3.4) berechneten Werte für die elektroaktive Fläche  $A$  der verwendeten Arbeitselektrode (Tabelle 3.9). Sie ergeben einen Mittelwert von  $0,064 \pm 0,001$  cm<sup>2</sup>.

### **Ergebnisse aller CV – Messungen von Ferrocen in Propylencarbonat**

Die Resultate aller CV – Messungen von Fc in PC stimmen mit denen der dargestellten exemplarischen Messreihe überein. Das aus allen Einzelmessungen bestimmte Formalpotential  $E^0$  nimmt einen Durchschnittswert von  $58 \pm 2$  mV an. In der Literatur ist es mit 56 mV angegeben.<sup>[12]</sup> Für die elektroaktive Fläche  $A$  der eingesetzten Arbeitselektrode ergibt sich unter Berücksichtigung der Messwerte aller CV – Messungen ein Wert von  $0,064 \pm 0,002$  cm<sup>2</sup>.

### **Diskussion der Resultate von Ferrocen in Propylencarbonat**

Die obigen Kriterien für ein reversibles Redoxsystem mit diffusionskontrollierter Übertragung des Elektrons<sup>[12]</sup>, wie es Fc/Fc<sup>+</sup> näherungsweise darstellt<sup>[13]</sup>, sind fast vollständig erfüllt. Das



mit Hilfe der Messmethode der Cyclovoltammetrie ermittelte Formalpotential  $E^0$  von Fc in PC kann als Potentialstandard für alle weiteren elektrochemischen Analysen verwendet werden.

Für den Radius  $r$  der Elektrodenscheibe wird vom Hersteller ein Wert von  $1,5 \pm 0,05$  mm angegeben<sup>[14]</sup>, woraus eine geometrische Fläche von  $0,071 \pm 0,005$  cm<sup>2</sup> folgt. Der experimentell bestimmte Wert für die elektroaktive Fläche  $A$  der Arbeitselektrode liegt mit  $0,064 \pm 0,002$  cm<sup>2</sup> deutlich darunter. Diese Abweichung vom nominellen Wert bestätigt die Notwendigkeit, die elektroaktive Fläche  $A$  der verwendeten Arbeitselektrode durch elektrochemische Untersuchungen von Fc im eingesetzten Lösungsmittel unter Einhaltung der jeweiligen experimentellen Bedingungen zu überprüfen.

## 3.2 CV – Messungen von alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivaten

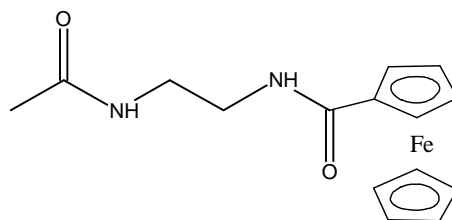
Die verschiedenen in dieser Arbeit zu charakterisierenden alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate besitzen alle ein redoxaktives Zentrum, an dem eine Eielektronenübertragung stattfinden kann. Sie wurden daher mit Hilfe der Messmethode der Cyclovoltammetrie bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften im verwendeten Lösungsmittel analysiert.

Die erhaltenen Messergebnisse der durchgeführten Untersuchungen werden in den nachfolgenden Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.5 für jedes Substrat anhand einer einzelnen repräsentativen Messreihe dargelegt und zur Bestimmung ihrer Formalpotentiale  $E^0$  und ihrer Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p$  herangezogen. In Abschnitt 3.2.6 werden diese ermittelten Größen sowie die Diffusionskoeffizienten  $D$  diskutiert.

Alle tabellierten Potentialwerte sind auf das Formalpotential  $E^0$  des Redoxsystems  $Fc/Fc^+$  im verwendeten Lösungsmittel bezogen.<sup>[7]</sup>

### 3.2.1 CV – Messungen von C2 in Propylencarbonat

Insgesamt wurden an C2 drei Messreihen über jeweils vier verschiedene Konzentrationen mit Werten zwischen 0,0995 mM und 0,1872 mM durchgeführt. Der Potentialbereich betrug bei allen Messungen -50 mV bis +450 mV, die Vorschubgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 20 mV/s und 100 V/s.

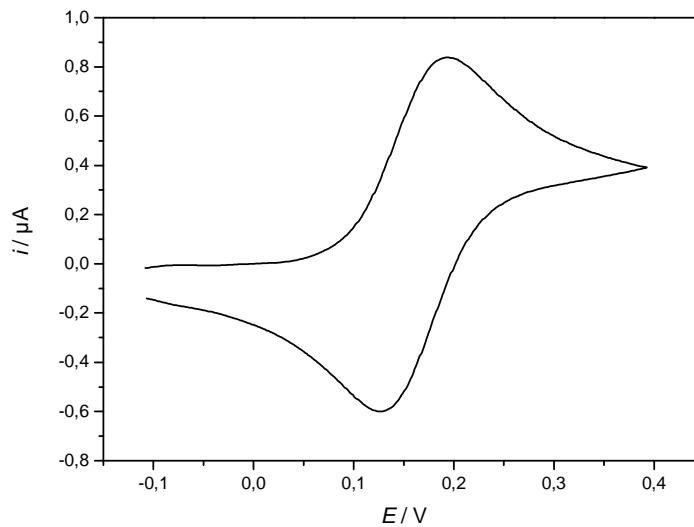


**Abbildung 3.2:** Strukturformel von *N*-Ferrocenoyl-*N'*-acetyl-ethylenediamin (C2).

### Resultate einer CV – Messreihe von C2 in Propylencarbonat

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer exemplarischen Messreihe über vier verschiedene Konzentrationen von C2 in PC gezeigt. Hierzu sollen nicht nur die direkt aus den Cyclovoltammogrammen abgelesenen Messwerte, sondern auch die daraus berechneten

Messgrößen aufgeführt werden. Ein repräsentatives grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm von C2 in PC ist in Abbildung 3.3 zu sehen.



**Abbildung 3.3:** Cyclovoltammogramm von C2 in PC mit  $c = 0,1224 \text{ mM}$  und  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

**Tabelle 3.10:** Messwerte von C2 in PC mit  $c = 0,0995 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 126                            | 0,3096                              | -0,2017                              | 0,149                           |
| 50                    | 194                           | 126                            | 0,4854                              | -0,3406                              | 0,226                           |
| 100                   | 194                           | 126                            | 0,6881                              | -0,4888                              | 0,317                           |
| 200                   | 194                           | 127                            | 0,9714                              | -0,6952                              | 0,445                           |
| 500                   | 194                           | 125                            | 1,540                               | -1,095                               | 0,710                           |
| 1000                  | 194                           | 125                            | 2,177                               | -1,577                               | 0,980                           |
| 1993                  | 194                           | 126                            | 3,105                               | -2,348                               | 1,44                            |
| 5038                  | 194                           | 123                            | 4,778                               | -3,656                               | 2,29                            |
| 9958                  | 197                           | 117                            | 6,802                               | -5,296                               | 3,22                            |
| 20132                 | 203                           | 112                            | 9,201                               | -7,293                               | 4,57                            |
| 49537                 | 214                           | 102                            | 13,55                               | -10,75                               | 7,40                            |
| 99369                 | 234                           | 90                             | 18,57                               | -14,35                               | 12,1                            |

**Tabelle 3.11:** Messwerte von C2 in PC mit  $c = 0,1224 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 126                            | 0,3867                              | -0,2547                              | 0,186                           |
| 50                    | 194                           | 126                            | 0,5958                              | -0,4192                              | 0,277                           |
| 100                   | 195                           | 126                            | 0,8386                              | -0,5957                              | 0,386                           |
| 200                   | 194                           | 125                            | 1,188                               | -0,8489                              | 0,547                           |
| 500                   | 194                           | 125                            | 1,888                               | -1,333                               | 0,880                           |
| 1000                  | 194                           | 125                            | 2,658                               | -1,929                               | 1,21                            |
| 1993                  | 194                           | 125                            | 3,791                               | -2,868                               | 1,73                            |
| 5038                  | 195                           | 122                            | 5,869                               | -4,486                               | 2,77                            |
| 9958                  | 197                           | 119                            | 8,169                               | -6,551                               | 3,73                            |
| 20132                 | 201                           | 112                            | 11,23                               | -9,108                               | 5,29                            |
| 49537                 | 209                           | 97                             | 16,59                               | -13,32                               | 8,70                            |
| 99369                 | 234                           | 90                             | 23,65                               | -18,08                               | 14,2                            |

**Tabelle 3.12:** Messwerte von C2 in PC mit  $c = 0,1556 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 127                            | 0,4836                              | -0,3261                              | 0,226                           |
| 50                    | 194                           | 127                            | 0,7528                              | -0,5329                              | 0,342                           |
| 100                   | 195                           | 126                            | 1,060                               | -0,7541                              | 0,481                           |
| 200                   | 195                           | 126                            | 1,500                               | -1,075                               | 0,680                           |
| 500                   | 194                           | 127                            | 2,381                               | -1,700                               | 1,07                            |
| 1000                  | 194                           | 125                            | 3,370                               | -2,449                               | 1,50                            |
| 1993                  | 194                           | 125                            | 4,791                               | -3,598                               | 2,16                            |
| 5038                  | 199                           | 121                            | 7,357                               | -5,632                               | 3,46                            |
| 9958                  | 200                           | 117                            | 10,12                               | -8,096                               | 4,62                            |
| 20132                 | 205                           | 112                            | 13,86                               | -11,17                               | 6,60                            |
| 49537                 | 219                           | 107                            | 20,18                               | -16,06                               | 10,3                            |
| 99369                 | 234                           | 90                             | 29,46                               | -21,30                               | 16,7                            |

**Tabelle 3.13:** Messwerte von C2 in PC mit  $c = 0,1872 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 127                            | 0,5817                              | -0,3930                              | 0,271                           |
| 50                    | 195                           | 128                            | 0,8858                              | -0,6351                              | 0,419                           |
| 100                   | 195                           | 127                            | 1,281                               | -0,9058                              | 0,580                           |
| 200                   | 195                           | 127                            | 1,810                               | -1,295                               | 0,820                           |
| 500                   | 196                           | 127                            | 2,863                               | -2,049                               | 1,29                            |
| 1000                  | 196                           | 127                            | 4,061                               | -2,939                               | 1,80                            |
| 1993                  | 196                           | 127                            | 5,763                               | -4,311                               | 2,61                            |
| 5038                  | 201                           | 121                            | 8,856                               | -6,716                               | 4,13                            |
| 9958                  | 200                           | 117                            | 12,16                               | -9,667                               | 5,60                            |
| 20132                 | 205                           | 112                            | 16,56                               | -13,25                               | 7,80                            |
| 49537                 | 219                           | 102                            | 23,78                               | -18,88                               | 12,3                            |
| 99369                 | 234                           | 90                             | 36,27                               | -25,48                               | 20,1                            |

**Tabelle 3.14:** Formalpotential  $E^0 / \text{mV}$  für C2 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$          | $c / \text{mM}$ |             |             |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0995          | 0,1224      | 0,1556      | 0,1872      |
| 20                             | 161             | 161         | 161         | 161         |
| 50                             | 160             | 160         | 161         | 162         |
| 100                            | 160             | 161         | 161         | 161         |
| 200                            | 161             | 160         | 161         | 161         |
| 500                            | 160             | 160         | 161         | 162         |
| 1000                           | 160             | 160         | 160         | 162         |
| 1993                           | 160             | 160         | 160         | 162         |
| 5038                           | 159             | 159         | 160         | 161         |
| 9958                           | 157             | 158         | 159         | 159         |
| 20132                          | 158             | 157         | 159         | 159         |
| 49537                          | 158             | 153         | 163         | 161         |
| 99369                          | 162             | 162         | 162         | 162         |
| $\bar{\sigma}$                 | $160 \pm 1$     | $159 \pm 2$ | $161 \pm 1$ | $161 \pm 1$ |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | $160 \pm 2$     |             |             |             |

**Tabelle 3.15:** Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  / mV für C2 in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup> | $c$ / mM |        |        |        |
|-------------------------|----------|--------|--------|--------|
|                         | 0,0995   | 0,1224 | 0,1556 | 0,1872 |
| 20                      | 69       | 69     | 68     | 68     |
| 50                      | 68       | 68     | 67     | 67     |
| 100                     | 68       | 69     | 69     | 68     |
| 200                     | 67       | 69     | 69     | 68     |
| 500                     | 69       | 69     | 67     | 69     |
| 1000                    | 69       | 69     | 69     | 69     |
| 1993                    | 68       | 69     | 69     | 69     |
| 5038                    | 71       | 73     | 78     | 80     |
| 9958                    | 80       | 78     | 83     | 83     |
| 20132                   | 91       | 89     | 93     | 93     |
| 49537                   | 112      | 112    | 112    | 117    |
| 99369                   | 144      | 144    | 144    | 144    |

**Tabelle 3.16:** Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}} / i_p^{\text{ox}}$  für C2 in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup>        | $c$ / mM    |             |             |             |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0995      | 0,1224      | 0,1556      | 0,1872      |
| 20                             | 0,971       | 0,978       | 0,987       | 0,988       |
| 50                             | 1,01        | 1,02        | 1,01        | 1,03        |
| 100                            | 1,02        | 1,02        | 1,02        | 1,01        |
| 200                            | 1,02        | 1,02        | 1,02        | 1,02        |
| 500                            | 1,02        | 1,02        | 1,02        | 1,02        |
| 1000                           | 1,03        | 1,03        | 1,03        | 1,03        |
| 1993                           | 1,07        | 1,06        | 1,06        | 1,05        |
| 5038                           | 1,08        | 1,08        | 1,08        | 1,07        |
| 9958                           | 1,09        | 1,11        | 1,11        | 1,10        |
| 20132                          | 1,12        | 1,13        | 1,12        | 1,12        |
| 49537                          | 1,14        | 1,14        | 1,13        | 1,13        |
| 99369                          | 1,18        | 1,14        | 1,08        | 1,06        |
| $\bar{\sigma}$                 | 1,06 ± 0,06 | 1,06 ± 0,06 | 1,06 ± 0,05 | 1,05 ± 0,04 |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | 1,06 ± 0,05 |             |             |             |

**Tabelle 3.17:** Normierter Strom  $(i_p^{ox})_0 / (v^{1/2} \cdot c) / \mu\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mV}^{-1/2} \cdot \text{mM}^{-1}$  für C2 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $c / \text{mM}$ |        |        |        |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                       | 0,0995          | 0,1224 | 0,1556 | 0,1872 |
| 20                    | 0,70            | 0,71   | 0,70   | 0,70   |
| 50                    | 0,69            | 0,69   | 0,68   | 0,67   |
| 100                   | 0,69            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 200                   | 0,69            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 500                   | 0,69            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 1000                  | 0,69            | 0,69   | 0,69   | 0,69   |
| 1993                  | 0,70            | 0,69   | 0,69   | 0,69   |
| 5038                  | 0,68            | 0,68   | 0,67   | 0,67   |
| 9958                  | 0,68            | 0,66   | 0,64   | 0,64   |
| 20132                 | 0,64            | 0,64   | 0,62   | 0,62   |
| 49537                 | 0,62            | 0,61   | 0,59   | 0,58   |
| 99369                 | 0,58            | 0,60   | 0,59   | 0,61   |

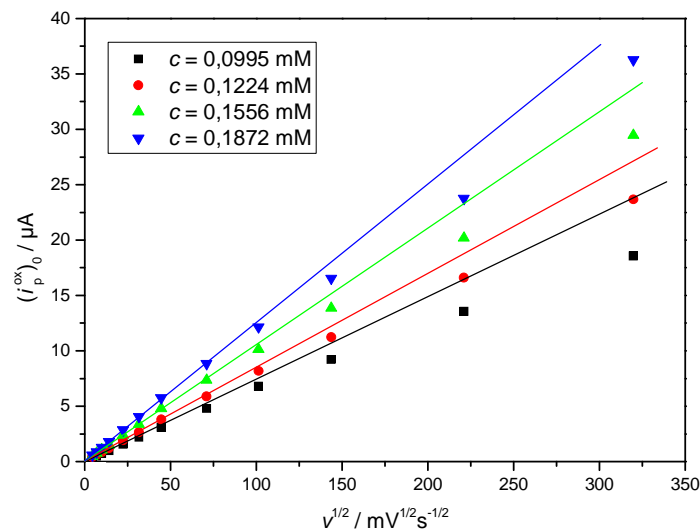
Die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion (Tabelle 3.10 bis 3.13) sind für Vorschubgeschwindigkeiten bis 2 V/s annähernd konstant. Ein starker Anstieg des Oxidationspeakpotentials bzw. Abfall des Reduktionspeakpotentials wird erst ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 V/s beobachtet. Die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion sind außerdem nahezu unabhängig von der Konzentration.

Auf das Formalpotential  $E^0$  (Tabelle 3.14) hat weder die Substratkonzentration noch die Vorschubgeschwindigkeit Einfluss. Es beträgt bei dieser Messreihe  $160 \pm 2$  mV. Im Gegensatz dazu sind die Werte der Peakpotentialdifferenz (Tabelle 3.15) für Vorschubgeschwindigkeiten bis 2 V/s relativ konstant, während sie ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 V/s stark anwachsen. Eine Konzentrationsabhängigkeit ist jedoch nicht zu erkennen. Die Konstanz der Peakpotentialdifferenz bei Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s bis 2 V/s deutet auf einen reversibel verlaufenden Elektronentransfer hin. Bei Vorschubgeschwindigkeiten ab 10 V/s scheint dagegen eine quasireversible Elektronenübertragung vorzuliegen, da ein  $iR$ -Drop aufgrund des konzentrationsunabhängigen Anstiegs von  $\Delta E_p$  mit  $v$  ausgeschlossen werden kann.

Es zeigt sich, dass der Oxidationspeakstrom und der Reduktionspeakstrom (Tabelle 3.10 bis 3.13) erwartungsgemäß kontinuierlich mit Vorschubgeschwindigkeit und Substratkonzentration zunimmt. Das Peakstromverhältnis (Tabelle 3.16) hat in dieser Messreihe bei allen vier Konzentrationen einen Wert von ungefähr 1. Eine chemische Folgereaktion findet demnach nicht statt. Zu erwähnen ist, dass sich das Peakstromverhältnis leicht mit der Vorschubgeschwindigkeit erhöht. Die ermittelten Werte des normierten Stroms (Tabelle 3.17) sinken

innerhalb dieser Messreihe mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, jedoch nicht mit zunehmender Konzentration. Dies kann als weiterer Hinweis für einen kinetisch kontrollierten Elektronentransfer ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 V/s angesehen werden.

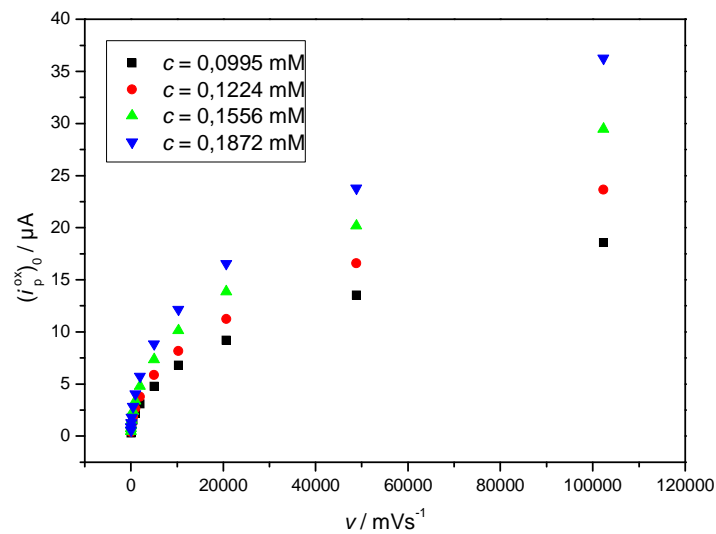
Die Peakströme der Oxidation wachsen für einen reversiblen Elektronentransfer proportional zu der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit an. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen kann durch die Auftragung von  $(i_p^{ox})_0$  gegen  $v^{1/2}$  geprüft werden.



**Abbildung 3.4:** Abhängigkeit des Oxidationspeakstroms von  $v^{1/2}$  für C2.

Abbildung 3.4 zeigt, dass die Oxidationspeakströme für Vorschubgeschwindigkeiten bis 2 V/s nahezu linear mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit zunehmen. Daraus lässt sich schließen, dass die Elektronenübertragung für  $v \leq 2 \text{ V/s}$  diffusionskontrolliert verläuft und Adsorptionseffekte nicht auftreten. Interessant ist, dass sich  $(i_p^{ox})_0$  für Vorschubgeschwindigkeiten ab 10 V/s nicht mehr linear mit  $v^{1/2}$  erhöht.





**Abbildung 3.5:** Abhängigkeit des Oxidationspeakstroms von  $v$  für C2.

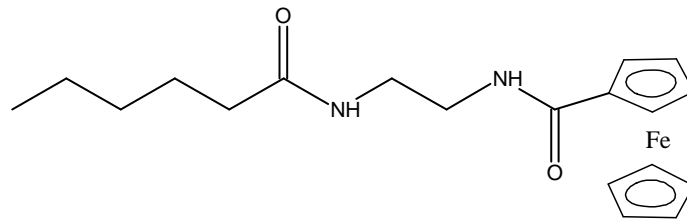
### Ergebnisse aller CV – Messungen von C2 in Propylencarbonat

Die Resultate aller CV – Messungen von C2 in PC verhalten sich analog zu den Ergebnissen der vorgestellten exemplarischen Messreihe. Für das Formalpotential  $E^0$  ergibt sich unter Berücksichtigung aller Messwerte ein Mittelwert von  $161 \pm 2 \text{ mV}$ .

### 3.2.2 CV – Messungen von C6 in Propylencarbonat

Für C6 wurden drei Messreihen mit jeweils vier unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von 0,0854 mM und 0,1822 mM angesetzt. Der Potentialbereich von -100 mV bis +500 mV konnte lediglich für Messungen bis  $v = 5 \text{ V/s}$  eingehalten werden. Er musste aus technischen Gründen<sup>1</sup> bei Messungen ab  $v = 10 \text{ V/s}$  auf -200 mV bis +500 mV erweitert werden. Als Vorschubgeschwindigkeiten wurden Werte zwischen 20 mV/s und 100 V/s festgelegt.

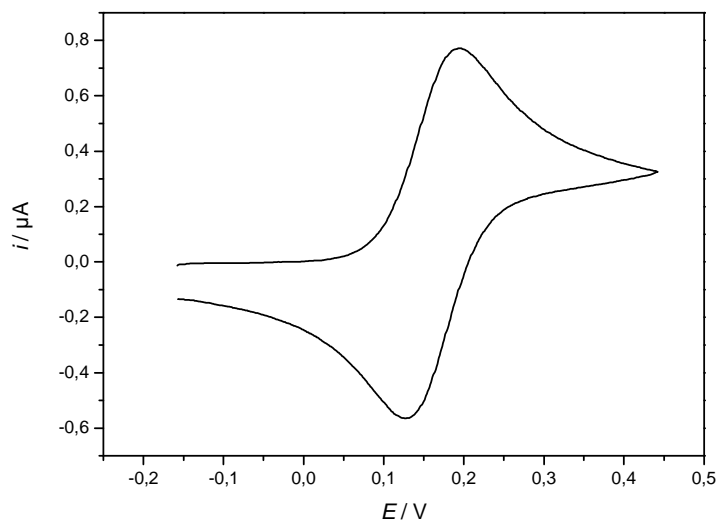
<sup>1</sup> Die Steuerungssoftware GPES lässt im Modus „Cyclic voltammetry (staircase) Fast scan“ ein Startpotential von -100 mV nicht zu. Die Gründe für dieses Verhalten sind ungeklärt.



**Abbildung 3.6:** Strukturformel von *N*-Ferrocenyl-*N'*-hexanoyl-ethylenediamin (C6).

### Resultate einer CV – Messreihe von C6 in Propylencarbonat

In diesem Abschnitt werden beispielhaft die Ergebnisse einer Messreihe von C6 in PC mit vier unterschiedlichen Konzentrationen vorgestellt. Zu diesem Zweck sollen zunächst die direkt aus den Cyclovoltammogrammen entnommenen Messwerte und die daraus bestimmten Messgrößen dargelegt werden. Abbildung 3.7 zeigt ein repräsentatives grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm von C6 in PC.



**Abbildung 3.7:** Cyclovoltammogramm von C6 in PC mit  $c = 0,1148 \text{ mM}$  und  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ .

**Tabelle 3.18:** Messwerte von C6 in PC mit  $c = 0,0854$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 193                           | 127                            | 0,2690                              | -0,1834                              | 0,115                           |
| 50                    | 193                           | 127                            | 0,4083                              | -0,2977                              | 0,172                           |
| 100                   | 195                           | 125                            | 0,5730                              | -0,4182                              | 0,240                           |
| 200                   | 197                           | 128                            | 0,8068                              | -0,5980                              | 0,339                           |
| 500                   | 197                           | 125                            | 1,287                               | -0,9377                              | 0,541                           |
| 1000                  | 196                           | 126                            | 1,834                               | -1,347                               | 0,760                           |
| 1993                  | 198                           | 126                            | 2,583                               | -1,949                               | 1,08                            |
| 5038                  | 199                           | 125                            | 4,086                               | -3,044                               | 1,80                            |
| 9958                  | 201                           | 119                            | 5,868                               | -4,157                               | 2,76                            |
| 20132                 | 207                           | 116                            | 8,194                               | -5,897                               | 4,01                            |
| 49537                 | 218                           | 103                            | 12,62                               | -8,903                               | 7,00                            |
| 99369                 | 234                           | 85                             | 17,46                               | -12,04                               | 11,3                            |

**Tabelle 3.19:** Messwerte von C6 in PC mit  $c = 0,1148$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 127                            | 0,3594                              | -0,2473                              | 0,155                           |
| 50                    | 195                           | 127                            | 0,5488                              | -0,3994                              | 0,232                           |
| 100                   | 195                           | 127                            | 0,7709                              | -0,5648                              | 0,326                           |
| 200                   | 195                           | 128                            | 1,092                               | -0,8011                              | 0,461                           |
| 500                   | 196                           | 126                            | 1,743                               | -1,265                               | 0,730                           |
| 1000                  | 196                           | 126                            | 2,488                               | -1,825                               | 1,05                            |
| 1993                  | 196                           | 126                            | 3,498                               | -2,634                               | 1,49                            |
| 5038                  | 199                           | 125                            | 5,595                               | -4,203                               | 2,47                            |
| 9958                  | 199                           | 121                            | 8,057                               | -5,854                               | 3,72                            |
| 20132                 | 204                           | 116                            | 11,41                               | -8,348                               | 5,47                            |
| 49537                 | 216                           | 105                            | 17,86                               | -12,85                               | 9,60                            |
| 99369                 | 232                           | 87                             | 24,95                               | -17,77                               | 15,6                            |

**Tabelle 3.20:** Messwerte von C6 in PC mit  $c = 0,1428 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 128                            | 0,4361                              | -0,3091                              | 0,182                           |
| 50                    | 195                           | 128                            | 0,6766                              | -0,4974                              | 0,280                           |
| 100                   | 195                           | 128                            | 0,9523                              | -0,7019                              | 0,393                           |
| 200                   | 195                           | 129                            | 1,349                               | -0,9964                              | 0,556                           |
| 500                   | 197                           | 127                            | 2,152                               | -1,570                               | 0,890                           |
| 1000                  | 196                           | 128                            | 3,076                               | -2,259                               | 1,27                            |
| 1993                  | 196                           | 128                            | 4,328                               | -3,260                               | 1,82                            |
| 5038                  | 197                           | 126                            | 6,881                               | -5,179                               | 3,00                            |
| 9958                  | 201                           | 121                            | 9,805                               | -7,146                               | 4,41                            |
| 20132                 | 207                           | 116                            | 13,79                               | -10,12                               | 6,46                            |
| 49537                 | 216                           | 107                            | 21,29                               | -15,39                               | 11,0                            |
| 99369                 | 234                           | 87                             | 29,35                               | -20,92                               | 17,4                            |

**Tabelle 3.21:** Messwerte von C6 in PC mit  $c = 0,1782 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 196                           | 128                            | 0,5401                              | -0,3841                              | 0,224                           |
| 50                    | 196                           | 128                            | 0,8399                              | -0,6181                              | 0,348                           |
| 100                   | 195                           | 128                            | 1,184                               | -0,8723                              | 0,488                           |
| 200                   | 195                           | 129                            | 1,680                               | -1,240                               | 0,690                           |
| 500                   | 197                           | 127                            | 2,684                               | -1,957                               | 1,11                            |
| 1000                  | 196                           | 128                            | 3,825                               | -2,817                               | 1,58                            |
| 1993                  | 197                           | 128                            | 5,395                               | -4,060                               | 2,24                            |
| 5038                  | 197                           | 127                            | 8,557                               | -6,428                               | 3,73                            |
| 9958                  | 201                           | 123                            | 12,12                               | -8,852                               | 5,41                            |
| 20132                 | 206                           | 118                            | 17,04                               | -12,49                               | 7,90                            |
| 49537                 | 218                           | 105                            | 26,08                               | -18,84                               | 13,4                            |
| 99369                 | 228                           | 87                             | 34,23                               | -25,38                               | 20,9                            |

**Tabelle 3.22:** Formalpotential  $E^0$  / mV für C6 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$          | $c / \text{mM}$ |             |             |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0854          | 0,1148      | 0,1428      | 0,1782      |
| 20                             | 160             | 161         | 162         | 162         |
| 50                             | 160             | 161         | 162         | 162         |
| 100                            | 160             | 161         | 162         | 162         |
| 200                            | 163             | 162         | 162         | 162         |
| 500                            | 161             | 161         | 162         | 162         |
| 1000                           | 161             | 161         | 162         | 162         |
| 1993                           | 162             | 161         | 162         | 163         |
| 5038                           | 162             | 162         | 162         | 162         |
| 9958                           | 160             | 160         | 161         | 162         |
| 20132                          | 162             | 160         | 162         | 162         |
| 49537                          | 161             | 161         | 162         | 162         |
| 99369                          | 160             | 160         | 161         | 158         |
| $\bar{\sigma}$                 | $161 \pm 1$     | $161 \pm 1$ | $162 \pm 0$ | $162 \pm 1$ |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | $161 \pm 1$     |             |             |             |

**Tabelle 3.23:** Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  / mV für C6 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $c / \text{mM}$ |        |        |        |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                       | 0,0854          | 0,1148 | 0,1428 | 0,1782 |
| 20                    | 66              | 68     | 67     | 68     |
| 50                    | 66              | 68     | 67     | 68     |
| 100                   | 70              | 68     | 67     | 67     |
| 200                   | 69              | 67     | 66     | 66     |
| 500                   | 72              | 70     | 70     | 70     |
| 1000                  | 70              | 70     | 68     | 68     |
| 1993                  | 72              | 70     | 68     | 69     |
| 5038                  | 74              | 74     | 71     | 70     |
| 9958                  | 82              | 78     | 80     | 78     |
| 20132                 | 91              | 88     | 91     | 88     |
| 49537                 | 115             | 111    | 109    | 113    |
| 99369                 | 149             | 145    | 147    | 141    |

**Tabelle 3.24:** Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$  für C6 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$       | $c / \text{mM}$ |                 |                 |                 |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                             | 0,0854          | 0,1148          | 0,1428          | 0,1782          |
| 20                          | 0,975           | 0,983           | 0,997           | 0,998           |
| 50                          | 1,02            | 1,02            | 1,02            | 1,02            |
| 100                         | 1,02            | 1,02            | 1,02            | 1,02            |
| 200                         | 1,03            | 1,02            | 1,03            | 1,02            |
| 500                         | 1,02            | 1,02            | 1,02            | 1,02            |
| 1000                        | 1,02            | 1,02            | 1,02            | 1,02            |
| 1993                        | 1,04            | 1,05            | 1,04            | 1,04            |
| 5038                        | 1,05            | 1,05            | 1,05            | 1,05            |
| 9958                        | 1,02            | 1,04            | 1,03            | 1,03            |
| 20132                       | 1,04            | 1,05            | 1,05            | 1,04            |
| 49537                       | 1,06            | 1,07            | 1,06            | 1,06            |
| 99369                       | 1,09            | 1,10            | 1,09            | 1,12            |
| $\emptyset$                 | $1,03 \pm 0,03$ | $1,04 \pm 0,03$ | $1,04 \pm 0,02$ | $1,04 \pm 0,03$ |
| $\emptyset_{\text{Gesamt}}$ | $1,04 \pm 0,03$ |                 |                 |                 |

**Tabelle 3.25:** Normierter Strom  $(i_p^{\text{ox}})_0 / (v^{1/2} \cdot c) / \mu\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mV}^{-1/2} \cdot \text{mM}^{-1}$  für C6 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $c / \text{mM}$ |        |        |        |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                       | 0,0854          | 0,1148 | 0,1428 | 0,1782 |
| 20                    | 0,70            | 0,70   | 0,68   | 0,68   |
| 50                    | 0,68            | 0,68   | 0,67   | 0,67   |
| 100                   | 0,67            | 0,67   | 0,67   | 0,66   |
| 200                   | 0,67            | 0,67   | 0,67   | 0,67   |
| 500                   | 0,67            | 0,68   | 0,67   | 0,67   |
| 1000                  | 0,68            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 1993                  | 0,68            | 0,68   | 0,68   | 0,68   |
| 5038                  | 0,67            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 9958                  | 0,69            | 0,70   | 0,69   | 0,68   |
| 20132                 | 0,68            | 0,70   | 0,68   | 0,67   |
| 49537                 | 0,66            | 0,70   | 0,67   | 0,66   |
| 99369                 | 0,65            | 0,69   | 0,65   | 0,61   |

Die aufgelisteten Messwerte und -größen sind bis auf die Oxidations- und Reduktionspeakströme konzentrationsunabhängig. Sie zeigen mit Ausnahme des Formalpotentials  $E^0$  zudem eine Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Das Verhalten der Daten ist somit völlig analog zu dem von C2 (vgl. Abschnitt 3.2.1).

### Ergebnisse aller CV – Messungen von C6 in Propylencarbonat

Die Resultate der beispielhaften Messreihe von C6 in PC stehen mit den Ergebnissen aller CV – Messungen im Einklang. Das Formalpotential  $E^0$  wurde unter Berücksichtigung der Messwerte aller CV – Messungen mit einem Durchschnittswert von  $161 \pm 1$  mV bestimmt.

### 3.2.3 CV – Messungen von C6 D in Propylencarbonat

Insgesamt wurden drei Messreihen über jeweils vier verschiedene Konzentrationen mit Werten zwischen 0,0950 mM und 0,1589 mM aufgenommen. Der Potentialbereich von -100 mV bis +500 mV musste für Messungen ab  $v = 10$  V/s technisch bedingt auf -200 mV bis +500 mV vergrößert werden. Die Vorschubgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 20 mV/s und 100 V/s.

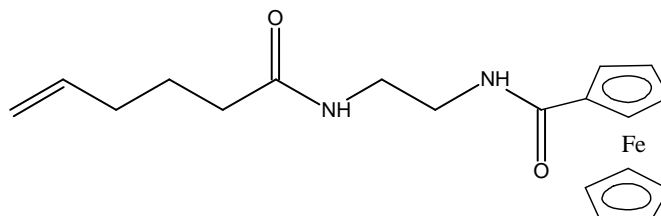
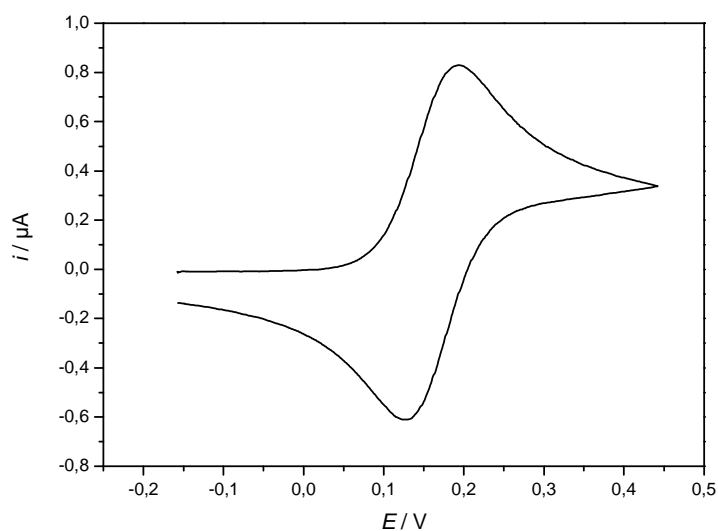


Abbildung 3.8: Strukturformel von *N*-Ferrocenoyl-*N'*- $\omega$ -hexenoyl-ethylenediamin (C6 D).

### Resultate einer CV – Messreihe von C6 D in Propylencarbonat

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer exemplarischen Messreihe über vier verschiedene Konzentrationen von C6 D in PC dargestellt. Hierzu sollen sowohl die direkt aus den Cyclovoltammogrammen bestimmten Messwerte als auch die daraus ermittelten Messgrößen gezeigt werden. Ein repräsentatives grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm von C6 D in PC ist in Abbildung 3.9 zu sehen.



**Abbildung 3.9:** Cyclovoltammogramm von C6 D in PC mit  $c = 0,1170$  mM und  $v = 100$  mV/s.

**Tabelle 3.26:** Messwerte von C6 D in PC mit  $c = 0,0950$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 193                           | 126                            | 0,3133                              | -0,2113                              | 0,134                           |
| 50                    | 192                           | 126                            | 0,4734                              | -0,3456                              | 0,196                           |
| 100                   | 193                           | 127                            | 0,6710                              | -0,4943                              | 0,274                           |
| 200                   | 192                           | 126                            | 0,9512                              | -0,7038                              | 0,386                           |
| 500                   | 195                           | 123                            | 1,513                               | -1,102                               | 0,620                           |
| 1000                  | 195                           | 124                            | 2,146                               | -1,577                               | 0,870                           |
| 1993                  | 195                           | 123                            | 3,100                               | -2,319                               | 1,26                            |
| 5038                  | 198                           | 122                            | 4,718                               | -3,649                               | 2,00                            |
| 9958                  | 203                           | 117                            | 6,499                               | -4,820                               | 2,97                            |
| 20132                 | 206                           | 113                            | 9,016                               | -6,724                               | 4,27                            |
| 49537                 | 218                           | 101                            | 13,36                               | -9,708                               | 7,15                            |
| 99369                 | 230                           | 85                             | 17,60                               | -12,38                               | 10,8                            |



**Tabelle 3.27:** Messwerte von C6 D in PC mit  $c = 0,1170$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 193                           | 126                            | 0,3837                              | -0,2638                              | 0,161                           |
| 50                    | 193                           | 127                            | 0,5884                              | -0,4305                              | 0,242                           |
| 100                   | 195                           | 126                            | 0,8287                              | -0,6114                              | 0,339                           |
| 200                   | 195                           | 126                            | 1,174                               | -0,8692                              | 0,478                           |
| 500                   | 195                           | 125                            | 1,876                               | -1,365                               | 0,760                           |
| 1000                  | 195                           | 125                            | 2,655                               | -1,968                               | 1,08                            |
| 1993                  | 197                           | 125                            | 3,820                               | -2,886                               | 1,58                            |
| 5038                  | 200                           | 122                            | 5,917                               | -4,548                               | 2,48                            |
| 9958                  | 200                           | 119                            | 8,189                               | -6,326                               | 3,71                            |
| 20132                 | 204                           | 114                            | 11,59                               | -8,795                               | 5,37                            |
| 49537                 | 214                           | 105                            | 17,56                               | -13,02                               | 9,10                            |
| 99369                 | 226                           | 89                             | 23,72                               | -17,20                               | 13,8                            |

**Tabelle 3.28:** Messwerte von C6 D in PC mit  $c = 0,1382$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 128                            | 0,4513                              | -0,3157                              | 0,187                           |
| 50                    | 196                           | 128                            | 0,6944                              | -0,5116                              | 0,282                           |
| 100                   | 195                           | 128                            | 0,9766                              | -0,7263                              | 0,395                           |
| 200                   | 196                           | 129                            | 1,385                               | -1,029                               | 0,560                           |
| 500                   | 197                           | 125                            | 2,194                               | -1,620                               | 0,890                           |
| 1000                  | 197                           | 127                            | 3,119                               | -2,320                               | 1,27                            |
| 1993                  | 199                           | 125                            | 4,468                               | -3,374                               | 1,86                            |
| 5038                  | 202                           | 123                            | 6,885                               | -5,326                               | 2,91                            |
| 9958                  | 201                           | 120                            | 9,254                               | -7,346                               | 4,29                            |
| 20132                 | 208                           | 115                            | 13,12                               | -10,09                               | 6,21                            |
| 49537                 | 218                           | 105                            | 19,55                               | -14,73                               | 10,4                            |
| 99369                 | 226                           | 91                             | 25,78                               | -19,13                               | 16,0                            |

**Tabelle 3.29:** Messwerte von C6 D in PC mit  $c = 0,1589$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 196                           | 128                            | 0,5069                              | -0,3576                              | 0,210                           |
| 50                    | 196                           | 129                            | 0,7904                              | -0,5855                              | 0,320                           |
| 100                   | 196                           | 129                            | 1,119                               | -0,8325                              | 0,453                           |
| 200                   | 196                           | 129                            | 1,586                               | -1,182                               | 0,640                           |
| 500                   | 197                           | 127                            | 2,518                               | -1,852                               | 1,03                            |
| 1000                  | 197                           | 127                            | 3,572                               | -2,662                               | 1,45                            |
| 1993                  | 199                           | 127                            | 5,128                               | -3,878                               | 2,12                            |
| 5038                  | 201                           | 124                            | 7,875                               | -6,089                               | 3,33                            |
| 9958                  | 203                           | 121                            | 10,56                               | -8,344                               | 4,92                            |
| 20132                 | 208                           | 115                            | 14,88                               | -11,44                               | 7,10                            |
| 49537                 | 218                           | 105                            | 21,92                               | -16,64                               | 11,9                            |
| 99369                 | 226                           | 89                             | 28,67                               | -21,46                               | 18,4                            |

**Tabelle 3.30:** Formalpotential  $E^0 / \text{mV}$  für C6 D in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$          | $c / \text{mM}$ |             |             |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0950          | 0,1170      | 0,1382      | 0,1589      |
| 20                             | 160             | 160         | 162         | 162         |
| 50                             | 159             | 160         | 162         | 163         |
| 100                            | 160             | 161         | 162         | 163         |
| 200                            | 159             | 161         | 163         | 163         |
| 500                            | 159             | 160         | 161         | 162         |
| 1000                           | 160             | 160         | 162         | 162         |
| 1993                           | 159             | 161         | 162         | 163         |
| 5038                           | 160             | 161         | 163         | 163         |
| 9958                           | 160             | 160         | 161         | 162         |
| 20132                          | 160             | 159         | 162         | 162         |
| 49537                          | 160             | 160         | 162         | 162         |
| 99369                          | 158             | 158         | 159         | 158         |
| $\bar{\sigma}$                 | $160 \pm 1$     | $160 \pm 1$ | $162 \pm 1$ | $162 \pm 1$ |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | $161 \pm 1$     |             |             |             |

**Tabelle 3.31:** Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  / mV für C6 D in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup> | $c$ / mM |        |        |        |
|-------------------------|----------|--------|--------|--------|
|                         | 0,0950   | 0,1170 | 0,1382 | 0,1589 |
| 20                      | 67       | 67     | 67     | 68     |
| 50                      | 66       | 66     | 68     | 67     |
| 100                     | 66       | 69     | 67     | 67     |
| 200                     | 66       | 69     | 67     | 67     |
| 500                     | 72       | 70     | 72     | 70     |
| 1000                    | 71       | 70     | 70     | 70     |
| 1993                    | 72       | 72     | 74     | 72     |
| 5038                    | 76       | 78     | 79     | 77     |
| 9958                    | 86       | 81     | 81     | 82     |
| 20132                   | 93       | 90     | 93     | 93     |
| 49537                   | 117      | 109    | 113    | 113    |
| 99369                   | 145      | 137    | 135    | 137    |

**Tabelle 3.32:** Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}} / i_p^{\text{ox}}$  für C6 D in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup>        | $c$ / mM    |             |             |             |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0950      | 0,1170      | 0,1382      | 0,1589      |
| 20                             | 0,968       | 0,977       | 0,987       | 0,992       |
| 50                             | 1,02        | 1,02        | 1,02        | 1,02        |
| 100                            | 1,02        | 1,02        | 1,03        | 1,03        |
| 200                            | 1,02        | 1,02        | 1,03        | 1,03        |
| 500                            | 1,01        | 1,01        | 1,02        | 1,02        |
| 1000                           | 1,02        | 1,03        | 1,03        | 1,03        |
| 1993                           | 1,03        | 1,04        | 1,04        | 1,04        |
| 5038                           | 1,07        | 1,06        | 1,07        | 1,06        |
| 9958                           | 1,05        | 1,08        | 1,11        | 1,10        |
| 20132                          | 1,06        | 1,07        | 1,09        | 1,09        |
| 49537                          | 1,07        | 1,08        | 1,10        | 1,11        |
| 99369                          | 1,09        | 1,09        | 1,13        | 1,15        |
| $\bar{\sigma}$                 | 1,04 ± 0,03 | 1,04 ± 0,03 | 1,05 ± 0,04 | 1,06 ± 0,05 |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | 1,05 ± 0,04 |             |             |             |

**Tabelle 3.33:** Normierter Strom  $(i_p^{ox})_0 / (v^{1/2} \cdot c) / \mu A \cdot s^{1/2} \cdot mV^{-1/2} \cdot mM^{-1}$  für C6 D in PC.

| $v / mVs^{-1}$ | $c / mM$ |        |        |        |
|----------------|----------|--------|--------|--------|
|                | 0,0950   | 0,1170 | 0,1382 | 0,1589 |
| 20             | 0,74     | 0,73   | 0,73   | 0,71   |
| 50             | 0,70     | 0,71   | 0,71   | 0,70   |
| 100            | 0,71     | 0,71   | 0,71   | 0,70   |
| 200            | 0,71     | 0,71   | 0,71   | 0,71   |
| 500            | 0,71     | 0,72   | 0,71   | 0,71   |
| 1000           | 0,71     | 0,72   | 0,71   | 0,71   |
| 1993           | 0,73     | 0,73   | 0,72   | 0,72   |
| 5038           | 0,70     | 0,71   | 0,70   | 0,70   |
| 9958           | 0,69     | 0,70   | 0,67   | 0,67   |
| 20132          | 0,67     | 0,70   | 0,67   | 0,66   |
| 49537          | 0,63     | 0,67   | 0,64   | 0,62   |
| 99369          | 0,59     | 0,64   | 0,59   | 0,57   |

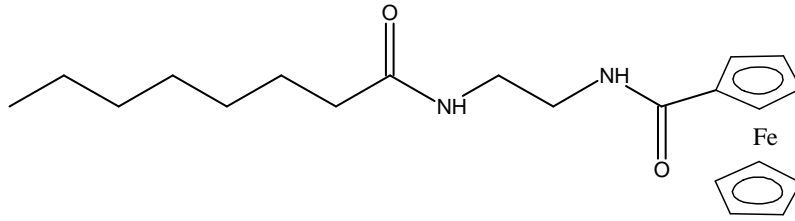
Die Messwerte und -größen verhalten sich in Bezug auf die Konzentrations- und Geschwindigkeitsabhängigkeit analog zu denen der Messreihe von C2 in PC (vgl. Abschnitt 3.2.1).

### Ergebnisse aller CV – Messungen von C6 D in Propylencarbonat

Die Resultate aller CV – Messungen von C6 D in PC gleichen den Ergebnissen aller CV – Messungen. Für das Formalpotential  $E^0$  ergibt sich unter Berücksichtigung aller Messwerte ein Mittelwert von  $161 \pm 1$  mV.

### 3.2.4 CV – Messungen von C8 in Propylencarbonat

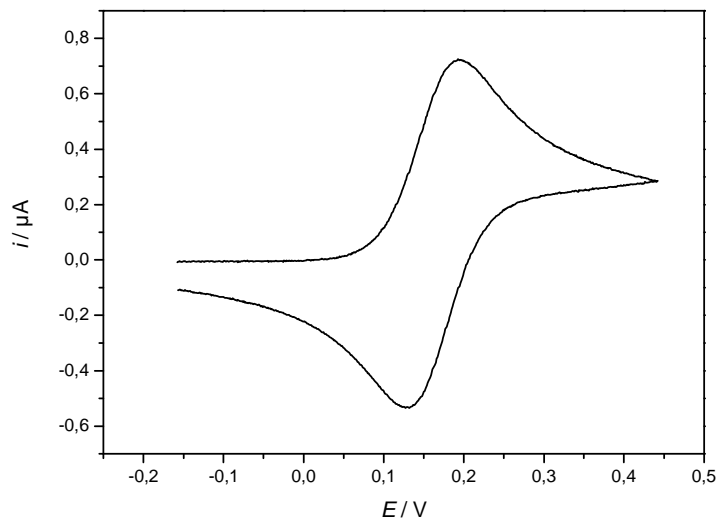
Es wurden drei Messreihen mit jeweils vier unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von 0,0883 mM und 0,1406 mM durchgeführt. Der Potentialbereich von -100 mV bis +500 mV konnte lediglich für Messungen bis  $v = 5$  V/s eingehalten werden. Er musste aus technischen Gründen bei Messungen ab  $v = 10$  V/s auf -200 mV bis +500 mV erweitert werden. Als Vorschubgeschwindigkeiten wurden Werte zwischen 20 mV/s und 100 V/s festgelegt.



**Abbildung 3.10:** Strukturformel von *N*-Ferrocenoyl-*N'*-octanoyl-ethylenediamin (C8).

### Resultate einer CV – Messreihe von C8 in Propylencarbonat

In diesem Abschnitt werden beispielhaft die Ergebnisse einer Messreihe von C8 in PC mit vier unterschiedlichen Konzentrationen gezeigt. Zu diesem Zweck sollen nicht nur die direkt aus den Cyclovoltammogrammen abgelesenen Messwerte, sondern auch die daraus berechneten Messgrößen aufgeführt werden. Abbildung 3.11 zeigt ein repräsentatives grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm von C8 in PC.



**Abbildung 3.11:** Cyclovoltammogramm von C8 in PC mit  $c = 0,1062 \text{ mM}$  und  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

**Tabelle 3.34:** Messwerte von C8 in PC mit  $c = 0,0883 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 195                           | 126                            | 0,2844                              | -0,1849                              | 0,117                           |
| 50                    | 195                           | 130                            | 0,4312                              | -0,3057                              | 0,176                           |
| 100                   | 193                           | 128                            | 0,5984                              | -0,4417                              | 0,234                           |
| 200                   | 197                           | 132                            | 0,8470                              | -0,6276                              | 0,345                           |
| 500                   | 198                           | 124                            | 1,331                               | -0,9765                              | 0,538                           |
| 1000                  | 197                           | 125                            | 1,893                               | -1,417                               | 0,760                           |
| 1993                  | 200                           | 124                            | 2,669                               | -2,041                               | 1,13                            |
| 5038                  | 204                           | 120                            | 4,134                               | -3,228                               | 1,79                            |
| 9958                  | 207                           | 114                            | 5,784                               | -4,572                               | 2,66                            |
| 20132                 | 213                           | 109                            | 8,326                               | -6,422                               | 4,09                            |
| 49537                 | 228                           | 95                             | 12,84                               | -9,799                               | 7,16                            |
| 99369                 | 246                           | 79                             | 17,78                               | -13,42                               | 11,5                            |

**Tabelle 3.35:** Messwerte von C8 in PC mit  $c = 0,1062 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 196                           | 129                            | 0,3463                              | -0,2255                              | 0,138                           |
| 50                    | 195                           | 127                            | 0,5252                              | -0,3718                              | 0,214                           |
| 100                   | 193                           | 127                            | 0,7248                              | -0,5341                              | 0,286                           |
| 200                   | 193                           | 128                            | 1,025                               | -0,7599                              | 0,414                           |
| 500                   | 196                           | 126                            | 1,614                               | -1,202                               | 0,640                           |
| 1000                  | 198                           | 125                            | 2,301                               | -1,740                               | 0,890                           |
| 1993                  | 198                           | 126                            | 3,247                               | -2,532                               | 1,36                            |
| 5038                  | 202                           | 122                            | 5,067                               | -4,021                               | 2,16                            |
| 9958                  | 205                           | 117                            | 7,199                               | -5,795                               | 3,23                            |
| 20132                 | 213                           | 109                            | 10,34                               | -8,175                               | 4,87                            |
| 49537                 | 226                           | 97                             | 16,14                               | -12,73                               | 8,50                            |
| 99369                 | 244                           | 79                             | 22,63                               | -17,68                               | 13,8                            |

**Tabelle 3.36:** Messwerte von C8 in PC mit  $c = 0,1237$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 193                           | 129                            | 0,3825                              | -0,2698                              | 0,143                           |
| 50                    | 193                           | 128                            | 0,5908                              | -0,4396                              | 0,222                           |
| 100                   | 195                           | 128                            | 0,8347                              | -0,6285                              | 0,307                           |
| 200                   | 193                           | 127                            | 1,186                               | -0,8938                              | 0,445                           |
| 500                   | 198                           | 126                            | 1,874                               | -1,410                               | 0,710                           |
| 1000                  | 197                           | 126                            | 2,667                               | -2,041                               | 1,01                            |
| 1993                  | 200                           | 124                            | 3,773                               | -2,963                               | 1,48                            |
| 5038                  | 204                           | 120                            | 5,838                               | -4,675                               | 2,36                            |
| 9958                  | 205                           | 117                            | 8,206                               | -6,542                               | 3,61                            |
| 20132                 | 213                           | 109                            | 11,53                               | -9,213                               | 5,19                            |
| 49537                 | 228                           | 95                             | 17,67                               | -14,06                               | 9,00                            |
| 99369                 | 246                           | 75                             | 24,27                               | -19,01                               | 14,1                            |

**Tabelle 3.37:** Messwerte von C8 in PC mit  $c = 0,1406$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 196                           | 130                            | 0,4333                              | -0,3080                              | 0,160                           |
| 50                    | 196                           | 130                            | 0,6738                              | -0,5021                              | 0,248                           |
| 100                   | 193                           | 128                            | 0,9506                              | -0,7198                              | 0,348                           |
| 200                   | 191                           | 130                            | 1,351                               | -1,020                               | 0,498                           |
| 500                   | 198                           | 125                            | 2,144                               | -1,611                               | 0,800                           |
| 1000                  | 199                           | 127                            | 3,041                               | -2,325                               | 1,14                            |
| 1993                  | 200                           | 124                            | 4,293                               | -3,374                               | 1,67                            |
| 5038                  | 204                           | 121                            | 6,620                               | -5,304                               | 2,65                            |
| 9958                  | 207                           | 117                            | 9,237                               | -7,354                               | 4,06                            |
| 20132                 | 213                           | 109                            | 12,83                               | -10,29                               | 5,76                            |
| 49537                 | 228                           | 95                             | 19,37                               | -15,50                               | 9,80                            |
| 99369                 | 248                           | 73                             | 26,28                               | -20,68                               | 15,3                            |

**Tabelle 3.38:** Formalpotential  $E^0$  / mV für C8 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$          | $c / \text{mM}$ |             |             |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0883          | 0,1062      | 0,1237      | 0,1406      |
| 20                             | 161             | 163         | 161         | 163         |
| 50                             | 163             | 161         | 161         | 163         |
| 100                            | 161             | 160         | 162         | 161         |
| 200                            | 165             | 161         | 160         | 161         |
| 500                            | 161             | 161         | 162         | 162         |
| 1000                           | 161             | 162         | 162         | 163         |
| 1993                           | 162             | 162         | 162         | 162         |
| 5038                           | 162             | 162         | 162         | 163         |
| 9958                           | 161             | 161         | 161         | 162         |
| 20132                          | 161             | 161         | 161         | 161         |
| 49537                          | 162             | 162         | 162         | 162         |
| 99369                          | 163             | 162         | 161         | 161         |
| $\bar{\sigma}$                 | $162 \pm 1$     | $162 \pm 1$ | $161 \pm 1$ | $162 \pm 1$ |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | $162 \pm 1$     |             |             |             |

**Tabelle 3.39:** Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  / mV für C8 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $c / \text{mM}$ |        |        |        |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                       | 0,0883          | 0,1062 | 0,1237 | 0,1406 |
| 20                    | 69              | 67     | 64     | 66     |
| 50                    | 65              | 68     | 65     | 66     |
| 100                   | 65              | 66     | 67     | 65     |
| 200                   | 65              | 65     | 66     | 61     |
| 500                   | 74              | 70     | 72     | 73     |
| 1000                  | 72              | 73     | 71     | 72     |
| 1993                  | 76              | 72     | 76     | 76     |
| 5038                  | 84              | 80     | 84     | 83     |
| 9958                  | 93              | 88     | 88     | 90     |
| 20132                 | 104             | 104    | 104    | 104    |
| 49537                 | 133             | 129    | 133    | 133    |
| 99369                 | 167             | 165    | 171    | 175    |



**Tabelle 3.40:** Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$  für C8 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$       | $c / \text{mM}$ |                 |                 |                 |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                             | 0,0883          | 0,1062          | 0,1237          | 0,1406          |
| 20                          | 0,936           | 0,930           | 0,973           | 0,976           |
| 50                          | 0,993           | 0,992           | 1,01            | 1,01            |
| 100                         | 1,01            | 1,01            | 1,02            | 1,02            |
| 200                         | 1,03            | 1,02            | 1,02            | 1,02            |
| 500                         | 1,02            | 1,02            | 1,02            | 1,02            |
| 1000                        | 1,03            | 1,03            | 1,04            | 1,03            |
| 1993                        | 1,06            | 1,07            | 1,06            | 1,06            |
| 5038                        | 1,08            | 1,09            | 1,08            | 1,08            |
| 9958                        | 1,10            | 1,11            | 1,10            | 1,10            |
| 20132                       | 1,10            | 1,11            | 1,10            | 1,11            |
| 49537                       | 1,12            | 1,13            | 1,13            | 1,13            |
| 99369                       | 1,15            | 1,16            | 1,15            | 1,16            |
| $\emptyset$                 | $1,05 \pm 0,06$ | $1,06 \pm 0,07$ | $1,06 \pm 0,05$ | $1,06 \pm 0,05$ |
| $\emptyset_{\text{Gesamt}}$ | $1,06 \pm 0,06$ |                 |                 |                 |

**Tabelle 3.41:** Normierter Strom  $(i_p^{\text{ox}})_0 / (v^{1/2} \cdot c) / \mu\text{A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mV}^{-1/2} \cdot \text{mM}^{-1}$  für C8 in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $c / \text{mM}$ |        |        |        |
|-----------------------|-----------------|--------|--------|--------|
|                       | 0,0883          | 0,1062 | 0,1237 | 0,1406 |
| 20                    | 0,72            | 0,73   | 0,69   | 0,69   |
| 50                    | 0,69            | 0,70   | 0,68   | 0,68   |
| 100                   | 0,68            | 0,68   | 0,68   | 0,68   |
| 200                   | 0,68            | 0,68   | 0,68   | 0,68   |
| 500                   | 0,67            | 0,68   | 0,68   | 0,68   |
| 1000                  | 0,68            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 1993                  | 0,68            | 0,69   | 0,68   | 0,68   |
| 5038                  | 0,66            | 0,67   | 0,67   | 0,67   |
| 9958                  | 0,66            | 0,68   | 0,67   | 0,66   |
| 20132                 | 0,67            | 0,69   | 0,66   | 0,64   |
| 49537                 | 0,65            | 0,68   | 0,64   | 0,62   |
| 99369                 | 0,64            | 0,68   | 0,62   | 0,59   |

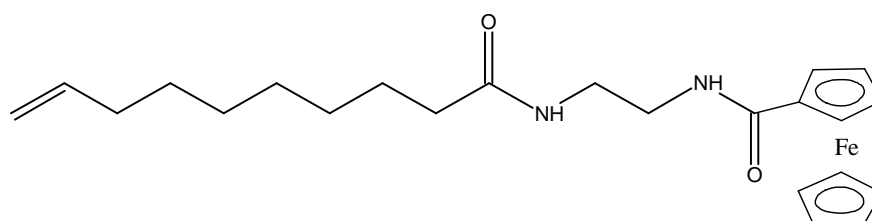
Die tabellierten Messwerte und Messgrößen sind mit Ausnahme der Oxidations- und Reduktionspeakströme unabhängig von der Substratkonzentration. Sie weisen bis auf das Formalpotential  $E^0$  außerdem eine Geschwindigkeitsabhängigkeit auf. Das Verhalten der Daten ist völlig analog zu dem von C2 (vgl. Abschnitt 3.2.1).

### Ergebnisse aller CV – Messungen von C8 in Propylencarbonat

Die Resultate aller CV – Messungen von C8 in PC decken sich mit den Ergebnissen der dargestellten exemplarischen Messreihe. Das Formalpotential  $E^0$  wurde mit einem Durchschnittswert von  $162 \pm 1$  mV bestimmt.

### 3.2.5 CV – Messungen von C10 D in Propylencarbonat

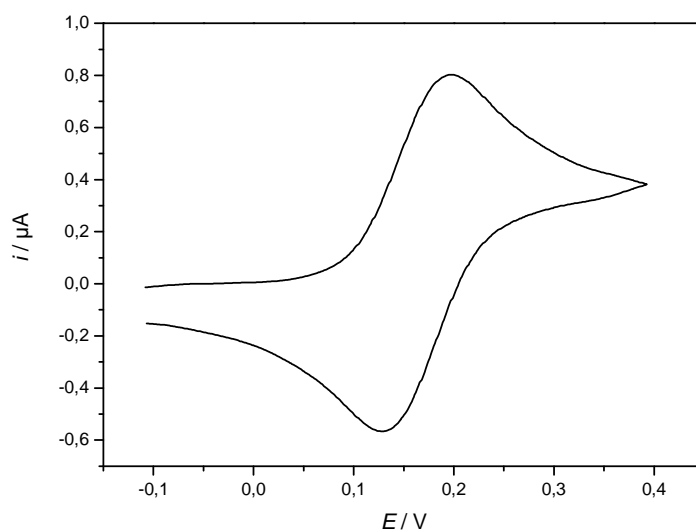
Insgesamt wurden drei Messreihen über jeweils vier verschiedene Konzentrationen mit Werten zwischen 0,0838 mM und 0,1408 mM angesetzt. Der Potentialbereich betrug bei allen Messungen -50 mV bis +450 mV, die Vorschubgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 20 mV/s und 100 V/s.



**Abbildung 3.12:** Strukturformel von *N*-Ferrocenoyl-*N'*- $\omega$ -decenoyl-ethylenediamin (C10 D).

### Resultate einer CV – Messreihe von C10 D in Propylencarbonat

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer exemplarischen Messreihe über vier verschiedene Konzentrationen von C10 D in PC vorgestellt. Hierzu sollen zunächst die direkt aus den Cyclovoltammogrammen entnommenen Messwerte und die daraus bestimmten Messgrößen dargelegt werden. Ein repräsentatives grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm von C10 D in PC ist in Abbildung 3.13 zu sehen.



**Abbildung 3.13:** Cyclovoltammogramm von C10 D in PC mit  $c = 0,1020 \text{ mM}$  und  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

**Tabelle 3.42:** Messwerte von C10 D in PC mit  $c = 0,0845 \text{ mM}$ .

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 193                           | 129                            | 0,3406                              | -0,2136                              | 0,162                           |
| 50                    | 195                           | 129                            | 0,4886                              | -0,3454                              | 0,232                           |
| 100                   | 195                           | 126                            | 0,6824                              | -0,4963                              | 0,317                           |
| 200                   | 195                           | 128                            | 0,9515                              | -0,7015                              | 0,427                           |
| 500                   | 195                           | 126                            | 1,498                               | -1,084                               | 0,678                           |
| 1000                  | 196                           | 127                            | 2,164                               | -1,605                               | 0,950                           |
| 1993                  | 196                           | 127                            | 3,051                               | -2,311                               | 1,35                            |
| 5038                  | 202                           | 121                            | 4,899                               | -3,842                               | 2,29                            |
| 9958                  | 203                           | 120                            | 6,858                               | -5,633                               | 3,26                            |
| 20132                 | 206                           | 113                            | 9,903                               | -8,089                               | 4,48                            |
| 49537                 | 211                           | 108                            | 14,91                               | -12,32                               | 7,40                            |
| 99369                 | 221                           | 95                             | 21,18                               | -17,57                               | 11,1                            |

**Tabelle 3.43:** Messwerte von C10 D in PC mit  $c = 0,1020$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 196                           | 128                            | 0,3974                              | -0,2534                              | 0,187                           |
| 50                    | 196                           | 128                            | 0,5830                              | -0,4178                              | 0,267                           |
| 100                   | 195                           | 128                            | 0,8141                              | -0,6006                              | 0,364                           |
| 200                   | 195                           | 128                            | 1,152                               | -0,8478                              | 0,508                           |
| 500                   | 196                           | 127                            | 1,826                               | -1,334                               | 0,800                           |
| 1000                  | 196                           | 127                            | 2,640                               | -1,964                               | 1,14                            |
| 1993                  | 197                           | 127                            | 3,703                               | -2,812                               | 1,62                            |
| 5038                  | 197                           | 124                            | 6,064                               | -4,861                               | 2,68                            |
| 9958                  | 203                           | 118                            | 8,874                               | -7,759                               | 3,88                            |
| 20132                 | 204                           | 115                            | 12,54                               | -10,49                               | 5,50                            |
| 49537                 | 211                           | 108                            | 19,46                               | -16,83                               | 9,00                            |
| 99369                 | 221                           | 95                             | 28,95                               | -24,83                               | 14,0                            |

**Tabelle 3.44:** Messwerte von C10 D in PC mit  $c = 0,1261$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 196                           | 129                            | 0,4805                              | -0,3146                              | 0,227                           |
| 50                    | 196                           | 129                            | 0,7152                              | -0,5161                              | 0,322                           |
| 100                   | 195                           | 128                            | 1,000                               | -0,7342                              | 0,435                           |
| 200                   | 196                           | 128                            | 1,418                               | -1,051                               | 0,600                           |
| 500                   | 196                           | 127                            | 2,249                               | -1,653                               | 0,970                           |
| 1000                  | 197                           | 127                            | 3,252                               | -2,430                               | 1,37                            |
| 1993                  | 198                           | 127                            | 4,585                               | -3,498                               | 1,96                            |
| 5038                  | 199                           | 124                            | 7,380                               | -5,888                               | 3,31                            |
| 9958                  | 203                           | 120                            | 10,46                               | -8,727                               | 4,92                            |
| 20132                 | 204                           | 115                            | 15,25                               | -12,72                               | 6,80                            |
| 49537                 | 211                           | 108                            | 23,44                               | -20,22                               | 11,0                            |
| 99369                 | 230                           | 95                             | 36,02                               | -29,64                               | 17,6                            |

**Tabelle 3.45:** Messwerte von C10 D in PC mit  $c = 0,1408$  mM.

| $v / \text{mVs}^{-1}$ | $E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$ | $E_p^{\text{red}} / \text{mV}$ | $(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$ | $(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$ | $i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$ |
|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 20                    | 197                           | 131                            | 0,5341                              | -0,3487                              | 0,249                           |
| 50                    | 197                           | 129                            | 0,7975                              | -0,5762                              | 0,354                           |
| 100                   | 197                           | 130                            | 1,118                               | -0,8206                              | 0,485                           |
| 200                   | 194                           | 130                            | 1,588                               | -1,176                               | 0,680                           |
| 500                   | 198                           | 127                            | 2,517                               | -1,851                               | 1,08                            |
| 1000                  | 198                           | 127                            | 3,638                               | -2,720                               | 1,53                            |
| 1993                  | 199                           | 127                            | 5,116                               | -3,905                               | 2,18                            |
| 5038                  | 204                           | 121                            | 8,245                               | -6,616                               | 3,68                            |
| 9958                  | 205                           | 118                            | 11,98                               | -10,09                               | 5,41                            |
| 20132                 | 206                           | 113                            | 16,70                               | -14,03                               | 7,60                            |
| 49537                 | 211                           | 103                            | 25,49                               | -22,15                               | 12,3                            |
| 99369                 | 230                           | 95                             | 39,75                               | -32,68                               | 20,1                            |

**Tabelle 3.46:** Formalpotential  $E^0 / \text{mV}$  für C10 D in PC.

| $v / \text{mVs}^{-1}$          | $c / \text{mM}$ |             |             |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 0,0845          | 0,1020      | 0,1261      | 0,1408      |
| 20                             | 161             | 162         | 163         | 164         |
| 50                             | 162             | 162         | 163         | 163         |
| 100                            | 161             | 162         | 162         | 164         |
| 200                            | 162             | 162         | 162         | 162         |
| 500                            | 161             | 162         | 162         | 163         |
| 1000                           | 162             | 162         | 162         | 163         |
| 1993                           | 162             | 162         | 163         | 163         |
| 5038                           | 162             | 161         | 162         | 163         |
| 9958                           | 162             | 161         | 162         | 162         |
| 20132                          | 160             | 160         | 160         | 160         |
| 49537                          | 160             | 160         | 160         | 157         |
| 99369                          | 158             | 158         | 163         | 163         |
| $\bar{\sigma}$                 | $161 \pm 1$     | $161 \pm 1$ | $162 \pm 1$ | $162 \pm 2$ |
| $\bar{\sigma}_{\text{Gesamt}}$ | $162 \pm 1$     |             |             |             |

**Tabelle 3.47:** Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  / mV für C10 D in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup> | $c$ / mM |        |        |        |
|-------------------------|----------|--------|--------|--------|
|                         | 0,0845   | 0,1020 | 0,1261 | 0,1408 |
| 20                      | 64       | 68     | 67     | 66     |
| 50                      | 66       | 68     | 67     | 68     |
| 100                     | 69       | 67     | 67     | 67     |
| 200                     | 67       | 67     | 68     | 64     |
| 500                     | 69       | 69     | 69     | 71     |
| 1000                    | 69       | 69     | 70     | 71     |
| 1993                    | 69       | 70     | 71     | 72     |
| 5038                    | 81       | 73     | 75     | 83     |
| 9958                    | 83       | 85     | 83     | 87     |
| 20132                   | 93       | 89     | 89     | 93     |
| 49537                   | 103      | 103    | 103    | 108    |
| 99369                   | 126      | 126    | 135    | 135    |

**Tabelle 3.48:** Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}} / i_p^{\text{ox}}$  für C10 D in PC.

| $v$ / mVs <sup>-1</sup> | $c$ / mM    |             |             |             |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                         | 0,0845      | 0,1020      | 0,1261      | 0,1408      |
| 20                      | 0,944       | 0,952       | 0,970       | 0,965       |
| 50                      | 1,02        | 1,03        | 1,03        | 1,02        |
| 100                     | 1,04        | 1,04        | 1,03        | 1,03        |
| 200                     | 1,04        | 1,04        | 1,03        | 1,03        |
| 500                     | 1,03        | 1,03        | 1,03        | 1,03        |
| 1000                    | 1,04        | 1,04        | 1,04        | 1,04        |
| 1993                    | 1,06        | 1,06        | 1,06        | 1,06        |
| 5038                    | 1,10        | 1,10        | 1,10        | 1,11        |
| 9958                    | 1,14        | 1,17        | 1,15        | 1,15        |
| 20132                   | 1,12        | 1,14        | 1,14        | 1,15        |
| 49537                   | 1,15        | 1,18        | 1,18        | 1,19        |
| 99369                   | 1,17        | 1,18        | 1,15        | 1,15        |
| $\emptyset$             | 1,07 ± 0,07 | 1,08 ± 0,07 | 1,07 ± 0,06 | 1,08 ± 0,07 |
| $\emptyset$ Gesamt      | 1,08 ± 0,07 |             |             |             |

**Tabelle 3.49:** Normierter Strom  $(i_p^{ox})_0 / (v^{1/2} \cdot c) / \mu A \cdot s^{1/2} \cdot mV^{-1/2} \cdot mM^{-1}$  für C10 D in PC.

| $v / mVs^{-1}$ | $c / mM$ |        |        |        |
|----------------|----------|--------|--------|--------|
|                | 0,0845   | 0,1020 | 0,1261 | 0,1408 |
| 20             | 0,90     | 0,87   | 0,85   | 0,85   |
| 50             | 0,82     | 0,81   | 0,80   | 0,80   |
| 100            | 0,81     | 0,80   | 0,79   | 0,79   |
| 200            | 0,80     | 0,80   | 0,80   | 0,80   |
| 500            | 0,79     | 0,80   | 0,80   | 0,80   |
| 1000           | 0,81     | 0,82   | 0,82   | 0,82   |
| 1993           | 0,81     | 0,81   | 0,82   | 0,81   |
| 5038           | 0,82     | 0,84   | 0,83   | 0,83   |
| 9958           | 0,82     | 0,86   | 0,83   | 0,84   |
| 20132          | 0,82     | 0,86   | 0,84   | 0,83   |
| 49537          | 0,80     | 0,86   | 0,84   | 0,82   |
| 99369          | 0,78     | 0,89   | 0,89   | 0,88   |

Die Messwerte und -größen verhalten sich im Hinblick auf die Abhängigkeit von Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit analog zu denen der Messreihe von C2 in PC (vgl. Abschnitt 3.2.1). Ein kontinuierliches Absinken der ermittelten Werte für den normierten Strom mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ist innerhalb der hier dargestellten exemplarischen Messreihe allerdings nicht zu erkennen, da sie für Konzentrationen zwischen 0,1020 mM und 0,1408 mM ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 V/s wieder ansteigen.

### Ergebnisse aller CV – Messungen von C10 D in Propylencarbonat

Die Resultate der beispielhaften Messreihe von C10 D in PC treffen größtenteils auch auf die Ergebnisse aller CV – Messungen zu. Im Gegensatz zu der exemplarischen Messreihe zeigen die restlichen Datensätze ein kontinuierliches Absinken der Werte für den normierten Strom mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, das auch bei den Verbindungen C2 bis C8 beobachtet werden konnte. Für das Formalpotential  $E^0$  ergibt sich unter Berücksichtigung aller Messwerte ein Mittelwert von  $163 \pm 2$  mV.

### 3.2.6 Diskussion der Resultate

#### Formalpotential $E^0$ der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate

Die verschiedenen cyclovoltammetrisch charakterisierten Substrate weisen alle eine ähnliche Struktur auf. Sie besitzen ein redoxaktives Zentrum in Form eines Ferrocenkomplexes sowie eine über eine Biscarboxamid-Brücke gebundene Kohlenwasserstoffkette, die sich lediglich in der Länge und im Sättigungsgrad unterscheidet. Es ist daher anzunehmen, dass diese Verbindungen vergleichbare Formalpotentiale haben.

**Tabelle 3.50:** Formalpotentiale  $E^0$  der untersuchten Substrate.

| Substrat | $E^0$ / mV  |
|----------|-------------|
| C2       | $161 \pm 2$ |
| C6       | $161 \pm 1$ |
| C6 D     | $161 \pm 1$ |
| C8       | $162 \pm 1$ |
| C10 D    | $163 \pm 2$ |

Tatsächlich sind die experimentell ermittelten Formalpotentiale der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate in PC den Erwartungen entsprechend untereinander nahezu identisch (Tabelle 3.50). Dies lässt darauf schließen, dass sich weder die Länge noch der Sättigungsgrad der Kohlenwasserstoffkette des Substituenten gravierend auf die Elektronendichte am Eisenatom des Metallocens auswirkt.

Die Formalpotentiale der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate weichen jedoch gegenüber dem Formalpotential der unsubstituierten Stammverbindung von  $58 \pm 2$  mV gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  deutlich in positivere Richtung ab. Die Art des an die Ferroceneinheit angebotenen Substituenten muss folglich durchaus Einfluss auf das redoxaktive Zentrum haben.

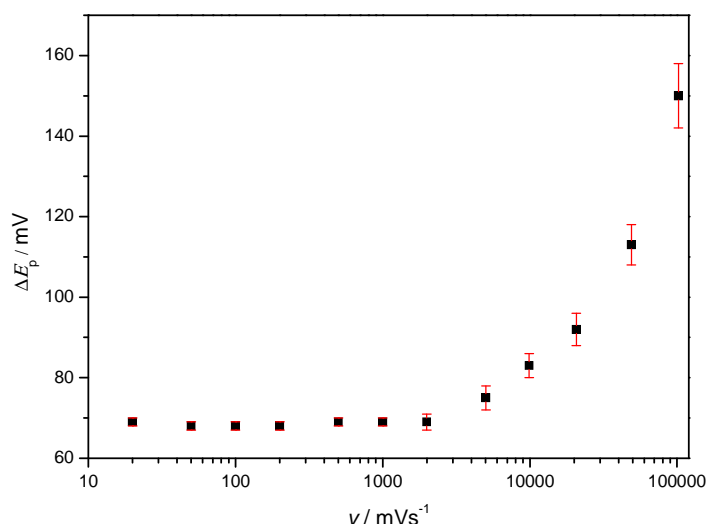
Die Verschiebung des Formalpotentials kann mit Hilfe der jeweiligen Eigenschaften der direkt an einen Cyclopentadienylring des Ferrocenkomplexes gebundenen Molekülgruppe erklärt werden.<sup>[15]</sup> Im Fall der hier untersuchten Verbindungen handelt es sich dabei um eine Carboxamidgruppe, die aufgrund ihres elektronenziehenden Effektes sowohl die Elektronendichte im aromatischen Ringsystem als auch die am komplex gebundenen Eisenatom verringert. Als Folge ist die Oxidation des Ferrocenmoleküls erst bei einem höheren Potential zu erreichen.<sup>[16]</sup> Die Formalpotentiale der Substrate verschieben sich in Bezug auf Fc in positivere Richtung.



Bemerkenswert ist, dass die zweite Carboxamidgruppe im Substituenten keine weitere Verschiebung des Formalpotentials in positive Richtung zu bewirken scheint. Dies zeigt ein Vergleich mit dem Formalpotential eines einfach carboxamidsubstituierten Ferrocenderivats, das in Acetonitril (MeCN) mit einem Wert von 155 mV gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  bestimmt wurde.<sup>[17]</sup> Verstärkt wird diese Annahme durch die Vergleichsverbindung *N*-Ferrocenoyl-*N'*- $\omega$ -undecenoyl-ethylendiamin, deren Formalpotential in MeCN 159 mV gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  beträgt.<sup>[6]</sup> Eine Erklärung dafür ist, dass die zusätzliche Carboxamidgruppe aufgrund der Ethylendiamin-Brücke so weit von dem aromatischen Ringsystem entfernt ist, dass induktive Effekte vernachlässigbar sind. Zudem können mesomere Wechselwirkungen über die Ethylendiamin-Brücke keinen Einfluss nehmen. Die Elektronendichte am Eisenatom des Metallocens wird nicht weiter verringert und das zur Oxidation benötigte Potential somit nicht weiter erhöht. Erwähnt werden sollte, dass in PC und in MeCN gemessene Formalpotentiale vergleichbar sind, wenn sie auf das Redoxpaar  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  im jeweiligen Elektrolyten bezogen sind.<sup>[7]</sup>

### Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p$ der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate

Die Peakpotentialdifferenz nimmt sowohl für das Beispiel C2 (vgl. Abbildung 3.14) als auch für die Verbindungen C6 bis C10 D bei Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s bis 2 V/s einen annähernd konstanten Wert an. In diesem Bereich ist  $\Delta E_p$  unabhängig von  $v$ . Daraus lässt sich schließen, dass die Elektronenübertragung innerhalb dieser Vorschubgeschwindigkeiten rein diffusionskontrolliert erfolgt.



**Abbildung 3.14:** Mittelwerte und Standardabweichung der Peakpotentialdifferenz von C2 in PC.

Die Peakströme der Oxidation wachsen für  $v \leq 2$  V/s nahezu linear mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit an (Abbildung 3.4). Diese Proportionalität zwischen  $(i_p^{ox})_0$  und  $v^{1/2}$  stellt neben der Größe  $\Delta E_p$  ein wichtiges Kriterium für einen reversibel verlaufenden Elektronentransfer dar. Sie führt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Elektronenübertragung für  $v \leq 2$  V/s ausschließlich einer Diffusionskontrolle unterliegt.

Eine Abweichung von der typischen Peakform eines reversiblen Cyclovoltammogramms konnte bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten aufgrund der Konstanz der Peakpotentialdifferenz nicht beobachtet werden. Dies lässt vermuten, dass weder Konvektion<sup>[12]</sup> noch Kantendiffusion während den cyclovoltametrischen Messungen der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate in PC mit geringen Vorschubgeschwindigkeiten einen merkbaren Einfluss haben. Eine Erklärung dafür liefert die relativ hohe dynamische Viskosität  $\eta$  des verwendeten Lösungsmittels von  $2,53 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[18]</sup> Diese wirkt einer konvektiven Bewegung des Elektrolyten innerhalb der Messzelle entgegen. Darüber hinaus verringert sie den Diffusionskoeffizienten  $D$  eines Substrats<sup>[19]</sup>, wodurch eine Ausbreitung der Diffusionsschicht in die Elektrolytlösung und damit auch eine Kantendiffusion verhindert wird.

Die Peakpotentialdifferenz steigt für  $v \geq 10$  V/s stark an (vgl. Abbildung 3.14). Dies lässt sich mit einer auftretenden Abweichung von der typischen Peakform reversibler Cyclovoltammogramme erklären, die sich durch ein Auseinanderwandern und Abflachen der Oxidations- und Reduktionspeakpotentiale mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit und daraus resultierend in einer Erhöhung der Peakpotentialdifferenz bemerkbar macht. Die statistische Streuung von  $\Delta E_p$  steigt mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. Wächst  $\Delta E_p$  wie im Fall der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate unabhängig von der Konzentration mit  $v$  an, kann dies als Hinweis für einen quasireversiblen Elektronentransfer gewertet werden.

Die Oxidationspeakströme erhöhen sich für Vorschubgeschwindigkeiten ab  $10$  V/s nicht mehr linear mit  $v^{1/2}$  (vgl. Abbildung 3.4 und 3.5). Das Kriterium der Proportionalität zwischen  $(i_p^{ox})_0$  und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit für eine reversible Elektronenübertragung trifft auf den Bereich von  $10$  V/s bis  $100$  V/s nicht mehr zu. Es ist davon auszugehen, dass der Elektronentransfer für Vorschubgeschwindigkeiten ab  $10$  V/s kinetisch kontrolliert verläuft.

Die Abweichung von der typischen Peakform eines reversiblen Cyclovoltammogramms könnte im Fall hoher Vorschubgeschwindigkeiten nicht nur durch das Auftreten eines quasireversiblen Elektronentransfers hervorgerufen werden, sondern auch auf einem nicht vollständig kompensierten  $iR$ -Drop beruhen. Obwohl die Steuerungssoftware GPES abhängig

von der Messempfindlichkeit nur eine ungenaue Einstellung der  $iR$ -Kompensation zulässt, kann ein auftretender  $iR$ -Drop als Grund für die Abweichung von der typischen Peakform reversibler Cyclovoltammogramme bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten nahezu ausgeschlossen werden. Eine systematische Erhöhung der Peakpotentialdifferenz wird bei den alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivaten nicht mit steigender Konzentration, sondern nur mit steigenden Vorschubgeschwindigkeiten beobachtet.

### Diffusionskoeffizienten $D$ der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate

Der Diffusionskoeffizient  $D$  eines zu untersuchenden Substrats kann aus dem Oxidationspeakstrom nach Umformung gemäß Gleichung (3.5) (verändert nach<sup>[10]</sup>) berechnet werden. Die Anzahl der übergehenden Elektronen  $n$  in den jeweiligen untersuchten Redoxsystemen ist gleich 1. Der experimentell ermittelte Wert für die elektroaktive Fläche  $A$  der eingesetzten Arbeitselektrode beträgt  $0,064 \text{ cm}^2$ .

$$D = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0^2}{n^3 \cdot A^2 \cdot c^2 \cdot \nu} \cdot 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (3.5)$$

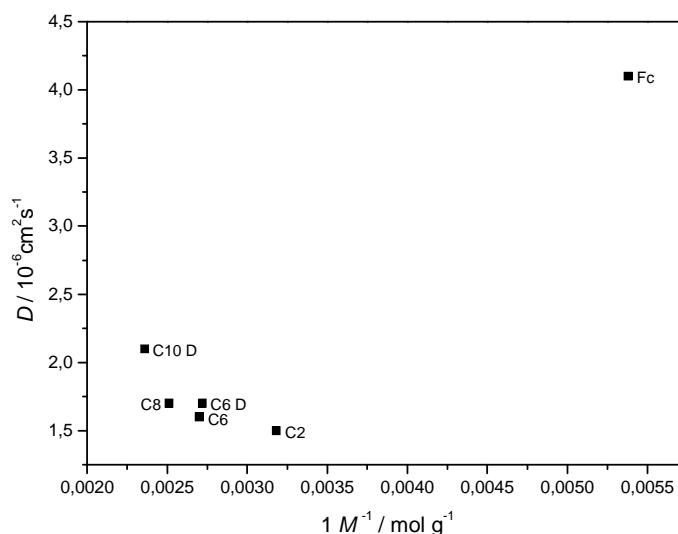
Gleichung (3.5) ist lediglich für einen reversiblen Elektronentransfer gültig. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten  $D$  der verschiedenen alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate in PC werden daher nur die Messwerte für Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 2 V/s herangezogen, da für alle Verbindungen C2 bis C10  $D$  innerhalb dieses Geschwindigkeitsbereichs die diffusionskontrollierte Oxidation nachgewiesen worden ist (vgl. vorhergehende Diskussion der Peakpotentialdifferenz).

**Tabelle 3.51:** Molare Massen und Diffusionskoeffizienten der untersuchten Substrate.

| Substrat | $M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D / 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
|----------|--------------------------------------|---|
| Fc       | 186,03                               | $4,1 \pm 0,2$                                       |
| C2       | 314,16                               | $1,5 \pm 0,1$                                       |
| C6       | 370,27                               | $1,6 \pm 0,2$                                       |
| C6 D     | 368,25                               | $1,7 \pm 0,1$                                       |
| C8       | 398,32                               | $1,7 \pm 0,1$                                       |
| C10 D    | 424,36                               | $2,1 \pm 0,2$                                       |

Tabelle 3.51 zeigt, dass die Verbindung C2 mit dem kürzesten Substituenten den kleinsten Diffusionskoeffizienten von  $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  hat. Das Substrat C10 D mit der längsten

Kohlenwasserstoffkette weist im Gegensatz dazu mit einem Wert von  $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  den größten Diffusionskoeffizienten auf.



**Abbildung 3.15:** Beziehung zwischen den Diffusionskoeffizienten und  $1 \cdot M^{-1}$ .

Der Quotient aus den Diffusionskoeffizienten zweier verschiedener Substanzen im gleichen Lösungsmittel ist gemäß PARKER in manchen Fällen umgekehrt proportional zu deren molaren Massen.<sup>[20]</sup> Aus Abbildung 3.15 geht hervor, dass dies im Fall der alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate offensichtlich nicht zutrifft. Eine mögliche Ursache dafür ist in der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen und den Wasserstoffatomen der Amidgruppen zu finden, die zu einer Dimerisierung und somit zu einer Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten führen. Die Existenz von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen Molekülgruppen wurde von LATAIFEH et al. gezeigt.<sup>[21]</sup>

Diese Annahme erklärt jedoch noch nicht, weshalb sich der Diffusionskoeffizient mit steigender molarer Masse vergrößert, da aufgrund der ähnlichen Struktur der Substituenten jedes Ferrocenderivat zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähig ist. In diesem Zusammenhang könnte die Länge des Substituenten eine große Rolle spielen, die aufgrund der Beweglichkeit der Alkyl- bzw. Alkenylketten, der konformationsbedingten Rückfaltung oder der räumlichen Ausdehnung die Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zunehmend hemmen könnte. Die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen scheint daher mit Blick auf die Ergebnisse bei Molekülen mit einem kürzeren Substituenten eher möglich zu sein als bei Molekülen mit einem längeren Substituenten.

Anzumerken ist, dass es keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem Diffusionskoeffizienten von C6 und C6 D gibt. Einen Einfluss des Sättigungsgrades der Kohlenwasserstoffkette des Substituenten auf den Diffusionskoeffizienten ist daher nicht zu erkennen.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das elektrochemische Verhalten verschiedener alkyl- und alkenylsubstituierter Ferrocenderivate in PC charakterisiert. Als Messmethode wurde dabei die Cyclovoltammetrie eingesetzt.

Die Formalpotentiale  $E^0$  der Verbindungen sind untereinander nahezu identisch und folglich weder von der Länge noch vom Sättigungsgrad der Kohlenwasserstoffkette des Substituenten beeinflusst. Zudem zeigt sich, dass nur die direkt an einen Cyclopentadienyling des Ferrocenkomplexes gebundene elektronenziehende Carboxamidgruppe für die Verschiebung der Formalpotentiale bezogen auf das Formalpotential  $E^0$  des Redoxsystems  $Fc/Fc^+$  verantwortlich ist.

Die Elektronenübertragung verläuft bei allen Molekülen für Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 2 V/s reversibel, unterliegt jedoch ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 V/s bis 100 V/s einer kinetischen Kontrolle.

Die Diffusionskoeffizienten  $D$  der Substanzen sind deutlich kleiner als der Diffusionskoeffizient von Ferrocen. Im Gegensatz zur Erwartung nehmen sie allerdings nicht mit zunehmender molarer Masse ab, sondern zu. Einflüsse durch den Sättigungsgrad wurden nicht festgestellt. Eine hypothetische Erklärung sind intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, deren Ausbildung möglicherweise durch die zunehmende Länge der Kohlenwasserstoffkette des Substituenten erschwert wird.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von der Chemikalienausgabe der Universität Tübingen angefordert oder von folgenden Herstellern bezogen:

EGA-CHEMIE:

Ferrocen (98%)

MERCK:

Calciumhydrid

ALFA AESAR:

Ammoniumhexafluorophosphat (99,5%), Tetra-*n*-butylammoniumbromid (98+%), Propylen-carbonat (99%), Silberperchlorat (anhydrous)

J.T. BAKER:

Acetonitril (HPLC)

RIEDEL DE HAËN:

Phosphorpentoxid

#### 5.1.1 Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP)<sup>[12, 22]</sup>

Zunächst werden 100 g (*n*-Bu)<sub>4</sub>NBr in 250 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 50 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 350 ml Aceton versetzt. Es fällt sofort farbloses NH<sub>4</sub>Br aus, das über einen Glas-trichter mit Faltenfilter abgetrennt wird. Im darauffolgenden Schritt wird das (*n*-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> durch Zugabe von etwa 1,5 l dest. Wasser in Form farbloser Flocken ausgefällt, die flüssige Phase durch Absaugen mittels Porzellannutsche und Membranpumpe entfernt. Anschließend wird der so erhaltene Niederschlag unter starkem Rühren in einer Lösung von 5 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in 200 ml Aceton suspendiert, mit ca. 150 ml Aceton vollständig gelöst und nochmals durch Zugabe von etwa 1 l dest. Wasser ausgefällt und abgesaugt. Das Produkt wird zur Aufreinigung viermal mit einer Mischung von 300 ml Ethanol und 100 ml dest. Wasser digeriert, im Kühlraum auf 6 °C abgekühlt und 24 h im Röhrenofen bei 100 °C unter Vakuum

getrocknet. Man erhält es in Form farbloser Kristalle und bewahrt es in einer Pulverflasche auf.

### 5.1.2 Propylencarbonat (PC)<sup>[23, 24]</sup>

Propylencarbonat wird durch drei Vakuumdestillationen über eine 50 cm lange Vigreuxkolonne gereinigt. Der Druck wird dabei mit Hilfe eines Druckreglers zwischen 120 mbar und 200 mbar variiert.

Die Anlage für die Vakuumdestillation wird dreimal abwechselnd mit der Membranpumpe evakuiert und mit Argon gefüllt. Im Argongegenstrom werden 1,5 l Propylencarbonat in einen Schlenkkolben vorgelegt. Die Hauptfraktion wird nach ca. 100 ml Vorlauf aufgefangen, die Destillation nach Erreichen von etwa 100 ml Rückstand beendet. Das gereinigte farblose Propylencarbonat wird direkt im Anschluss an die letzte Vakuumdestillation mit aktiviertem Molsieb (3 Å) versetzt, das zuvor 24 h im Röhrenofen bei 400 °C unter Vakuum getrocknet wurde. Die Aufbewahrung des Destillats erfolgt unter Argon und Lichtausschluss.

### 5.1.3 Acetonitril (MeCN)<sup>[6, 22]</sup>

Acetonitril wird unter Schutzgasatmosphäre durch drei aufeinanderfolgende Destillationen aufgereinigt.

Die Destillationsapparatur wird zu Beginn dreimal abwechselnd mit der Öldrehschieberpumpe evakuiert und mit Argon geflutet, bevor im Argongegenstrom zu 1,5 l Acetonitril, das über CaCl<sub>2</sub> vorgetrocknet wurde, ca. 10 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gegeben werden. Es wird 4 h unter Rückfluss gekocht und abdestilliert. Das Lösungsmittel wird in einem zweiten Schritt mit 1 g CaH<sub>2</sub> versetzt, erneut 4 h unter Rückfluss erhitzt und abgelassen, zum Schluss nach Zugabe von etwa 5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein letztes Mal 4 h unter Rückfluss gekocht und abdestilliert. Dem aufgereinigten farblosen Acetonitril wird im weiteren Verlauf neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt, das 24 h im Röhrenofen bei 230 °C unter Vakuum getrocknet wurde. Die Aufbewahrung des Lösungsmittels erfolgt unter Argon und Lichtausschluss.

### 5.1.4 Alkyl- und alkenylsubstituierte Ferrocenderivate

Die cyclovoltammetrisch zu untersuchenden alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate wurden von Dipl.-Chem. Judith Schäfer synthetisiert und in <sup>1</sup>H-NMR-Reinheit zur Verfügung gestellt. Die Charakterisierung der verschiedenen Substrate erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie.



## 5.2 Geräte

### 5.2.1 Messgerät

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem Autolab PGSTAT100 der Firma Metrohm durchgeführt, ihre Ergebnisse mit der zugehörigen Steuerungssoftware GPES (Version 4.9.007) ausgewertet.

### 5.2.2 Messzelle

Die für die cyclovoltammetrischen Messungen verwendete Messzelle aus Glas besitzt ein Messvolumen von ca. 15 – 25 ml und einen seitlichen Hahn zum Einleiten von Schutzgas bzw. zum Anlegen eines Vakuums. Darüber hinaus verfügt die Zelle über fünf Schlitze, die der Fixierung der verschiedenen Elektroden – Arbeitselektrode, Doppelreferenzelektrode, Gegenelektrode – dienen.

### 5.2.3 Elektroden

#### Arbeitselektrode

Bei der Arbeitselektrode handelt es sich um eine rotierende Scheibenelektrode („Elektrodentip“) des Herstellers Metrohm, die auf einen mit Teflon ummantelten Stahlstift, einen sogenannten Schaft, aufgeschraubt wird. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Scheibenelektrode aus Platin mit einem nominellen Durchmesser von 3 mm verwendet.

#### Doppelreferenzelektrode<sup>[25]</sup>

Die Doppelreferenzelektrode besteht aus zwei Komponenten, einer  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Elektrode, ein in einen Glasschliff integrierter Silberdraht der Stärke 1 mm, die über zwei Zwischenfritten mit einer Haber-Luggin-Kapillare in Verbindung steht, und einem in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Platindraht, der über einen Kondensator der Kapazität  $0,01 \mu\text{F}$  mit der  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Elektrode verbunden wird.

## **Gegenelektrode**

Als Gegenelektrode wird eine spiralförmige Platindrahtelektrode verwendet, deren Drahtstärke 1 mm beträgt.

## 5.3 Cyclovoltammetrische Messung

### 5.3.1 Herstellung einer 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung

In einen 250 ml Schlenkkolben aus Braunglas werden 3,87 g (10 mmol) TBAHFP eingewogen. Der Kolben wird dreimal abwechselnd mit der Öldrehschieberpumpe evakuiert und mit Argon gefüllt. Im Argongegenstrom werden mit Hilfe einer 20 ml Spritze 100 ml des gereinigten PC in den Kolben eingefüllt. Die Spritze wird vor Gebrauch dreimal mit Argon gespült. Zum Entgasen der so hergestellten 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung wird unter leichtem Überdruck mittels Pasteurpipette mindestens 15 min lang Argon durch den Elektrolyten geblasen.

### 5.3.2 Herstellung der Ferrocenlösung

Zur Herstellung einer Ferrocenlösung mit der Konzentration von 5,4 mM werden im Schutzgasgegenstrom mit Hilfe einer argongespülten 10 ml Spritze 10 ml der 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung in einen 25 ml Schlenkkolben gegeben. Anschließend werden 10 mg (0,05 mmol) Fc auf einer Feinwaage in einen Glasspatel abgewogen und im Schutzgasgegenstrom durch Rühren in der Elektrolytlösung gelöst.

### 5.3.3 Herstellung der Substratlösung

Die Lösungen der cyclovoltammetrisch zu untersuchenden alkyl- und alkenylsubstituierten Ferrocenderivate wurden alle in Konzentrationen zwischen 0,6 mM und 1,6 mM angesetzt. Zu diesem Zweck werden im Schutzgasgegenstrom mit Hilfe einer argongespülten 10 ml Spritze 5 ml der hergestellten 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung in einen mit Schutzgas gefüllten 25 ml Schlenkkolben vorgelegt. Im Anschluss daran wird das jeweilige Substrat auf einer Feinwaage in einen Glasspatel abgewogen, im Schutzgasgegenstrom durch Rühren in der vorgelegten Elektrolytlösung suspendiert und aufgrund der schlechten Löslichkeit für eine Dauer von 30 min im Ultraschallbad vollständig in Lösung gebracht.

### 5.3.4 Herstellung einer 0,01 M $\text{AgClO}_4$ /0,1 M TBAHFP/MeCN – Lösung

Zunächst werden 1,94 g (5 mmol) TBAHFP in einen 250 ml Schlenkkolben aus Braunglas eingewogen und im Schutzgasgegenstrom mit Hilfe einer argongespülten 20 ml Spritze mit 50 ml des aufgereinigten MeCN versetzt. Im darauffolgenden Schritt wird der Elektrolyt ent-

gast. Dazu wird unter leichtem Überdruck mittels Pasteurpipette mindestens 15 min lang Schutzgas durch die 0,1 M TBAHFP/MeCN – Lösung geblasen. Zuletzt werden auf einer Feinwaage 0,1037 g (0,5 mmol)  $\text{AgClO}_4$  in einen 50 ml Messkolben abgewogen. Der Messkolben wird mit Hilfe einer argongespülten 20 ml Spritze mit dem Elektrolyten auf 50 ml aufgefüllt, die 0,01 M  $\text{AgClO}_4$ /0,1 M TBAHFP/MeCN – Lösung in einer Flasche aus Braunglas unter Lichtausschluss aufbewahrt.

### 5.3.5 Vorbereitung der Messzelle

Die Messzelle wird zu Beginn trocken zusammengesteckt, die Arbeitselektrode mittig im Abstand von ca. 1 – 3 mm über den Enden der Referenzelektroden platziert. Anschließend werden alle Bestandteile aus der Zelle herausgenommen, schrittweise Gegenelektrode, Referenzelektrode mit Platindraht, Arbeitselektrode und Magnetrührstäbchen in die Messzelle eingesetzt und die restlichen Schliffe mit Glasstopfen verschlossen. Die Zelle wird dreimal abwechselnd mit der Öldrehschieberpumpe evakuiert und mit Argon geflutet. Im Argongegenstrom werden mit Hilfe einer 10 ml Spritze 12 ml der 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung in die Messzelle gegeben. Die Spritze wird vor Gebrauch dreimal mit Argon gespült.

Im weiteren Verlauf wird die noch fehlende Referenzelektrode hergerichtet: Eine Zwischenfritte wird mit der 0,01 M  $\text{AgClO}_4$ /0,1 M TBAHFP/MeCN – Lösung gefüllt und die  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Elektrode eingesetzt. Danach werden eine andere Zwischenfritte und die Haber-Luggin-Kapillare mit der 0,1 M TBAHFP/PC – Lösung befüllt und schrittweise alle Einzelteile zur Referenzelektrode zusammengebaut. Hierbei ist zu beachten, dass sich keine Luftblasen bilden. Die Referenzelektrode wird im Argongegenstrom in der Zelle platziert und über einen Kondensator der Kapazität 0,01  $\mu\text{F}$  mit der zweiten Komponente der Doppelreferenzelektrode verbunden.

Die Messzelle wird zum Schluss in einem Faradayschen Käfig fixiert, die verschiedenen Elektroden über Krokodilklemmen an das Messgerät angeschlossen. Die Kontaktstellen sollten von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Schmirgelpapiers von ihrer Oxidschicht befreit werden, um einen optimalen Kontakt zwischen den Elektroden und den Krokodilklemmen sicherzustellen.

### 5.3.6 Grundstrommessungen

Die Ergebnisse von cyclovoltammetrischen Messungen, sogenannte Cyclovoltammogramme, können erst nach einer Grundstromkorrektur ausgewertet werden. Aus diesem Grund müssen vor den Messungen mit dem jeweiligen zu untersuchenden Substrat zunächst Grundstrommessungen, cyclovoltammetrische Messungen in der reinen Elektrolytlösung,

durchgeführt werden. Die Grundströme werden dabei nach Ermittlung des Ruhepotentials und der  $iR$ -Kompensation für jede im Experiment verwendete Vorschubgeschwindigkeit unter Einhaltung aller zu wählenden Messparameter aufgezeichnet.

Die Grundstrommessungen können auch dazu herangezogen werden, um eine Aussage über die Reinheit des verwendeten Lösungsmittels zu treffen. Weist ein Cyclovoltammogramm Oxidations- bzw. Reduktionspeaks auf, obwohl noch kein Substrat zugesetzt wurde, ist dies ein Anzeichen für elektroaktive Verunreinigungen. Das Lösungsmittel sollte in solch einem Fall erneut einer Reinigung unterzogen werden, da sich diese Verunreinigungen nicht nur als störende Signale bemerkbar machen, sondern möglicherweise auch unerwünschte Reaktionen mit dem jeweiligen zu untersuchenden Substrat eingehen können.

### **5.3.7 Substratmessungen**

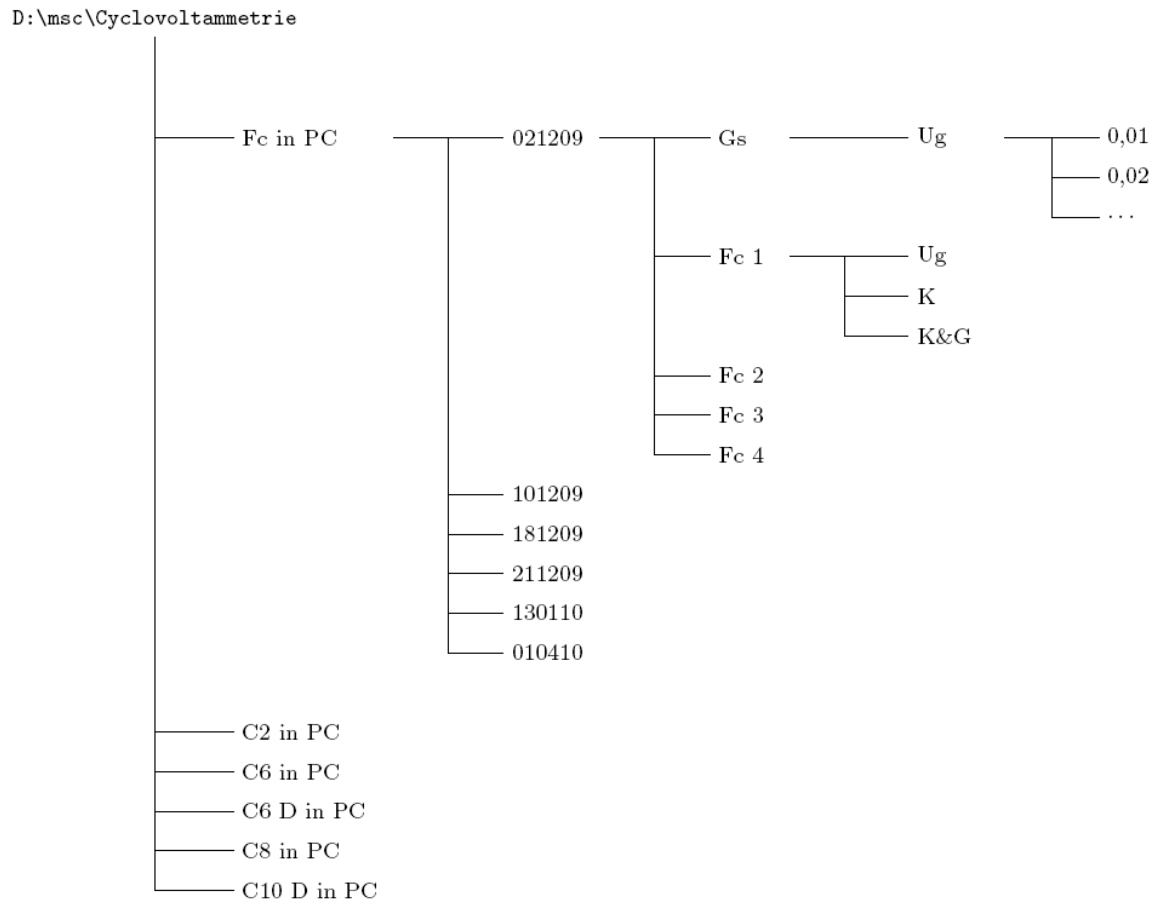
Die cyclovoltametrischen Messungen des jeweiligen zu untersuchenden elektroaktiven Substrats werden direkt im Anschluss an die Grundstrommessungen durchgeführt. Als Messmethode wird in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit entweder der Modus „Cyclic voltammetry (staircase) Normal“ oder der Modus „Cyclic voltammetry (staircase) Fast scan“ gewählt. Die Werte für die Abtastrate und für den Potentialbereich dürfen sich ebenso wie die Vorschubgeschwindigkeiten nicht von denen der Grundstrommessungen unterscheiden. Das Ruhepotential und die  $iR$ -Kompensation müssen dagegen nach jeder Substratzugabe neu bestimmt werden.

Die Zugabe des Substrats erfolgt für kleinere Mengen mit Hilfe einer 10 – 100  $\mu\text{l}$  Eppendorfpipette (4910 000.042). Sie wird von der Firma mit einem Fehler von  $\pm 0,8 \%$  sowie mit einer Varianz von  $\leq 0,15 \%$  angeführt. Für größere Mengen wird eine 100 – 1000  $\mu\text{l}$  Eppendorfpipette (4910 000.069) verwendet, die nach Angaben des Herstellers einen Fehler von 1,0 % sowie eine Varianz von  $\leq 0,2 \%$  aufweist.

Die Lösung in der Messzelle wird nach jeder aufgezeichneten Messung und nach Substratzugabe durch Rühren gut durchmischt.

## Datenverzeichnis

Die Datensätze der in dieser Arbeit verwendeten Messreihen können über Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, angefordert werden. Ihre Anordnung ist anhand einer exemplarischen Messreihe von Ferrocen (Fc) in Propylencarbonat (PC) in der nachfolgenden Verzeichnisstruktur dargestellt.



Für jede Substanz erfolgt die Anordnung zunächst nach Messdatum, anschließend nach Grundstrom und gemessenen Substratkonzentrationen. In diesen Unterordnern findet man die Unterordner „Ungeglättet (Ug)“, „Korrigiert (K)“ und „Korrigiert & Geglättet (K&G)“. Die enthaltenen Datenfiles sind nach der gewählten Vorschubgeschwindigkeit (0,01, 0,02, ...) bezeichnet.

## Literaturverzeichnis

- [1] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer und H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2288 – 2309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2159 – 2174.
- [2] Z. Lu, E. Lindner und H. A. Mayer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543 – 3578.
- [3] A. Ruff, Diplomarbeit, Universität Tübingen **2008**.
- [4] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62 – 69.
- [5] N. Plumeré und B. Speiser, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1244 – 1251.
- [6] N. Plumeré, Dissertation, Universität Tübingen **2009**.
- [7] G. Gritzner und J. Kůta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461 – 466.
- [8] P. T. Kissinger und W. R. Heineman, *J. Chem. Ed* **1983**, *60*, 702 – 706.
- [9] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- [10] R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706 – 723.
- [11] J. Janisch, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen **2010**.
- [12] B. Speiser, Elektroanalytische Methoden, in: K. E. Geckeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig **1998**, 301 – 370.
- [13] W. R. Fawcett und M. Opallo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2239 – 2252.
- [14] Zertifikat Metrohm Ag, CH-9101 Herisau, für Elektroden-tips zu rotierender Scheibenelektrode (Nr. 6.1204.170).
- [15] H. Scholl und K. Sochaj, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 689 – 694.
- [16] I. Tranchant, A.-C. Hervé, S. Carlisle, P. Lowe, C. J. Slevin, C. Forssten, J. Dilleen, D. E. Williams, A. B. Tabor und H. C. Hailes, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 1256 – 1264.
- [17] Z. Chen, A. R. Graydon und P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 97 – 102.
- [18] D. H. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, CRC Press, Boca Raton **1995**.
- [19] N. G. Tsierkezos, *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289 – 302.
- [20] V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 519 – 524.
- [21] A. Lataifeh, C. R. Bondy und H.-B. Kraatz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4425 – 4432.
- [22] J. Salbeck, Dissertation, Universität Regensburg **1988**.
- [23] S. Dümmling, Dissertation, Universität Tübingen **2000**.
- [24] C. Wolff, Zulassungsarbeit, Universität Tübingen **2009**.
- [25] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser und H. Stahl, *Current Sep.* **1994**, *13*, 42 – 44.