

**Vinylsubstituierte Ruthenium-Cyclophankomplexe -
Synthese, Charakterisierung und elektrochemische
Abscheidung auf Elektrodenoberflächen**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2000

vorgelegt von

Ioannis Zagos

Tag der mündlichen Prüfung:

13.03.2000

Dekan:

Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. B. Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Januar 1996 und Februar 2000 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Speiser angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. B. Speiser für die Themenstellung, die Bereitstellung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

B. Gollas, I. Hesse, R. Lotz, H. Pasch, B. Speiser, I. Zagos, Liebigs
Ann./Recueil
1997, 2255 - 2264

B. Gollas, C. Maichle-Mössmer, B. Speiser, I. Zagos, J. Organomet. Chem.
(zur Veröffentlichung angenommen)

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	10
2. AUFGABENSTELLUNG	15
3. ELEKTROCHEMISCHE METHODEN	17
3.1 Cyclische Voltammetrie.....	17
3.2 Elektrogravimetrie.....	28
4. RESULTATE UND DISKUSSION	32
4.1 Synthesen der Liganden und Komplexe	32
4.1.1 Synthese der Liganden	32
4.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Liganden	35
4.1.3 Kristallographische Struktur der Liganden	37
4.1.4 Synthese der Rutheniumkomplexe.....	39
4.1.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Rutheniumkomplexe	42
4.2 Cyclische Voltammetrie der Liganden und Komplexe	50
4.2.1 Cyclische Voltammetrie der Liganden.....	50
4.2.2 Cyclische Voltammetrie der Komplexe	53
4.2.2.1 Reduktion der Komplexe	54
4.2.2.2 Oxidation der Komplexe.....	61
4.2.2.3 Reduktion einer modifizierten Elektrode in monomerfreiem Elektrolyten.....	63
4.2.2.4 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Filmbildung durch Variation der Filmbildungsbedingungen	66
4.2.2.4.1 Variation der Abscheidungsparameter.....	68
4.2.2.4.2 Variation der Lösungsmittelpolarität.....	69
4.2.2.4.3 Variation des Elektrodenmaterials.....	72
4.2.2.4.4 Änderung der Ligandenstruktur	74
4.2.2.4.5 Ligandenpolarität.....	75
4.2.2.4.6 Einfluss der Monomerkonzentration	78
4.2.2.5 Vergleich der Ergebnisse	80

4.3 Elektrogravimetrie der Liganden und Komplexe.....	83
4.3.1 Eichung der elektrochemischen Quarzmikrowaage.....	84
4.3.2 Oxidative Polymerisation der Komplexe und Modifikation der Elektroden.....	89
4.3.2.1 Grundströme	89
4.3.2.2 Oxidation des HMB-Komplexes <i>15</i>	90
4.3.2.3 Oxidation des Cyclophan-Komplexes <i>13b</i>	103
4.3.2.4 Oxidation weiterer Rutheniumkomplexe.....	107
4.3.2.4.1 Potentiostatische Oxidation von 16 - Variation der Abscheidungsmethode	107
4.3.2.4.2 Oxidation der Divinyl-Komplexe 15 und 16 unter Variation der	
Polymerisationsbedingungen.....	113
4.3.3 Auflösung des Ruthenium(II)-Films im monomerhaltigen und monomerfreien	
Elektrolyten	122
4.3.3.1 Stabilität von Poly- <i>16</i> und Poly- <i>13b</i> im <i>monomerhaltigen</i> Elektrolyten	122
4.3.3.2 Stabilität von Poly- <i>16</i> und Poly- <i>13b</i> im <i>monomerfreien</i> Elektrolyten.....	125
4.3.4 Optimierung der Oxidationsbedingungen	128
4.3.5 Reduktion der polymermodifizierten Elektroden	131
5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	136
6. EXPERIMENTELLER TEIL.....	140
6.1 Routinemethoden.....	140
6.2 Elektrochemische Methoden	141
6.2.1 Cyclische Voltammetrie	141
6.2.2 Elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM).....	143
6.3 Synthese der Liganden.....	152
1,2,4,5-Hexatetraen in Ether	152
Propinal	153
4,12-Diformyl[2 ₂](1,4)cyclophan (<i>7</i>)	155
E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)ethenyl]-[2 ₂](1,4)cyclophan (<i>6a</i>)	155
E- 4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)ethenyl-[2 ₂](1,4)cyclophan (<i>6b</i>)	156
4,12-Di-[E-(2'-carboxy)-2'-methyl-ethenyl]-[2 ₂](1,4)cyclophan (<i>9a</i>)	157
4,12-Di-[E-(2'-(ethoxycarbonyl)-2'methyl-ethenyl)-[2 ₂](1,4)cyclophan (<i>9b</i>)	159
6.4 Synthese der Komplexe.....	161

[11-16- η^6 -E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl][2 ₂](cyclophan) η^6 -hexamethylbenzol)- ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (<i>anti-10a</i>)	161
[11-16- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl][2 ₂](cyclophan)-(η^6 - hexamethylbenzol)-ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (<i>anti-10b</i>) und [3-8- η^6 -E-4-(2'- ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl][2 ₂](cyclophan)-(η^6 -hexa-methylbenzol)- ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (<i>syn-10b</i>)	162
[11-16- η^6 -4,12-Di[E-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl]1-[2 ₂](1,4)(cyclophan)(η^6 -hexa- methylbenzol)ruthenium(II)Bis(tetrafluoroborat) (<i>11a</i>)	163
[11-16- η^6 -4,12-Di[E-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl]1-[2 ₂](1,4)(cyclophan) η^6 -Hexa- methylbenzol)ruthenium(II)Bis(tetrafluoroborat) (<i>11b</i>)	165
η^6 -[2 ²](1,4)cyclophan][11-16- η^6 -E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl-[2 ₂](1,4)cyclophan] ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (<i>anti-12a</i>) und η^6 -[2 ₂](1,4)cyclophan][3-8- η^6 -E-4-(2'- carboxy-2'-methyl)-ethenyl-[2 ₂](1,4)cyclophan]ruthenium(II)bis(tetra-fluoroborat) (<i>syn- 12a</i>)	166
η^6 -[2 ₂](1,4)cyclophan][11-16- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl][2 ₂] (1,4)cyclophan]ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (<i>anti-12b</i>) und η^6 -[2 ₂](1,4) cyclophan] [3-8- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl][2 ₂](1,4)cyclophan]ruthenium(II)bis (tetrafluoroborat) (<i>syn-12b</i>)	168
(η^6 -[2 ₂](1,4)cyclophan)(11-16- η^6 -4,12-bis[E-(2'-ethoxycarbonyl-2'-(ethyl)ethenyl][2 ₂] (1,4)cyclophan)ruthenium(II)Bis(tetrafluoroborat) (<i>13b</i>)	169
Bis(η^6 -[2 ₂]paracyclophan)dichloro-bis(μ -chloro)-diruthenium (II,II) (<i>18</i>)	170
8. ANHANG	171
9. LITERATUR	185

1. Einleitung

Eine Besonderheit der $[2_2]$ Cyclophane ist die elektronische Wechselwirkung der beiden aromatischen Decks, die zu einem delokalisierten π -Elektronen-System führt^{1,2}.

In den $[2_2]$ Cyclophanen werden zwei Benzolringe durch zwei Ethanobrücken miteinander verbunden und dadurch "aneinandergedrückt". Damit sind die Benzoldecks nicht mehr planar, sondern so deformiert, dass ihre sterische Abstoßung minimiert wird³ (Abb. 1 links).

Von Misumi und Otsubo⁴ wurden $[2_2]$ Cyclophane mit bis zu sechs aromatischen Decks synthetisiert, in denen auch die π -Elektronen über das ganze Molekül delokalisiert waren (vgl. Abb. 1 Mitte). Weitere Synthesen zur Verlängerung und Bildung von Cyclophanketten schlugen fehl, da oft Produktgemische entstanden, die nicht getrennt werden konnten. Später wurde von Boekelheide vorgeschlagen $[2_2]$ Cyclophane durch Übergangsmetallatome zu Sandwich-Stapelpolymeren zu verknüpfen⁵. Ein eindimensionaler elektrischer Leiter könnte die Folge sein, wenn die Metallatome in alternierenden Oxidationsstufen vorliegen würden⁶ (Abb. 1, rechts).

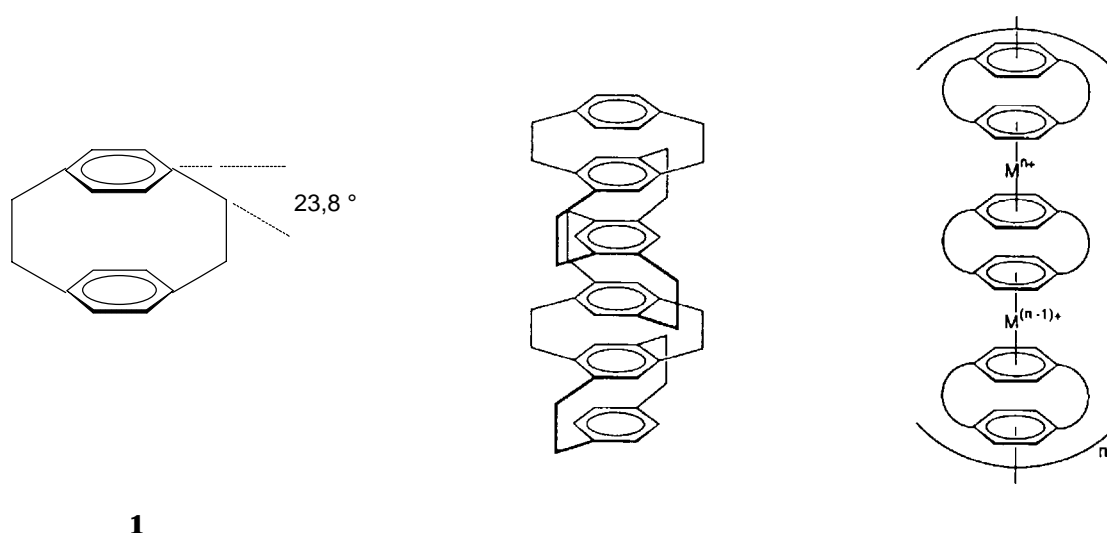


Abb. 1: Cyclophanstrukturen: links: $[2_2](1,4)$ Cyclophan, Mitte: Cyclophanstapel nach ⁴, rechts:

hypothetisches Metallcyclophan-Polymer nach ⁶

Versuche, Polymere aus Übergangsmetall-Sandwichkomplexen aufzubauen, gab es bereits kurz nach der Darstellung des Ferrocens als ersten Bis(aren)-Sandwichkomplex.

Da Eisen als Metallatom keine starken Bindungen zu $[2_2]$ Cyclophanen ausbildet⁷, wurde Ruthenium als Zentralatom vorgeschlagen. Die Synthese von Sandwichkomplexen (Abb. 2) mit $[2_2]$ Cyclophanen gelang schliesslich durch ein modifiziertes Bennett-Verfahren⁸.

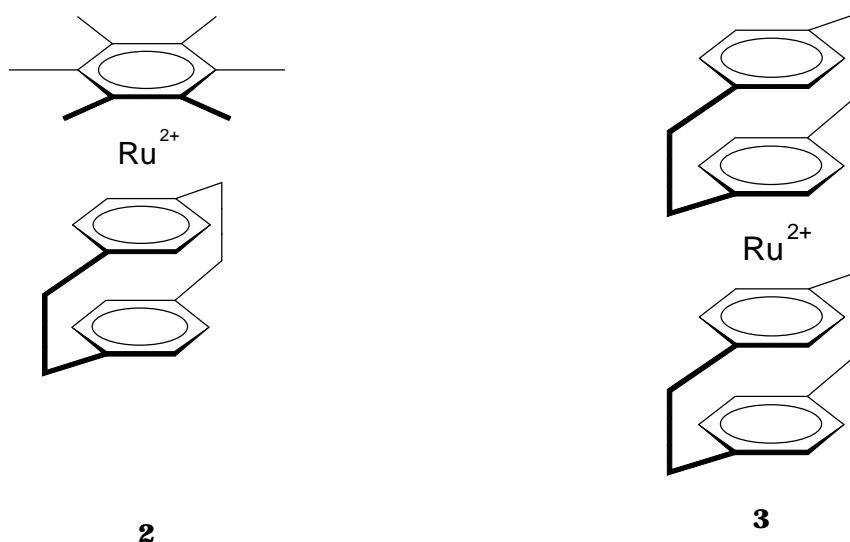
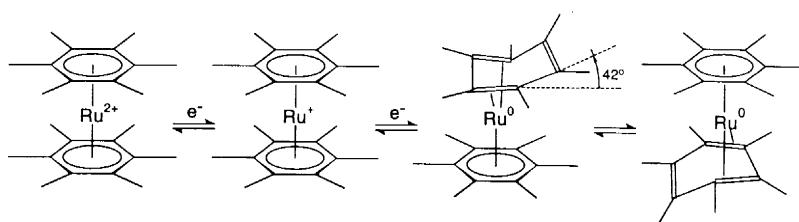


Abb. 2: Rutheniumarenkomplexe

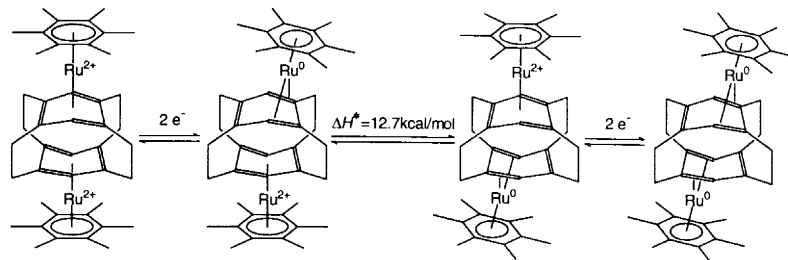
Das Redoxverhalten der so hergestellten $(\eta^6\text{-Hexamethylbenzol})(\eta^6\text{-}[2_n]\text{cyclophan})\text{ruthenium(II)-Dikationen}$ wurde eingehend elektrochemisch untersucht⁹. Die Komplexe können chemisch reversibel in zwei sukzessiven Einelektronentransfers zu ihren Neutralverbindungen reduziert werden, wobei ein Haptizitätswechsel eines der Liganden von η^6 zu η^4 auftritt¹⁰. Dabei behält das Rutheniumatom seine stabile 18-Elektronen-Konfiguration. Der Haptizitätswechsel erfordert vom Liganden eine Verzerrung zu einer Geometrie, die die η^4 -Bindung erleichtert. Damit hängt die Lage und Differenz der beiden Formalpotentiale vor allem von der Starrheit der jeweiligen Liganden ab (Schema 1).



Schema 1 : Reduktion eines HMB-Ruthenium(II)-Komplexes zum Neutralkomplex unter

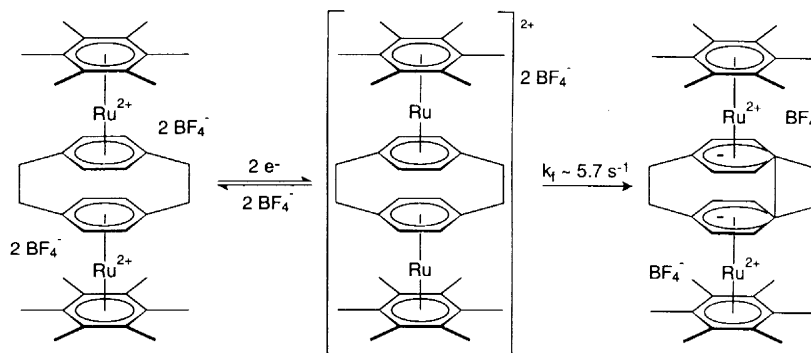
Untersuchungen von Diruthenium(II,II)-[2₂]-Komplexen durch Boekelheide et al.¹² zeigten, dass

das Redoxverhalten auch von Komplexen mit Cyclophanliganden stark von der Geometrie und Deformierbarkeit des Cyclophanliganden abhängt. So führt die Zweielektronenreduktion des Bis(η^6 -hexamethylbenzol)-Ruthenium(II,II)-Tetrakations zu einem gemischtvalenten Dikation mit fluktuierender Struktur¹³ (Schema 2).



Schema 2: Zweielektronenreduktion eines Diruthenium(II,II)- zum Diruthenium(II,0)komplex mit fluktuierender Struktur und anschliessend zum neutralen Dirutheniumkomplex¹¹

Werden Ruthenium(II,II)komplexe reduziert, die statt eines Cyclophans mit 4 Ethanobrücken (Schema 2: [2₄](1,2,4,5)Cyclophan als Ligand), ein sterisch flexibleres [2₂]Cyclophan enthalten, so führt die Zwei-Elektronenreduktion zu anderen Produkten: Dadurch, dass der Übergang zu η^4 -Koordination erleichtert wird, stabilisiert sich das Zwischenprodukt der Zweielektronenreduktion zu einem System, in dem zwei Cyclohexadienylanionen durch eine zusätzliche C-C-Bindung verknüpft sind¹⁴ (Schema 3).

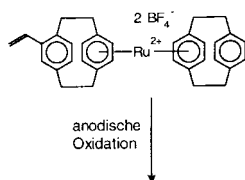


Schema 3: Irreversible Reduktion eines HMB-[2₂](1,4)Cyclophan-Ruthenium(II,II)-Komplexes zu einem Bis(cyclo-hexadienylanionen)-Komplex unter Ausbildung einer extrem langen C-C-Bindung (0.196 nm)¹⁴

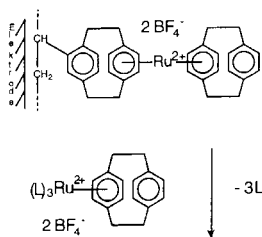
Auch in diesem Fall wird die 18-Elektronen-Konfiguration beider Rutheniumatome beibehalten. Versuche von Boekelheide et al., mit [2₂]Cyclophanen höhere oligo- und polymere Ruthenium-Sandwichkomplexe dazustellen, scheiterten¹¹.

2. Aufgabenstellung

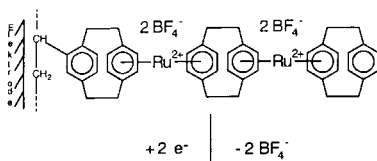
Basierend auf einen Vorschlag von Boekelheide¹³ wurde von Gollas et al. ein Konzept zur elektrochemischen Festphasensynthese von Polymetallocenen aus Ruthenium und [2_n] Cyclo-phanen ausgearbeitet^{11,15}. Ausgehend von der Beobachtung, dass Monovinyl-[2₂]cyclophan oxidativ auf einer Elektrodenoberfläche immobilisiert werden kann, wurde versucht, Elektroden mit Vinyl-Cyclophan-Ruthenium(II)-Komplexen so zu modifizieren, dass ihre Oberfläche als Ankerstelle für weitere Rutheniumkomplexe dienen kann¹¹.



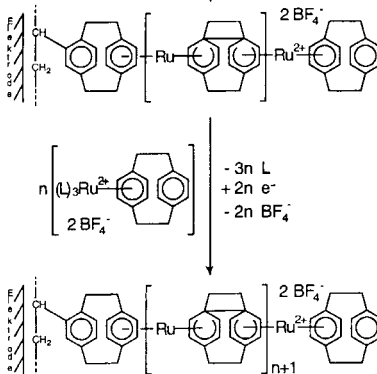
Schritt 1



Schritt 2



Schritt 3



Schritt 4

Schema 4: Vorschlag zur elektrochemischen Festphasensynthese mittels eines Monovinyl-Ruthenium(II)-Cyclophancomplexes^{11,15}

Dabei soll im ersten Schritt analog der Elektropolymerisation von Styrol ein Vinyl-[2₂]Cyclophan-Ruthenium-Komplex anodisch oxidiert und so eine Elektrodenoberfläche modifiziert werden. Durch thermische Kondensation mit Rutheniumsolvaten wird die Funktionalisierung des abgeschiedenen Polymerfilms bewirkt (Schritt 2). Die nun entstandenen Diruthenium(II,II)-Einheiten könnten analog Schema 3 unter Bildung von Cyclohexadienylanionen reduziert werden (Schritt 3). Abwechselnde Kondensation und Reduktion sollte dann in weiteren Reaktionsschritten das Wachstum zu Polymetalloccenketten bewirken (Schritt 4). Gollas gelang es, Elektroden mit Vinylcyclophanen und auch Vinylcyclophan-Ruthenium-Komplexen zu modifizieren. Im letzteren Fall wurde bei der Oxidation des Divinylkomplexes **15** (Struktur siehe S. 42ff.) ein Redoxpolymer auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Allerdings zeigte es sich, dass die Modifizierung der Elektrode nicht von Dauer war. Der abgeschiedene Redoxfilm löste sich nach wenigen CV-Cyclen (Multicyclen) wieder auf.

Ziel der vorliegenden Arbeit soll es nun sein, Elektroden mittels der Elektropolymerisation geeigneter Rutheniumkomplexe so zu modifizieren, dass eine dauerhafte Abscheidung eines Redoxpolymers auf der Elektrodenoberfläche erfolgt (Schritt 1). Es sollten zuerst eine Anzahl verschiedener Rutheniumkomplexe synthetisiert, spektroskopisch charakterisiert und bezüglich der Oxidation und Reduktion elektrochemisch, mittels cyclischer Voltammetrie und der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM), untersucht werden. Dann sollten die Parameter, die die Filmbildung beeinflussen, untersucht und gegebenenfalls optimiert werden. Als mögliche Parameter kommen in Frage: Lösungsmittelpolarität, Art der Liganden, Eduktkonzentration, Elektrodenmaterial und die Abscheidungsmethode.

3. Elektrochemische Methoden

3.1 Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie hat sich in den letzten Jahren zu einer der meist verbreiteten elektrochemischen Meßmethoden entwickelt. Der Grund dafür liegt einerseits in der Vielfalt der mit dieser Methode bestimmbareren Daten und andererseits in der relativ leichten Handhabung. Neben thermodynamischen Daten liefert die Cyclovoltammetrie auch kinetische Informationen^{16,17}. Erste mathematischen Formalismen zur Beschreibung von cyclovoltammetrischen Signalen sind bereits in den sechziger Jahren von Nicholson und Shain¹⁸ publiziert worden. Eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten ist bekannt:

- Ermittlung der Redoxpotentiale^{16, 17, 19}
- Charakterisierung von reaktiven Zwischenstufen^{16, 17, 19}
- Untersuchung von Adsorptions- und Elektrokristallisationseffekten²⁰
- Untersuchung von Diffusions- und Doppelschichtphänomenen¹⁹
- Untersuchung von Ladungstransferreaktionen an Halbleiterelektroden und zwischen mischbaren Elektrolyten²¹

Meßmethodik

Ein cyclovoltammetrisches Experiment wird mittels einer Dreielektrodenanordnung, bestehend aus einer Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode im nichtgerührten Elektrolyten durchgeführt. Das Potential wird dabei stromlos zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessen. Den Strom bestimmt man zwischen Arbeitselektrode und Gegen-elektrode.

Als Referenzelektroden kommen häufig in Betracht:

Für wässrige Systeme:

- Ag/AgCl in gesättigter KCl - Lösung
- Hg/Hg₂Cl₂, gesättigte Kalomelektrode (SCE)

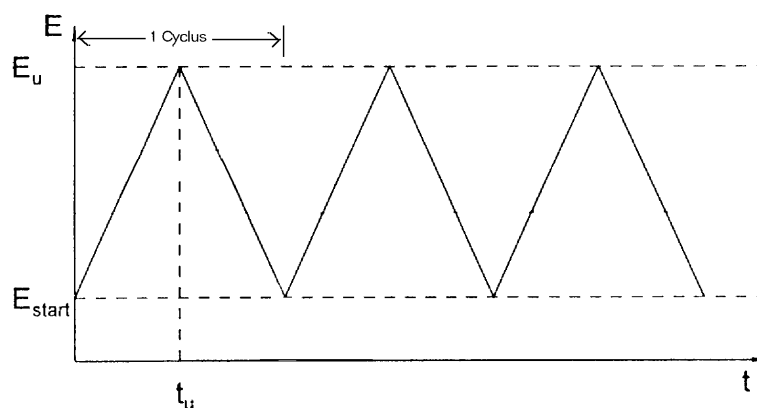
Für organische Systeme:

- Ag/AgClO₄ (Ag/Ag⁺) in Acetonitril
- Ag/AgBF₄ (Ag / Ag⁺) in Acetonitril

Das Standardredoxpaar Ferrocen/Ferroceniumion (fc/fc⁺) wird als externer Standard verwendet²² und besitzt gegen Ag/Ag⁺ je nach Lösungsmittel konstante Werte. Unter der Annahme, dass das fc/fc⁺-Potential lösungsmittelunabhängig ist, können Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln miteinander verglichen werden.

Die zu untersuchenden Substanzen können entweder im Elektrolyten gelöst oder auf der Elektrode adsorbiert sein. Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit, des Potential-bereichs, der Temperatur, der Konzentration und durch numerische Simulation lassen sich auch komplexe Elektrodenprozesse aufklären²³.

Der CV - Messcyclus beginnt bei einem Startpotential (E_{start}) und das Potential wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit (scan rate $v = dE/dt$) bis zum Umkehrpotential E_u verändert. Anschließend wird die Potentialrichtung umgekehrt und wieder mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit zum Startpotential zurückgefahren. Bei Multicyclus-Experimenten ("Multicyclen") wird ein solcher Potentialverlauf mehrmals durchfahren (Schema 5).



Schema 5: Spannungsverlauf eines cyclischen Voltammogramms

Der gemessene Strom wird als Funktion des Potentials aufgetragen, wobei für einen reversiblen Elektronenübergang das abgebildete Cyclovoltammogramm resultiert (Abb. 3).

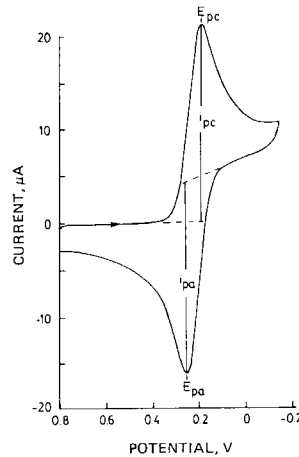


Abb. 3: Cyclisches Voltammogramm einer reversiblen Elektronenübertragung²⁴ mit i_{pc} =
kathodischer Peakstrom, i_{pa} =anodischer Peakstrom, E_{pc} = kathodisches Peakpotential und
 E_{pa} =anodisches Peakpotential

Zwei gegenläufige Effekte prägen die Form des Voltammogramms:

- 1) Ein an die Arbeitselektrode angelegtes Potential führt zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles der elektronenübertragenden Spezies in der Nernstschen Diffusionsschicht. Die Diffusionsverhältnisse vor der Elektrode beschreibt das zweite Ficksche Gesetz. Steigt das Potential mit der Zeit an, wird ein erhöhter Stofftransport zur Elektrode verursacht, woraus eine Erhöhung des elektrischen Stroms resultiert. Alle ankommenden Teilchen werden im Grenzfall sofort Elektronen austauschen, wobei die Konzentration der elektronenübertragenden Spezies an der Elektrode gleich Null ist. Es resultiert ein Grenzstrom i_{gr} (Abb. 4).

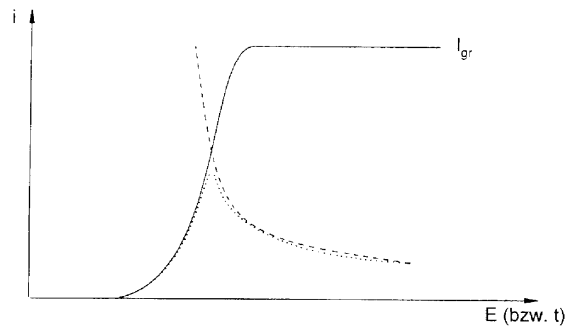


Abb. 4: Charakteristische Peakform eines cyclischen Voltammogramms¹⁷

- 2) Die sich mit der Zeit ausdehnende Nernstsche Diffusionsschicht hat ein stetiges Sinken des Stromsignals zur Folge. Bei konstantem Potential und ungerührtem Elektrolyt dehnt sich die Diffusionsschicht im Laufe der Zeit in die Lösung aus. Dies verursacht eine Verkleinerung des Konzentrationsgefälles und somit auch des diffusionsbedingten Transports der Teilchen zur Elektrode.

Die aus der Überlagerung der potentialabhängigen Vergrößerung des Stroms (—) und der zeitabhängigen Verkleinerung des Stroms (- - -) entstehende charakteristische Peakform ist in Abb. 3 dargestellt. Beide Effekte führen zur Entstehung einer für eine reversible Elektronenübertragung typischen Peakform (·····).

Theoretische Grundlagen^{16,17, 19,25, 26}

In der cyclischen Voltammetrie sind üblicherweise rein diffusionskontrollierte Transportvorgänge entlang eines Konzentrationsgefälles erwünscht. Konvektion (verursacht durch Strömungen in der Lösung aufgrund von z.B. Dichteunterschieden) und Migration (Bewegung entlang eines Potentialgefälles) als weitere Transportvorgänge werden deshalb durch Messung in ruhender Lösung sowie durch den Einsatz eines Leitsalzes im Überschuß (z.B. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP), $c = 0.1 \text{ M}$) unterdrückt. Zur Beschreibung des Experiments sind folgende Gleichungen von Bedeutung :

Die erste Gleichung beschreibt die Ausbreitung der Diffusionsschicht in die Lösung:

$$\delta = (\pi \cdot t \cdot D)^{1/2} \quad \text{Gl. 1}$$

δ = Diffusionsschichtdicke, D = Diffusionskoeffizient, t = Zeit

Die zweite Gleichung - das 2. Ficksche Gesetz - beschreibt den sich zeitlich ändernden Konzentrationsgradienten in der Lösung :

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \quad \text{Gl. 2}$$

c = Konzentration, t = Zeit, D = Diffusionskoeffizient, x = Entfernung v.d. Elektrode

Zur vollständigen Beschreibung eines cyclovoltammetrischen Experimentes muss auch der heterogene Ladungsdurchtritt Elektrode/Elektrolyt berücksichtigt werden. Eine Beschreibung der kinetischen Verhältnisse des heterogenen Ladungstransfers zwischen Elektrode/Elektrolyt gibt die Butler - Volmer - Gleichung^{26,27}:

$$j = \frac{i}{nFA} = j_a - |j_k| = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_D}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)n \cdot F \cdot \eta_D}{RT}} \quad \text{Gl. 3}$$

mit $j_0 = n \cdot F \cdot k_s \cdot C_{red} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \phi_0}{RT}} = n \cdot F \cdot k_s \cdot C_{ox} \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \phi_0}{RT}}$ und $\phi = \phi_0 + \eta_D$

j = Stromdichte; j_a = anodische Stromdichte; j_k = kathodische Stromdichte; α = Durchtrittsfaktor;

n = Anzahl übertragener Elektronen; F = Faradaykonstante; η_D = Durchtrittsüberspannung;

R = allg. Gaskonstante; T = Temperatur; k_s = Geschwindigkeitskonstante; C_{red} = Konzentration der reduzierten Spezies; C_{ox} = Konzentration der oxidierten Spezies; ϕ_0 = Elektrodenpotential im stromlosen Zustand (Ruhepotential); ϕ = Elektrodenpotential;

Die meßbare Stromdichte j wird also vom Massentransport (Gl. 2) und vom heterogenen Ladungsdurchtritt (Gl. 3) bestimmt. Die bisher aufgeführten Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf den Fall einer reversiblen Elektronenübertragung ($k_s > 10^{-1}$ cm/s). Abhängig von der Geschwindigkeit und somit von der Geschwindigkeitskonstanten k_s des heterogenen Ladungstransfers, unterscheidet man drei Fälle (Tab. 1):

a) reversibler Fall: $k_s > 10^{-1}$ cm/s

Der heterogene Elektronentransfer ist so schnell, dass das Experiment rein diffusionskontrolliert abläuft. Die Diffusion des Substrats zur Elektrode ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernstschen Gleichung (Abb. 5a):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

mit E = Potential, E_0 =Standardpotential, R =allg. Gaskonstante, T =Temperatur, n = Anzahl übertragener Elektronen, F = Faradaykonstante, c_{ox} = Konzentration der oxidierten Spezies, c_{red} =Konzentration der reduzierten Spezies

b) quasireversibler Fall $10^{-1} > k_s > 10^{-5}$ cm/s

Zusätzlich zur Diffusion spielt nun auch der heterogene Ladungstransfer eine Rolle. Damit müssen auch der Durchtrittsfaktor α und die Geschwindigkeitskonstante k_s des Ladungs-transfers berücksichtigt werden. Die Bedingungen der Nernst-Gleichung werden nur näherungsweise erfüllt. Man bezeichnet daher den Ladungstransfer als quasireversibel (Abb. 5b).

c) irreversibler Fall 10^{-5} cm/s $> k_s$

Der heterogene Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam. Je nach Potential hat nur die anodische oder kathodische Durchtrittsreaktion eine meßbare Geschwindigkeit und der Einfluss der Diffusion wird zurückgedrängt. Ein Rückpeak tritt nicht mehr auf bzw. ist sehr klein (vgl. dazu Abb. 5c). Die gemessenen Peakpotentiale können nicht mehr mit den thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen E_0 verglichen werden (Nernst-Gleichung gilt nicht mehr).

Tab.1: Kriterien für eine reversible, quasireversible und irreversible Elektronenübertragung

	reversibel	quasireversibel	irreversibel
k_s	$\geq 10^{-1}$ cm/s	$(10^{-5} < k_s \leq 10^{-1})$ cm/s	$\leq 10^{-5}$ cm/s
Peakpotential	unabhängig von v und c_0	abhängig von v unabhängig von c_0	abhängig von v unabhängig von c_0
Peakabstand $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$	$= 58/n$ mV	$> 58/n$ mV nimmt mit v zu	kein Rücksignal
Peakstromverhältnis i_{pa}/i_{pk}	$= 1$	$= 1$ wenn $\alpha_a = \alpha_k = 0,5$	$\neq 1$ (kein Rücksignal)
Peakstrom i_p	proportional zu c_0 und $v^{1/2}$	nimmt mit v zu; nicht proportional zu $v^{1/2}$	proportional zu c_0 und $v^{1/2}$
geschwindigkeitsbe- -stimmender Schritt	Diffusion	Diffusion und heterogener Ladungsdurchtritt	heterogener Ladungsdurchtritt

k_s =Geschwindigkeitskonstante; c_0 = Ausgangskonzentration; v = Vorschubgeschwindigkeit;
 α =Durchtrittsfaktor; E_{pa} =anodisches Peakpotential; E_{pk} =kathodisches Peakpotential;
 E_p =Peakpotential;

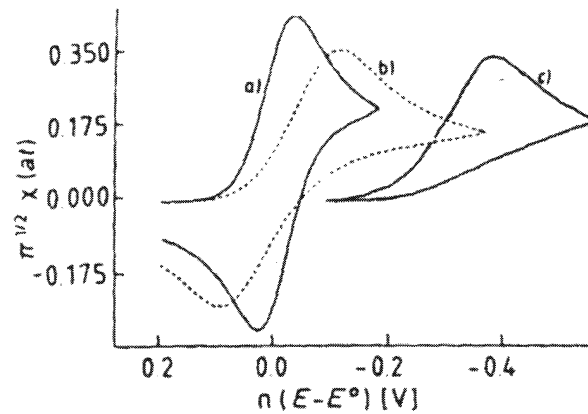


Abb 5: Cyclovoltammogramme für a) den reversiblen (---), $k_s = 1 \text{ cm/s}$, b) den quasireversiblen(- - -), $k_s = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$, und c) den irreversiblen Ladungstransfer (---) nach ¹⁹, $k_s = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$; $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $\pi^{1/2} \chi(at)$ ²⁸: normierte Stromfunktion, dimensionslos.

Bisher wurden nur cyclische Voltammogramme von Elektronenübertragungen löslicher Verbindungen betrachtet. Diese CVs sind asymmetrisch bezüglich ihrer Mittelsenkrechten. Betrachtet man eine Elektronenübertragung mit Adsorption, ändert sich die Peakform im cyclischen Voltammogramm. Der Adsorptionspeak ist dann symmetrisch zu seiner Mittelsenkrechten. Bei gleich starker Adsorption der oxidierten und reduzierten Spezies beträgt die Peakdifferenz 0 V (Abb. 6). Da bei dünnen adsorbierten Schichten keine Diffusionsprozesse auftreten, sind die Peakströme adsorbierter Substanzen proportional zur Vorschubgeschwindigkeit ($i_p \sim v$). Aus der Oberflächenladung Q kann die Oberflächenkonzentration Γ der redoxaktiven adsorbierten Spezies ermittelt werden.

Bei dicken Adsorbatschichten beobachtet man allerdings Diffusionsprozesse. Die Cyclovoltammogramme ähneln dann denen gelöster Substanzen.

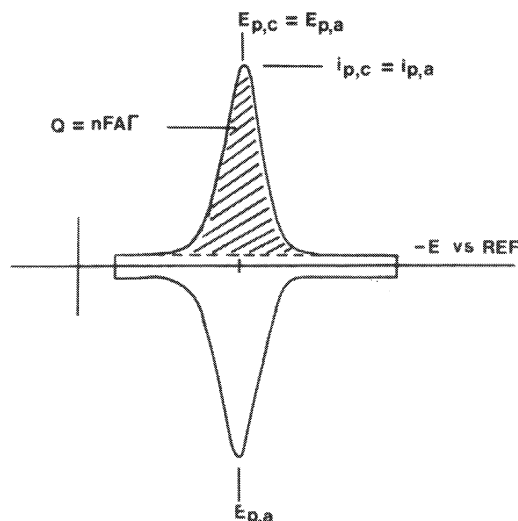


Abb. 6: Schematisches ideales Cyclovoltammogramm eines dünnen redoxaktiven Polymerfilms nach²⁹; mit

i_{pc} = kathodischer Peakstrom, i_{pa} = anodischer Peakstrom, E_{pc} = kathodisches Peakpotential, E_{pa} = anodisches Peakpotential, Q = Ladung, Γ = Oberflächenkonzentration der redoxaktiven

adsorbierten Spezies, n =Zahl übertragener Elektronen, F =Faradaykonstante und A =Elektrodenfläche;

3.2 Elektrogravimetrie

Zur Untersuchung von Vorgängen im Phasengrenzbereich fest/flüssig haben sich in den letzten Jahren mehrere neue Techniken etabliert, mit denen mikroskopische Oberflächenveränderungen in-situ detektiert und verfolgt werden können. Eine dieser Methoden ist die Mikrogravimetrie mittels der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM), die auch in flüssigen Medien verwendet wird. Die erforderliche Nachweisgenauigkeit für Massenänderungen von einigen Nanogramm ist bei der Quarzmikrowaage in unterschiedlichen Experimenten reproduzierbar nachgewiesen worden^{30, 31, 32}. In der elektrochemischen Quarzmikrowaage steht die Arbeitselektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten in einer herkömmlichen elektrochemischen Zelle mit Dreielektrodenanordnung (Abb. 7).

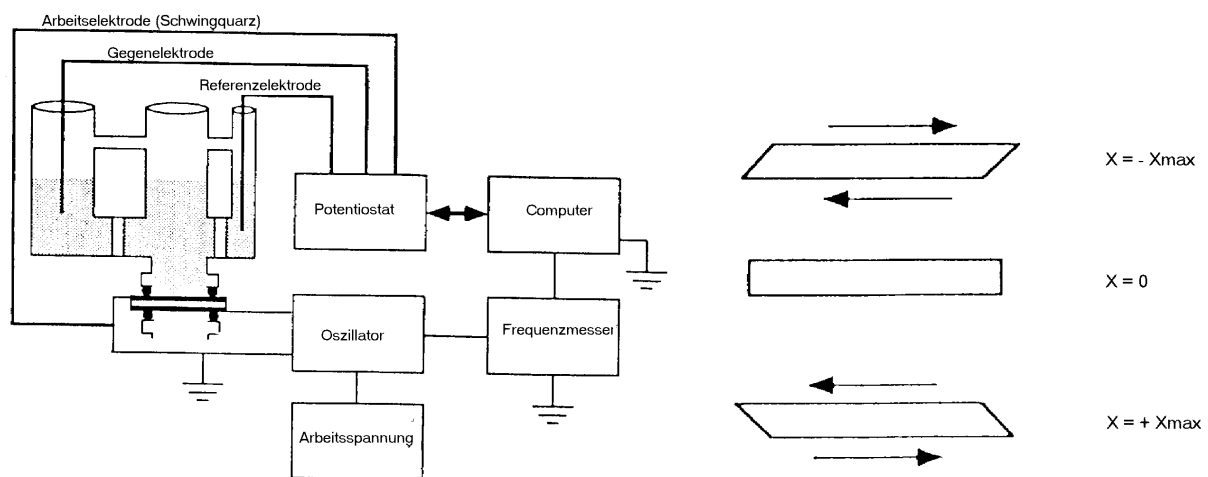


Abb. 7: links: Schematische Darstellung einer EQCM, rechts: Schermodus eines AT-Quarzes; x =horizontale Aus-lenkung; max. kinetische Energie bei $x = 0$, max. potentielle Energie bei $x = \pm X_{\max}$

Kernstück dieser Anordnung ist ein scheibenförmiger Quarzresonator, der entsprechend seinem AT-Schnitt (AT: Schnittlage bezüglich der Kristallachsen) im Schermodus arbeitet. Die beiden Oszillatoroberflächen werden mit dünnen Metallschichten (z.B. Platin; $d=70\text{nm}$) bedampft. Um die Haftfestigkeit der Filme auf der Quarzoberfläche zu erhöhen, wird oft noch als untere Schicht ein dünner Chromfilm aufgedampft. Die dem Elektrolyten

ausgesetzte Seite des Schwingquarzes ist gleichzeitig Arbeitselektrode bei elektrochemischen Experimenten.

Die Anregung der Resonanzschwingung erfolgt über die Elektroden auf beiden Seiten der Quarzscheibe mit Hilfe eines Oszillationsschwingkreises.

Um in einer EQCM eingesetzt werden zu können, muß diese Resonatorschaltung drei Bedingungen erfüllen:

- 1) Frequenzstabilisierung der Schwingung , damit eine hohe Auflösung ermöglicht wird.
- 2) Energiezufuhr zum Schwingquarz muß groß genug sein, um Dämpfungen durch die Flüssigkeit und die Abdichtung zu kompensieren.
- 3) Der Schwingkreis muß die Möglichkeit bieten, die "Resonanzelektrode" als Arbeitselektrode in einer elektrochemischen Zelle zu verwenden.

Die Frequenzänderung (Δf) des Schwingquarzes während eines elektrochemischen Experimentes, die z.B. durch Massenabscheidung bewirkt wird, läßt sich mit Hilfe der Sauerbrey - Gleichung (Gl. 4)³³ in eine Massenänderung (Δm) umrechnen. Es ergibt sich in erster Näherung eine lineare Beziehung zwischen der Massen- und Frequenzänderung :

$$\Delta m = C_{QMW} \cdot \Delta f \quad \text{Gl. 4}$$

Die gravimetrische Proportionalitätskonstante C_{QMW} errechnet sich wie folgt:

$$C_{QMW} = -\frac{\rho_Q \cdot v_Q}{2f_Q^2} \cdot A_{osc} \quad \text{Gl. 5}$$

mit $\rho_Q = 2650 \text{ kg/m}^3$ (Dichte von Quarz)

$v_Q = 3340 \text{ m/s}$ (Geschwindigkeit der Scherwelle)

$f_Q = 10 \text{ MHz}$ (Resonanzfrequenz des Schwingquarzes)

A_{osc} = schwingende Fläche des Schwingquarzes

Durch Auftragung der Masse gegen die Frequenz kann also C_{QMW} als Steigung der Gerade ermittelt werden.

Zur Auswertung elektrochemischer Experimente verwendet man eine modifizierte Form des Faradayschen Gesetzes und gelangt so zur elektrochemischen Proportionalitätskonstante C_{EQMW} , die die Beziehung zwischen der Frequenz- und Ladungsänderung angibt^{34,35,36}.

$$\Delta f = \frac{M}{z} \cdot C_{EQMW} \cdot \Delta q \quad \text{Gl. 7}$$

$$\text{und } C_{EQMW} = \frac{1}{C_{QMW} \cdot F} \cdot \frac{A_{osc}}{A_{el}} \quad \text{Gl. 8}$$

mit M = Molmasse der elektroaktiven Substanz [g/mol]

z = Anzahl der übertragenen Elektronen

F = 96485 C /mol

A_{osc} = schwingungsaktive Fläche

A_{el} = elektroaktive Fläche

Für jeden Reaktionsmechanismus, der durch die Größen z und M gekennzeichnet ist, ergibt sich also ein linearer Zusammenhang zwischen der Ladungs- und Frequenzänderung. Eine Auftragung der Frequenz gegen die Ladungsänderung (f/q -Plot) führt im Idealfall zu einem linearen Kurvenverlauf (Gl. 7), aus dessen Steigung der Quotient M/z bestimmt werden kann^{34, 35}.

Im Allgemeinen wird zur Bestimmung von C_{EQMW} und damit auch C_{QMW} eine Reaktion verwendet, bei der M und z bekannt sind. Die elektrochemische Auflösung und Abscheidung von Metallen bietet sich hierfür an. Dabei wird das Metall (z.B. Ag) potentiodynamisch oder potentiostatisch abgeschieden. Aus der Steigung der Frequenz gegen die Ladung (f/q -Plot) kann mit Gl. 7 die elektrochemische Proportionalitätskonstante C_{EQMW} ermittelt werden.

Damit ist es möglich, die gravimetrische Proportionalitätskonstante C_{QMW} (Gl. 8) zwischen der Frequenz und Masse zu berechnen. Die Masse kann somit aus der Frequenz bestimmt werden.

4. Resultate und Diskussion

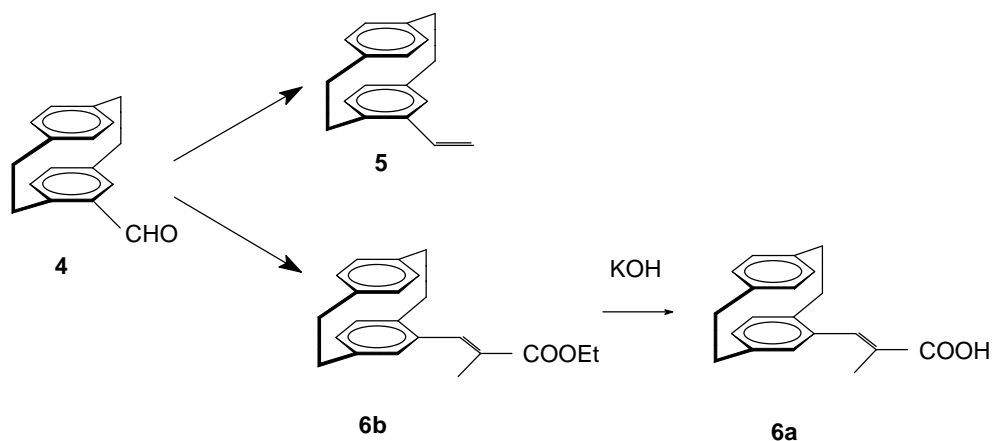
In diesem Kapitel werden die Synthesen und die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen und mikrogravimetrischen Untersuchungen der Polymerisation und Reduktion der Liganden und Komplexe vorgestellt und diskutiert.

4.1 Synthesen der Liganden und Komplexe

4.1.1 Synthese der Liganden

Methoden zur Darstellung mono- und divinylsubstituierter [2₂]Paracyclophane wurden in der Arbeitsgruppe Hopf ausgearbeitet^{37,38,39}. Die Darstellung der monosubstituierten [2₂]Paracyclophane erfolgt direkt aus der unsubstituierten Stammverbindung. Dabei wird in einer Rieche-Formylierung mit 1,1-Dichlormethylmethylether und dem Lewis-Katalysator Titan-tetrachlorid das Monoaldehydderivat 4-Formyl-[2₂]paracyclophan **4** synthetisiert³⁷. Der Aldehyd lässt sich durch Wittig-Reaktion in vinylierte Produkte umsetzen. So entsteht aus 4-Formyl-[2₂]paracyclophan **4** und dem Wittig-Reagenz Methyltriphenylphosphoniumbromid 4-Ethenyl-[2₂]paracyclophan **5**. Wird hingegen als Wittig-Reagenz Triethyl-2-phosphonopropionat verwendet, so kann das Monoesterderivat **6b** hergestellt werden. Verseifung von **6b** mit KOH liefert schliesslich das Monosäurederivat **6a** (Schema 6).

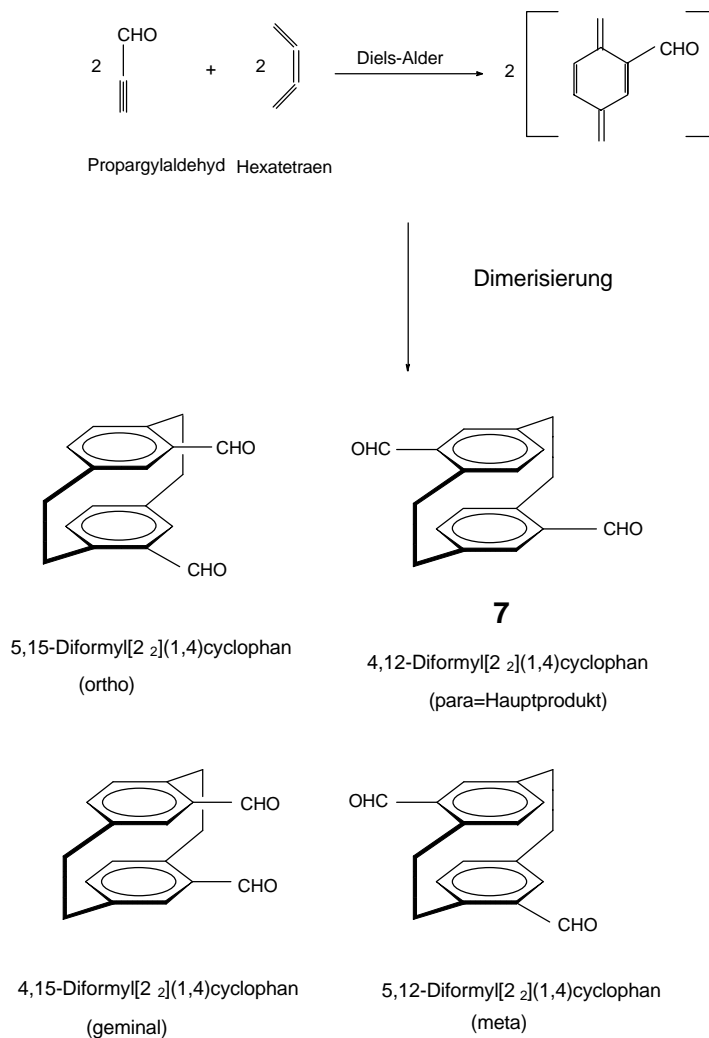
³⁷ Ich danke Herrn Dr. Bernhard Gollas (Prof. Dr. B. Speiser, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen) für eine Probe des 4-Formyl-[2₂]paracyclophans



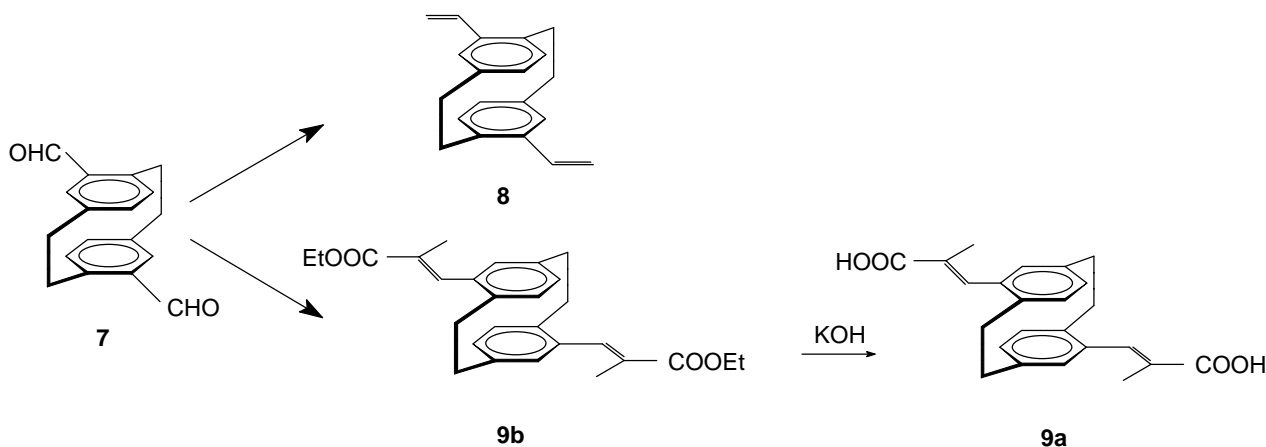
Schema 6: Syntheseweg zu den monoethenylsubstituierten $[2_2](1,4)$ Cyclophanen

Ein grosser Überschuss von Wittig-Reagenz wurde eingesetzt, um die Ausbeuten zu erhöhen (Ausbeute bis zu 83% d. Th. bei einem 15-fachen Überschuss von Triethyl-2-phosphono-propionat im Falle von **6b**). Die monosubstituierten Liganden **6a,b** zeigen planare Chiralität, und da ein racemisches Gemisch des Monoaldehyds zur Synthese verwendet wurde, wird somit ein Racemat der Enantiomere erwartet. Versuche zur Trennung des Racemats wurden nicht unternommen.

Die Darstellung der disubstituierten $[2_2]$ Paracyclophane erfolgt über das Dialdehydderivat **7**³⁹. In einer Diels-Alder-Reaktion mit 1,2,4,5-Hexatetraen und Propinal dimerisiert das intermediär gebildete Formylderivat des para-Chinodimethans aufgrund seiner hohen Reaktivität spontan. Von den vier möglichen Isomeren bildet sich bevorzugt **7**, welches mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan: Ethylacetat = 98: 2) abgetrennt werden kann. Neben diesem para-Produkt sind in geringen Ausbeuten die meta-, ortho- und geminalen Isomeren des Diformyl $[2_2]$ paracyclophans erhältlich (Schema 7).



Schema 7: Darstellung des Dialdehydderivates **7** aus Propinal und 1,2,4,5 Hexatetraen
 Aus dem Dialdehyd **7** wurden die diethenylsubstituierten Liganden analog
 Schema 8 synthetisiert. Als Wittig-Reagenz wurde, wie im Falle der
 monosubstituierten Ethenyl-verbindungen,
 Methyltriphenylphosphoniumbromid für die Synthese des Diethenyl- **8** und
 Triethyl-2-phosphonopropionat für den Diesterliganden **9b** benutzt.
 Hydrolyse des Diesters mit wässriger Natronlauge ergab schliesslich die
 Dicarbonsäure **9a**.



Schema 8: Syntheseweg zu den diethenylsubstituierten [2₂](1,4)Cyclophanen

Die 4,12-disubstituierten Liganden **9a,b** (pseudo-para-Isomere) sind nicht chiral. Bei der Synthese werden zwei Isomere mit E- oder Z- Konfiguration an der Doppelbindung erwartet. Wie aus den NMR- und den kristallographischen Daten ersichtlich, ist jedoch in allen Fällen nur das E-Isomer entstanden.

4.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Liganden

Mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (vergleiche dazu auch die NMR-Tabellen im Anhang) wurden die Strukturen der Liganden **6a,b** und **9a,b** ermittelt. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der chemischen Verschiebung mit Hilfe von Inkrementwerten, mit der Interpretation der Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten und vor allem von ¹H,¹H- bzw. ¹³C,¹H-COSY-Spektren. Auch wurden die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **5** und **8** von Gollas et al.^{11,15} als Vergleichswerte berücksichtigt.

Das Spektrum der zentrosymmetrischen, disubstituierten Cyclophane **9a,b** besteht aus verschiedenen Spinsystemen: das der Vinylgruppe, des substituierten und unsubstituierten aromatischen Decks der beiden Ethanobrücken und der Ester- bzw. Carboxylgruppe. Die meisten NMR-Signale entsprechen denen von **8**¹⁵ und somit der erwarteten Symmetrie der pseudo-para-disubstituierten [2₂](1,4)Cyclophane. Die Spinsysteme der aromatischen und der Ethenylprotonen ergaben bei den verwendeten Feldstärken Spektren erster Ordnung. Die Spinsysteme der Protonen der

Ethanobrücken zeigen ein kompliziertes Spektrum höherer Ordnung bei $\delta=2.7 - 3.4$ und wurden nicht aufgelöst. Die größten Änderungen der chemischen Verschiebung wurden für die Vinylgruppen erwartet. Ausgehend vom Divinyllygand **8**, dessen C_α -Proton eine chemische Verschiebung von $\delta=6.8$ zeigt, erniedrigt sich diese um ca. +1 ppm zu tieferem Feld beim Diesterligand **9a** und um weitere +0.56 ppm beim Dicarbonsäureliganden **9a** (in Pyridin- d_5). Im letzterem Falle ergibt die Kopplung des Vinyl-Protons mit der methacrylischen Methylgruppe ein Dublett ($J= 1.4\text{Hz}$) der Methylprotonen. Wohl wegen zu geringer Auflösung konnte dies für das einzelne Vinylproton nicht beobachtet werden. Das Signal des Carboxylprotons von **9a** konnte, wahrscheinlich wegen schneller Austauschreaktionen in Pyridin- d_5 , nicht beobachtet werden. In DMSO- d_6 hingegen erscheint es bei +12.5 ppm.

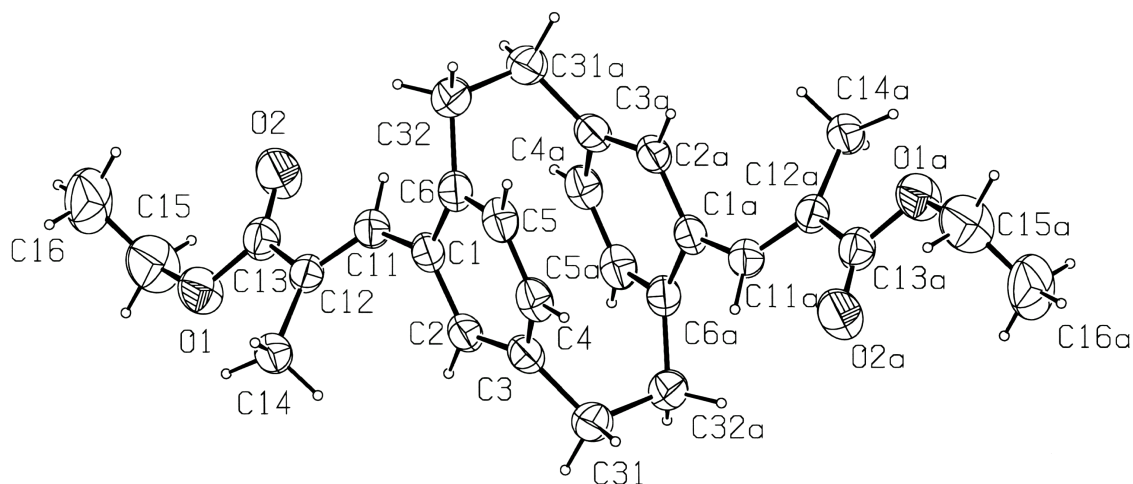
Genau wie bei den mono- **5** und divinylsubstituierten Liganden **8** sind hier die Spektren der monosubstituierten Cyclophane **6a,b** aus Symmetriegründen komplizierter als die der disubstituierten Liganden **9a,b**. Sie bestehen aus den Spinsystemen der Vinylgruppe, der substituierten und unsubstituierten aromatischen Decks, der beiden unterschiedlichen Ethanobrücken und der Ester- bzw. Carboxylgruppe. Verglichen mit **5** erschienen auch hier genau wie im Falle von **9a** und **9b** alle Signale in den erwarteten ppm-Bereichen. Die chemische Verschiebung der Vinylprotonen der Carbonsäure in **6a** sind im Vergleich zu denen des Monoesters **6b** um ca. +0.2 ppm tieffeldverschoben und das Carboxylproton wird bei $\delta=7.82$ in CDCl_3 beobachtet. Das Carboxylproton von **6a** kommt in DMSO- d_6 bei $\delta=12.48$ und befindet sich somit in der Nähe des COOH-Protons der Dicarbonsäure. Die Änderung der chemischen Verschiebung der Carboxylprotonen zwischen den mono- und di-substituierten Carbonsäuren ist somit gering.

Mit Hilfe von Inkrementrechnungen wurde eine Abschätzung der erwarteten chemischen Verschiebung des Vinylprotons in den E- und Z-Isomeren vorgenommen⁴⁰. Als Modellsubstanz diente ein Phenylrest anstelle der $[2_2](1,4)$ Cyclophan-Gruppe. Damit wurde für das Z-Isomer eine chemische Verschiebung des Vinylprotons im Bereich von $\delta \approx 7.0 - 7.14$ erwartet, was aber in keinem der hier diskutierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet wird. Für

das E-Isomer wird dagegen ein Signal bei $\delta \approx 7.6$ ppm erwartet. Ein solches Signal ist in den Spektren aller vier Liganden zu sehen. Prinzipiell könnte ein Vergleich der Allyl-Kopplungskonstanten zur Unterscheidung von E- und Z-Isomer beitragen. Die zu erwartenden Unterschiede sind allerdings gering. Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR- Spektren entsprechen im Allgemeinen den Beobachtungen für den ^1H -NMR-Fall. Es gibt allerdings einen Unterschied zwischen der chemischen Verschiebung der Vinyl-C-Atome im Vergleich zu denen der Liganden **5** und **8**: Während im letzten Fall die chemische Verschiebung der α - und β -Atome der C=C-Doppelbindung um ca. 20 ppm auseinanderliegt, ist dieser Unterschied bei **6a,b** und **9a,b** wohl wegen der Einflüsse der CH_3 und der Ester- bzw. Carboxylgruppe viel geringer (Differenz : 8-10 ppm).

4.1.3 Kristallographische Struktur der Liganden

Die Röntgenstruktur des Monoesters **6b** wurde bereits veröffentlicht¹⁵. Die Resultate der Kristallstrukturanalyse von **6a** und **9b** sind in Abb. 8 und Tabelle 2 abgebildet.



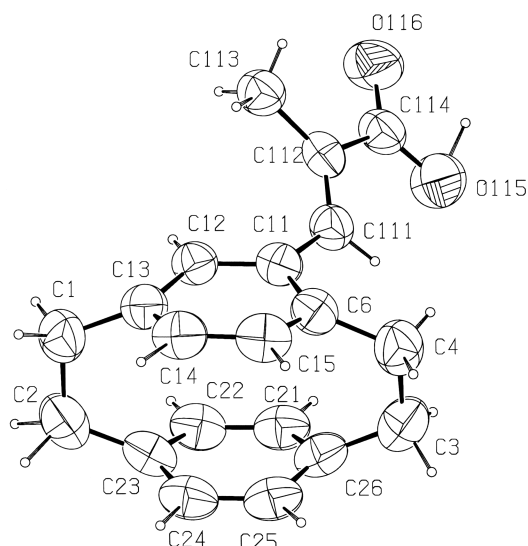


Abb. 8: Kristallstrukturen von **9b** (oben) und **6a** (unten)

Beide Liganden besitzen E-Konfiguration an der Vinyl-Doppelbindung. Die aromatischen Decks der Cyclophane sind um 13.8° aus der Ebene gedreht. Die Abweichung von der Ebene ist bei den Brückenkopf-Atomen, die benachbart zu denen der Substituenten liegen, grösser als bei den übrigen aromatischen Atomen. Dies wird auch beim Monoester **6b** beobachtet⁴¹. Im $[2_2](1,4)$ Cyclophan ist diese Abweichung etwas kleiner und beträgt $12.6^{\circ[42]}$.

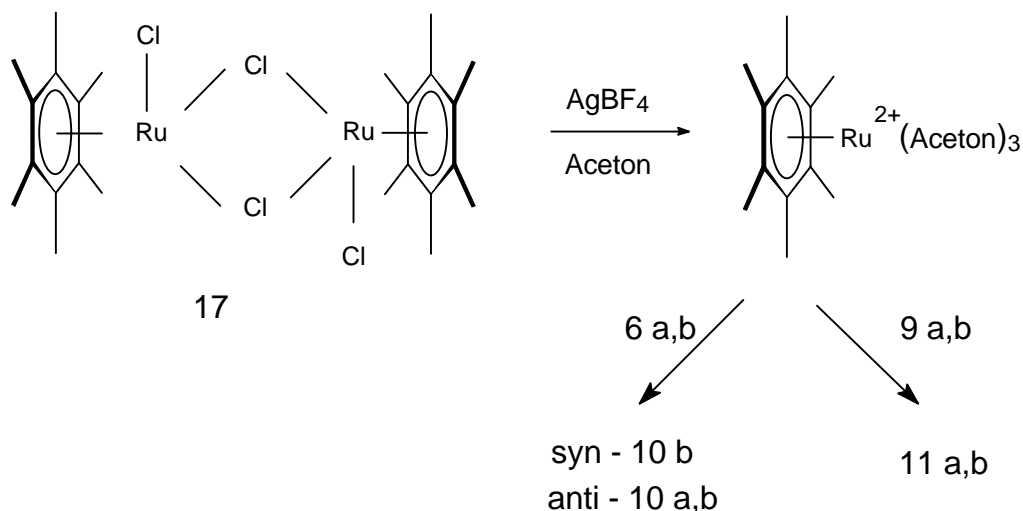
Tab. 2: Strukturdaten von **9b** und **6a**

9b		6a	
Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]	
O(1)-C(13)	1.337(3)	O(115)-C(114)	1.254(3)
O(1)-C(15)	1.453(3)	O(116)-C(114)	1.245(3)
O(2)-C(13)	1.203(3)	C(1)-C(13)	1.486(4)
C(1)-C(2)	1.400(3)	C(1)-C(2)	1.567(5)
C(1)-C(6)	1.411(3)	C(2)-C(23)	1.493(5)
C(1)-C(11)	1.471(3)	C(3)-C(26)	1.481(5)
C(2)-C(3)	1.391(3)	C(3)-C(4)	1.563(5)
C(3)-C(4)	1.397(3)	C(4)-C(6)	1.493(4)
C(3)-C(31)	1.513(3)	C(6)-C(15)	1.381(4)
C(4)-C(5)	1.374(3)	C(6)-C(11)	1.397(4)
C(5)-C(6)	1.394(3)	C(11)-C(12)	1.379(4)
C(6)-C(32)	1.512(3)	C(11)-C(111)	1.469(4)
C(11)-C(12)	1.339(3)	C(12)-C(13)	1.394(4)
C(12)-C(13)	1.491(3)	C(13)-C(14)	1.376(4)
C(12)-C(14)	1.492(3)	C(14)-C(15)	1.368(4)
C(15)-C(16)	1.467(6)	C(111)-C(112)	1.314(4)
C(31)-C(32)	1.582(4)	C(112)-C(114)	1.483(4)
C(32)-C(31)	1.582(4)	C(112)-C(113)	1.484(4)
		Bindungswinkel [°]	
		C(13)-C(1)-C(2)	113.4(3)

C(13)-O(1)-C(15)	116.7(2)	C(23)-C(2)-C(1)	113.3(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.5(2)	C(26)-C(3)-C(4)	112.7(3)
C(2)-C(1)-C(11)	120.2(2)	C(6)-C(4)-C(3)	113.3(3)
C(6)-C(1)-C(11)	120.6(2)	C(15)-C(6)-C(11)	117.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(2)	C(15)-C(6)-C(4)	118.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)	117.0(2)	C(11)-C(6)-C(4)	122.6(3)
C(2)-C(3)-C(31)	121.5(2)	C(12)-C(11)-C(6)	118.9(2)
C(4)-C(3)-C(31)	120.2(2)	C(12)-C(11)-C(111)	120.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(2)	C(6)-C(11)-C(111)	120.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.4(3)
C(5)-C(6)-C(1)	117.1(2)	C(14)-C(13)-C(12)	116.7(3)
C(5)-C(6)-C(32)	119.1(2)	C(14)-C(13)-C(1)	120.9(3)
C(1)-C(6)-C(32)	122.9(2)	C(12)-C(13)-C(1)	121.2(3)
C(12)-C(11)-C(1)	126.5(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(3)
C(11)-C(12)-C(13)	116.6(2)	C(14)-C(15)-C(6)	121.0(3)
C(11)-C(12)-C(14)	125.3(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.8(3)
C(13)-C(12)-C(14)	118.1(2)	C(24)-C(23)-C(2)	120.9(3)
O(2)-C(13)-O(1)	123.0(2)	C(22)-C(23)-C(2)	120.8(3)
O(2)-C(13)-C(12)	125.6(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(3)
O(1)-C(13)-C(12)	111.4(2)	C(21)-C(26)-C(3)	120.9(3)
O(1)-C(15)-C(16)	111.7(3)	C(111)-C(112)-C(114)	118.1(2)
C(3)-C(31)-C(32)	113.2(2)	C(111)-C(112)-C(113)	125.3(2)
C(6)-C(32)-C(31)	112.6(2)	C(114)-C(112)-C(113)	116.5(2)
		O(116)-C(114)-O(115)	122.3(3)

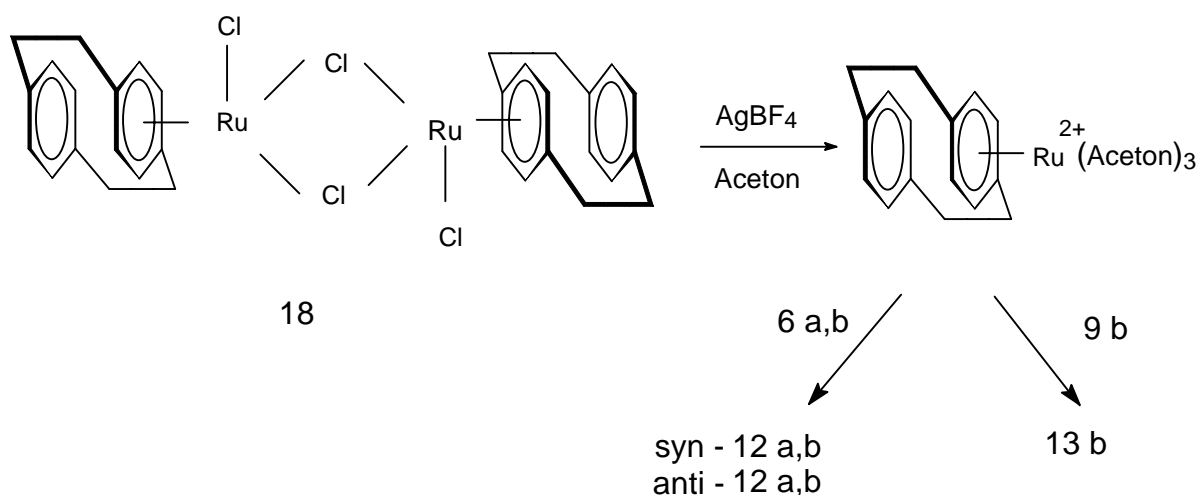
4.1.4 Synthese der Rutheniumkomplexe

In den Schemata 10 und 11 ist die Synthese der HMB-Ruthenium- (**10**, **11**) und der $[2_2](1,4)$ Cyclophan-Ru-Komplexe (**12**, **13**) dargestellt. Die bis(μ -chloro)-Komplexe **17** bzw. **18** werden nach einer modifizierten Vorschrift von Swann et al. durch Reduktion von $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^6\text{-Hexamethylbenzol})$ bzw. $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^6\text{-}[2_2](1,4)\text{cyclophan})$ mit Red-Al und anschliessender oxidativer Addition mit HCl hergestellt¹².



Schema 10: Synthese der HMB-substituierten Komplexe mit ethenylsubstituierten

[2₂](1,4)Cyclophanliganden



Schema 11: Synthese der [2₂](1,4)Cyclophan-Ruthenium Komplexe mit ethenylsubstituierten [2₂](1,4)Cyclophanliganden

Die entsprechenden Ruthenium-Aceton-Solvate entstehen aus den bis(μ-chloro)-Komplexen

durch Reaktion mit AgBF₄ unter Abspaltung von AgCl. Die Solvate werden dann zusammen mit den Cyclophanliganden **6** oder **9** erhitzt. Da der Ligand ein 6-π-Elektronen-Donor ist, wird das Lösungsmittel dabei durch Cyclophan ersetzt. Die entstehenden 18e-Komplexe fallen bei dieser Reaktion meist aus.

Im Allgemeinen verläuft diese Capping-Reaktion mit den polarerer Cyclophanliganden - wohl wegen der elektronenziehenden Wirkung der Ester- bzw. Carboxylgruppe - schwerer als mit den unpolaren Ethenylliganden **5** bzw. **8**, und somit muss die Reaktionszeit - zum Teil beträchtlich - erhöht werden¹⁵. So betrug bei der Darstellung von **11a**, auch aufgrund der Schwerlöslichkeit des Dicarbonsäureliganden **9a** in Aceton, die Reaktionsdauer 6 Tage.

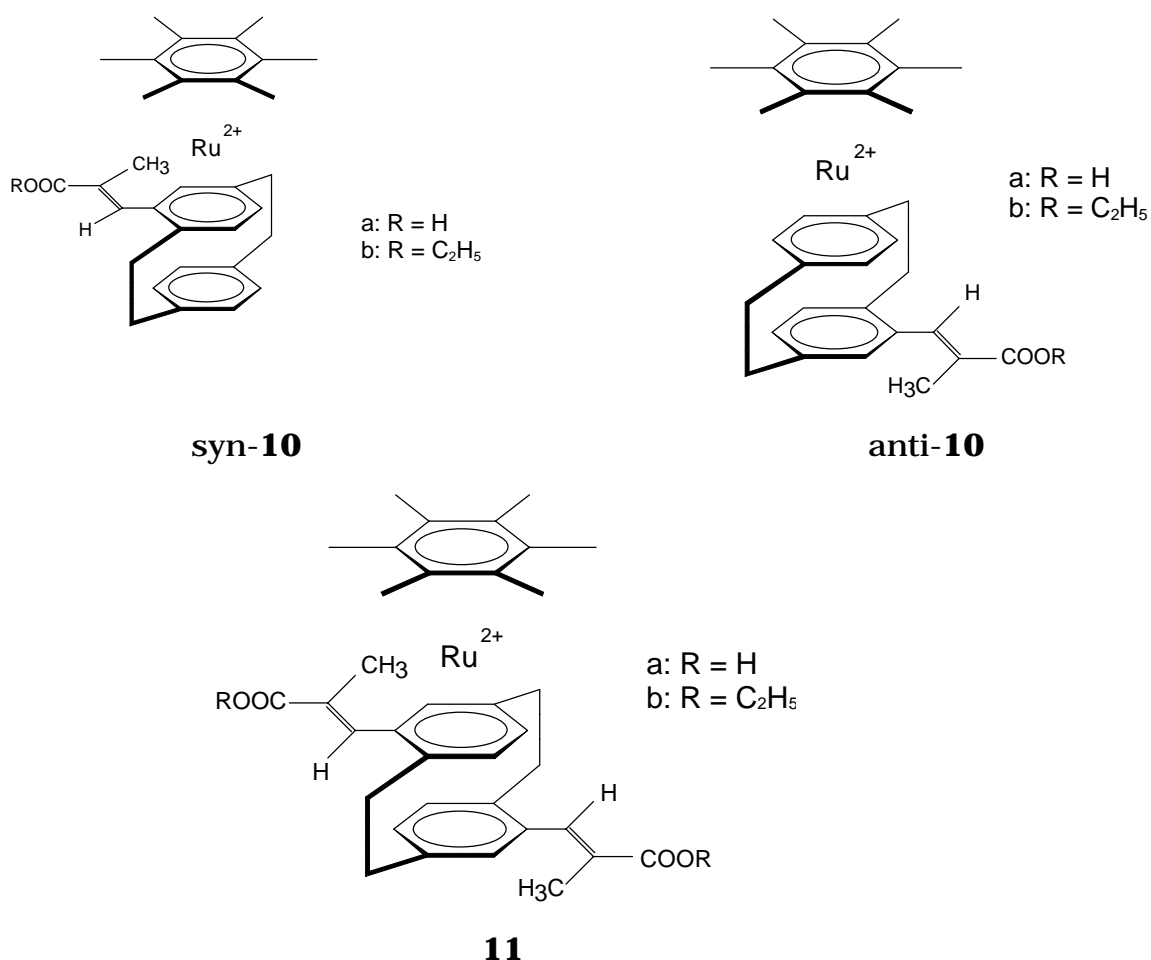


Abb 9. Synthetisierte HMB-Rutheniumkomplexe nach Schema 10

Die disubstituierten Liganden **9a** und **9b** lagen als E-Isomere vor und somit entstanden entsprechende Rutheniumkomplexe mit E-Konfiguration. Für die monosubstituierten Liganden ergibt sich mit der Komplexierung allerdings eine weitere Möglichkeit der Isomerisierung: Der Substituent am Cyclophanligand kann auf der gleichen Seite des Cyclophandecks gebunden sein wie das Ru^{2+} -Atom (syn) oder auf der entgegengesetzten Seite (anti). In den meisten Fällen wurden Gemische der syn- und anti-Regioisomere gefunden, wobei das anti-Isomer bevorzugt gebildet wurde. Im Falle der Reaktion von **6a** mit dem HMB-Ruthenium-Solvat wurde reines anti-**10a** gebildet. Aus dem Isomerengemisch syn/anti-**10b** konnte anti-**10b** durch mehrfache fraktionierte Kristallisation rein gewonnen werden. Obwohl ausgedehnte Kristallisationsversuche mit vielen Lösungsmitteln und -gemischen durchgeführt wurden (Etherdiffusion in Wasser, DMSO, Pyridin, Aceton, Ethylacetat, Nitromethan, Dichlormethan und Petrolether 30/50 bzw. 60/90) konnten von keinem der

Rutheniumkomplexe Röntgen-strukturen gewonnen werden. Die Zuordnung der syn- bzw. anti-Isomere konnte damit nur anhand der NMR-Spektren vorgenommen werden. Die Regioselektivität der Komplexierung kann durch elektronische (geringere Basizität der Decks mit dem elektronenziehenden Substituenten) und sterische Gründe erklärt werden⁴³.

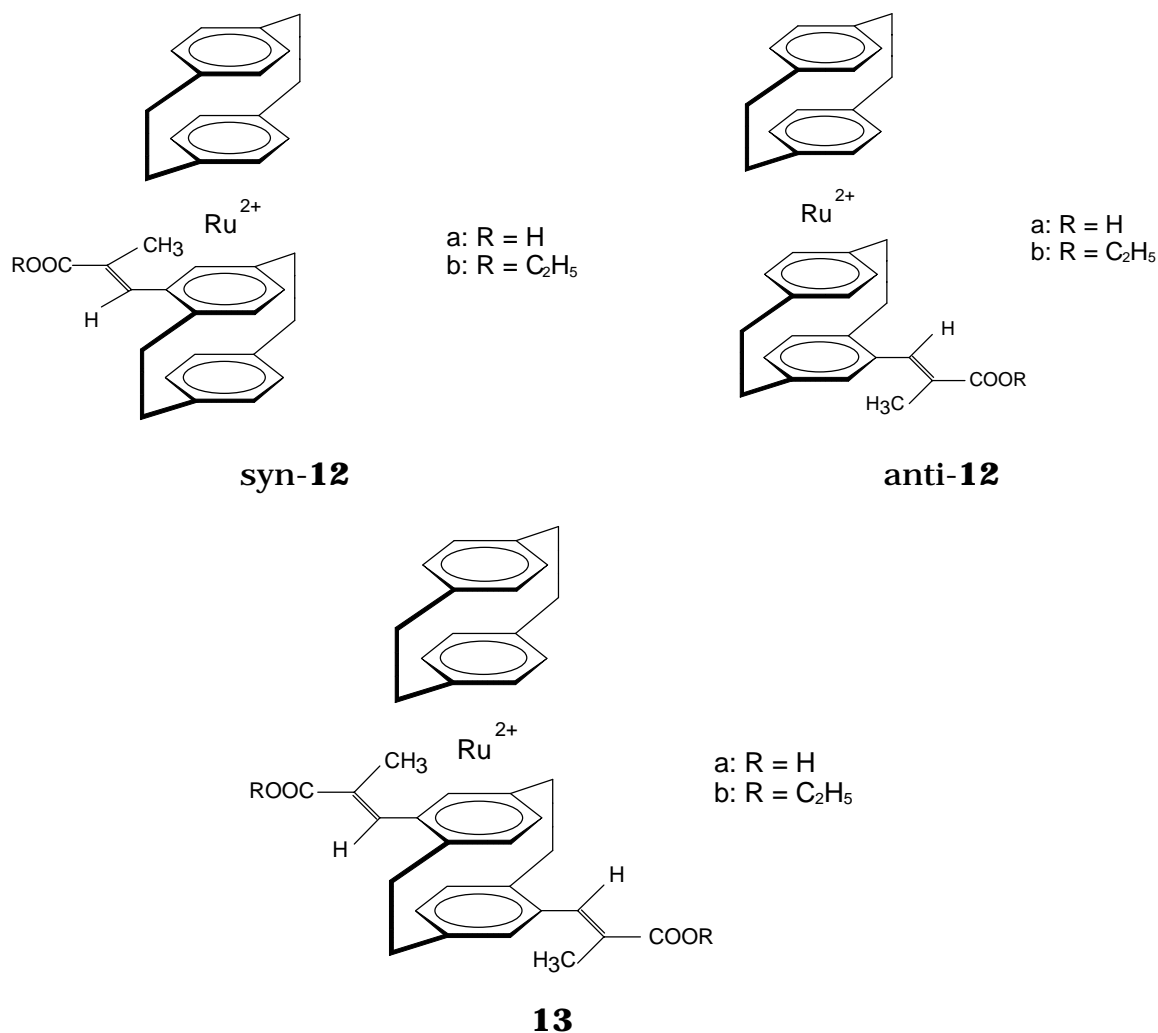


Abb 10. Synthetisierte Cyclophan-Rutheniumkomplexe nach Schema 11

4.1.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Rutheniumkomplexe

Ruthenium-Aren-Komplexe konnten mit Hilfe der ¹H-, ¹³C- und vor allem mit ¹H¹H-, ¹³C¹H-COSY- und ¹³C-Spinecho-NMR-Spektroskopie analysiert

werden^{6,13,14,15,43,44}. Die Capping-Reaktion eines Cyclophanliganden wie **6** oder **9** mit einer Ru²⁺-Einheit sollte in charakteristischen Änderungen der chemischen Verschiebung der Protonen und ¹³C-Kerne resultieren. Für die 4,12-disubstituierten Liganden **9a,b** wird ein Verlust der Zentrosymmetrie erwartet, da die beiden aromatischen Decks sich in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Für die monosubstituierten Cyclophane **6a,b** ergibt sich die Möglichkeit der syn- und anti-Isomerie (vergleiche dazu auch die NMR-Tabellen im Anhang). Die folgende Diskussion bezieht sich auf diese beiden Fälle.

Im Allgemeinen werden bei den Cyclophan-Ruthenium-Komplexen zwei verschiedene Arten von Protonensignalen für die beiden aromatischen Decks beobachtet. Verglichen mit den freien Cyclophanliganden ändert sich die chemische Verschiebung nach der Komplexierung eines Liganden bei einem Deck um ca. 0.5 ppm hoch- und die des anderen Decks um ca. 0.5 ppm tieffeld. In früheren Arbeiten wurde das hochfeldverschobene Deck auf die gleiche Seite wie das Ru²⁺-Atom (syn), das andere tieffeldverschobene Deck (anti) der entgegengesetzten Seite zugeordnet^{6,14,43}. Dieses wurde mit Änderungen der Elektronendichte, des Ringstroms und der Bindungsordnung des Decks und der magnetischen Anisotropie des Ruthenium-Atoms begründet⁶.

Das kann auch bei den Komplexen **11** und **13** beobachtet werden. Die ¹³C-Verschiebungen des rutheniumkomplexierten Decks sind im Vergleich zum unsubstituierten Liganden um ca. 40-45 ppm hochfeldverschoben, während die des nicht komplexierten nur um einige ppm tief-feldverschoben sind. Das entspricht früheren Beobachtungen an Rutheniumkomplexen mit ethenylsubstituierten Cyclophanliganden¹⁵: Auch in diesen Fällen wurde das komplexierte aromatische Deck, verglichen mit dem aromatischen Deck des unsubstituierten Liganden, um ca. 40-45 ppm hochfeld-, das nicht komplexierte hingegen um 2-3 ppm tieffeldverschoben.

Die chemischen Verschiebungen der Atome in den Vinylgruppen am Cyclophanligand werden ebenfalls durch die Komplexierung beeinflusst¹⁵. So zeigen das Vinylproton und die drei Protonen der methacrylischen Methylgruppe abhängig von der Position des Substituenten im Molekül zum Teil drastische Unterschiede im Vergleich zum unsubstituierten Liganden.

Zum Beispiel spaltet sich das Vinyl-¹H-Signal in **9b** ($\delta = 7.68$ ppm) bei der Komplexierung zu **11b** in zwei Signale auf: $\delta = 7.72$ für das anti-Deck und $\delta = 7.01$ für das syn-Deck (Abb. 11; die Signale sind durch Pfeile markiert).

Mittels ¹H-¹H-COSY konnte die Zuordnung der Vinylprotonen zu den entsprechenden Decks vorgenommen werden. So zeigt sich, dass das Vinylproton von **11b** bei 7.72 ppm mit dem aromatischen Proton des tiefeldverschobenen anti-Decks in ortho-Stellung zum meth-acrylischen Substituenten korreliert. Das Vinylproton am syn-Deck hingegen korreliert mit dem entsprechenden aromatischen ortho-Proton (Abb. 12). Die Zuordnung der syn- und anti-Methylprotonen konnte anschliessend durch ihre Korrelation mit den Vinylprotonen (anti: $\delta = 1.87$; syn: $\delta = 2.51$) gesichert werden (Abb 13).

Diese Beobachtung war besonders für die Interpretation der Spektren der monosubstituierten Rutheniumkomplexe wichtig: Damit konnte das syn- und anti-Isomer identifiziert werden. Zum Beispiel konnte vom Regioisomerengemisch **10b** ein Isomer durch Kristallisation rein erhalten werden. Dieses wurde dann mittels der NMR-Signale - basierend auf der chemischen Verschiebung und der Korrelation des vinyl- mit dem aromatischen Proton - als das anti-**10b** Isomer identifiziert. Durch Vergleich mit dem Gemisch von syn-/anti-**10b** konnten dann die Protonen von syn-**10b** zugeordnet werden. Es zeigte sich, dass auch die chemische Verschiebung des Methylsignals der HMB-Gruppe von der Existenz des Methacrylester-substituenten am syn- ($\delta_{\text{HMB}} = 2.46$) oder anti-Deck ($\delta_{\text{HMB}} = 2.53$) beeinflusst wurde. Mit der Integration der HMB-Signale konnte damit das Verhältnis der syn- und anti-Produkte ermittelt werden, wobei sich zeigte, dass die anti-Produkte bevorzugt gebildet wurden.

Mit diesen Ergebnissen konnten dann die NMR-Spektren der restlichen Rutheniumkomplexe interpretiert werden. Bei **10a** entstand nur die anti-Form, bei **12a** und **12b** hingegen die syn- und anti-Form, wobei die anti-Form bevorzugt wurde.

Der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den beiden C=C-Kohlenstoffatomen der Vinylgruppe wird durch die Komplexierung mit Ruthenium im Allgemeinen kleiner (Vergleiche dazu Abb 14: **9b** mit **11b** bzw. **13b**).

Zum Beispiel konnte in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass diese Differenz im Falle des Monovinylcyclophans **5** am größten ist und mit der Komplexierung zu anti-**14** (Struktur siehe S. 42ff.) abnimmt. Bei der Komplexierung zu syn-**14** wurde dann die Abnahme der chemischen Verschiebung so groß, dass sich die Positionen der ^{13}C -Signale überkreuzten. Während also bei anti-**14** das Signal des α -Vinyl-C-Atoms am aromatischen Ring noch zu tieferem Feld als das des β -Vinyl-C-Atoms verschoben war, kehrte sich dieses Verhältnis bei syn-**14** um: Hier war das Signal des α -Vinyl-C-Atoms zu höherem Feld als das des β -Vinyl-C-Atoms verschoben¹⁵.

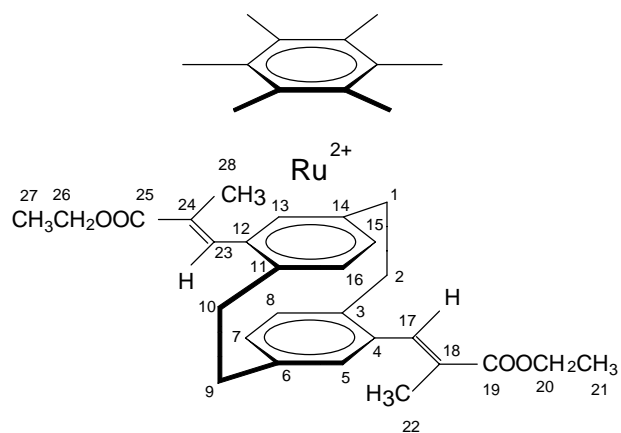
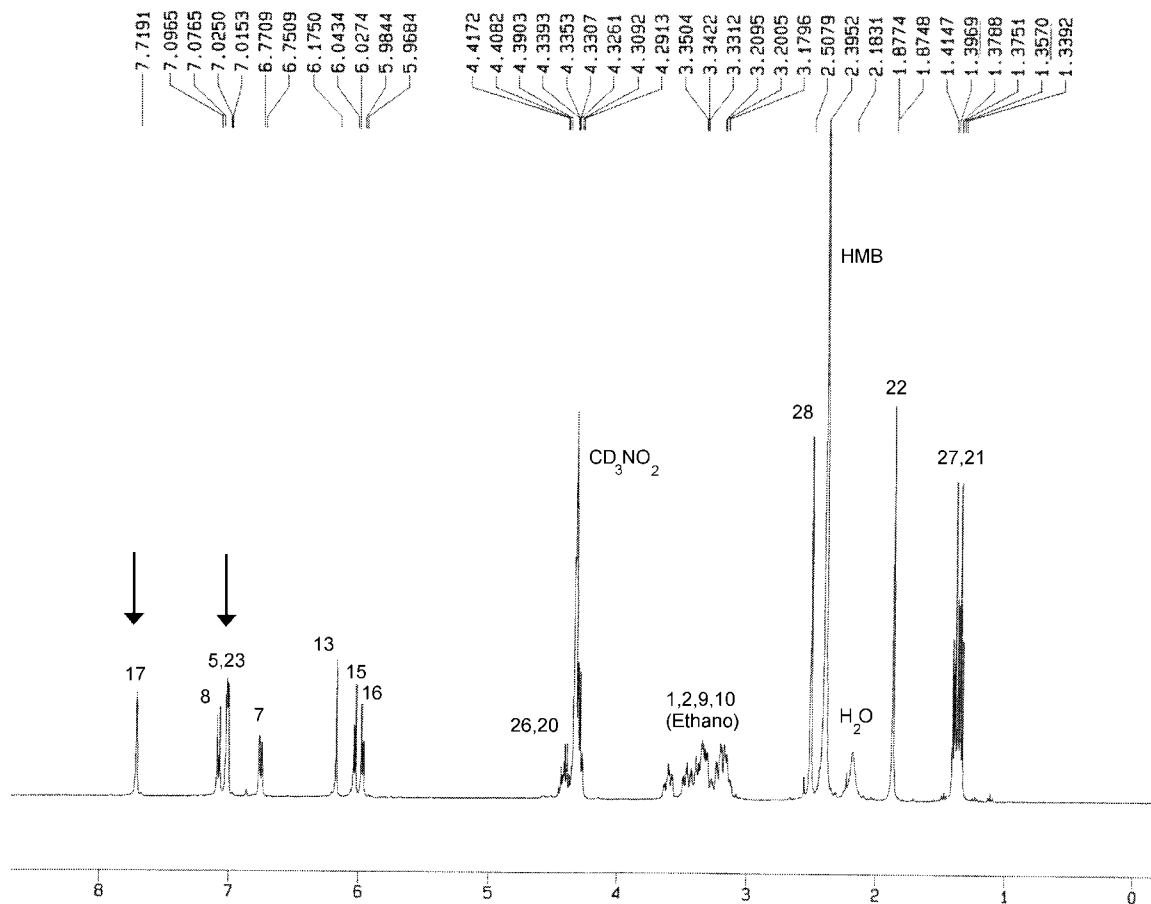


Abb.11: $^1\text{H-NMR}$ von **11b** in CD_3NO_2 ; Aufspaltung des Vinyl- ^1H -Signals in **9b** ($\delta = 7.68$ ppm) bei der Komplexbildung in zwei Signale: $\delta = 7.72$ ppm für das anti-17-Proton und $\delta = 7.01$ ppm für das syn-23-Proton (durch Pfeile markiert).

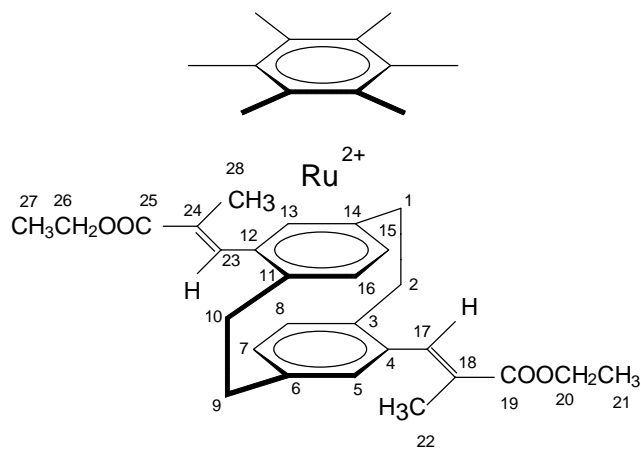
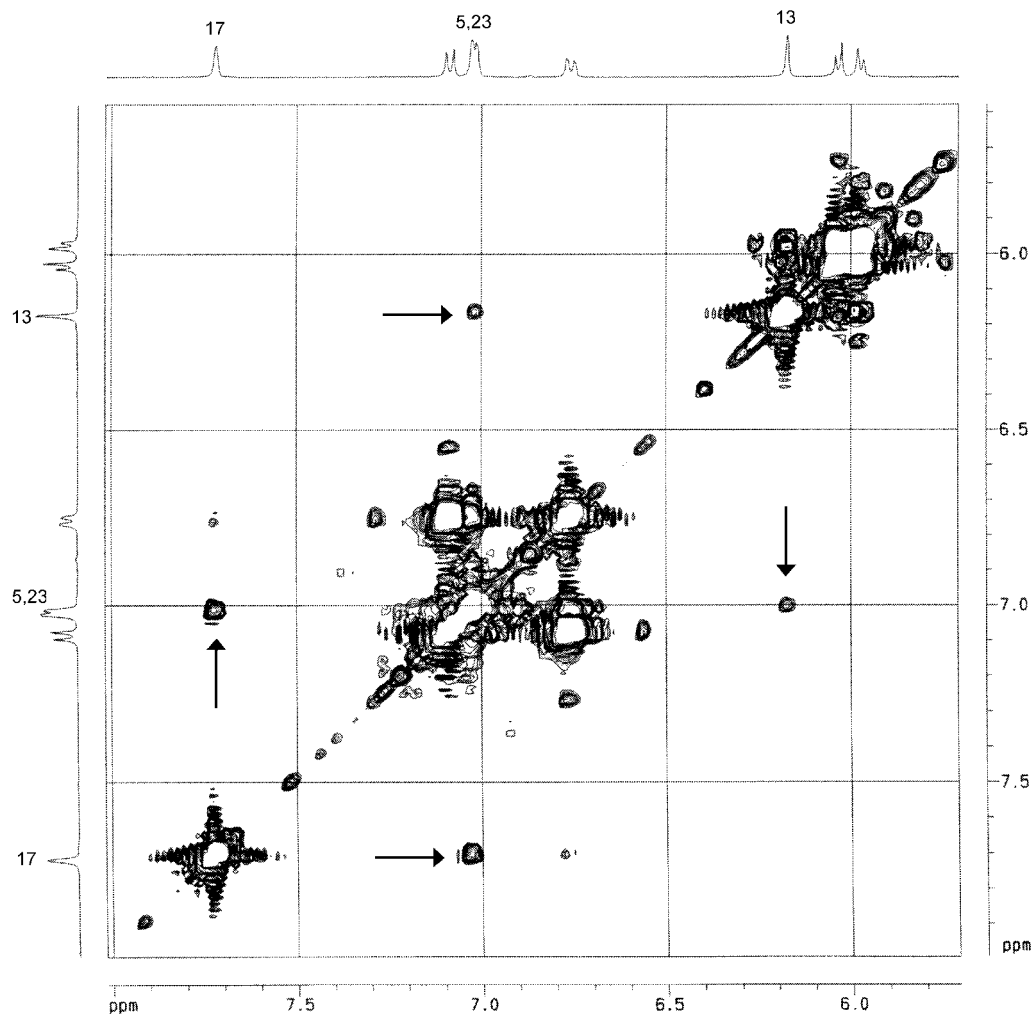


Abb. 12: ^1H - ^1H -COSY-NMR von **11b** in CD_3NO_2 : Korrelation des Vinyl-anti-17 bzw. Vinyl-syn-23-H-Protons mit den orthoständigen Aromatenprotonen anti-5 bzw. syn-13 ist durch Pfeile markiert

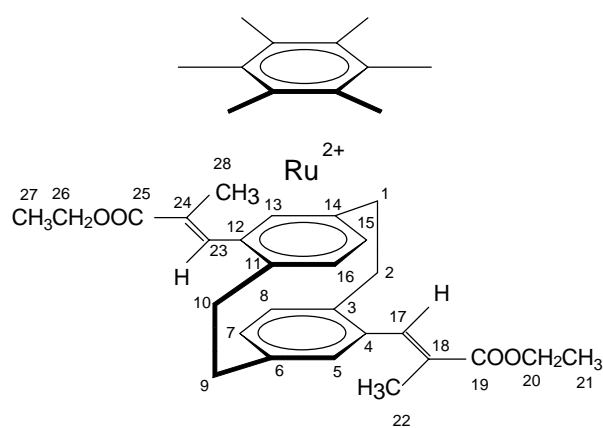
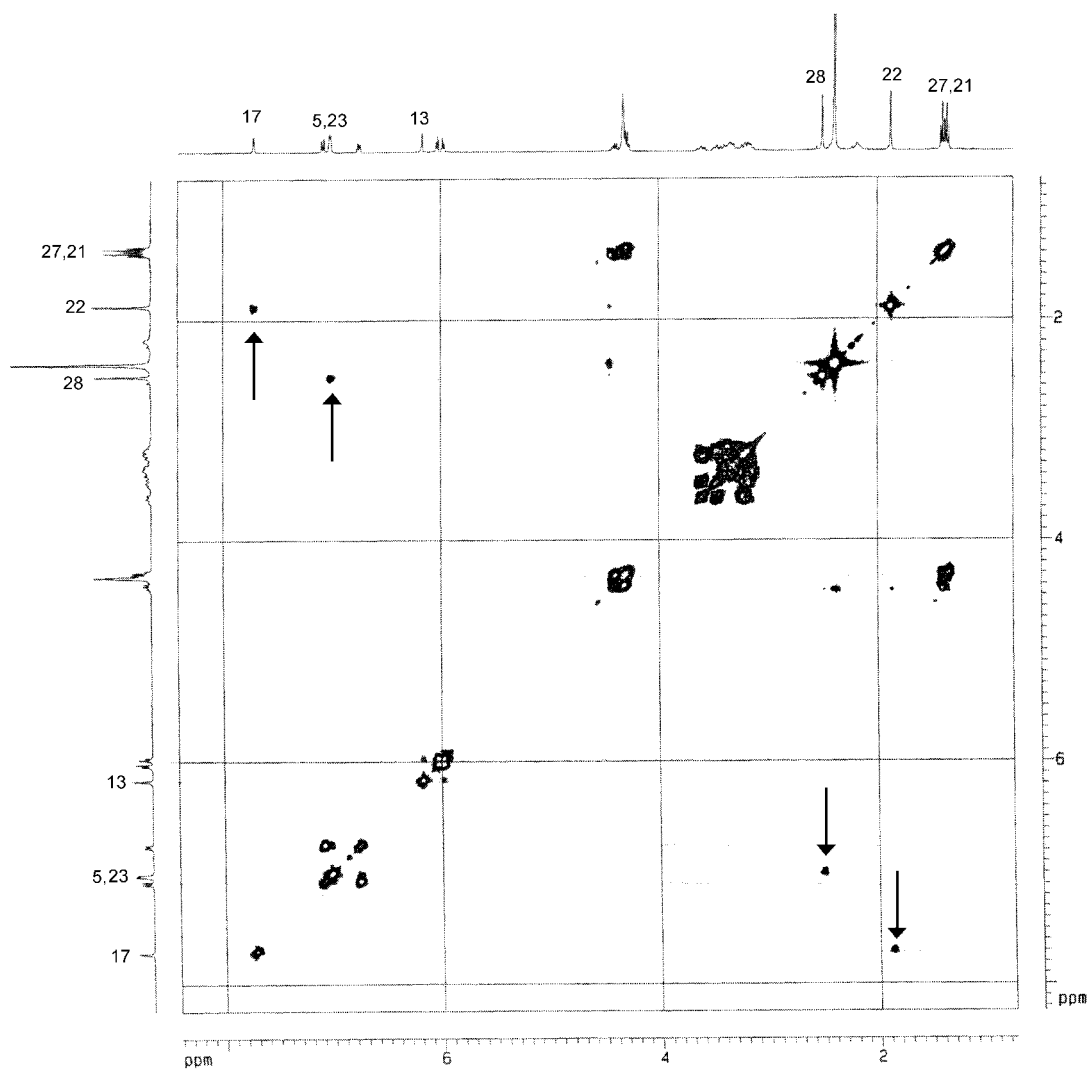


Abb. 13: ^1H - ^1H -COSY-NMR von **11b** in CD_3NO_2 : Korrelation des Vinyl-anti-17 bzw. Vinyl-syn-23-H-Protons mit den Methylprotonen anti-22 bzw. syn-28 ist durch Pfeile markiert

Bei den hier untersuchten Komplexen war der beobachtete Effekt kleiner als bei den Vinyl-substituenten. Auch wurde in keinem Fall eine Überkreuzung der Signale wie bei den Vinylsubstituenten gefunden. Trotzdem ist die chemische Verschiebung der beiden C=C-Kohlenstoffatome abhängig von ihrer Position im Komplex. Zum Beispiel sind in **11b** die ^{13}C -Signale der Kohlenstoffatome, die direkt am aromatischen Deck gebunden sind (syn-23-C-Atom), von 126.54 ppm nach 136.42 ppm (anti-17-C-Atom) tieffeldverschoben. Ein ähnlicher Effekt wurde auch für das Diesterderivat **13b** beobachtet.

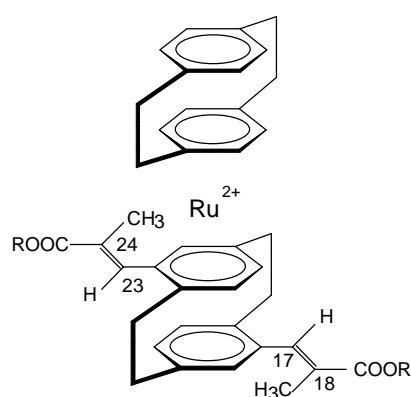
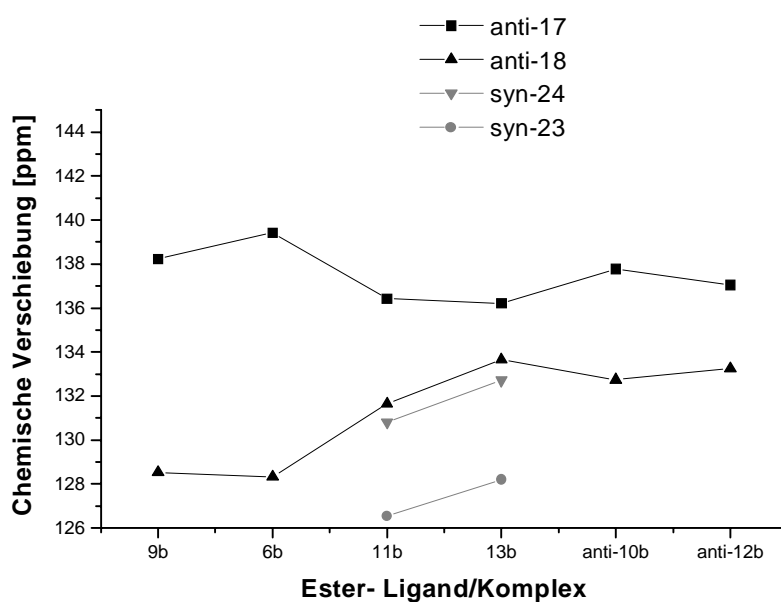


Abb. 14: Vergleich der chemischen Verschiebungen der syn- und anti-Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung der Mono- (**6b**) und Diesterliganden (**9b**) und der dazugehörigen Ruthenium-Esterkomplexe (**11b** bis anti-**12b**); unten: **13b** und die relevanten C=C-Atome

Die Differenz der chemischen Verschiebung der beiden Vinyl-C-Atome nimmt ausgehend von den HMB-Ruthenium-Komplexen zu den Cyclophan-Ruthenium-Komplexen ab (Abb. 14). So beträgt diese Differenz bei **11b** ("HMB-Ruthenium-diester") noch ca. 5 ppm und nimmt bei **13b** ("Cy-Ruthenium-diester") auf ca. 2.5 ppm ab. Auch im Falle von anti-**10b** ("HMB-Ruthenium-monoester") und anti-**12b** ("Cy-Ruthenium-monoester") tritt dieser Effekt auf: Hier nimmt die Differenz der chemischen Verschiebung der beiden Vinyl-C-Atome vom ca. 5ppm (anti-**10b**) auf ca. 4ppm (anti-**12b**) ab.

4.2 Cyclische Voltammetrie der Liganden und Komplexe

4.2.1 Cyclische Voltammetrie der Liganden

Die ethenyl-substituierten $[2_2](1,4)$ Cyclophane **5** und **8** zeigten in cyclovoltammetrischen Experimenten^{15,45} Oxidationspeaks bei niedrigeren Oxidationspotentialen als das unsubstituierte $[2_2](1,4)$ Cyclophan⁴⁶. Die neu synthetisierten Verbindungen sollten nun cyclo-voltammetrisch charakterisiert werden.

Abb. 15 zeigt das cyclische Voltammogramm der Liganden **6a**, **6b**, **9a** und **9b**. Zum Vergleich ist auch das der Vinylderivate **5** und **8** abgebildet.

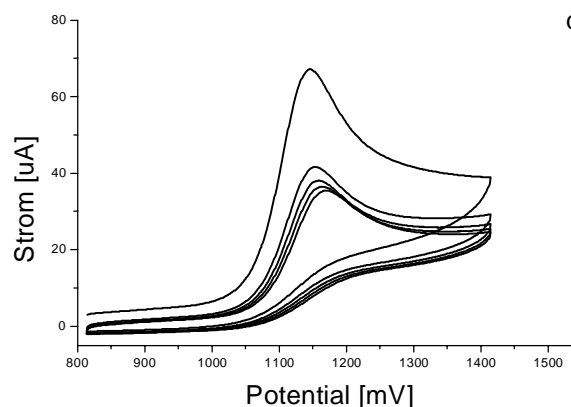
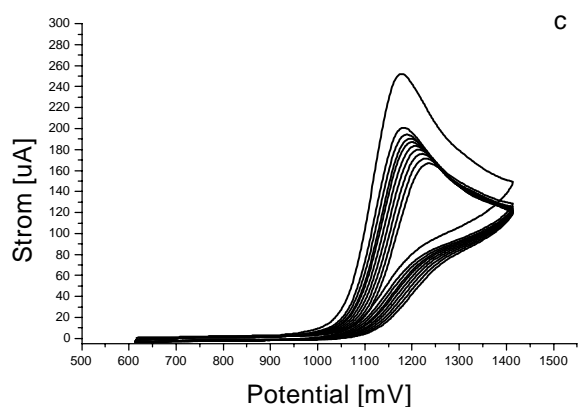
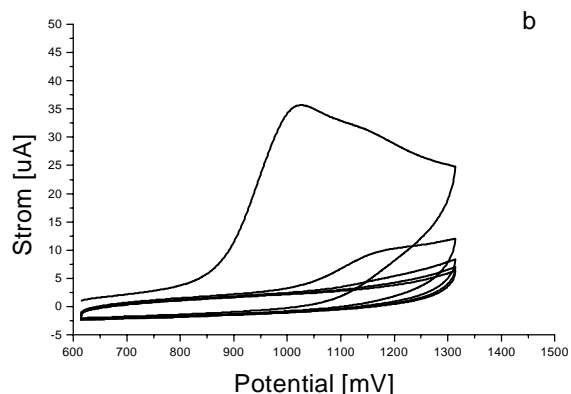
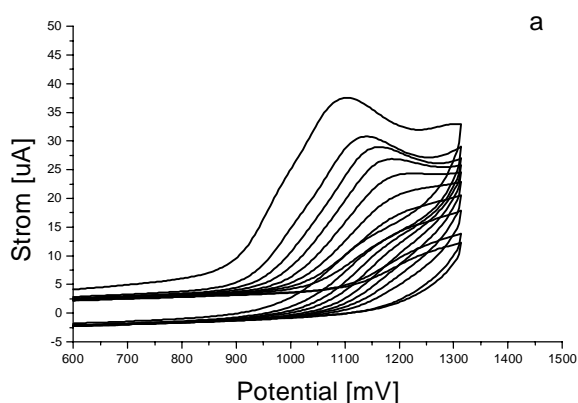
Werden mehrere Oxidationscyclen gefahren, so ist für **5** bzw. **8** eine Abnahme des Peakstroms mit der Cyclenzahl zu vermerken (Abb. 15 a,b). Dies wurde mit der Bildung von unlöslichen, dielektrischen Oligomeren erklärt, die sich dann auf der Elektrode abscheiden⁴⁵.

Dadurch, dass die Oligo- bzw. Polymere den elektrischen Strom nicht leiten, wird die Elektrode blockiert und nach einigen Cyclen ist nur noch der Grundstrom zu sehen.

Auch Monoester **6b** zeigt nach mehreren Cyclen eine Abnahme des Peakstroms in Acetonitril (Abb. 15c) und Propylencarbonat (PC). Verglichen mit **5** und vor allem **8**, ist aber hier die Abnahme des Peakstroms geringer. Während bei **5** und **8** die Blockade der Elektrode bleibend war und erst durch Polieren entfernt werden konnte, ergab sich bei **6b** nur eine zeitweilige

Abnahme des Stroms: Wurde die befilmte Elektrode einige Minuten im Elektrolyten belassen, so konnte anschliessend ein Ansteigen der Peakströme im Voltammogramm beobachtet werden. Anscheinend lösen sich die auf der Elektrode abgeschiedenen Oligomere - wohl wegen ihrer Polarität - wieder auf.

Für die polaren Liganden **6a**, **9a** und **9b** verschwindet der Oxidationspeak hingegen auch nach mehreren Cyclen nicht: Die geringe Abnahme des Peakstroms mit zunehmender Cyclenzahl kann auf die Verarmung an Edukt vor der Elektrode zurückgeführt werden, die im Allgemeinen auch für lösliche Redoxpaare beobachtet wird. Damit ergibt sich, dass mit der größeren Polarität dieser Liganden sogar die Abscheidung auf der Elektrode verhindert wird. Auch könnte das Entstehen von unterschiedlichen Produkten - eventuell keine Oligo- bzw. Polymere- bei der irreversiblen Reaktion der primären Oxidationsprodukte eine Rolle spielen.



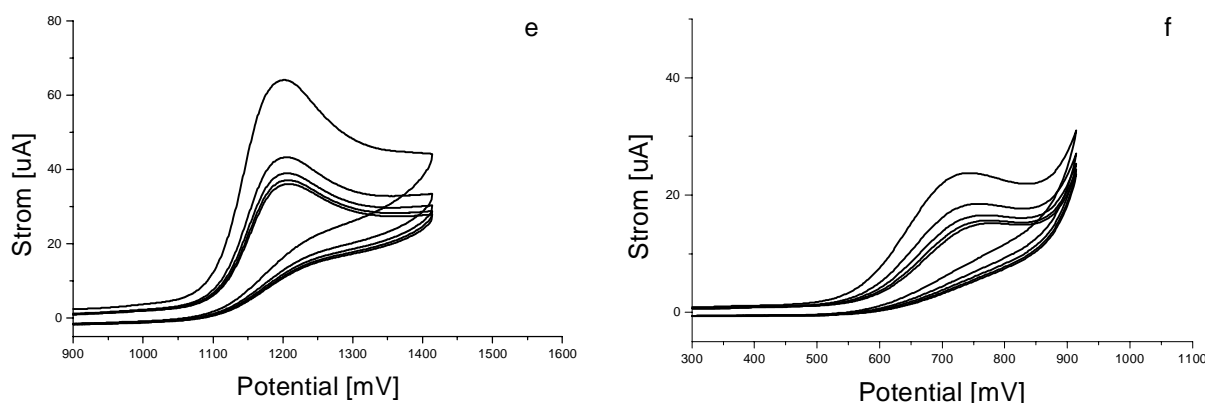


Abb. 15: Voltammogramme der Cyclophanderivate a) **5** ($c=0.8\text{mM}$), b) **8** ($c=0.5\text{mM}$), c) **6b** ($c=4.0\text{ mM}$), d) **6a** ($c=1.0\text{ mM}$), e) **9b** ($c=1.0\text{ mM}$) und f) **9a** ($c=0.5\text{ mM}$) an Glaskohle in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M TBAHFP}$ (außer für **9a**: $\text{DMSO}/0.1\text{ M TBAHFP}$) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v=100\text{mV/s}$.

In Tabelle 3 sind die Peakpotentiale des ersten Oxidationsscans aufgeführt. Analog **5** und **8** zeigen die methacrylester- und -säuresubstituierten Cyclophane **6a,b** und **9b** irreversible Oxidationspeaks bei $E_p \approx +1.2\text{V}$ in Acetonitril. Diese Potentiale sind etwas positiver verglichen mit den Oxidationspeaks der Vinyliganden, wohl aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Carbonylsubstituenten.

Die Peakpotentiale dieser chemisch irreversiblen Voltammogramme werden durch eine Kombination von thermodynamischen und kinetischen Beiträgen beeinflusst, wobei diese nicht getrennt werden können. Dies könnte auch der Grund für das relativ niedrige Peakpotential von **9a** verglichen mit den Peakpotentialen der anderen Liganden sein. Die Oxidation wurde hier in DMSO durchgeführt, da sich die stark polare Dicarbonsäure **9a** nicht in Acetonitril löst.

Tab. 3: Peakpotentiale der cyclischen Voltammogramme der substituierten $[2_2](1,4)$ cyclophane **5**, **6**, **8**, und **9** an Glaskohle in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M TBAHFP}$ (außer für **9a**: $\text{DMSO}/0.1\text{ M TBAHFP}$) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v=100\text{mV/s}$.

Ligand	E_p [mV]
5	+1103
6a	+1171

6b	+1197
8	+1017
9a	+759
9b	+1169

Für **6a,b** und **9a,b** konnten bis ca. -1,9 V keine Reduktionspeaks beobachtet werden. Nur im Falle von **9a** mit DMSO als Elektrolyten konnte das Potentialfenster erweitert werden. Unter diesen Umständen wurde ein irreversibler Reduktionspeak bei $E_p \approx -2.3$ V beobachtet.

4.2.2 Cyclische Voltammetrie der Komplexe

Alle synthetisierten Rutheniumkomplexe können sowohl an Platin als auch an Glaskohle reduziert und oxidiert werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse in den Lösungsmitteln 1,2-Dichlorbenzol (DCB) und Propylencarbonat (PC) vorgestellt.

4.2.2.1 Reduktion der Komplexe

Die cyclischen Voltammogramme der Reduktion der Komplexe an Glaskohle sind in den Abb. 17 und 18 dargestellt. Ausgehend von früheren Arbeiten^{6,14,15,43,44,46,47,48} werden die Reduktions-peaks einem zwei-Elektronenprozess zugeordnet:



In einigen Ruthenium-Aren-Komplexen wurden schnelle Folgereaktionen der Ru^0 -Stufe beobachtet^{47,49}. Im Gegensatz dazu zeigen die cyclischen Voltammogramme von **10-13** und auch die von **14, 15** und **16** eine chemisch reversible Reduktion, in der die gebildete Ru^0 Spezies in der gewählten Zeitskala ($v=100 \text{ mV/s}$) stabil ist.

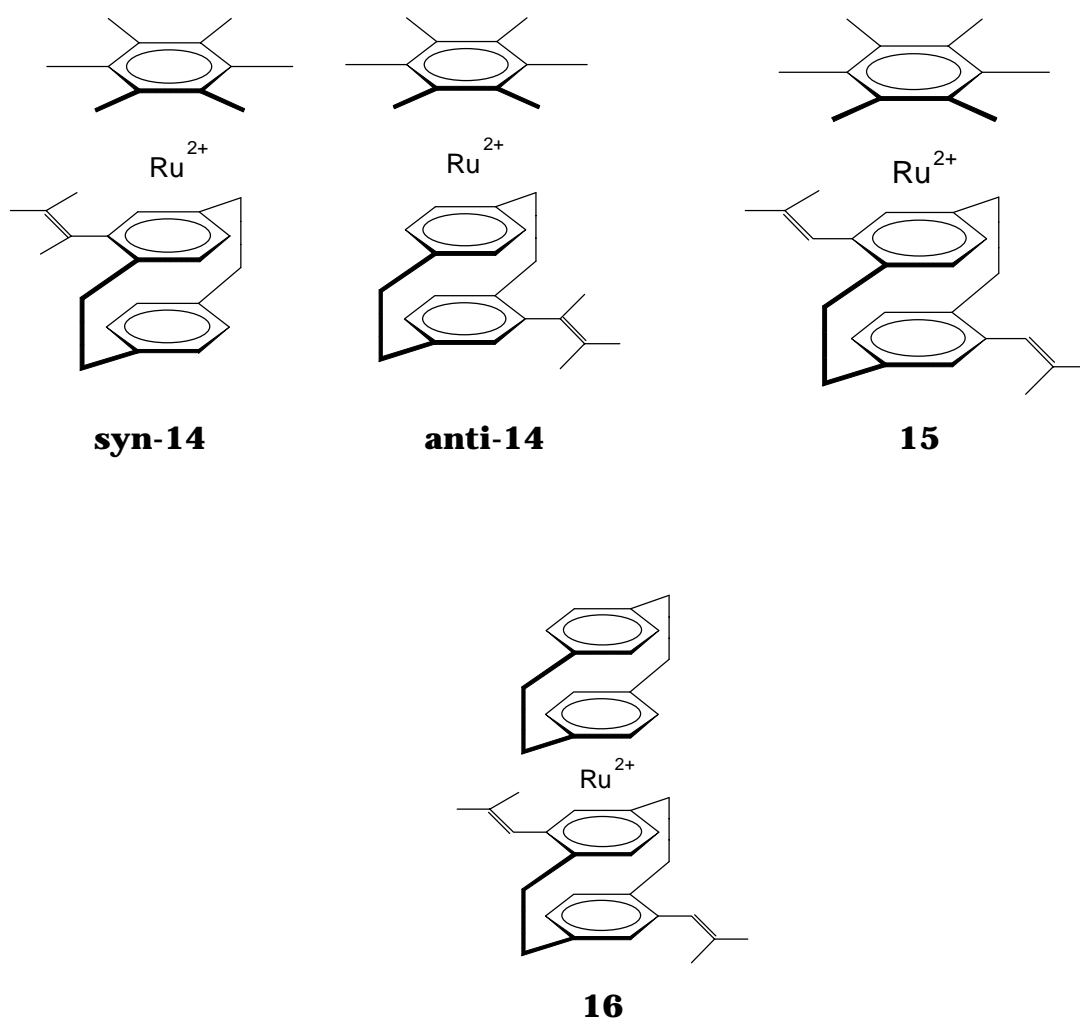


Abb. 16 Strukturen der Rutheniumkomplexe **14**, **15**, und **16**

Die beiden Formalpotentiale der Redoxstufen von Gl. 9 liegen nahe beieinander^{50,51}. Daraus ergibt sich, dass im cyclischen Voltammogramm nur *ein* reversibler Redoxpeak sichtbar ist. Liegen syn- und anti-Isomere vor, so erscheinen jedoch *zwei* Peakpaare. Das Intensitätsverhältnis der Redoxpeaks entspricht dabei dem syn-/anti-Verhältnis welches mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt wurde. Die Voltammogramme der Carbonsäurederivate anti-**10a**

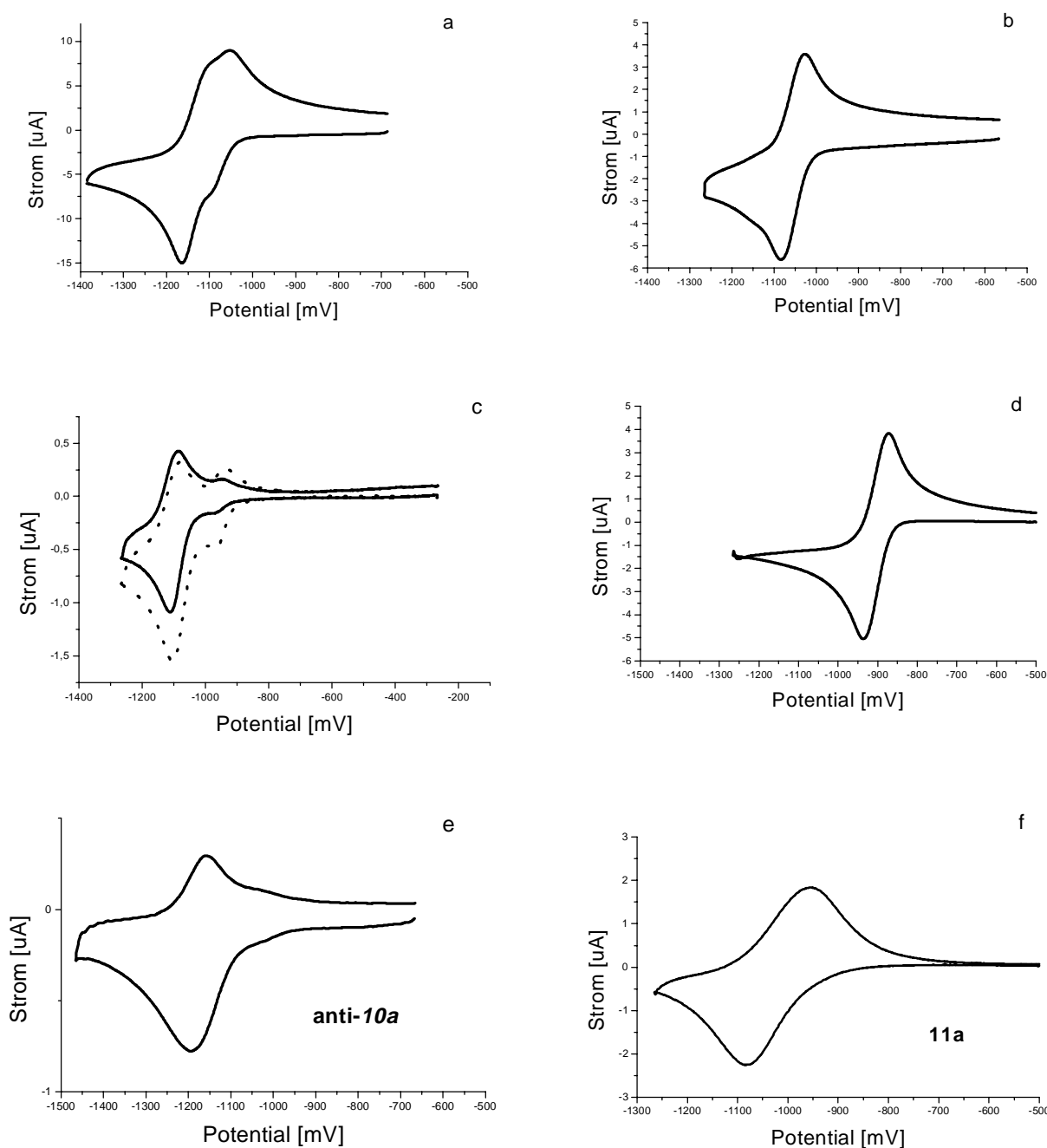


Abb. 17: Reduktion der HMB-Ruthenium-Komplexe a) syn/anti-**14** an Pt/PC/0.1 M TBAHFP ($c=0.89$ mM), b) **15**

c) syn/anti-**10**, d) **13b**, e) anti-**10a** und f) **11a** an GC/DCB/0.06 M TBAHFP ($c=0.5$ mM) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v= 100\text{mV /s}$; gestrichelte Linie in Abb. 14c entspricht CV des 1 : 4.5 Gemisches von syn/anti-**10**; die durchgezogene Linie ist das Cyclovoltammogramm von anti-**10b** nach Umkristallisation.

(Abb. 17e), **11a** (Abb. 17f) und **12a** (Abb. 18d) zeigen relativ starke Abweichungen von der idealen diffusionskontrollierten Peakform. Die symmetrische Form der Peaks deutet auf Eduktadsorption hin.

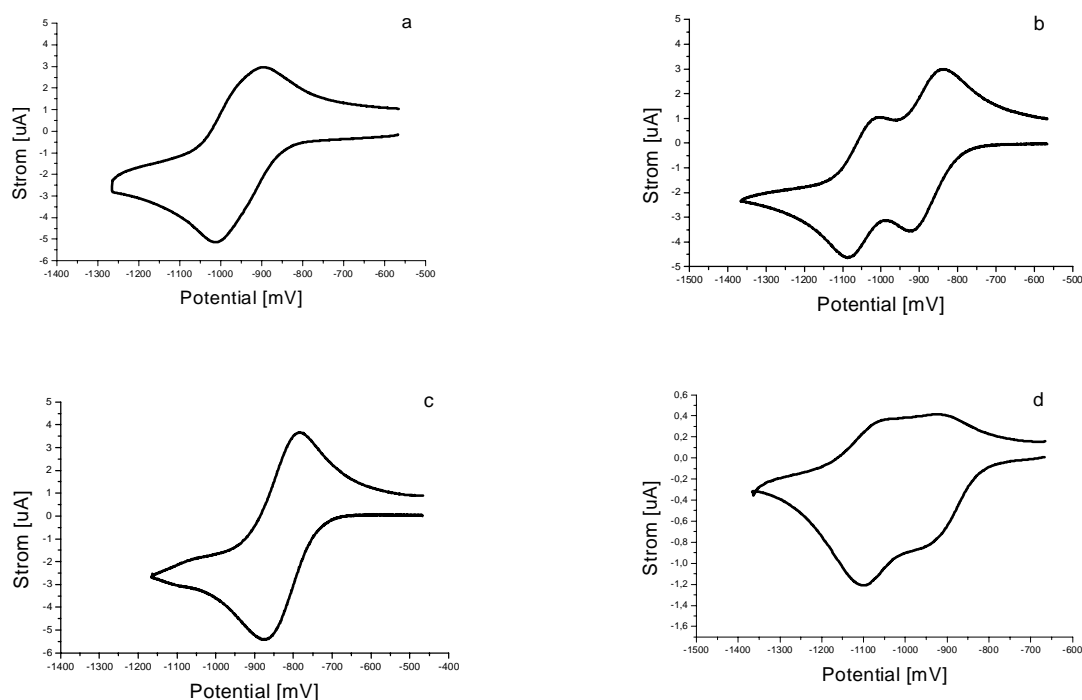


Abb. 18: Reduktion der $[2_2](1,4)$ Cyclophan-Ruthenium-Komplexe a) **16**, b) syn/anti-**12b**, c) **13b** und d) syn/anti-**12a** an GC/DCB/0.06 M TBAHFP ($c=0.5$ mM) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v= 100\text{mV/s}$;

Die Esterderivate hingegen zeigen keine solchen Peakformen. Von den Peakpotentialen wurden Mittelwertpotentiale $\bar{E} = (E_p^{red} + E_p^{ox})/2$ ermittelt. Die Mittelwertpotentiale für die synthetisierten Verbindungen variieren erheblich mit Art und Position der Substituenten. Das gleiche gilt für die Peakpotentialdifferenzen ΔE_p (siehe dazu Tabelle 4). Diese Mittelwertpotentiale \bar{E} können nicht einfach als Formalpotentiale des Zweielektronenprozesses erklärt werden, da E_p^{red} und E_p^{ox} wahrscheinlich zu

verschiedenen Elektronentransfer-Stufen gehören. Desweiteren verzerren Adsorptionsphänomene die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen \bar{E} etwas.

Tab 4: Mittelwertpotentiale und Peakpotentialdifferenzen der Reduktion der Rutheniumkomplexe: Alle Messungen erfolgten an GC/DCB/0.06 M TBAHFP, ausser für **2** und **3** (GC/PC/0.1 M TBAHFP) und **14** (Pt/PC/0.1 M TBAHFP); $v = 100 \text{ mV/s}$

nicht substituierte Komplexe	\bar{E} [mV]	ΔE_p [mV]	Di- substituierte Komplexe	\bar{E} [mV]	ΔE_p [mV]	Mono- substituierte Komplexe	\bar{E} [mV]	ΔE_p [mV]			
2	-1100	42	15	-1056	57	syn- 14	-1040	- ⁹⁾			
						anti- 14	-1130	49			
			11b	-904	63	syn- 10b	-955	33			
						anti- 10b	-1091	41			
						anti- 10a	-1176	33			
3	-939	124	16	-955	114						
						13b	-829	90	syn- 12b	-875	77
									anti- 12b	-1047	81
									syn- 12a	-938	45
									anti- 12a	-1069	56

In früheren Arbeiten wurden elektronische (Elektronendichte des aromatischen Decks am Ru^{2+}) und strukturelle (Deformierbarkeit des Liganden und die Leichtigkeit des Haptizitäts-wechels von η^6 nach η^4 bei der Reduktion zur Neutralverbindung) Einflüsse für die Lage und Potential der beiden Formalpotentiale der Rutheniumkomplexe verantwortlich gemacht^{6,47,49}. Dies basierte auf Beobachtungen von Rutheniumkomplexen mit HMB und Cyclophanen als Liganden.

Mit dieser Arbeit sind zum ersten Mal Cyclophan Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten im Liganden untersucht worden. Es ergeben sich einige generelle Beobachtungen: Die HMB-Komplexe werden im Allgemeinen bei negativeren Potentialen reduziert, verglichen mit den $[2_2](1,4)$ Cyclophan-Komplexen (siehe dazu \bar{E} (**6**) mit \bar{E} (**7**), \bar{E} (anti-**10a**) mit

⁹⁾ Konnte wegen Überlappung der Redoxpeaks der beiden Isomere (syn-**14** und anti-**14**) nicht ermittelt werden.

\bar{E} (anti-**12a**), \bar{E} (anti-**10b**) mit \bar{E} (anti-**12b**) und \bar{E} (**11b**) mit \bar{E} (**13b**). Dies entspricht auch den Beobachtungen, die in früheren Arbeiten an den Komplexen **2** und **3** gemacht wurden^{6,44}.

Desweiteren sind die syn- und die disubstituierten Komplexe sowohl leichter zu reduzieren als die unsubstituierten Komplexe **2** und **3** als auch die ethenylsubstituierten Komplexe **14**, **15** und **16**. Erstaunlicherweise sind die anti-Komplexe erst bei negativeren Potentialen zu reduzieren als die unsubstituierten Komplexe. Eine Ausnahme bildet anti-**10b** mit einem \bar{E} , das etwas positiver ist als das von **2**. Die disubstituierten Rutheniumkomplexe sind etwas leichter als die syn-monosubstituierten Komplexe zu reduzieren. Mit diesen Ergebnissen zeigt sich, dass mit den elektronischen Effekten allein die Lage der \bar{E} in den verschiedenen Komplexen nicht erklärt werden kann. So sollte zum Beispiel das Ru²⁺-Atom, eines anti-Deck-substituierten Komplexes aufgrund der elektronenziehenden Wirkung seines Substituenten leichter zu reduzieren sein (d.h. \bar{E} ist bei positiveren Potentialen) als das Rutheniumatom eines nicht substituierten Komplexes. Das Gegenteil wird aber beobachtet.

Es kann somit davon ausgegangen werden, dass strukturelle Einflüsse eine entscheidende Rolle spielen: Es ist vorstellbar, dass der grosse Methacrylestersubstituent eine Verzerrung des planaren aromatischen Cyclophanliganden bewirkt. In der Tat zeigt die Röntgenstruktur der Liganden **6a,b** und **9b** eine Auslenkung der aromatischen Decks der Cyclophane aus der Ebene, die besonders bei den Atomen gross ist, die benachbart zu den Substituenten liegen.

Durch diese Deformierung, wird wohl der Haptizitätswechsel η^6 nach η^4 im Falle der Reduktion von Ru²⁺ nach Ru⁰ erleichtert und somit erfolgt die Reduktion mit Substituenten bei positiveren Potentialen als ohne Substituenten. Befindet sich der Substituent auf der syn-Seite des Aromatendecks (also am Ru²⁺) so wird die Reduktion hier im Vergleich zu dem Fall, wenn sich der Substituent auf dem anti-Deck befindet, erleichtert. Im Falle der disubstituierten Komplexe ist die Deformierbarkeit des Liganden im Vergleich zu der der monosubstituierten Komplexe (syn und anti) erhöht, da an beiden Seiten der Aromatendecks sich Substituenten befinden, die die

Flexibilität des Liganden erhöhen. Damit erfolgt hier die Reduktion am einfachsten (vgl. dazu Tab. 4: **11b** mit syn-/anti-**10b** bzw. **13b** mit syn-/anti-**12b**).

Desweiteren wird beobachtet, dass die Esterkomplexe leichter als die Säurekomplexe reduziert werden können (z.B. **11a/11b**, anti-**10a/anti-10b**, syn-und anti-**12a/12b**). Auch hier müssen wohl strukturelle Effekte eine grosse Rolle spielen, da alleine aufgrund der elektronischen Einflüsse die Säurekomplexe leichter zu reduzieren sein sollten. Da die Estergruppe grösser als die Säuregruppe ist, ist es vorstellbar, dass die daraus folgende stärkere Verzerrung der Aromatendecks zu einer Erleichterung der Reduktion bei den Esterkomplexen führt.

Die Werte von ΔE_p bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100 \text{ mV/s}$ reichen von 33mV bis 127 mV. Boekelheide berichtet für **3** einen Wert von $\Delta E_p = 134 \text{ mV}$ ⁴⁴. Die Grösse von ΔE_p deutet nicht unbedingt auf einen langsamen Elektronentransfer hin, da zwei nah beieinander-liegende Redoxprozesse ablaufen, d.h. die beobachteten Peakmaxima stammen von zwei verschiedenen Redoxprozessen. Für einen Ein-Elektronenübergang wird ein ΔE_p von 58 mV für einen diffusionskontrollierten Prozess erwartet⁵². Für die kleineren Werte von ΔE_p könnte ein Zwei-Elektronenübergang mit einer Differenz der Formalpotentiale unter $\Delta E^0 = 30 \text{ mV}$ angenommen werden. Eventuell liegen auch invertierte Potentiale vor⁵³.

4.2.2.2 Oxidation der Komplexe

Die Oxidation von Ruthenium-Aren-Komplexen wurde zuerst für die ethenylsubstituierten Rutheniumkomplexe **14**, **15** und **16** beobachtet¹⁵. Dabei fand die Oxidation am positiven Ende des Messfensters in Dichlormethan statt. Ein analoges Vorgehen ermöglichte auch die Oxidation der Komplexe **10** bis **13** bei Potentialen über +1200 mV in Dichlorbenzol an Platin oder Glaskohle. Bei der Oxidation konnten keine ausgeprägten Oxidationspeaks beobachtet werden. Vielmehr nahm der beobachtete Strom sukzessive mit der Anzahl der Cyclen ab und erreichte schliesslich Werte die unter dem des Grundstroms lagen.

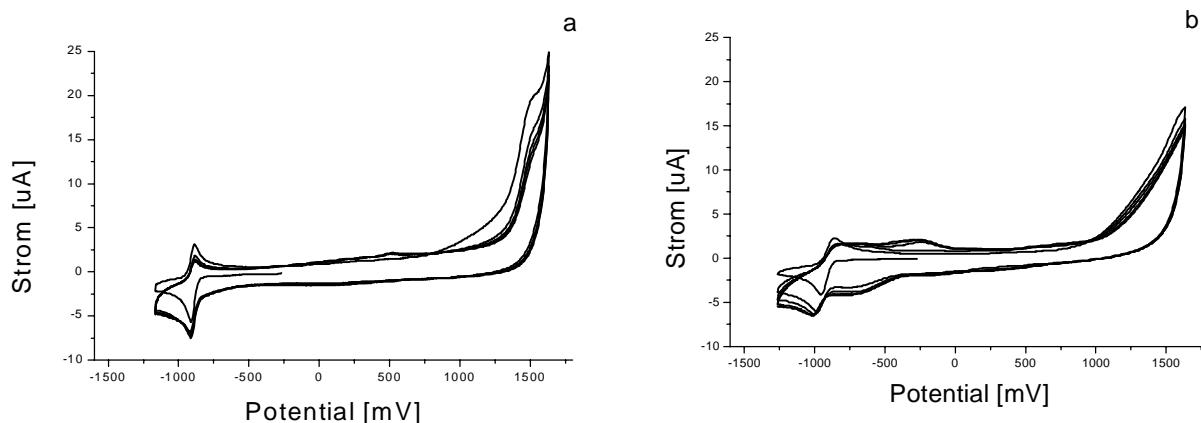


Abb. 19: Voltammogramme von -1150 mV bis +1650 mV von anti-**10b** an GC/DCB/0.06 M TBAHFP ($c=0.5 \cdot 10^{-3}$ M) an a) Glaskohle und b) Platin

In Abb. 19 ist die Oxidation von **10b** an Glaskohle/DCB zu sehen. Zuerst wurde die Spannung ausgehend vom Ruhepotential bei -266 mV zu negativen Potentials verändert. Bei ca. -900 mV ist der Redoxpeak des $\text{Ru}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ru}^0$ Prozesses zu sehen. Anschliessend erfolgte Änderung des Potentials in positiver Richtung. Bei Potentials über +1000 mV ist ein breiter Anstieg des Grundstroms zu beobachten. Beim anschliessenden Rückscan in die negative Richtung ist deutlich zu erkennen, dass sowohl an Platin als auch an Glaskohle das Reduktionsignal verändert ist. Wird nun das Potential wieder in die positive Richtung verändert, ist der Grundstrom deutlich kleiner und nimmt sukzessive mit zunehmender Cyclenzahl ab. Diese Beobachtungen können mit Adsorptionsphänomenen in Einklang gebracht werden: Beim ersten Oxidationscyclus wird die Elektrode wohl mit redoxaktivem Material bedeckt, welches dann zum Teil den Stromfluss blockiert. Dieser Effekt ist besonders bei Platin gut zu sehen. Der anschliessende Reduktionsscan ist damit im Vergleich zum ersten verändert.

4.2.2.3 Reduktion einer modifizierten Elektrode in monomerfreiem Elektrolyten

Ziel der experimentellen Untersuchungen ist die Modifikation von Elektrodenoberflächen mit redoxaktiven Polymeren der Ruthenium-Komplexe **10** - **13** bzw. **15** und **16**. In Analogie zu früheren Resultaten⁴⁵ wird angenommen, dass eine Polymerisation über die Vinylgruppen eintritt. Die gebildeten höhermolekularen Produkte fallen dann aus. Die im vorherigen Kapitel geschilderten Resultate zeigen, dass bei der Oxidation der vinylsubstituierten Verbindungen tatsächlich eine Veränderung der Elektrodenoberfläche eintritt, die über eine Abscheidung von oligomerem oder polymerem Material auf der Elektrode erklärt werden kann.

Im Gegensatz zur Polymerisation freier Liganden⁴⁵ sollte das Polymer nun aber redoxaktiv sein, denn es sollte reduzierbare Ru^{2+} -Zentralatome enthalten. Dies ist für den geplanten weiteren Aufbau der gemischtvalenten Polymetallozene von Bedeutung, da erwartet werden kann, dass die reduzierte (Ru^0) Form der modifizierten Elektrode reaktiver ist als die oxidierte¹⁴. Zur Überprüfung, ob tatsächlich redoxaktive Zentren auf der Elektrode abgeschieden werden konnten, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Zunächst wurde der monomere Komplex oxidativ wie nachfolgend unter 4.2.2.4.1 beschrieben polymerisiert. Die so modifizierte Elektrode wurde aus dem monomerhaltigen Elektrolyten entnommen, mit dem entsprechenden Lösungsmittel abgespült und in eine CV-Zelle mit monomerfreiem Elektrolyten überführt (entsprechend der in 4.2.2.4.1 geschilderten Prozedur). Dort wurden cyclische Voltammogramme im Bereich des $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^0$ -Redoxprozesses aufgenommen. Die Intensität des so aufgezeichneten Stromsignals gibt Aufschluß über die Menge redoxaktiven Materials auf der Oberfläche.

Abb. 20 zeigt die ersten fünf Cyclen des cyclischen Voltammogramms einer mit Poly-**15** modifizierten Glaskohle-Elektrode, die in einen monomerfreien Elektrolyten überführt wurde. Beginnend bei -600 mV wird das Potential in den Bereich des Redoxprozesses $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^0$ verändert.

Bei ca. -1030 mV, also im Bereich des Mittelwertpotentials von **15** ($\bar{E} = -1056$ mV), ist ein Reduktionspeak zu erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Modifikation der Elektrode erfolgreich war. Ein dazugehöriger Oxidationspeak ist nicht vorhanden. Die Stabilität des auf der Oberfläche abge-

schiedenen Redoxpolymers ist also offenbar gering. Nach Reduktion scheint sich das Polymer abzulösen. Im Einklang damit ist bereits im zweiten Cyclus kein Reduktionssignal mehr zu sehen.

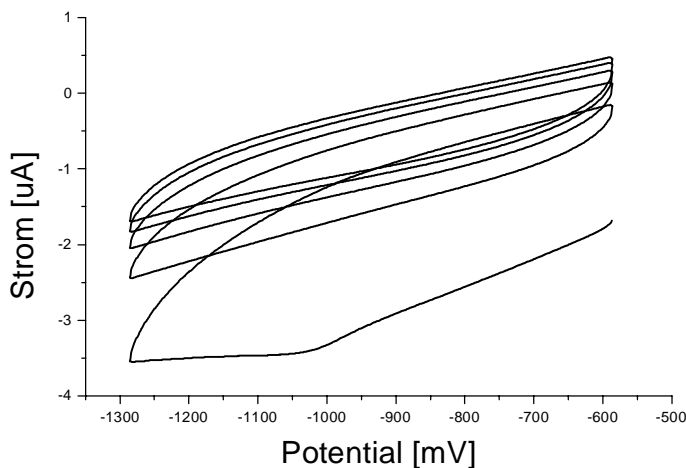


Abb. 20:

Cyclisches Voltammogramm einer mit **15** durch oxidative Polymerisation modifizierten Glaskohle-Elektrode in monomerfreiem Aceto-nitril / 0,1M TBAHFP, $v= 100 \text{ mV/s}$

Um die Immobilisierung von Ruthenium-Einheiten zu zeigen, wurde eine Lösung von **15** ($c= 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in Acetonitril mit dem potentiostatischen Pulsprogramm von Abschnitt 4.2.2.4.1 an Graphit oxidiert. Die befilmte Graphitelektrode wurde erst mit monomerfreiem Acetonitril ab gespült (entsprechend der in 4.2.2.4.1 geschilderten Prozedur) und in ein Sekundärionen-massenspektrometer (SIMS)⁾ überführt. In Abb. 21 ist das Spektrum positiver Sekundärionen dargestellt. Neben den Sekundärionen der Beschichtung der Elektrodenoberfläche (Pt und Cr) ist deutlich das Isotopenverteilungsmuster des Rutheniums über der statistisch relevanten Zählrate von 10 cps zu erkennen. Damit konnte gezeigt werden, daß direkt nach der Abscheidung immobilisierte Rutheniumeinheiten auf der Elektrodenoberfläche existieren.

⁾ Ich danke Herrn Dipl. Chem. Martin Sinner (Prof. Dr. W. Göpel, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Tübingen) für die Aufnahme der Messung

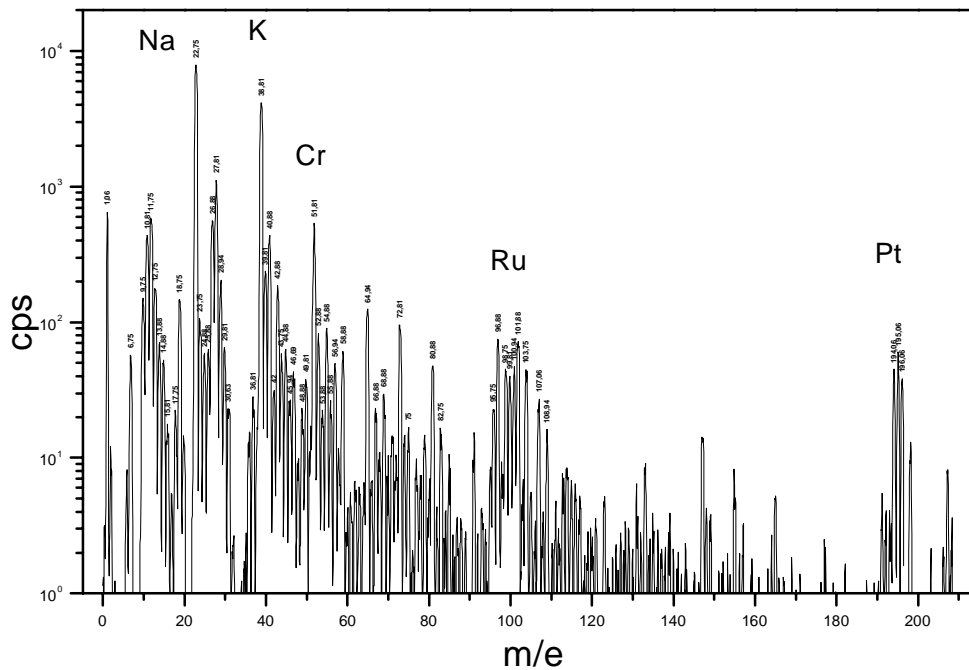


Abb. 21: Spektrum positiver Sekundärionen einer mit Poly-15 modifizierten Graphitelektrode aufgenommen mit Quadstar 421. 150 Cyclen mit 0.1 s/m bei 10kV, 6nA, 5SkT.

4.2.2.4 Cyclovoltammetrische Untersuchung der Filmbildung durch Variation der Filmbildungsbedingungen

Eine Reihe experimenteller Bedingungen könnte auf die Abscheidung Einfluß nehmen und sollte im Rahmen dieser Arbeit systematisch untersucht werden:

- Art der Abscheidung (potentiodynamisch, potentiostatisch)
- Lösungsmitelegenschaften (Polarität, Viskosität)
- Monomereigenschaften (Ligandenstruktur, Polarität)
- Konzentration an Monomer
- Elektrodenmaterial

4.2.2.4.1 Variation der Abscheidungsparameter

Nach Gollas¹¹ kann die Abscheidung von oligo- bzw. polymerem Material auf einer Elektrodenoberfläche auch durch die Abscheidungsmethode beeinflusst werden. Dabei wurde gefunden, dass ein potentiostatisches Multipulsprogramm zu diesem Zwecke besser geeignet ist als eine potentiodynamische Methode.

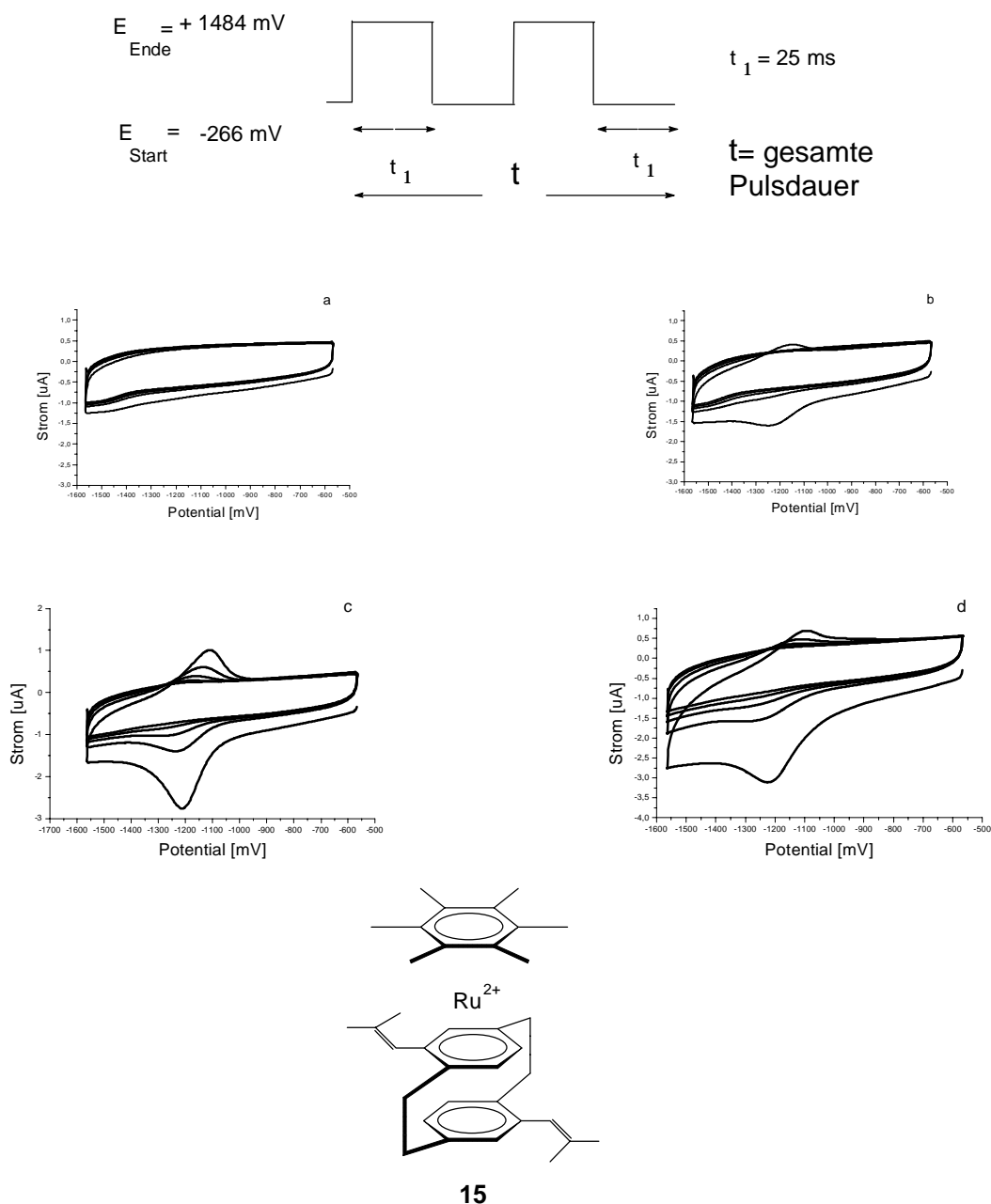


Abb. 22: oben: Potentiostatisches Multipulsprogramm zur elektrochemischen Oxidation von Rutheniumkomplexen

Abb 22 a - d: Cyclische Voltammogramme der Reduktion einer modifizierten Glaskohle-

Elektrode im monomerfreien Elektrolyten 0.06 M TBAHFP/DCB bei $v=100$ mV/s; Modifikation wurde durch a) potentiodynamische Oxidation mit $v= 50$ mV/s und b)-d) potentiostatische Oxidation von **15** ($c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M) mit einer gesamten Pulsdauer t von b) $t= 400$ s , c) $t = 1200$ s und d) $t= 1600$ s erreicht;

Somit musste erst eine Optimierung der Abscheidungsmethode erreicht werden, bevor die anderen Parameter untersucht werden konnten. Dazu wurde bei einer Monomerkonzentration von $c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M, die Oxidation von Komplex **15** erst durch ein cyclovoltammetrisches Programm bei zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, einmal bei $v= 50$ mV/s und dann $v= 100$ mV/s versucht. Insgesamt wurden 40 Oxidationscyclen von +734 mV nach +1484 mV gefahren. Die Glaskohle-Elektrode wurde dann gespült und in monomerfreien Elektrolyten (0.06M TBAHFP/DCB) zur Reduktion überführt. Abb. 22a zeigt das Ergebnis: Weder bei $v=100$ mV/s (hier nicht dargestellt) noch bei $v=50$ mV/s konnte eine Modifikation der Elektrode erreicht werden. Im monomerfreien Elektrolyten sind keine Redoxpeaks sichtbar.

Anders verhält es sich bei der Anwendung eines potentiostatischen Multipulsprogramms (siehe Abb. 22 oben). In den Abb. 22 b - d sind exemplarisch die Reduktionspeaks einer, durch Oxidation mit **15** modifizierten Glaskohle-Elektrode in monomerfreiem Elektrolyten dargestellt. Es zeigt sich, dass das Peak- zu Grundstromverhältnis bei einer gesamten Pulsdauer $t=1200$ s am größten ist. Bei $t = 400$ s ist ein Adsorptionspeak nur im ersten Cyclus zu sehen, bei $t=1600$ s dagegen sind die Grundströme höher als im Fall c und damit verschlechtert sich das Peak- zu Grundstromverhältnis. Damit erfolgte ab hier die Oxidation der Rutheniumkomplexe immer mit einer Gesamtpulsdauer von $t=1200$ s.

4.2.2.4.2 Variation der Lösungsmittelpolarität

Ausgehend von Komplex **15**, der synthetisch relativ leicht in großen Mengen hergestellt werden kann, wird die Befilmung von Platin- bzw. Glaskohle-Elektroden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht. Die folgende Lösungsmittelreihe (fallende Löslichkeit des Monomers von links nach rechts) kommt in Betracht:

Tab. 5: Lösungsmittelreihe zur Oxidation der Komplexe

Lösungsmittel	Propylencarbonat	Acetonitril	Nitromethan	Dichlormethan	1,2-Dichlorbenzol
Dielektrizitätskonstante ϵ^{54}	65.1 _(25°C)	37.5 _[20°C]	35.9 _[30°C]	9.1 _[25°C]	9.7 _[25°C]

Dabei werden die Elektroden mit dem potentiostatischen Multipulsprogramm aus Kap. 4.2.2.4.1 bei einem hohen positiven Potential und einer bei allen Versuchen konstanten Monomerkonzentration elektrochemisch modifiziert. Mit den so befilmten Elektroden wird dann wie folgt verfahren: Nach der Oxidation wird der Elektrodenschaft senkrecht nach unten gehalten und die Elektrodenoberfläche mit 2 ml monomerfreiem Elektrolyten gespült. Diese Prozedur garantiert eine reproduzierbare Reinigung der Elektrodenoberfläche.

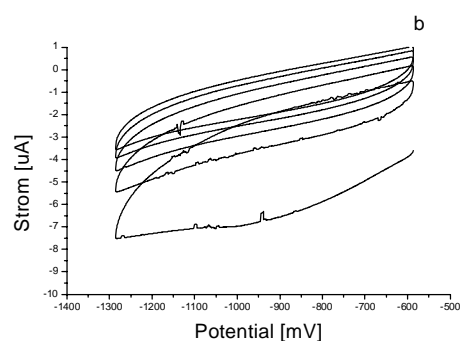
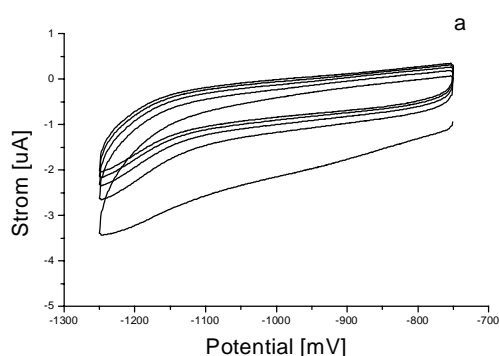
Für das Spülen im monomerfreien Elektrolyten wird dabei das gleiche Lösungsmittel verwendet wie für die Oxidation. Nach dem Spülen wird die Elektrode in eine Zelle mit monomerfreiem Elektrolyten überführt, um die Reduktion der immobilisierten Ru²⁺- Zentren zu beobachten.

In Abb. 23 a - e sind die Redoxsignale der durch die Oxidation von Komplex **15** (Monomer-konzentration: $3.25 \cdot 10^{-4}$ M) modifizierten Glaskohle-Elektroden in den verschiedenen Lösungsmitteln im monomerfreiem Elektrolyten dargestellt.

Wird Propylencarbonat oder Acetonitril als Elektrolyt zur Oxidation der Monomere verwendet, sind nach dem Spülen der modifizierten Elektrode keine Redoxpeaks der Rutheniumzentren im monomerfreien Elektrolyten zu beobachten. Die Glaskohle-Elektrode konnte also in diesen Lösungsmitteln nicht modifiziert werden. In Dichlormethan hingegen ist das irreversible Signal der Ru²⁺-> Ru⁰ Reduktion zu sehen. Ein anschließender Oxidationspeak fehlt. Wird Nitromethan als Lösungsmittel zur Oxidation und Reduktion im monomerfreien Elektrolyten verwendet, so ist mit dem ersten Redoxcyclus sowohl der Reduktions- als auch der folgende Oxidationspeak

sichtbar. Hier ist also offensichtlich der Ru^0 -Komplex so stabil, dass die anschließende Oxidation zu Ru^{2+} erfolgt. Mit dem zweiten Reduktionscyclus ist allerdings das Signal verschwunden. Ähnlich verhält es sich, wenn unpolares 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel eingesetzt wird. Hier fällt besonders die symmetrische Form der Redoxpeaks auf, was ein typisches Merkmal oberflächengebundener Spezies ist²⁹. Auch sind in diesem Fall die Redoxpeaks über mehrere Cyclen hinweg sichtbar, doch am Ende des fünften Cyclen ist auch hier kein Signal mehr zu sehen. Auffällig ist, dass der erste Reduktionspeak am größten ist, der nachfolgende Oxidationspeak ist schon deutlich kleiner und somit nimmt von Cyclus zu Cyclus die Peakfläche der darauffolgenden Signale sukzessiv ab, bis am Ende kein Signal mehr beobachtet werden kann.

Diese Beobachtungen können wie folgt interpretiert werden: Komplex **15** ist durch das Ru^{2+} -Atom ein polares Molekül, welches sich folglich bevorzugt in polaren Solventien löst. So ist seine Löslichkeit in 1,2-Dichlorbenzol am geringsten (maximal eine $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung kann eingestellt werden), in Propylencarbonat und Acetonitril hingegen am besten (mindestens eine 10^{-2} M Lösung ist möglich). Nimmt man an, dass die gebildeten oligomeren Produkte in den unpolaren Lösungsmittel schlechter löslich sind als in den polaren Solventien, so fallen sie bevorzugt im unpolaren 1,2-Dichlorbenzol, statt in den polaren Lösungsmitteln Propylen-



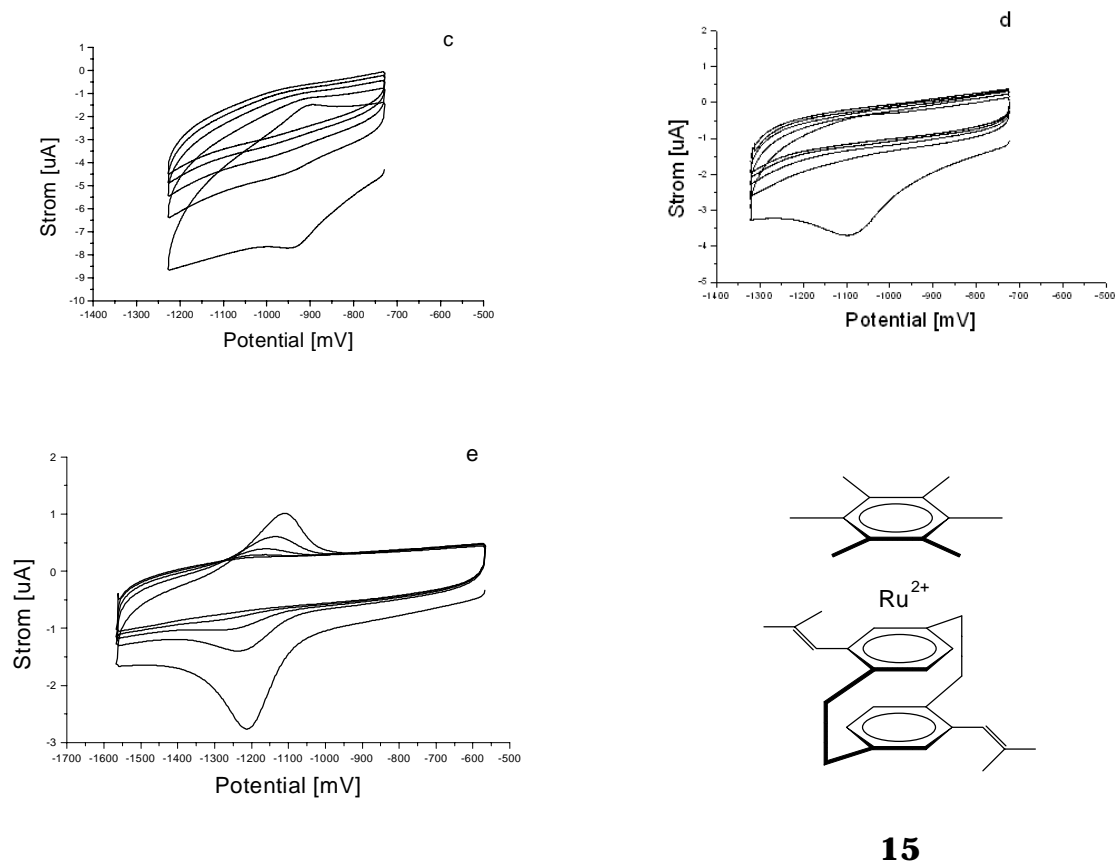


Abb. 23 a - e: Cyclische Voltammogramme der Reduktion einer modifizierten Glaskohle-Elektrode in den mono-merfreien Elektrolyten a) - e); 0.1 M TBAHFP, $v=100$ mV/s. Modifikation wurde durch potentiostatische Oxidation von **15** in a) Propylencarbonat, b) Acetonitril, c) Nitromethan, d) Dichlormethan und e) 1,2-Dichlor-benzol erreicht; Monomerkonzentration $c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M.

carbonat bzw. Acetonitril, auf der Elektrode aus. Deswegen ist bei der Reduktion im monomerfreien Elektrolyten beim letzteren kein Redoxpeak sichtbar.

Anders verhält es sich bei der Reduktion der auf der Elektrode immobilisierten Ru(II)-Einheiten: Die Umladung zur Ru^0 -Stufe bewirkt, dass das Molekül unpolarer wird und sich somit im unpolaren Lösungsmittel besser von der Oberfläche ablöst: Dies zeigt ein Vergleich von z.B. Abb. 23 c und d. Beim Nitromethan (Abb. 23 c) ist nach der Reduktion, im Gegensatz zum unpolarereren Dichlormethan, ein Oxidationspeak vorhanden. Dort ist nach der Reduktion (Abb. 23 d) nur noch der Grundstrom zu sehen.

4.2.2.4.3 Variation des Elektrodenmaterials

Bei gleichen Polymerisationsbedingungen (wie für die Versuche zur Variation der Lösungs-mittelpolarität: potentiostatisches Multipulsprogramm mit $t_1=25\text{ms}$ und $t=1200\text{s}$, Monomer-konzentration $c= 3.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) wurde Komplex **15** an Platin in den verschiedenen Lösungsmitteln oxidiert. Wie aus den Abb. 24 a - e ersichtlich, ist in keinem Lösungsmittel der Adsorptionspeak der Rutheniumredoxreaktion im monomerfreien Elektrolyten zu beobachten. Stattdessen sind nur die Grundströme sichtbar. Daraus folgt, dass die Modifikation an Platin nicht erfolgreich ist.

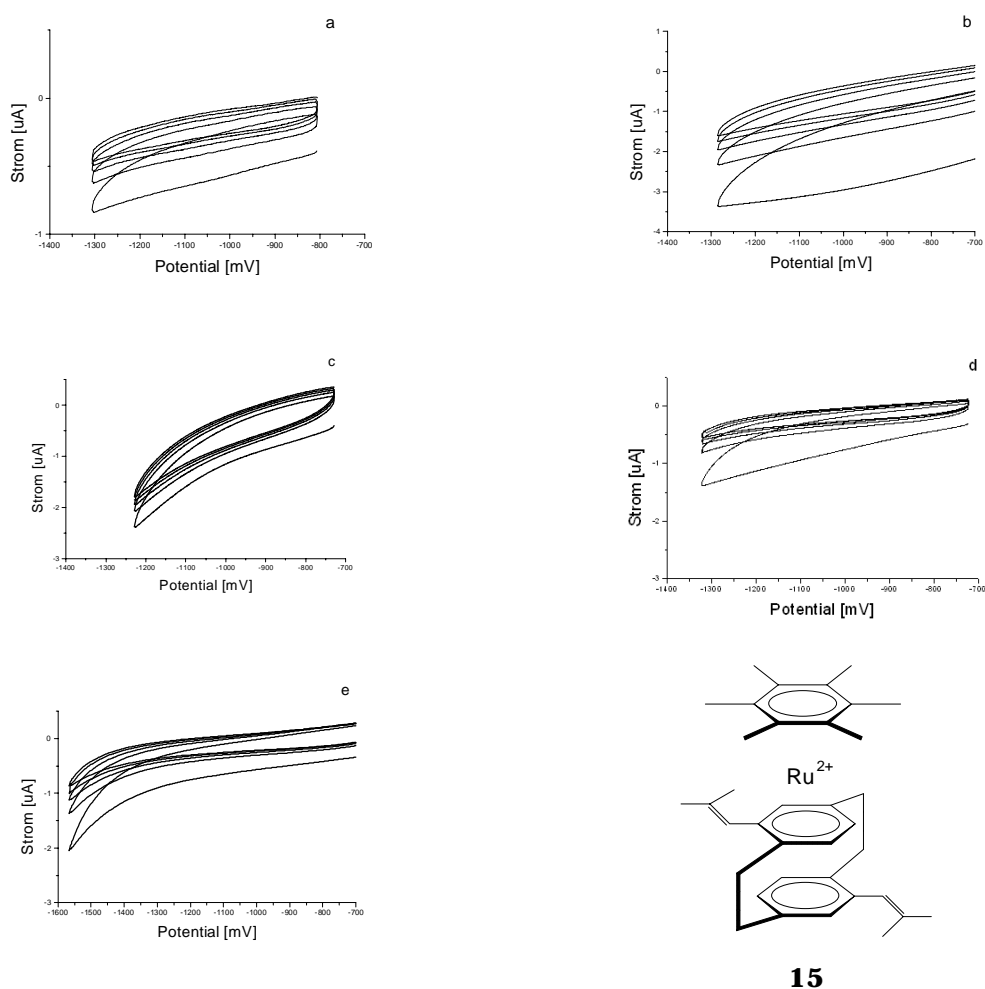


Abb. 24 a-e: Cyclische Voltammogramme der Reduktion einer "modifizierten" Platin-Elektrode in den monomer-freien Elektrolyten a) - e); 0.1 M TBAHFP, $v=100 \text{ mV/s}$. Modifikation wurde durch potentiostatische Oxidation von **15** in a) Propylencarbonat, b) Acetonitril, c) Nitromethan, d) Dichlormethan und e) 1,2-Dichlorbenzol versucht; Monomerkonzentration $c = 3.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

4.2.2.4.4 Änderung der Ligandenstruktur

Wird der elektrochemisch nicht aktive HMB-Ligand durch einen Liganden ähnlicher chemischer Eigenschaften ersetzt, z.B. durch einen [2₂](1,4)Cyclophan-Liganden, so erwartet man keine entscheidende Änderung der elektrochemischen Eigenschaften des neuen Komplexes **16**. Wie aus den Abb. 25 a - e ersichtlich, ist dies tatsächlich auch der Fall. In den polaren Lösungsmitteln (PC, Acetonitril, Nitromethan) ist kein Adsorptionspeak zu sehen, wohl aber bei den unpolaren Lösungsmitteln 1,2-Dichlorbenzol (DCB) und Dichlormethan. In letzterem ist sogar der Oxidationspeak zu beobachten. Allerdings verschwinden auch hier die Signale - wie im Falle von Komplex **15** - nach einigen Cycles im monomerfreien Elektrolyten.

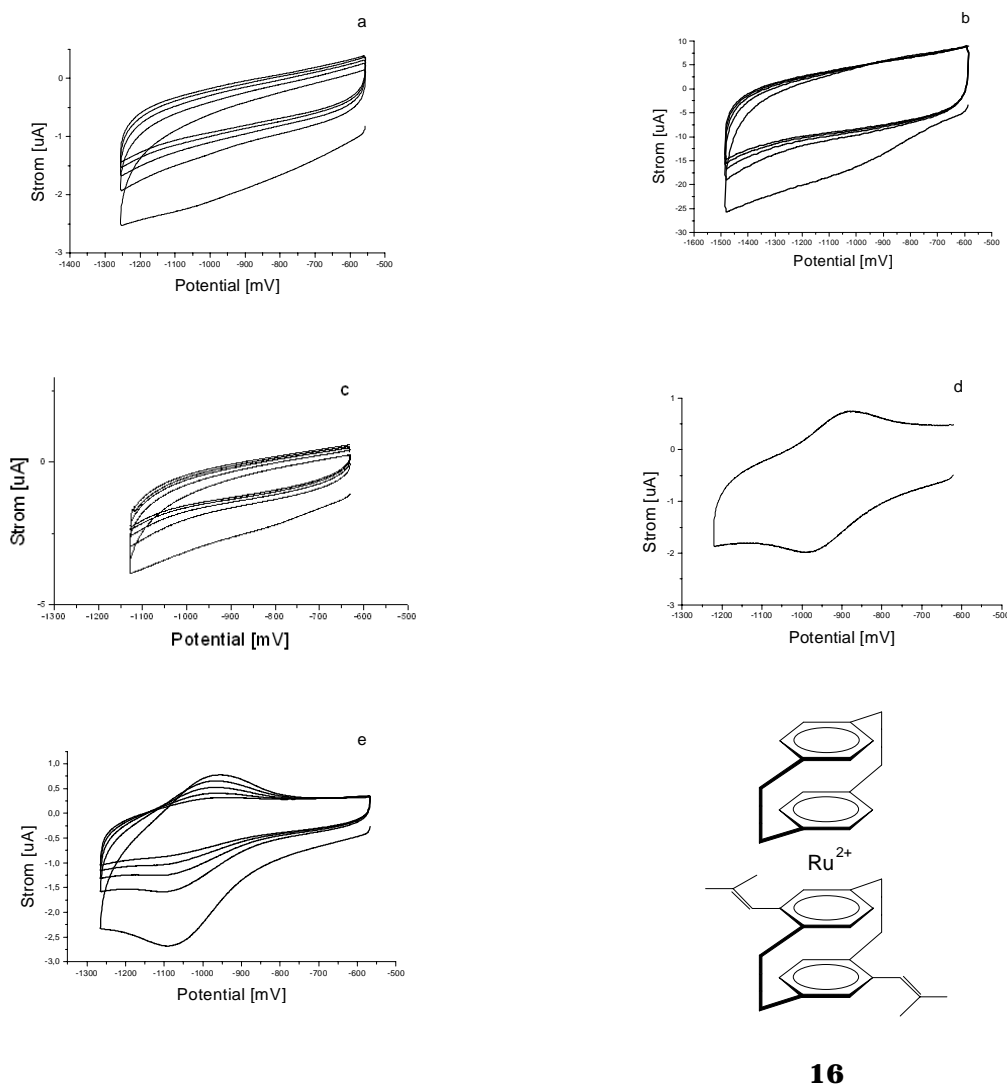


Abb. 25 a - e: Cyclische Voltammogramme der Reduktion einer modifizierten Glaskohle-Elektrode in den monomer-freien Elektrolyten a) - e); 0.1 M TBAHFP, $v=100$ mV/s.

Modifikation wurde durch potentiostatische Oxidation von **16** in a) Propylencarbonat, b) Acetonitril, c) Nitromethan, d) Dichlormethan und e) 1,2-Dichlorbenzol versucht; Monomerkonzentration $c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M.

4.2.2.4.5 Ligandenpolarität

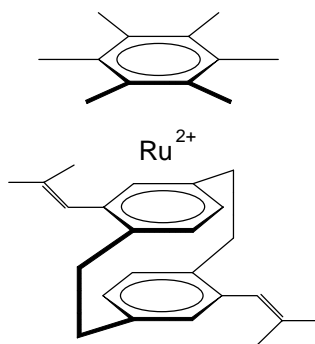
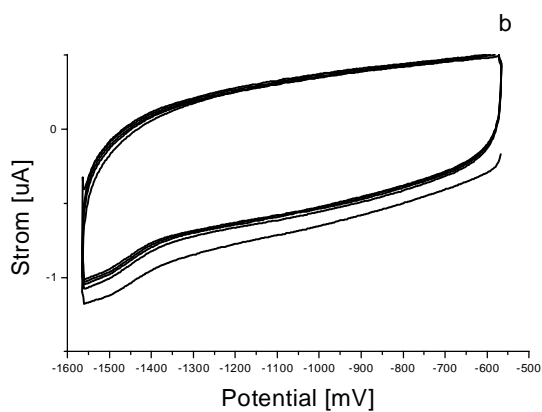
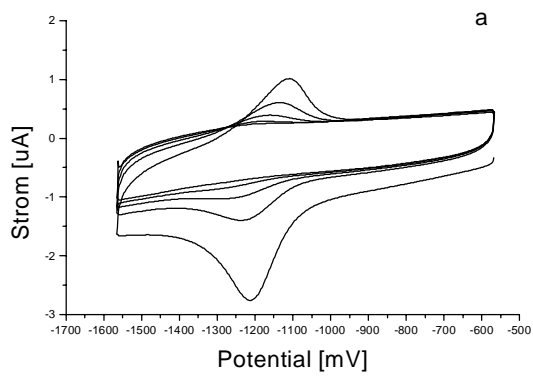
In Abschnitt 4.2.2.4.2 konnte gezeigt werden, dass durch eine Änderung der Solvenspolarität die Löslichkeit des Monomers herabgesetzt und damit die Modifikation der Glaskohle-Elektroden bewirkt werden konnte. In Komplex **15** wird nun der unpolare Divinyl-[2₂](1,4)cyclophan-Ligand gegen den polareren Dimethacrylester[2₂](1,4)cyclophan-Liganden ausgetauscht. Mit Komplex **11b** ($c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M) wird eine Glaskohle-Elektrode mittels des potentiostatischen Multipulsprogramms (siehe Abschnitt 4.2.2.4.1) modifiziert. In Abb. 26 c und d sind die ersten 8 Cyclen der Glaskohle-Elektrode im monomerfreien Elektrolyten (0.06 M TBAHFP/ DCB) zu sehen. Zum Vergleich sind in den Abb. 26 a und b die ersten 8 Cyclen der Reduktion einer durch Oxidation von **15** modifizierten Glaskohle-Elektrode dargestellt. Im letzteren Fall verschwinden nach spätestens 5 Cyclen die Redoxpeaks und nur noch der Grundstrom ist sichtbar (Abb. 26 b). Bei c und d dagegen sind auch nach 10 Cyclen die Adsorptionspeaks, zwar schwach aber dennoch deutlich, zu sehen.

Die auf der Elektrodenoberfläche immobilisierten Ru²⁺/Ru⁰ - Einheiten sind, obwohl die Peakströme von Cyclus zu Cyclus leicht abnehmen, also auch nach 10 Cyclen vorhanden. Es ist vorstellbar, dass in dem polareren Komplex **11b** die Ru⁰-Stufe im unpolaren Lösungsmittel DCB schlechter löslich ist als beim Divinyl-Fall **15**. Dort lösen sich die durch die Reduktion entstehende Ru⁰-Einheiten aufgrund ihrer relativ unpolaren Divinyl-Liganden leichter im unpolaren Lösungsmittel auf und damit erfolgt die Ablösung der auf der GC-Oberfläche immobilisierten Rutheniumeinheiten bei der Reduktion schneller.

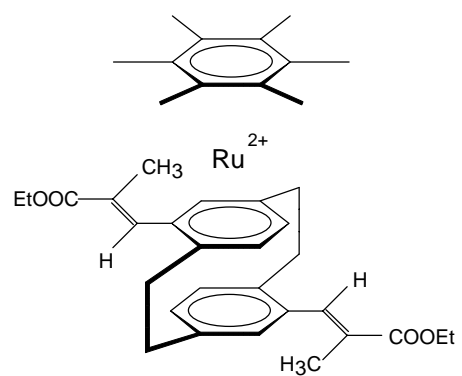
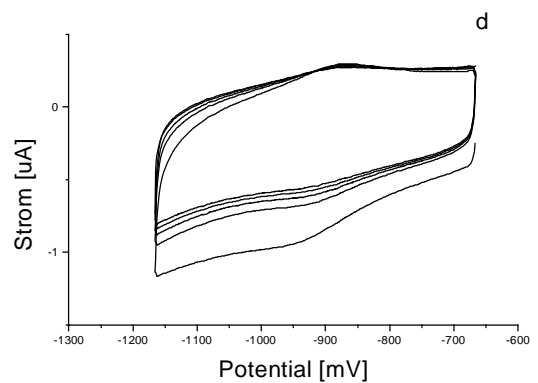
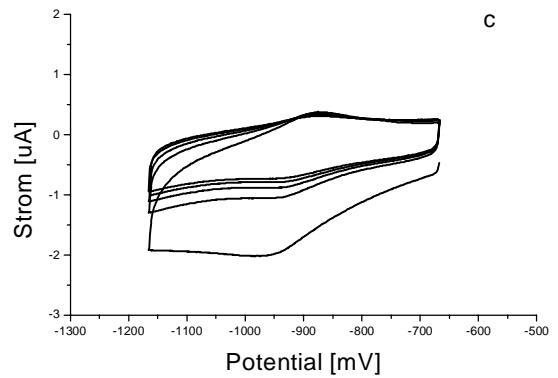
Durch Änderung der Polarität des Lösungsmittels oder der Liganden ergibt sich somit eine Möglichkeit, die Stabilität der Redoxfilme auf der Elektrode bei der Reduktion zu erhöhen:

In unpolaren Lösungsmitteln könnte die unpolare Ru⁰-Stufe durch polare Liganden stabilisiert und somit die Auflösung des Films bei der Reduktion

verhindert werden. Im Falle von **11b** sind allerdings die Adsorptionspeaks im monomerfreien Elektrolyten nicht dauerhaft stabil: Nach weiteren 5 Cyclen verschwinden auch hier die Reduktionspeaks (nicht dargestellt).



15



11 b

Abb. 26: Cyclische Voltammogramme der Reduktion einer mit **15** (a erste vier und *b* zweite vier Cyclen) und **11b** (c erste vier und *d* zweite vier Cyclen) modifizierten Glaskohle-Elektrode im monomerfreien Elektrolyten 0.06 M TBAHFP/DCB bei $v=100$ mV/s.

Modifikation durch potentiostatische Oxidation von **15** ($c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M) bzw **11b** ($c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M) mit $t= 1200$ s.

4.2.2.4.6 Einfluss der Monomerkonzentration

Aus dem Mechanismus der Elektropolymerisation des Monovinylcyclophans **15** kann auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Filmbildung geschlossen werden⁴⁵ (Siehe dazu Kap. 4.3.2.2) :

Im ersten Reaktionsschritt entsteht ein Radikalkation vor der Elektrode, welches mit weiteren frei diffundierenden Monomeren in Lösung über die Ethenyl-Gruppe zu längeren Oligomer-ketten reagiert. Dadurch verarmt die Diffusionsschicht an Monomeren. Das Kettenwachstum kommt zum Erliegen und das entstandene Oligo- bzw. Polymer scheidet sich auf der Elektrode ab. Wird die Monomerkonzentration erhöht, so ist eine verstärkte Oligo- bzw. Polymerbildung vor der Elektrode, und damit ein dickerer Film auf der Elektrode, zu erwarten.

In Abb. 27 a - f ist die Polymerisation von **15** und **16** in zwei verschiedenen Monomer-konzentrationen an Glaskohle und an Platin zu sehen. In allen Fällen wird deutlich, dass eine Konzentrationserhöhung von **15** bzw. **16** die Abscheidung von Filmen auf der Elektroden-oberfläche begünstigt. So kann z.B. an einer durch Oxidation von **15** an Glaskohle in Acetonitril modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten kein Reduktionssignal beobachtet werden, wenn die Monomerkonzentration $c = 3.25 \cdot 10^{-4}$ M bei der Oxidation war (Abb. 27 a). Betrug die Monomerkonzentration $c = 1 \cdot 10^{-2}$ M, so ist ein, wenn auch schwacher aber dennoch deutlich erkennbarer, Reduktionspeak zu sehen (Abb. 27 b). Das Gleiche gilt auch für die Oxidation von Komplex **16** an GC (Abb. 27 e und f). Wird statt Glaskohle Platin als Elektrodenmaterial für die Oxidation von **15** verwendet, so ist der gleiche Effekt sichtbar: Im Falle der hohen Monomerkonzentration kann ein Reduktionspeak beobachtet werden (Abb. 27 c und d).

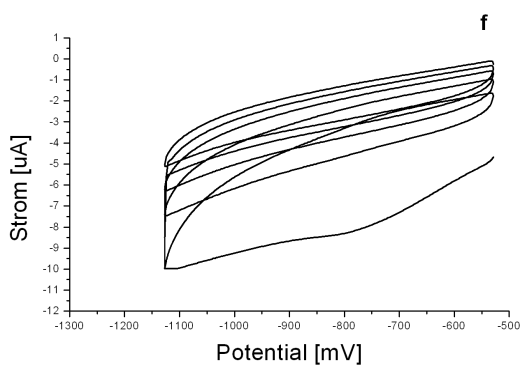
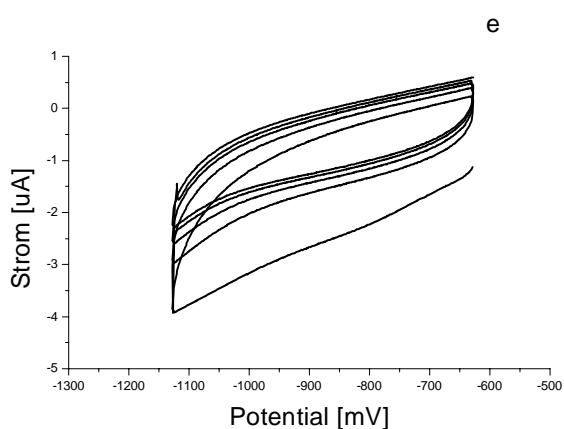
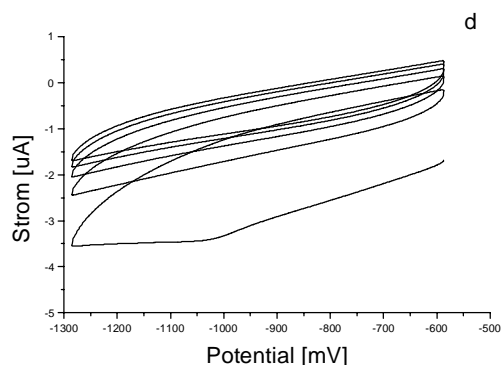
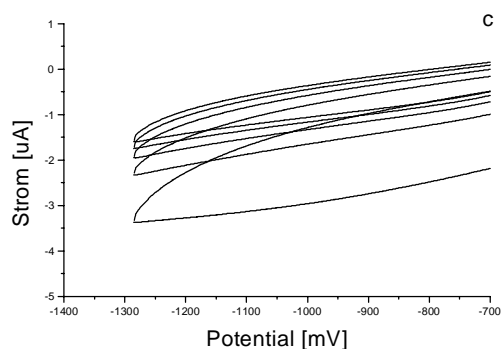
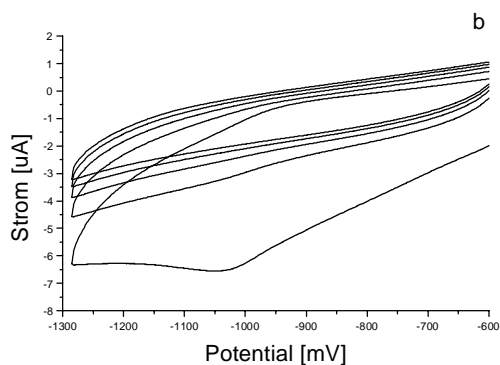
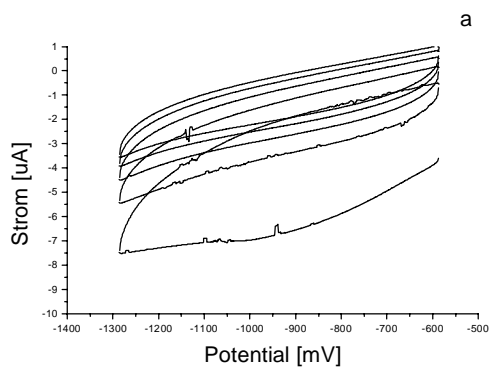


Abb. 27 a,b: Reduktion in monomerfreiem Elektrolyten (0.1 M TBAHFP/Acetonitril) einer durch Oxidation von **15** modifizierten GC-Elektrode bei Monomer-konzentrationen von a) $3.25 \cdot 10^{-4}$ M und b) $1 \cdot 10^{-2}$ M ;

Abb. 27 c,d: Reduktion in monomerfreiem Elektrolyten (0.1 M TBAHFP/Acetonitril) einer durch Oxidation von **15** modifizierten Platin-Elektrode bei Monomer-konzentrationen von c) $3.25 \cdot 10^{-4}$ M und d) $1 \cdot 10^{-2}$ M ;

Abb. 27 e,f: Reduktion in monomerfreiem Elektrolyten (0.1 M TBAHFP/Acetonitril) einer durch Oxidation von **16** modifizierten GC-Elektrode bei Monomer-konzentrationen von e) $3.25 \cdot 10^{-4}$ M und f) $1 \cdot 10^{-2}$ M ;

4.2.2.5 Vergleich der Ergebnisse

Die Komplexe **15** und **16** wurden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität an GC- bzw. Platin-Elektroden mit einem potentiostatischen Multipulsprogramm bei stark positiven Potentialen oxidiert. Mittles cyclischer Voltammetrie konnten anschliessend im monomer-freien Elektrolyten die Peaks der immobilisierten Rutheniumzentren beobachtet werden.

Dabei können folgende Beobachtungen gemacht werden:

- Das Elektrodenmaterial ist von entscheidender Bedeutung: Alle Reduktionspeaks konnten nur an GC beobachtet werden. Dies gilt sowohl für **15** als auch für Komplex **16**. Eine Ausnahme bildet die Oxidation von **15** an Platin/Acetonitril in hoher Monomerkonzentration (Abb. 27 d).
- Die Erhöhung der Monomerkonzentration bewirkt die Abscheidung von stabileren Filmen, die dann auch im monomerfreien Elektrolyten beobachtet werden können. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Filmbildung ergibt sich auch aus dem postulierten Reaktionsmechanismus der Polymerisation (Abschnitt. 4.3.2.2).
- Die größten Adsorptionspeaks im monomerfreien Elektrolyten konnten in den unpolaren Lösungsmitteln (DCB, Dichlormethan und Nitromethan) beobachtet werden: In PC gab es in keinem Falle, in Acetonitril nur im Falle der hohen Monomer-konzentration Reduktionssignale im monomerfreien Elektrolyten (Abb. 27 b und d). Da die Komplexe **15** und **16** in den polaren Lösungsmitteln gut, in den unpolaren dagegen schlecht löslich waren, hängt die Filmabscheidung wohl mit der Monomerlöslichkeit zusammen.
- Die Intensität aller Adsorptionspeaks im monomerfreien Elektrolyten nahm mit zunehmender Cyclenzahl sukzessive ab und am Ende war kein Peak mehr zu sehen. Durch die Änderung der Ligandenpolarität, also von unpolaren Divinyl - zum polaren Dimethacrylesterliganden,

war eine Stabilisierung der Redoxpeaks im monomerfreien Elektrolyten zu sehen: Nicht nach 5 - wie im Falle des Divinylkomplexes **15** - sondern erst nach 10 Multicyclen verschwand der Redoxpeak im Falle des Dimethacryl-komplexes **11b**. Vermutlich hängt dies mit der Schlechtlöslichkeit der unpolaren Ru⁰-Stufe bei der Reduktion der Komplexe zusammen: Beim Komplex **15** mit dem unpolaren Divinyliliganden ist wohl die reduzierte Ru⁰-Stufe im unpolaren Lösungsmittel DCB besser löslich als im Falle des Komplexes **11b** mit dem polaren Dimethacryl-esterliganden.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass bei der Filmbildung zwei entgegengesetzte Tendenzen zu berücksichtigen sind:

Einerseits kann durch eine Konzentrationserhöhung des Monomers eine verstärkte Filmbildung erreicht werden. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn sich der Komplex entsprechend gut im Solvens löst. Dazu entgegengesetzt ist aber die Tatsache, dass, wenn die Löslichkeit des Komplexes zu hoch ist, was ja vor allem für die polaren Lösungsmittel der Fall ist, die bei der Oxidation entstehenden Oligo- bzw. Polymere wohl nicht so leicht auf der Elektrode abgeschieden und somit keine Adsorptionspeaks im monomerfreien Elektrolyten beobachtet werden können.

Aus den Peakflächen A_p der Adsorptionspeaks kann nun nach $Q = A_p/v$ die übertragene Ladung Q und - unter der Annahme, dass es sich um Zweielektronen-Redoxzentren ($Ru^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ru^0$) handelt - die Oberflächenkonzentration $\Gamma_o = Q/AFn$ ermittelt werden²⁹. Aus den Oberflächenkonzentrationen Γ_o (Einheit: mol/cm²) kann auf die Teilchenzahl pro cm² und unter der Annahme, dass nur eine Monolage auf der Oberfläche abgeschieden wurde, der "Platzbedarf" eines Teilchens pro Å² ermittelt werden (Tabelle 6).

Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, dass die größten Oberflächenkonzentrationen für die Oxidation der Komplexe **15** und **16** in den unpolaren Lösungsmitteln gefunden werden: Sie liegen zwischen $1.1 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² für **16** an GC/CH₂Cl₂ und $1.9 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² für **15** an GC/DCB. Damit entsprechen Sie den Oberflächenkonzentrationen für Substanzen mit niedrigem

Molekulargewicht, die sich im Bereich zwischen 10^{-9} und 10^{-10} mol/cm² für eine Monolage befinden⁵⁵.

Werden die Kovalenz- und van-der-Waals-Radien aus der Röntgenstrukturanalyse des Diesters **9b** zugrunde gelegt, so ergibt sich als zylindrische Grundfläche eines Teilchens für **11b** ungefähr ein Wert von 300 Å² und für **15** und **16** einer von ca. 150 Å²^[11]. Werden diese Werte mit denen die für eine Monolage (Tabelle 6) berechnet wurden verglichen, so ist ersichtlich, dass die Rutheniumfilme die aus der Oxidation von **16** an GC/DCB bzw. an GC/CH₂Cl₂ und von **15** an GC/CH₂Cl₂ erhalten wurden, ungefähr in einer Monolage auf der Elektrodenoberfläche vorliegen (Angström²/Teilchen ≈ 150). Der "Platzbedarf" eines Teilchens aus der Oxidation von **15** an GC/DCB hingegen ist kleiner (86 Å²) als der, der für eine Monolage berechnet wird. In diesem Fall sind wohl mehrere Schichten des Komplexes Poly-**15** auf der Elektrodenoberfläche immobilisiert. Die bei der Oxidation von **11b** an GC/DCB, **15** an GC/CH₃NO₂ bzw. an Pt/CH₃CN und GC/CH₃CN (mit c= 1*10⁻² M) entstehenden Redox-polymere sind hingegen auf der Oberfläche wahrscheinlich als Submonolage vorhanden (Angström²/Teilchen > 150).

Tab. 6: Ladungen, Oberflächenkonzentrationen, Teilchenzahl pro cm² und "Platzbedarf" bezogen auf eine Monolage eines oberflächenimmobilisierten Teilchens in Angström²

	Ladung [10 ⁻⁶ C] Q = A _p /v	Oberflächenkonz. [mol/cm ²] •Γ _o = Q / A * F * n	Teilchenzahl [Teilchen/cm ²]	"Platzbedarf" [Angström ² /Teilchen]
Elektrodenmaterial	Monomerkonzentration (c= 1*10 ⁻² M)			
15 an Pt/CH ₃ CN	0,43	3,2*10 ⁻¹¹	1,9*10 ¹³	523
Ligandenpolarität				
11b an C/DCB	0,34	2,5*10 ⁻¹¹	1,5*10 ¹³	660
Ligandenstruktur	Monomerkonzentration (c= 3.25*10 ⁻⁴ M)			
16 an GC/PC	-	-	-	-
16 an GC/CH ₃ CN	¹⁾	-	-	-
16 an GC/CH ₃ NO ₂	²⁾	-	-	-

16 an GC/CH ₂ Cl ₂	1,53	1,1*10 ⁻¹⁰	6,8*10 ¹³	147
16 an GC/DCB	1,69	1,3*10 ⁻¹⁰	7,5*10 ¹³	133
Lösungsmittelpolarität	Monomerkonzentration (c= 3.25*10 ⁻⁴ M)			
15 an GC/PC	-	-	-	-
15 an GC/CH ₃ CN	^{*)} siehe unten	-	-	-
15 an GC/CH ₃ NO ₂	^{**)} siehe unten	-	-	-
15 an GC/CH ₃ NO ₂	0,59	4,3*10 ⁻¹¹	2,6*10 ¹³	383
15 an GC/CH ₂ Cl ₂	1,65	1,2*10 ⁻¹⁰	7,4*10 ¹³	136
15 an GC/DCB	2,6	1,9*10 ⁻¹⁰	1,2*10 ¹⁴	86
Abscheidungs- methode	Monomerkonzentration c= 3.25*10 ⁻⁴ M von 15 an GC/DCB			
CV: v = 50mV/s	-	-	-	-
Pulsprogramm t _{ges} = 400s	0,7	5,2*10 ⁻¹¹	3,1*10 ¹³	322
Pulsprogramm t _{ges} = 1200s	2,61	1,9*10 ⁻¹⁰	1,2*10 ¹⁴	86
Pulsprogramm t _{ges} = 1600s	1,69	1,3*10 ⁻¹⁰	7,5*10 ¹³	133

^{*)}, <sup>**) Lösungsmittelpolarität bei einer Monomerkonzentration c = 1*
10⁻² M</sup>

15 an GC/CH ₃ CN	^{*)} 1,11	8,1*10 ⁻¹¹	4,9*10 ¹³	206
15 an GC/CH ₃ NO ₂	^{**) 0,82}	6,2*10 ⁻¹¹	3,7*10 ¹³	267

4.3 Elektrogravimetrie der Liganden und Komplexe

Analoge Befilmungsexperimente wie unter 4.2 beschrieben, wurden mit Elektroden durchgeführt, die auf Schwingquarzen aufgebracht waren. Über die Änderung der Resonanzfrequenz eines solchen 10 MHz-Quarzes können Massenänderungen detektiert werden (elektrochemische Quarzmikrowaage: EQCM; vgl. Abschnitt 6.2.2), die weiteren Aufschluß über das abgeschiedene Material geben. Als Elektrodenmaterial wurde Platin und Graphit verwendet.

Um die Haftung der 70 nm dicken Platinschicht auf dem Quarzplättchen zu erhöhen, wurde vorher eine 10 nm dicke Chromschicht auf den Quarz gesputtert. Graphit wurde dann - da Glaskohle nicht verdampft werden kann - bei Bedarf auf die Platinschicht gedampft. Abhängig von der Geometrie der bedampften Elektrodenflächen ergaben sich unterschiedliche

Empfindlichkeiten der Schwingquarze: 0.14 ng/Hz für den Quarztyp 1 und 0.44 ng/Hz für den Quarztyp 2 (vgl. Abschnitt 6.2.2).

4.3.1 Eichung der elektrochemischen Quarzmikrowaage

Zur Überprüfung der Proportionalität zwischen Massen- und Frequenzänderung (Gl. 4) kann ein System dienen, bei dem der Zusammenhang zwischen der Ladungs- und Massenänderung bekannt ist. In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Abscheidung von Ag (aus AgClO_4 bzw. AgBF_4) auf Platin bzw. Graphit in Acetonitril zur Bestimmung der gravimetrischen Proportionalitätskonstante C_{QMW} benutzt. Die Abscheidung erfolgte durch potentiodynamische bzw. potentiostatische Reduktion der Silberionen aus einer 0.01 M Silbersalz-Lösung in Acetonitril.

Abb. 28 zeigt a) das cyclische Voltammogramm, b) den Potential - Frequenz und c) den Frequenz-Ladungs-Verlauf (f/q-Plot) der potentiodynamischen Abscheidung von Silber aus einer 0.01 M AgClO_4 -Lösung in Acetonitril bei einer Vorschubgeschwindigkeit $v = 100 \text{ mV/s}$ an einem Quarz vom Typ 1.

Beginnend von +330 mV wird das Potential in die negative Richtung bis -775 mV verändert. Bei ca. -130 mV ist der Peak der Reduktion $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ zu sehen. Im Frequenz- Potential-Schaubild (Abb. 28 b) ist ab diesem Potential eine Frequenzabnahme (also Massenzunahme) zu beobachten. Hier scheidet sich nun Silber auf der Oberfläche ab. Auch beim anschließenden Rückscan scheidet sich Silber auf der Platinoberfläche bis zu einem Potential von ca. -50 mV ab. Mit zunehmend positivem Potential ist die Auflösung (ab ca. +100 mV erfolgt Frequenzzunahme) der Silberschicht zu erkennen (vgl. dazu auch Oxidationspeak in cyclischem Voltammogramm in Abb. 28 a).

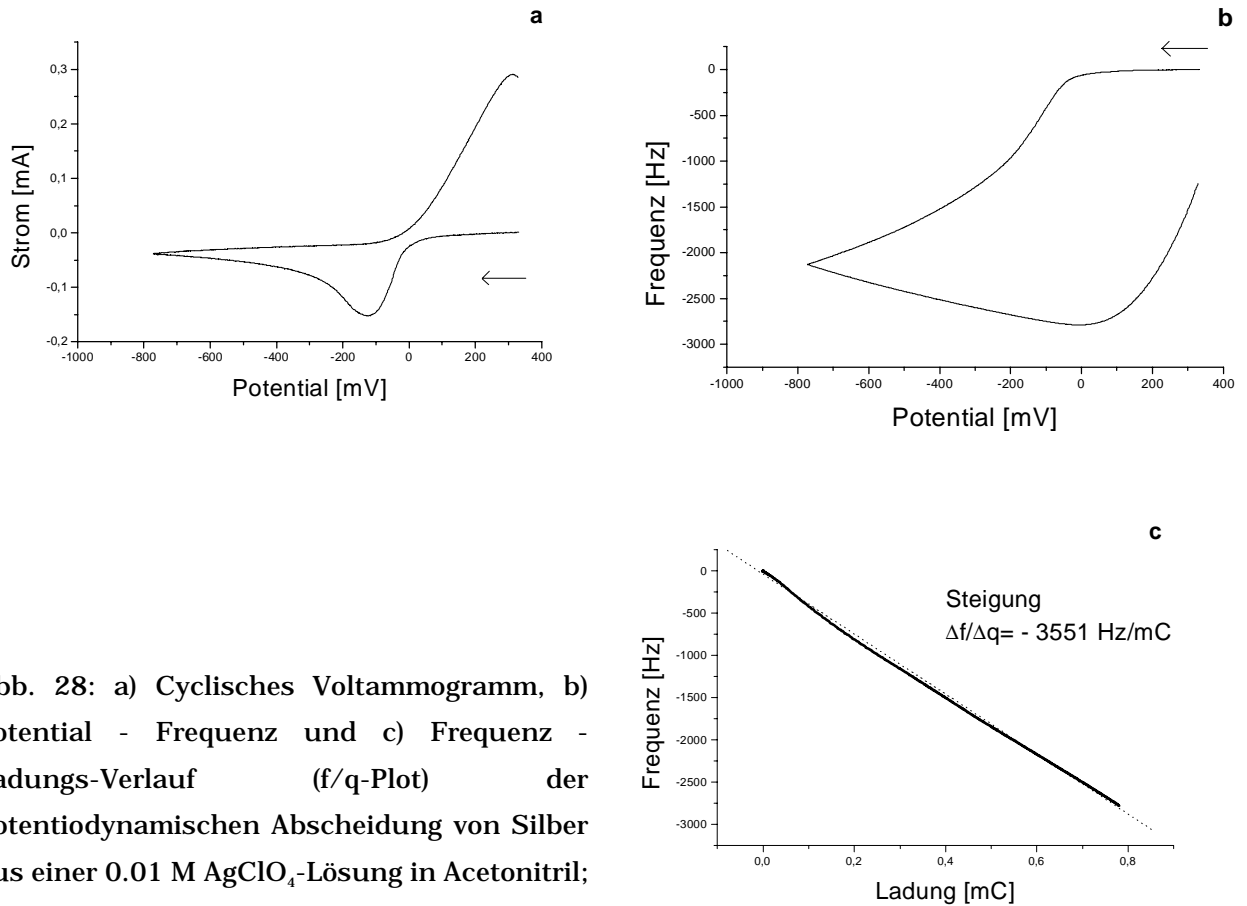


Abb. 28: a) Cyclisches Voltammogramm, b) Potential - Frequenz und c) Frequenz - Ladungs-Verlauf (f/q-Plot) der potentiodynamischen Abscheidung von Silber aus einer 0.01 M AgClO_4 -Lösung in Acetonitril; $v = 100 \text{ mV/s}$;

Aus dem f/q-Plot in Abb. 28 c kann die Steigung $\Delta f/\Delta q = - 3551 \text{ Hz/mC}$ entnommen werden.

Mit den Beziehungen^{35,62}

$$\frac{\Delta f}{\Delta q} = \frac{M}{z} \cdot C_{EQMW} \quad (\Rightarrow C_{EQMW} = \frac{\Delta f}{\Delta q} \cdot \frac{z}{M})$$

und

$$C_{EQMW} = \frac{1}{C_{QMW} \cdot F} \cdot \frac{A_{osc}}{A_{el}}$$

ergibt sich mit $z = 1$, $M = 107.9 \text{ g/Mol}$, $F = 96485 \text{ C/mol}$, A_{osc} (= schwingungsaktive Fläche) = 3.14 mm^2 und A_{el} (= elektroaktive Fläche) = 7.14 mm^2 für die elektrochemische Proportionalitätskonstante ein Wert von

$$C_{EQMW} = - 33187 \quad \left[\frac{\text{Mol} \cdot \text{Hz}}{\text{g} \cdot \text{C}} \right]$$

für den Quarztyp 1 (siehe dazu auch Kap. 6.2.2).

Damit ist die gravimetrische Proportionalitätskonstante $C_{\text{QMW}} = - 0.14 \text{ ng/Hz}$. Die theoretische C_{QMW} kann nach Gl. 5 (Abschnitt 3.2) berechnet werden. Wenn für die schwingende Fläche $A_{\text{osc}}=3.14 \text{ mm}^2$ eingesetzt wird, stimmt die theoretische exakt mit der gemessenen C_{QMW} überein.

Für die Abscheidung von Silber an Graphit in Acetonitril wird für C_{QMW} ebenfalls $- 0.14 \text{ ng/Hz}$ gefunden (berechnet aus der Steigung in Abb. 29). Damit kann also auch eine mit Graphit bedampfte Platinelektrode für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet werden.

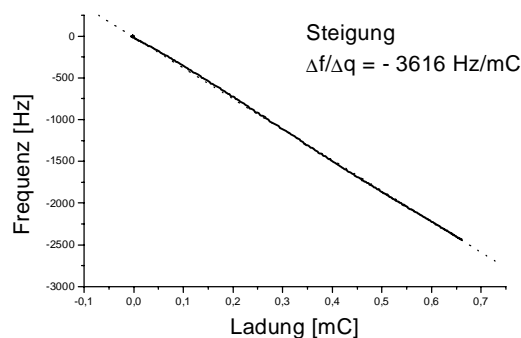


Abb. 29: f/q -Plot der potentiodynamischen Abscheidung von Ag^+ an Graphit/ $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M}$ TBAHFP mit $v = 100 \text{ mV/s}$; gestrichelt ist die Ausgleichsgerade eingezeichnet.

Mit Hilfe der gravimetrischen Proportionalitätskonstanten C_{QMW} kann nun aus den Frequenz-daten die jeweils auf der Elektrode abgeschiedene Masse berechnet werden. Abb. 30 zeigt den m/q -Plot für Abb. 28 c.

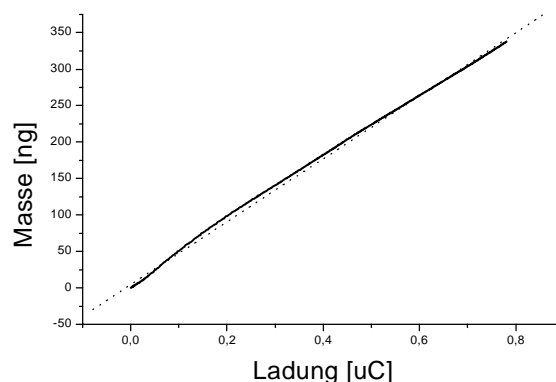


Abb. 30: Masse - Ladungs-Verlauf (m/q -Plot) der potentiodynamischen Abscheidung von Silber aus einer 0.01 M AgClO_4 -Lösung in Acetonitril; $v= 100 \text{ mV/s}$

Für die Befilmungsexperimente an Schwingquarzen wurde auch 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet (siehe Abschnitt 4.3.2.4). Da 1,2-

Dichlorbenzol ein unpolares Lösungsmittel ist, löst sich keines der für die Kalibrierung üblicherweise benutzten Metallsalze (AgBF_4 , AgNO_3 , AgClO_4 , CuNO_3) darin auf. Aufgrund der Tatsache, dass hauptsächlich die Viskosität eines Lösungsmittels zur Dämpfung der Quarzschwingung in einem flüssigem Medium beiträgt⁵⁶, wurde als Vergleich für 1,2-Dichlorbenzol ein Lösungsmittel ähnlicher Viskosität - Propylencarbonat - herangezogen: In Abb. 31 ist der erste Hinscan der potentiodynamischen Abscheidung aus einer 0.01 M AgBF_4 - Lösung an Platin in Propylen-carbonat bei Potentialen zwischen +1200 und -100 mV dargestellt.

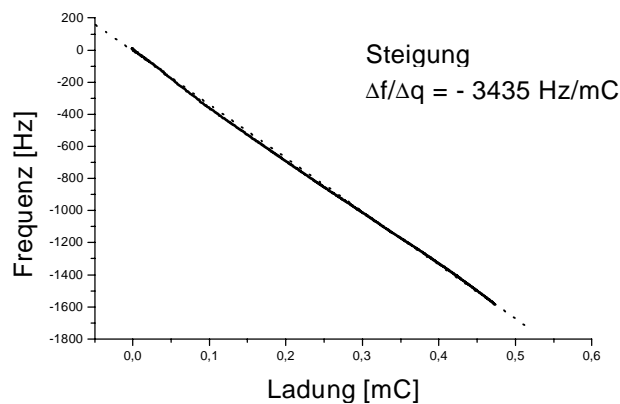


Abb. 31: f/q -Plot der potentiodynamischen Abscheidung einer 0.01 M AgBF_4 - Lösung an Pt/0.1 M TBAHFP /Propylencarbonat ; ($v= 100 \text{ mV /s}$)

Auch hier stimmt der Wert der experimentellen C_{QMW} , der sich aus der Steigung des f/q -Plots ergibt, mit der theoretisch berechneten gravimetrischen Proportionalitätskonstanten überein (- 0.14 ng/Hz).

Abb. 32 zeigt den Frequenz - Ladungsverlauf der potentiostatischen Abscheidung von Ag an Platin bei $E= - 200 \text{ mV}$ für den Quarztyp 2 (siehe dazu auch Kap. 6.2.2). Im f/q -Plot ergibt sich ein linearer Verlauf mit einer Steigung von $\Delta f/\Delta q = - 2538 \text{ Hz/mC}$.

Damit ist

$$C_{\text{EQMW}} = - 23521 \quad \left[\frac{\text{Mol} \cdot \text{Hz}}{\text{g} \cdot \text{C}} \right]$$

Mit $F=96485 \text{ C/mol}$, $A_{\text{osc}} = 9.14 \text{ mm}^2$ und $A_{\text{el}} = 9.14 \text{ mm}^2$ ergibt sich für die gravimetrische Proportionalitätskonstante C_{QMW} ein Wert von 0.44 ng/Hz.

Dieser Wert wurde auch mit potentiodynamischen Messungen von AgClO_4 in Acetonitril erhalten. Der theoretisch zu

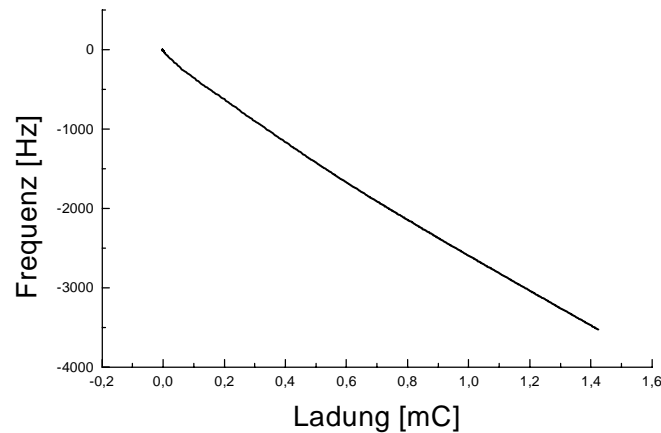


Abb. 32 : f/q -Plot der potentiostatischen Abscheidung von Ag an Pt/ $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M TBAHFP.

erwartende Wert nach Gl. 5 (Abschnitt 3.2) ist -0.41 ng/Hz wenn für die schwingende Fläche $A_{\text{osc}}=9.14$ mm^2 eingesetzt wird. Damit beträgt die Abweichung zwischen experimentell ermitteltem und theoretischem Wert ca. 7 %. Sie liegt im Rahmen der Messgenauigkeit.

Damit wurden nun die für die Messung einzusetzenden Schwingquarze mit einem bekannten System geeicht. Unter der Annahme, dass die entstehenden Redoxfilme sich ebenso starr verhalten wie die abgeschiedenen Silberfilme - was in erster Näherung für dünne Filme angenommen werden kann - können die bei der Polymerisation gemessenen Frequenzen mit Hilfe der gravimetrischen Proportionalitätskonstante C_{QMW} direkt auf die Masse umgerechnet werden.

4.3.2 Oxidative Polymerisation der Komplexe und Modifikation der Elektroden

4.3.2.1 Grundströme

Vor der Aufnahme der eigentlichen Messung wurden immer Grundströme aufgenommen, um die Qualität des Lösungsmittels und den Messbereich zu prüfen. Abb. 33 zeigt die Grundströme eines Graphitschwingquarzes in Acetonitril. Dabei sind in Abb. 33 a,b,c die Reduktions- und in Abb. 33 d,e,f die Oxidationsbereiche der Messung dargestellt.

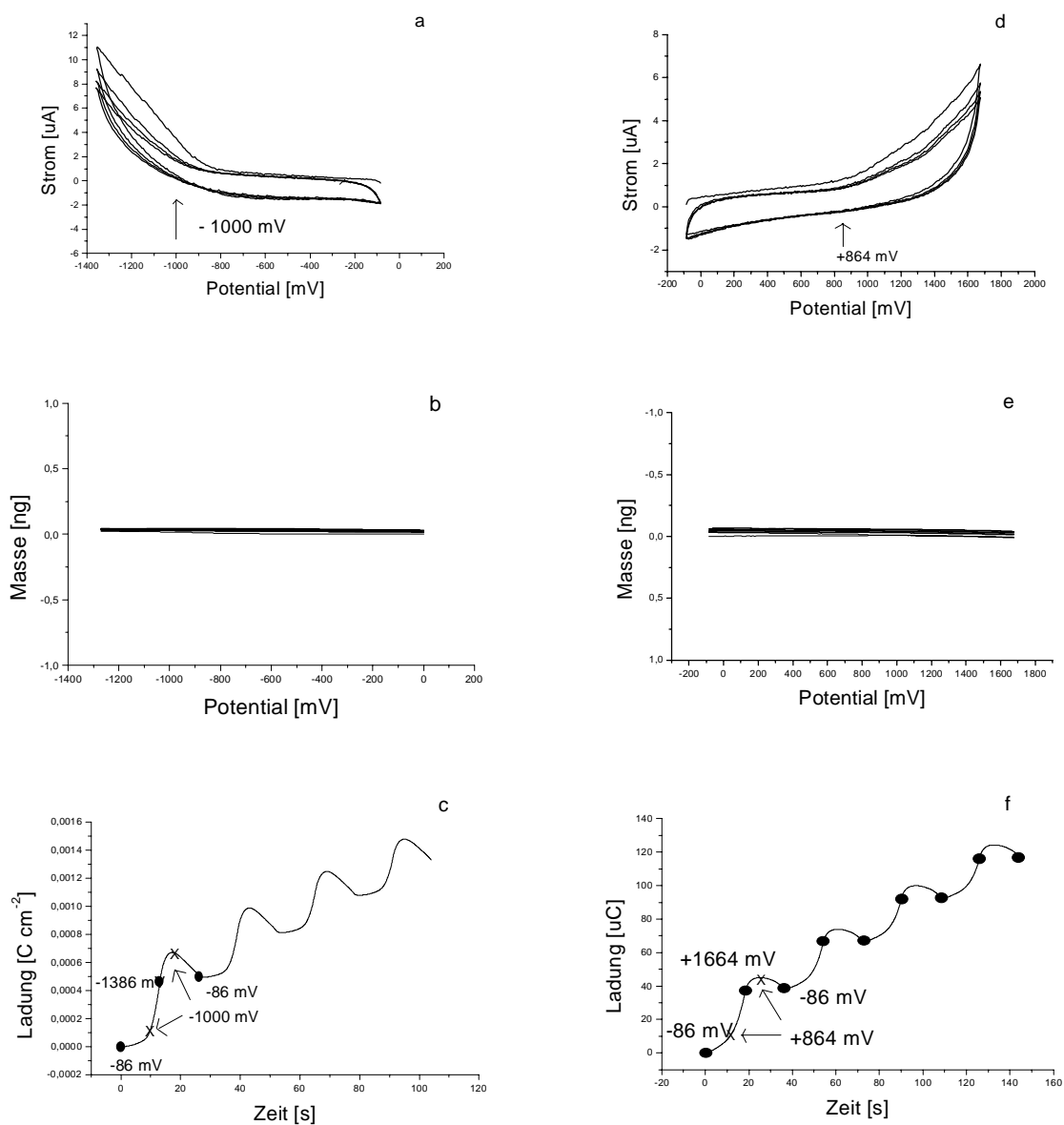


Abb. 33: Grundströme (a,d), Masse-Potential- (b,e) und Ladungs-Zeit-Verlauf (c,f) eines blanken Graphit - Schwingquarzes in Acetonitril / 0,1 M TBAHFP/CH₃CN, $v = 100$ mV/s.

Reduktionsbereich: a, b, c

Oxidationsbereich: d, e, f

Im cyclischen Voltammogramm ist der Anstieg des Grundstroms ab ca. -1000 mV im Reduktions- (Abb. 33 a) bzw. ab ca. +864 mV (Abb. 33 d) im Oxidationsbereich zu sehen. Der erhöhte Grundstrom hat keine Massenänderungen auf der Elektrode zur Folge (Abb. 33 b bzw. e).

Wird die Ladung gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 33 c bzw. f) ergibt sich eine irreversible Ladungszunahme pro Cyclus: Auch nach dem Umschaltpotential bei -1386 mV (Reduktionsfall : Abb. 33 c) erhöht sich die Ladung und nimmt erst ab -1000 mV wieder ab. Diese irreversible Zunahme hängt mit dem Auftreten eines Faradayschen Stroms in diesem Bereich zusammen. Der Faradaysche Strom ist auf die Zersetzung des Solvens zurückzuführen.

Ein Vergleich des geflossenen Stromes (bzw. Ladung) zwischen einer blanken und modifizierten Elektrode ergibt (vgl. dazu cyclische Voltammogramme in Abb. 34 a auf S. 71 ff.), dass die gemessenen Ströme an der blanken Elektrode grösser sind als die an einer mit dielektrischem Polymer modifizierten Elektrode. Der Grund ist, dass die Oberfläche der modifizierten Elektrode mit nichtleitendem Material bedeckt ist und der Stromdurchsatz somit absinkt. Dadurch ist prinzipiell eine Grundstromkorrektur bei den modifizierten Elektroden nicht möglich⁵⁷.

4.3.2.2 Oxidation des HMB-Komplexes 15

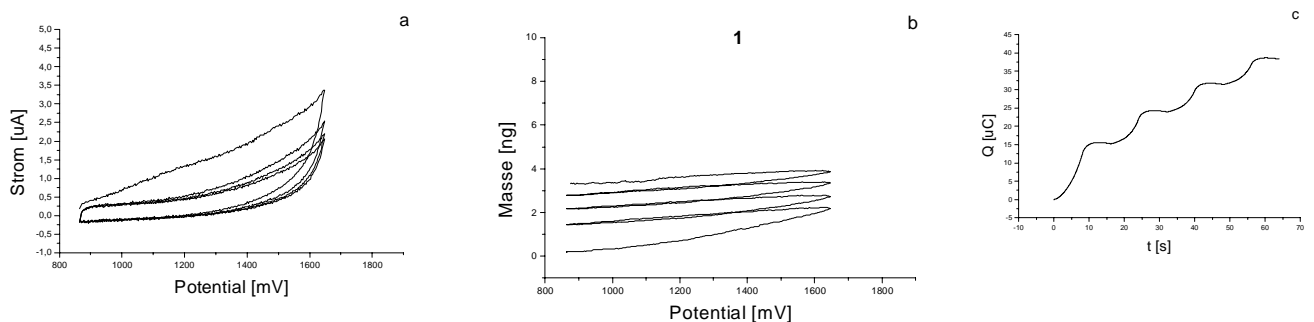
Eine mit Graphit beschichtete 10 MHz Platin-Schwingquarzelektrode wird mit einer Lösung von **15** ($c=3 \cdot 10^{-3}$ M) in Acetonitril mittels cyclischer Voltammetrie bei Potentialen zwischen +864 mV und +1664 mV elektrochemisch modifiziert.

Abb. 34 a zeigt das cyclische Voltammogramm, 34 b die Masse-Potential- und 34 c die Ladungs-Zeitänderungen an, die während der Cyclen erfolgen: Dabei entsprechen die Indizes 1 bis 8 in den Schaubildern der Reihenfolge, mit der die CV-Cyclen durchfahren wurden. Softwarebedingt konnten nur 4 Cyclen auf einmal aufgenommen werden. Da das Oxidationspotential der Ru(II)vynylkomplexe am Ende des Potentialfensters liegt, ist kein Peak

sondern nur ein Anstieg des Grundstroms im Vergleich zum Grundstrom des monomerfreien Elektrolyten erkennbar, der im Multisweep-Experiment dann stark abnimmt. Dies ist in Abb. 34 a zu beobachten: Der Strom ist beim ersten Cylcus am größten und nimmt von da an stetig ab, bis ein Wert erreicht wird, ab dem sich mit der Cyclenzahl nichts mehr ändert. Ursache dafür ist wohl, dass das abgeschiedene oligo- bzw. polymere Material den Strom nicht leitet und somit mit zunehmender Befilmung die Elektrode isoliert wird.

Die korrespondierende Masse-Potential-Kurve ist in Abb. 34 b zu sehen: Während des ersten

Cyclus erfolgt eine irreversible Massenzunahme von ca. 1.4 ng. Im Gegensatz zum Fall des monomerfreien Elektrolyten (Abb. 33 b, e), wo keine Massenänderung auch nach mehreren Cyclen beobachtet werden konnte, scheidet sich hier Material auf der Elektrode ab. Weitere drei Oxidationscyclen bewirken eine Massenzunahme von jeweils ca. 0.7 ng pro Cyclus. Mit zunehmender Cyclenzahl wird die Elektrode sukzessive bedeckt und nach 32 Oxidations-cyclen haben sich ca. 7.5 ng Material auf der Elektrode abgeschieden. Bei den letzten vier Oxidationscyclen (vergrößerte Ansicht in Abb. 34 Schaubild 8) ist eine nahezu *reversible* Massenzunahme und -abnahme von ca. 0.5 ng pro Cyclus sichtbar. Diese cyclischen Massenänderungen mit dem Potential sind wohl auf das Ein- und Auswandern von Anionen und Lösungsmittelmolekülen (zur Wahrung der Elektroneutralität) während der Auf- und Entladung des Polymerfilms auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen.



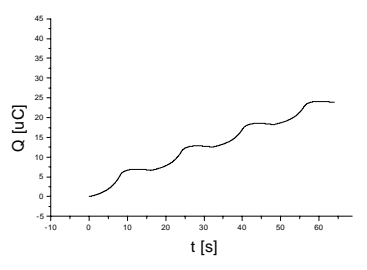
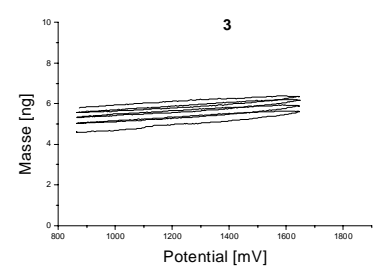
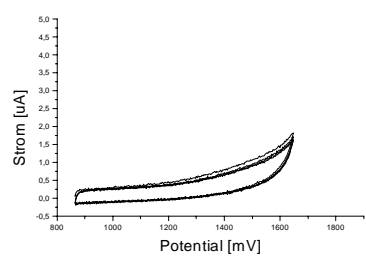
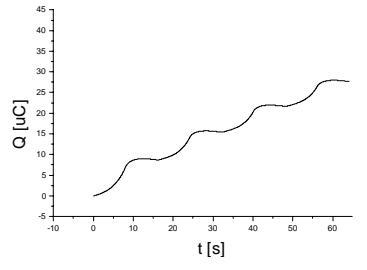
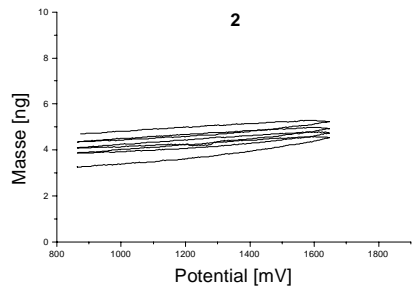
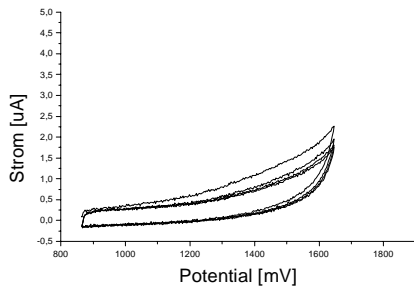
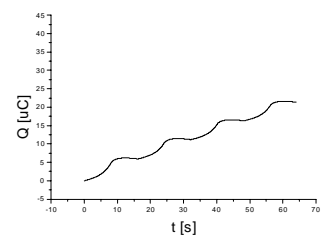
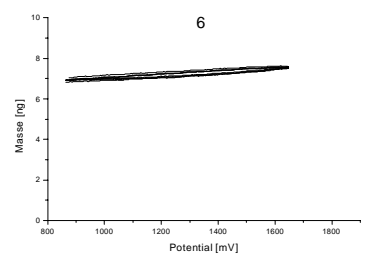
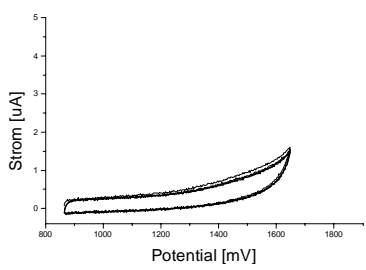
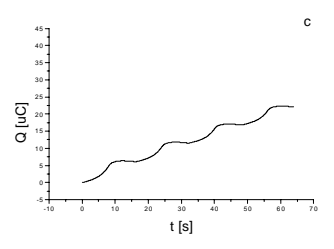
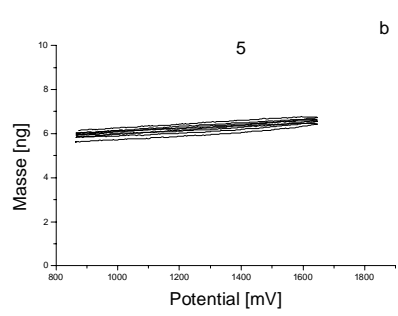
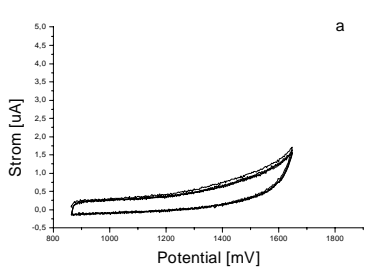
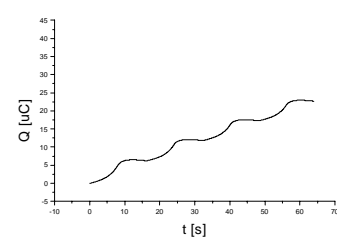
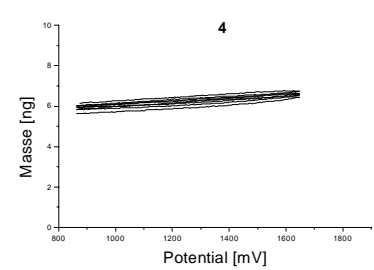
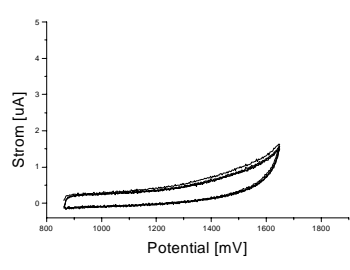


Abb. 34: a) cyclisches Voltammogramm, b) Masse-Potential- c) Ladungs-Zeit-Kurven von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz in Acetonitril / 0.1M TBAHFP, $v = 100$ mV/s



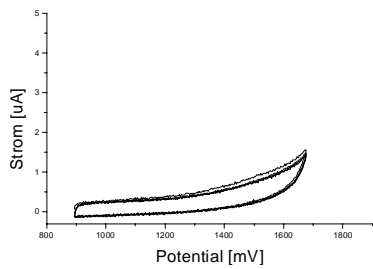


Abb. 34 a

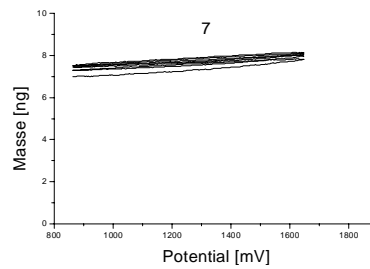


Abb. 34 b

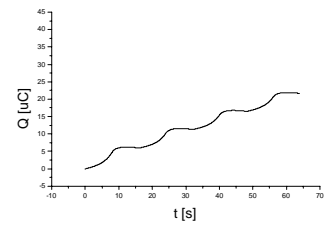


Abb. 34 c

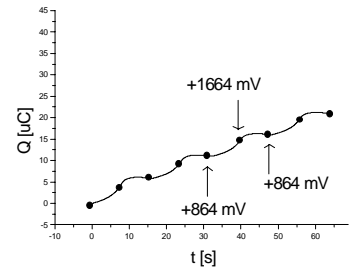
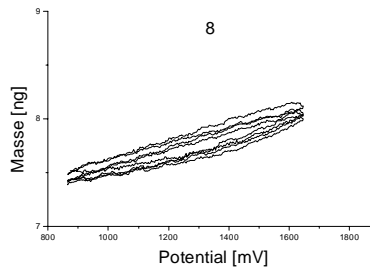
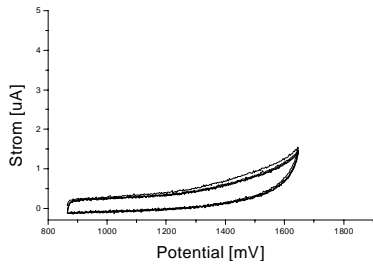


Abb. 34: Fortsetzung

Die Ladungs-Zeit-Schaubilder in Abb. 34 c zeigen eine irreversible Zunahme der Ladung pro Cyclus. Als Anteile zum Ladungsbeitrag können, ausser den Faradayschen Stromanteilen des Grundstroms in diesem Potentialbereich für den Hinscan (also von +864 mV bis +1664 mV) in Betracht gezogen werden^{58,,59,60}:

- Oxidation der monomeren Einheiten (vor der Elektrode bzw. noch im Film vorhandene)
- Aufladung des gebildeten Redoxfilms und Wanderung von Anionen und Lösungsmittel in den Film zum Ladungsausgleich. Aus der Elektroneutralitäts-bedingung ist prinzipiell Kationeneinlagerung nicht zu erwarten.

Als Anteile zum Ladungsbeitrag können für den Rückscan (also von +1664 mV bis +864 mV) die Entladung des Redoxfilms und Wanderung von Anionen und Lösungsmittel aus dem Film zum Ladungsausgleich in Betracht gezogen werden.

In Abb. 35 sind die Ladungsbeiträge die jeweils in vier Cyclen übertragen werden (entspricht einem Punkt), gegen die Cyclenzahl dargestellt. In den

ersten 16 Cyclen ist ein 40 %iger Abfall der geflossenen Ladung (von 38,3 μC auf 22.6 μC) zu verzeichnen, der dann auf 20,9 μC abnimmt. Mit der zunehmenden Blockade der Elektrodenoberfläche durch die dielektrischen Oligo- und Polymere, werden immer weniger Rutheniummonomere pro Cyclus oxidiert. Dabei nimmt die geflossene Ladung ab und erreicht einen Grenzwert (bei ca. 20 μC).

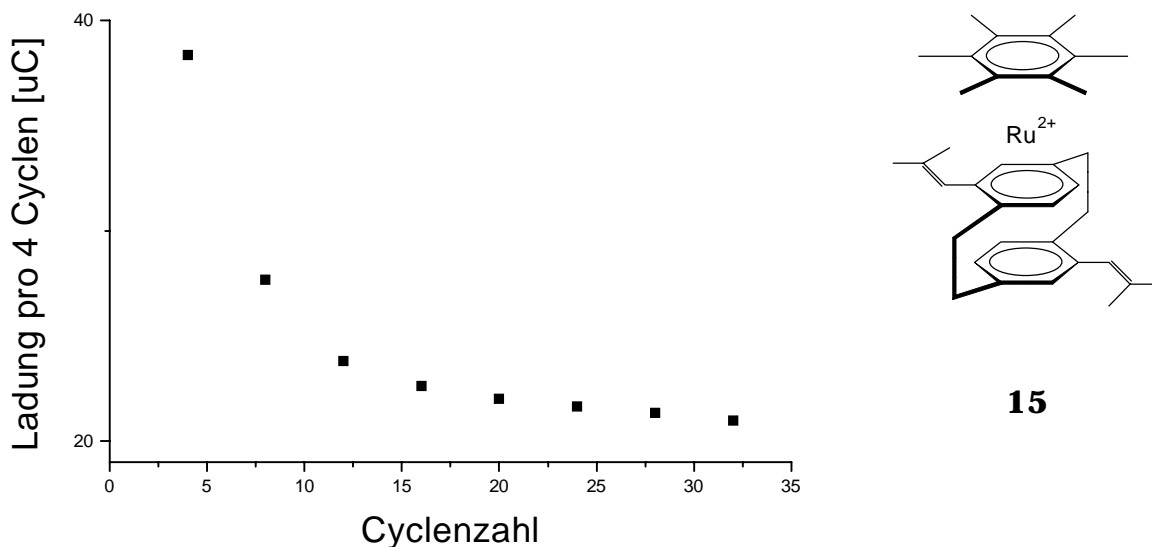


Abb. 35: Abhängigkeit der in jeweils 4 Potentialcyclen übertragenen Ladung vom Fortschritt der Abscheidung

bei der Oxidation von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz in Acetonitril/0.1M TBAHFP, $v = 100 \text{ mV/s}$; Ein Punkt entspricht dem Ladungsfluss während 4 Cyclen.

Idealerweise dürfte allerdings bei vollständiger Blockade der Elektrode keine Ladung mehr fließen.

Da bei diesen hohen Potentialen die Messgrenze von Acetonitril erreicht ist, wird eine Ladungs-Zeit-Kurve des reinen Elektrolyten betrachtet. Abb. 36 a zeigt das Ladungs-Zeit-Schaubild des monomerfreien Elektrolyten zwischen -86 mV und +1664 mV. Ein Vergleich von Abb. 34 c mit Abb. 36 b macht deutlich, dass der irreversible Ladungsfluß nicht nur von der Oxidation des Monomers, sondern hauptsächlich von dem ab ca. +864mV ansteigenden Grundstrom in diesem Potentialbereich herrührt. Durch die Integration des Stromes zur Ladung wird also ein Ladungsanteil hinzugefügt, der sich dann

irreversibel aufsummiert. Damit kann die Restladung in Abb. 35 mit Faradayschen Stromanteilen des Elektrolyten interpretiert werden.

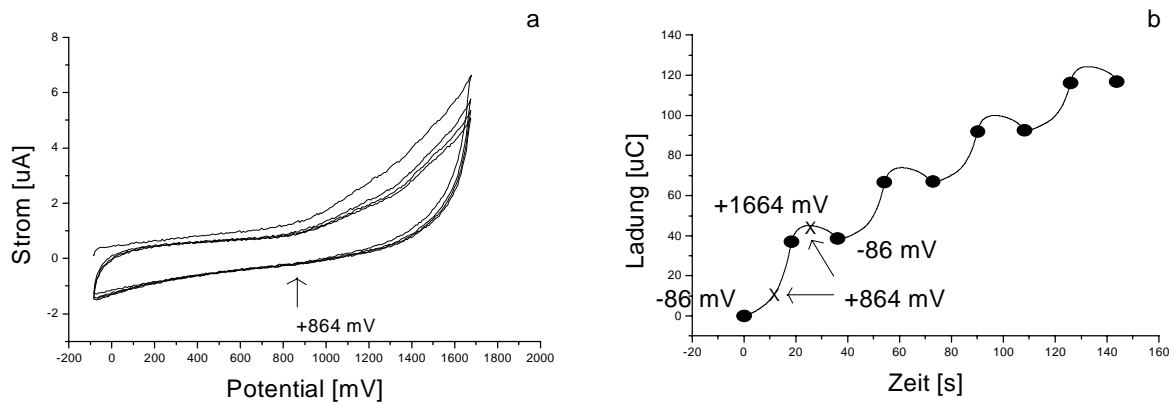


Abb. 36 a: Grundstrom des reinen Elektrolyten (Acetonitril / 0,1M TBAHFP, $v= 100 \text{ mV/s}$) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz, b) Ladungs-Zeit Plot des reinen Elektrolyten (schematisch sind die Umkehrpunkte als schwarze Punkte eingezeichnet)

Damit ergibt sich ein prinzipielles Problem der quantitativen Auswertung der Oxidation: Da die geflossene Ladung nicht der polymerisierten Masse entspricht, kann das Faradaysche Gesetz zur Ermittlung der Ladungsanteile der Oxidation nicht angewandt werden.

4.3.2.2.1 Vergleich von Ladung und Masse bei der Oxidation

Die Interpretation von EQCM-Daten erfolgt im Allgemeinen zunächst durch Vergleich der geflossenen Ladung und der (evtl. dadurch) verursachten Massenänderung^{61, 62, 63}.

Unter der Annahme, dass der entstandene Film starr genug ist, um der Sauerbreybedingung Folge zu leisten (d.h. es gibt eine Proportionalität zwischen der gemessenen Frequenz f und der Masse m), haben sich nach 32 Oxidationscyclen 7.57 ng Material auf der 3.14 mm² großen Schwingquarzelektrode abgeschieden. Das entspricht 241 ng /cm².

Die Masse und damit die Oberflächenkonzentration nimmt mit fortschreitender Cyclenzahl zu (Abb. 37). Dies entspricht der zunehmenden Befilmung und Blockierung der Elektrode. In den letzten 8 Cyclen nimmt die Masse pro Cyclus nicht mehr zu. Die Elektrode läßt sich also nicht weiter befilmen.

Ausgehend von der Annahme, dass die beobachteten Massenänderungen von der quantitativen Oxidation und Abscheidung von **15** (M = 697.3 g) auf der Elektrodenoberfläche herrühren, errechnet sich eine molare Oberflächenkonzentration der polymerisierten Komplex - Einheiten von $3.46 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². Diese Oberflächenkonzentration im Bereich zwischen 10^{-10} und 10^{-9} mol/cm² ist im Einklang mit Literaturwerten von Adsorbaten mit kleinen Molmassen⁵⁵.

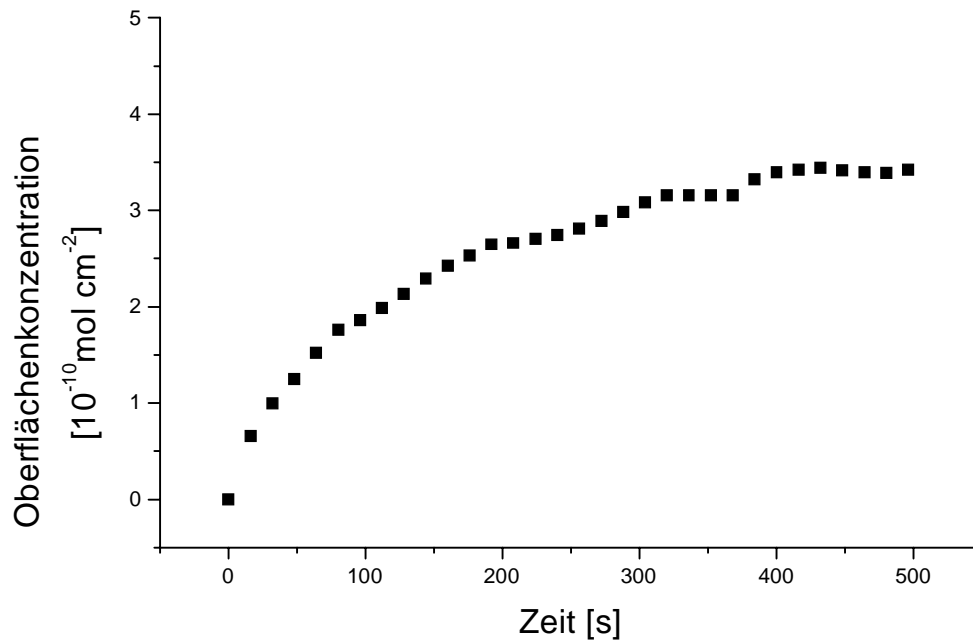


Abb. 37: Oberflächenkonzentration-Zeit-Verlauf der Oxidation von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz in Acetonitril / 0.1M TBAHFP, $v = 100 \text{ mV/s}$

Aus dem Faradayschen Gesetz⁶² ergibt sich für die Zahl der ausgetauschten Elektronen $z \approx \mathbf{83}$ aus

$$z = \frac{M \cdot Q}{m \cdot F}$$

mit : $Q = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{ C} / 0.0714 \text{ cm}^2 = 2.78 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$

(Q = Gesamtladungsänderung während der 32 Oxidationscyclen)

$M = 697.29 \text{ g/mol}$ (molare Masse des Monomers)

$F = 96485 \text{ C/mol}$ (Faradaykonstante)

$m = 7.57 \cdot 10^{-9} \text{ g} / 0.0314 \text{ cm}^2 = 2.41 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2$

(m = Gesamtmassenänderung des abgeschiedenen Stoffes in g/cm^2)

Dieser Wert ist extrem hoch. Gollas fand bei der Polymerisation des Monovinyllyganden **5** ($M = 234 \text{ g}$) mittels der EQCM einen Verbrauch von 6 Elektronen pro abgeschiedener Vinyl-cyclophaneinheit. Auch hier sind Ladungsbeiträge von der Zersetzung des Lösungsmittels (Acetonitril) enthalten, die die verbrauchte Ladungsmenge erhöhen. Dadurch aber, dass

die Oxidation des Monovinyliganden **5** bei Potentialen stattfand, die um ca. 550 mV ($E_{\text{pox}} \approx +1110 \text{ mV}$)¹¹ weniger positiv waren als die des Vinylkomplexes **15** ($E_{\text{pox}} \approx +1660 \text{ mV}$), sind die Faradayschen Ladungsanteile des Lösungsmittels im letzteren Falle erwartungsgemäß größer.

Aus dem Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Oxidation von Monovinylcyclophan an Platin (in Acetonitril) ergibt sich, dass pro abgeschiedener Vinylcyclophaneinheit maximal *ein* Elektron verbraucht wird (Abb. 38)⁴⁵. Über die Bildung des Radikalkations erfolgt nach dessen Reaktion mit Monomer in der Lösung das Kettenwachstum. Ab einer bestimmten Kettenlänge nimmt die Löslichkeit des gebildeten Oligomers ab und es scheidet sich auf der Elektrode ab. Falls die Polymerisation des Rutheniumkomplexes analog der des Monovinyl-liganden **5** verläuft, sollten bei vollständiger Polymerisation (und quantitativer Abscheidung des gebildeten Polymers) pro Rutheniummonomer idealerweise maximal *zwei* Elektronen (da zwei Vinylgruppen vorhanden sind) verbraucht werden.

Den hypothetischen Reaktionsmechanismus der Polymerisation eines Rutheniumkomplexes zeigt Abb. 39. Da die Polymerisation des Monovinylcyclophans eine Kettenreaktion ist⁴⁵ (nachgewiesen wurden Oligomere von $n= 2$ bis 11) , sollten theoretisch im Gesamtprozess pro umgesetzten Liganden weniger als ein Elektron verbraucht werden.

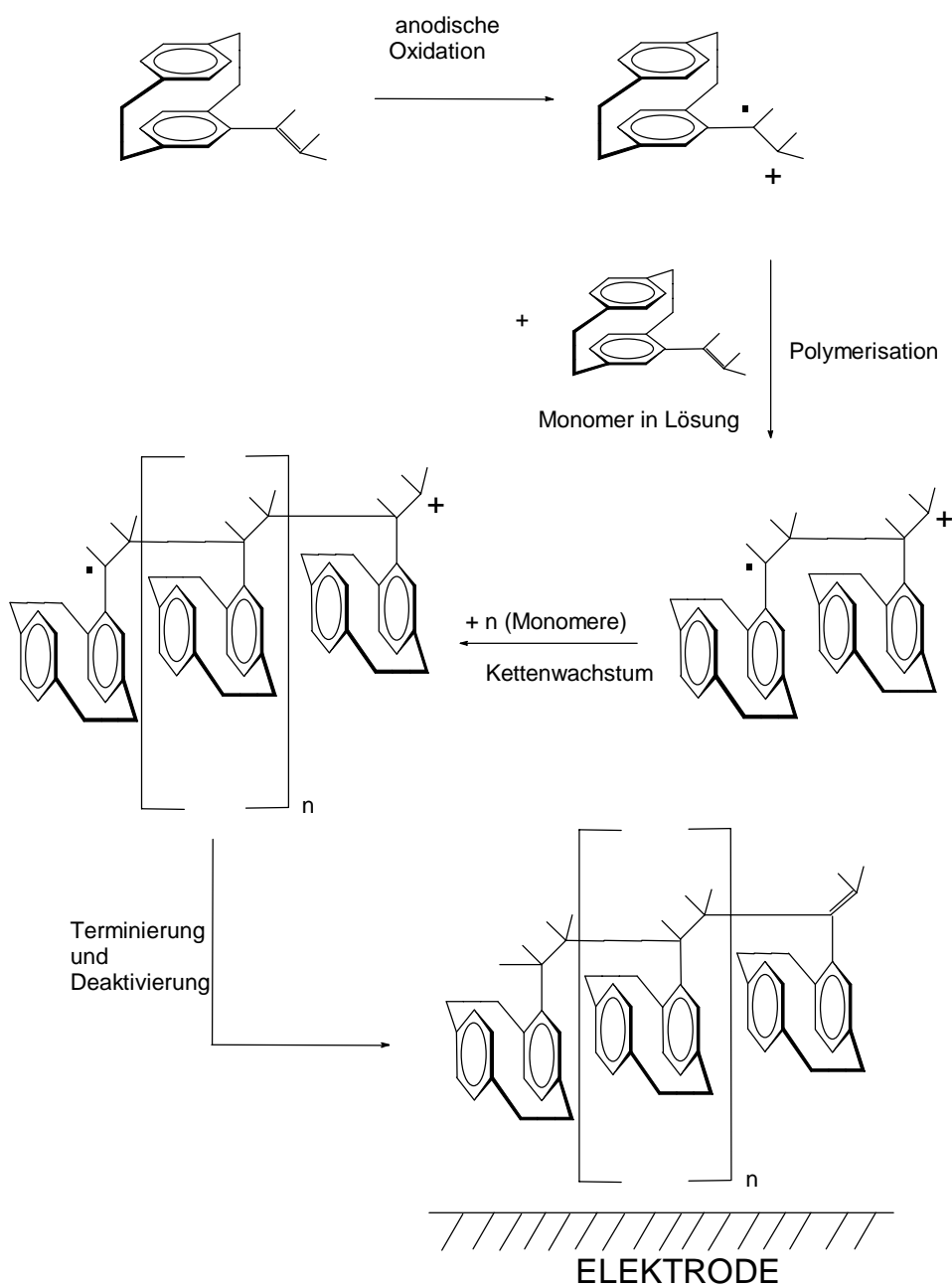


Abb. 38: Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Oxidation von Monovinylcyclohexan 5 an Platin in Acetonitril⁴⁵.

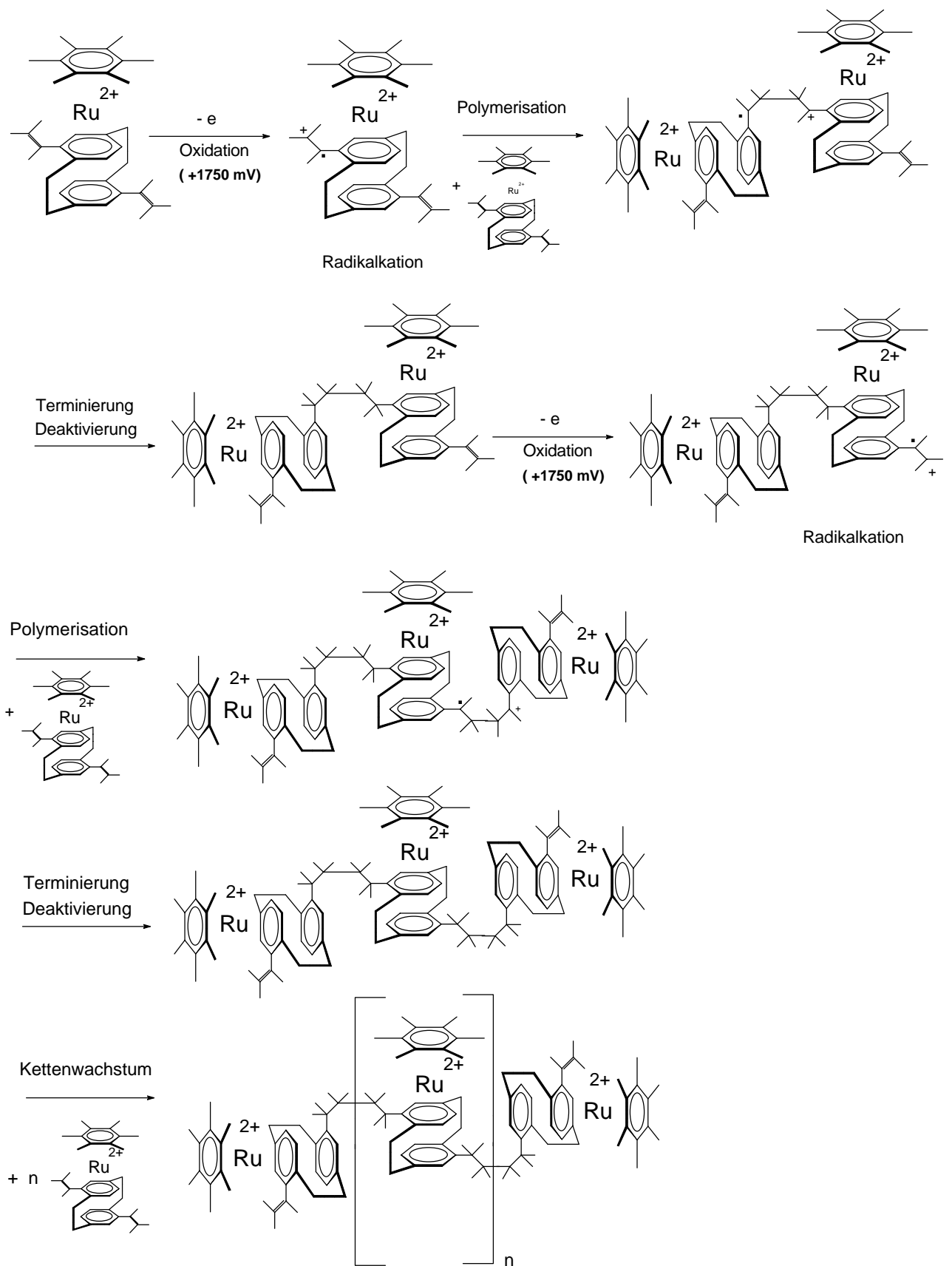


Abb. 39: Hypothetischer Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Oxidation von **15**.

Ein zweiter wichtiger Faktor für diese extrem hohe Elektronenzahl ist, dass nach der Oxidation das Monomer in die Lösung diffundieren kann und sich somit nicht auf der Elektrodenoberfläche abscheidet. Auch daraus resultiert ein zu hoher Ladungsbeitrag der die Zahl der verbrauchten Elektronen ansteigen lässt. Leider konnten aus der präparativen Elektrolyse eines Gemisches der HMB-Monovinylcyclophan-Komplexe (syn- und anti-14) keine der Polymerisation des Monovinyligen analogen Oligomergemische gewonnen werden.

Zusammengefasst könnten also für das Zustandekommen dieses extrem hohen Ladungs-Monomer-Verhältnisses folgende Faktoren verantwortlich sein:

- 1) Wie bereits in Kap. 4.3.2.2 gezeigt, besteht kein quantitativer Zusammenhang zwischen abgeschiedener Masse und verbrauchter Ladung da am Ende des Meßfensters des Lösungsmittels oxidiert wird.
 - 2) Das Faradaysche Gesetz gilt strenggenommen nur wenn^{64,65}:
 - a) Oxidation und Reduktion zu einer definierten Oxidationsstufe führt
 - b) der Prozeß mit 100% Stromausbeute läuft (keine Nebenreaktionen)
- Schon cyclovoltammetrische Untersuchungen hatten gezeigt, dass der abgeschiedene Polymerfilm in Elektrolyten löslich ist. Es könnte sich also einerseits eine bestimmte Menge an Polymer auflösen und gleichzeitig neues Polymer gebildet werden. Die Folge wäre eine Ladungsänderung mit geringer Massenänderung. Desweiteren kann das Oxidationsprodukt direkt in die Lösung diffundieren, ohne sich vorher auf der Elektrode abzuscheiden.

- Die Polymerisation beider Vinylgruppen ist bei der Abscheidung unvollständig. Es findet Nachpolymerisation im gebildeten Festkörper statt. Auch hier ist das Resultat ein höherer Ladungsverbrauch.
- 3) Der gebildete Film ist nicht starr genug, es gibt keine Linearität zwischen Frequenz und Masse analog der Sauerbrey Gleichung. Die gemessenen Massen sind also zu klein für die geflossene Ladung.

Der letzte Punkt kann ausgeschlossen werden, da die erwartete Filmdicke selbst bei optimaler Abscheidung so dünn wäre, dass von einer starren Schicht ausgegangen werden kann^{56,66}.

Mit den Punkten 1) und 2) ergibt sich das Problem der eindeutigen Zuordnung der Ladung zur abgeschiedenen Masse. Das Faradaysche Gesetz kann also für den Oxidationsprozeß nicht angewandt werden, was die quantitative Auswertung unmöglich macht.

4.3.2.3 Oxidation des Cyclophankomplexes **13b**

Eine mit Graphit beschichtete Platin-Schwingquarzelektrode wird mit einer Lösung des Diesterkomplexes **13b** ($c=3 \cdot 10^{-3}$ M) in Acetonitril mittels cyclischer Voltammetrie bei Potentialen zwischen +864 mV und +1664 mV elektrochemisch modifiziert.

Abb. 40 a zeigt das cyclische Voltammogramm, 40 b die Masse-Potential- und Abb. 40 c die Ladungs-Zeitänderungen, die während der Multicyclen erfolgen: Dabei entsprechen die Indizes 1 bis 8 in den Schaubildern der Reihenfolge mit der die Cyclen aufgenommen wurden.

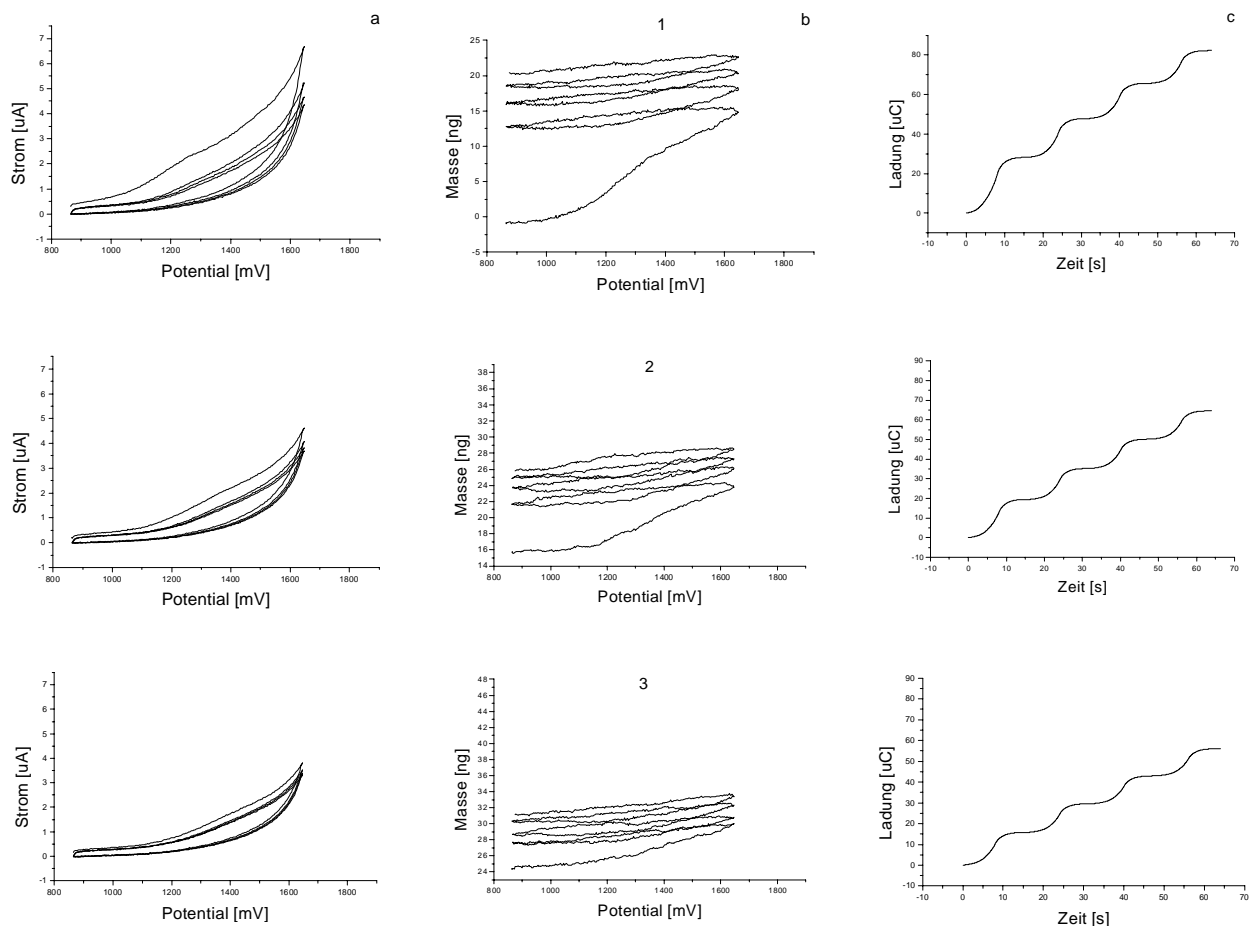


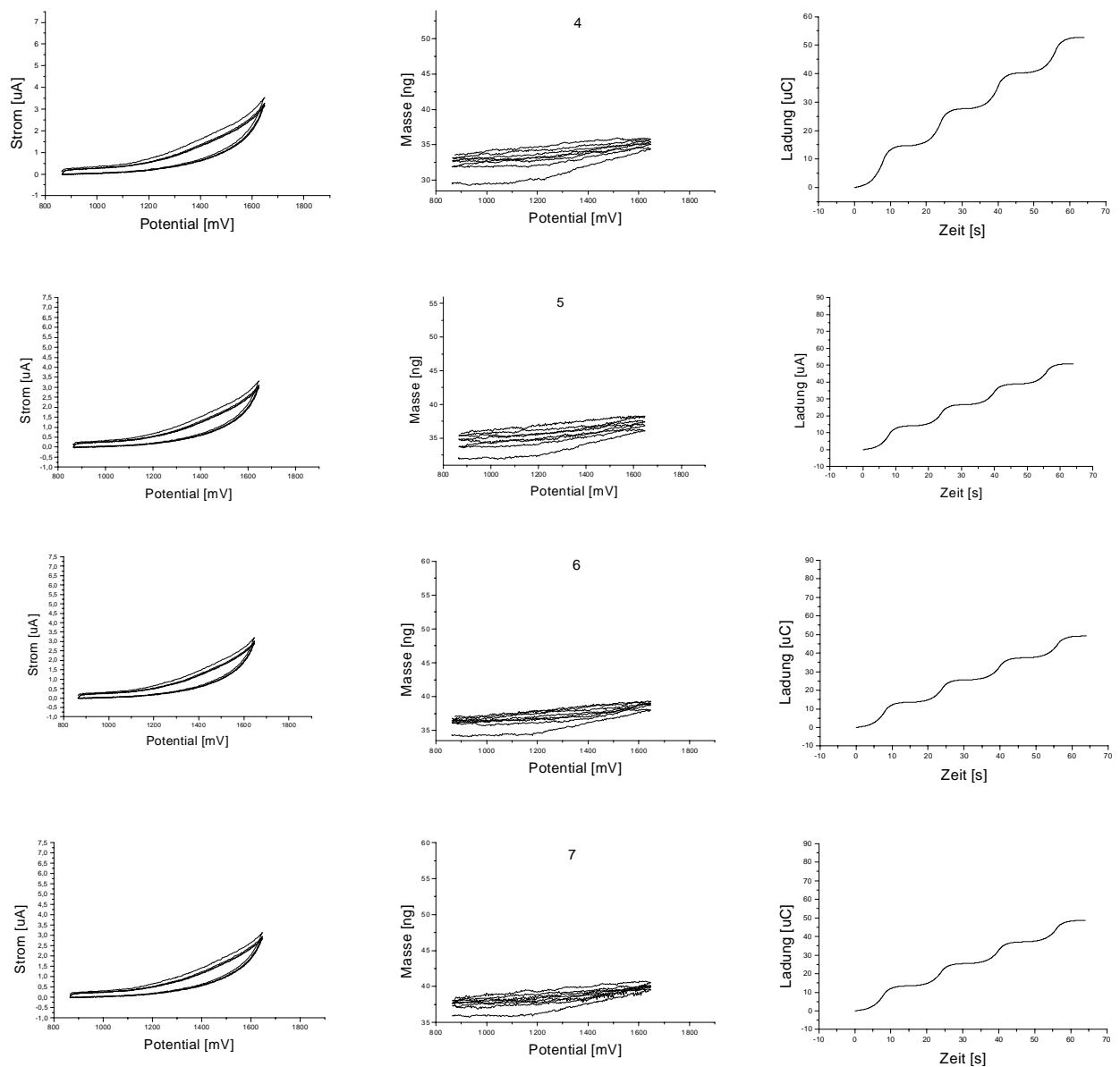
Abb. 40: a) cyclisches Voltammogramm, b) Masse-Potential- und c) Ladungs-Zeitkurven der Oxidation von **13b** ($c= 3 \cdot 10^{-3}$ M) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz in Acetonitril / 0.1M TBAHFP, $v= 100$ mV/s

Hier ist nach dem ersten Cyclus eine irreversible Massenzunahme von ca. 12 ng zu sehen. Weitere drei Oxidationscyclen bewirken eine Massenzunahme von jeweils ca. 3 ng pro Cyclus. Mit zunehmender Cyclenzahl wird die

Elektrode sukzessive bedeckt und nach 32 Oxidations-cyclen haben sich 40.1 ng Material auf der Elektrode abgeschieden.

Dabei nimmt der Strom mit zunehmender Befilmung von Cyclus zu Cyclus ab, wobei schon nach ca. 16 Cyclen ein Wert erreicht wird, der sich mit der Cyclenzahl kaum mehr ändert

(Abb. 40 b). Der Ladungs-Zeit Plot zeigt auch hier eine irreversible Zunahme mit der Cyclenzahl (Abb. 40 c) bis zum Ende des Experimentes an. Wie im Falle von **15** ist dies auch hier auf Faradaysche Stromanteile des Elektrolyten zurückzuführen. Die Gesamtladung für die 32 Oxidationscyclen beträgt $4.95 \cdot 10^{-3} \text{ C / cm}^2$.



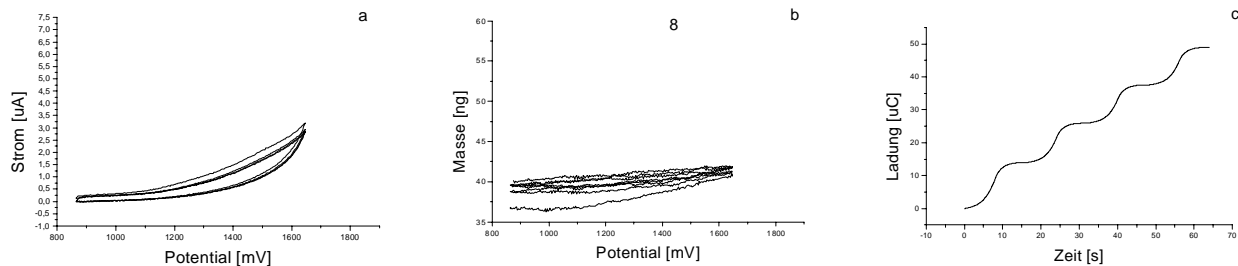


Abb. 40: Fortsetzung

Obwohl also die gleiche Anzahl an Reaktionszentren (2 Vinylgruppen) und die gleiche Konzentration an Monomer vorliegt, fließt bei der Oxidation von **13b** eine zu 56 % (von $2.78 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ bei **15** auf $4.95 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ bei **13b**) höhere Gesamtladung pro cm^2 verglichen mit **15**.

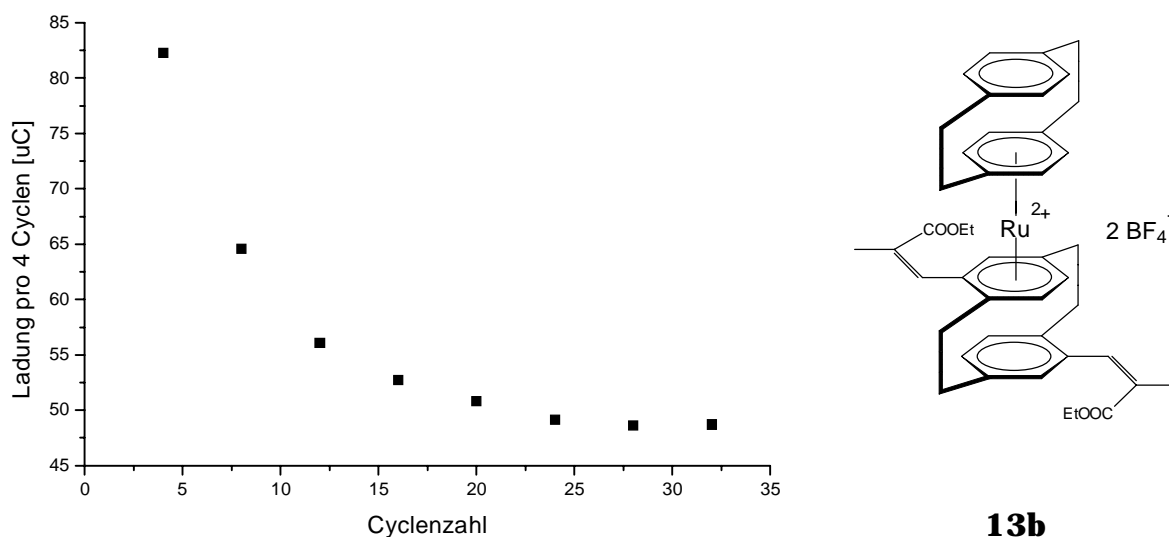


Abb. 41: Abhängigkeit der in jeweils 4 Potentialcyclen übertragenen Ladung vom Fortschritt der Abscheidung von **13b** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz in Acetonitril / 0.1M TBAHFP, $v = 100 \text{ mV/s}$. Ein Punkt entspricht dem Ladungsfluss pro vier Cyclen.

In Abb. 41 ist die Abhängigkeit der in jeweils 4 Potentialcyclen übertragenen Ladung vom Fortschritt der Abscheidung dargestellt. In den ersten 16 Cyclen ist ein Abfall der geflossenen Ladung (von $82.3 \mu\text{C}$ auf $52.7 \mu\text{C}$) von 36 % zu verzeichnen, der dann auf $48.7 \mu\text{C}$ abnimmt.

Das cyclische Voltammogramm und die Verläufe der Masse-Potential, und Ladungs-Zeit-Diagramme verhalten sich damit ähnlich wie im Falle von **15**. Die Abscheidung von 40.1 ng auf der 9.14 mm² großen Elektrode entspricht 438.7 ng/cm².

Ausgehend von der Annahme, dass die beobachteten Massenänderungen von der quantitativen Oxidation und Abscheidung von **13b** (M = 915,53 g) auf der Elektrodenoberfläche herrühren, errechnet sich somit eine molare Oberflächenkonzentration der poly-merisierten **13b** -Einheiten von 4.79 * 10⁻¹⁰ mol/ cm² (Abb. 42).

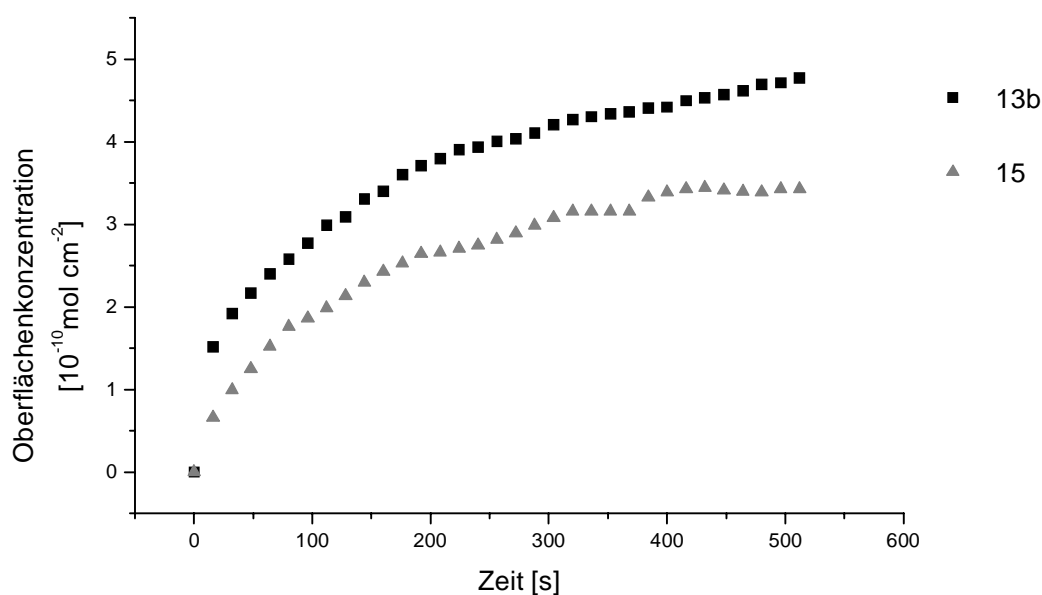


Abb. 42: Oberflächenkonzentration-Zeit-Verlauf von **13b** und **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz in Acetonitril / 0.1M TBAHFP, $v = 100$ mV/s

Damit kann wohl die Zunahme der Gesamtladung (zwischen beiden Rutheniumkomplexen bei der Oxidation) erklärt werden:

Im Falle von **13b** hat sich 38 % mehr Material (von 3.46 auf 4.79 10⁻¹⁰ mol/cm²) auf der Oberfläche abgeschieden als bei der Oxidation von **15**. Der erhöhte Ladungsverbrauch führt also zu einer entsprechend größeren Massenabscheidung. Allerdings sollte bedacht werden, dass auch hier wie im Fall der Oxidation von **15**, die übertragene Ladung durch Faradaysche Ladungsanteile des Elektrolyten erhöht ist.

4.3.2.4 Oxidation weiterer Rutheniumkomplexe

4.3.2.4.1 Potentiostatische Oxidation von **16** - Variation der Abscheidungsmethode

Eine $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des Cyclophan-Rutheniumdivinylkomplexes **16** in 1,2-Dichlor-benzol/0.06 M TBAHFP wird an Graphit bei Potentialen zwischen 734 und 1484 mV potentiostatisch oxidiert. Dabei wird das Potential zunächst von +734 mV auf +1484 mV erhöht und dort für 5s gehalten. Danach wird das Potential nach dem Umschalten auf +734 mV für eine Sekunde in diesem Bereich gehalten bevor, es wieder auf +1484 mV erhöht wird.

Die gesamte Oxidationsdauer t_{ox} betrug insgesamt 100 s (20 Potentialsprünge) und ist somit mit der Oxidationsdauer der cyclovoltammetrischen Fälle vergleichbar.

Unter der Annahme, dass die Oxidation der Komplexe im cyclovoltammetrischen Fall von +1334 mV bis +1484 mV und von +1484 mV bis +1334 mV erfolgt, ergibt sich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ mV/s eine Oxidationsdauer von 3s pro CV-Cyclus. Da die Oxidation mit 32 Cyclen durchgeführt wird ergibt sich für den cyclovoltammetrischen Fall eine Gesamtoxidationsdauer von 96 s. Abb. 43 zeigt das Potential-Zeit-Diagramm für die ersten vier Oxidationspulse.

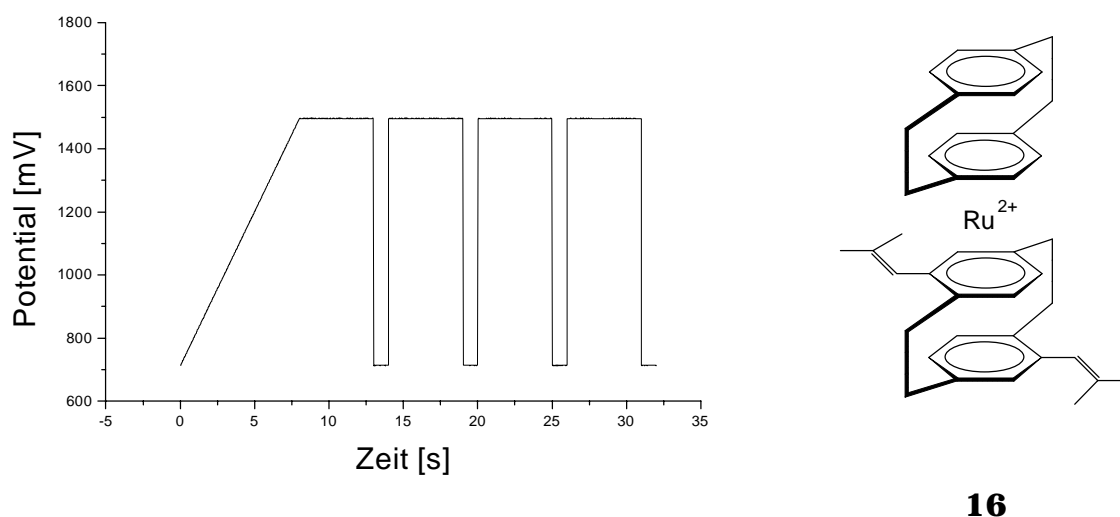


Abb. 43: Potentialdiagramm der potentiostatischen Oxidation von **16** an Graphit /

DCB/0.06 M TBAHFP

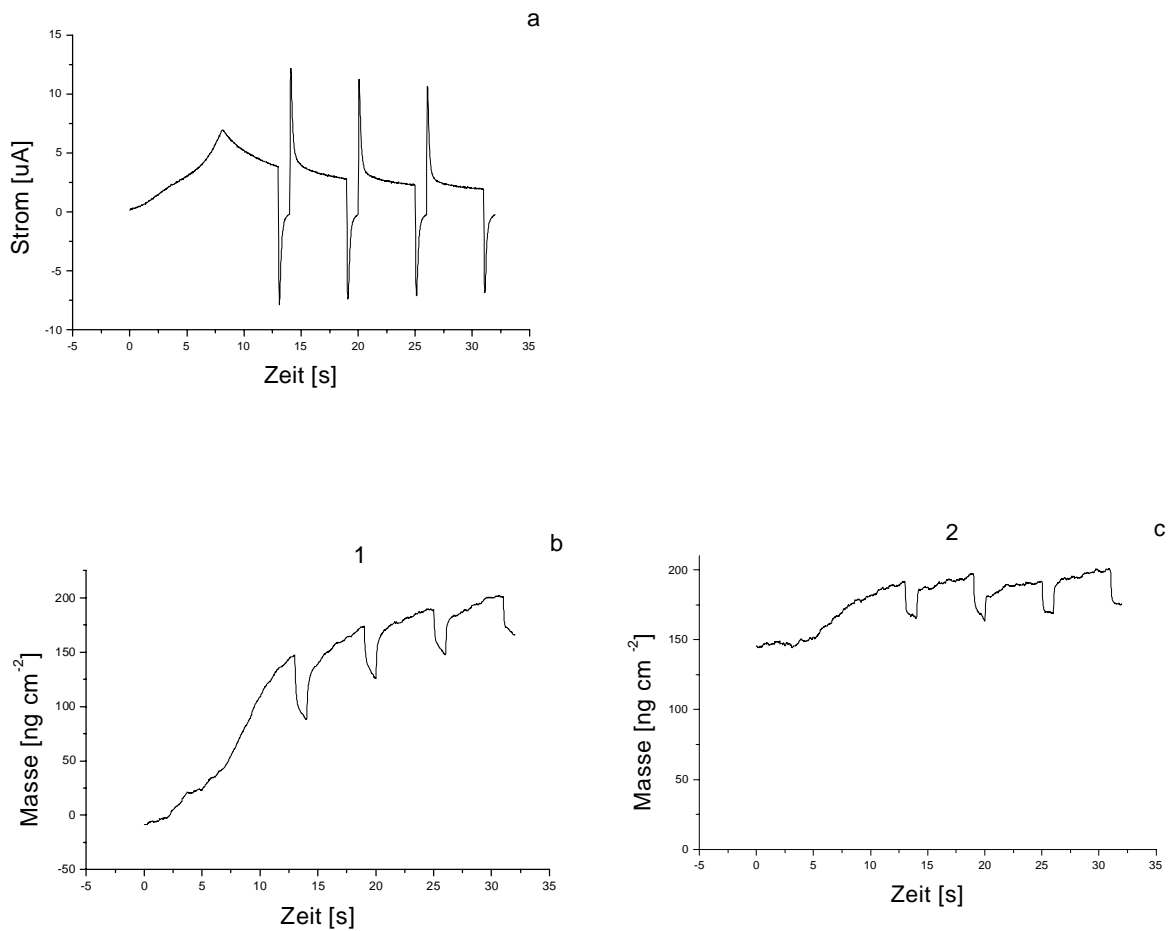


Abb. 44 a: Strom-Zeit-, b) Masse-Zeit-Diagramm der ersten vier, c: Masse-Zeit-Diagramm der zweiten vier Oxidationspulse

Da am Anfang des Experimentes das Potential beginnend von +734 mV linear zum Oxidationspotential (+1484 mV) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v=100$ mv/s erhöht wurde, ist in den ersten 7.5 s eine Zunahme des Stroms zu erkennen wie sie auch bei den cyclovoltammetrisch oxidierten Komplexen **15** bzw. **13b** zu beobachten war. Danach wurde dort das Potential für 5 s gehalten. Die chronoamperometrische Strom-Zeit Kurve ist in Abb. 44 a zu sehen: Sie wird durch die Cottrell-Gleichung beschrieben und der Strom fällt nach dem Potentialpuls augenscheinlich proportional \sqrt{t} ab. Desweiteren ist zu erkennen, dass während der Oxidation die Masse irreversibel zunimmt; das

entspricht der Oxidation und Abscheidung der Rutheniummonomere (Abb. 44 b). Zwischen den Potentialpulsen (also für 1 s bei +734 mV) nimmt die Masse ab: Der Film wird entladen und bei der Oxidation eindiffundierte bzw. eingeschlossene Anionen und eventuell Lösungsmittel wandern aus dem Film. Ab den zweiten vier Oxidationspulsen (Abb. 44 c) gibt es fast keine Änderung der Filmdicke mehr: Am Ende der Serie der 4 ersten Potentialpulse hatten sich 165 ng/cm^2 , am Ende der Serie der zweiten 4 Potentialpulse aber nur zusätzlich 10 ng/cm^2 Material abgeschieden (Abb 45). Im Gegensatz zu den cyclovoltammetrisch abgeschiedenen Filmen, wo auch noch nach 20 Cyclen ein Massenwachstum zu beobachten war, erfolgt hier schon nach kürzester Zeit keine Zunahme mehr. Der Grund dafür ist wohl, dass mit dem ersten Puls schlagartig ein Teil des monomeren Materials vor der Elektrode oxidiert wird und sich abscheidet. Dadurch ist die Diffusionsschicht vor der Elektrodenoberfläche an Rutheniummonomeren verarmt und es fließen ihrem Diffusionskoeffizienten entsprechend nur spärlich Monomere aus der umgebenden Lösung nach.

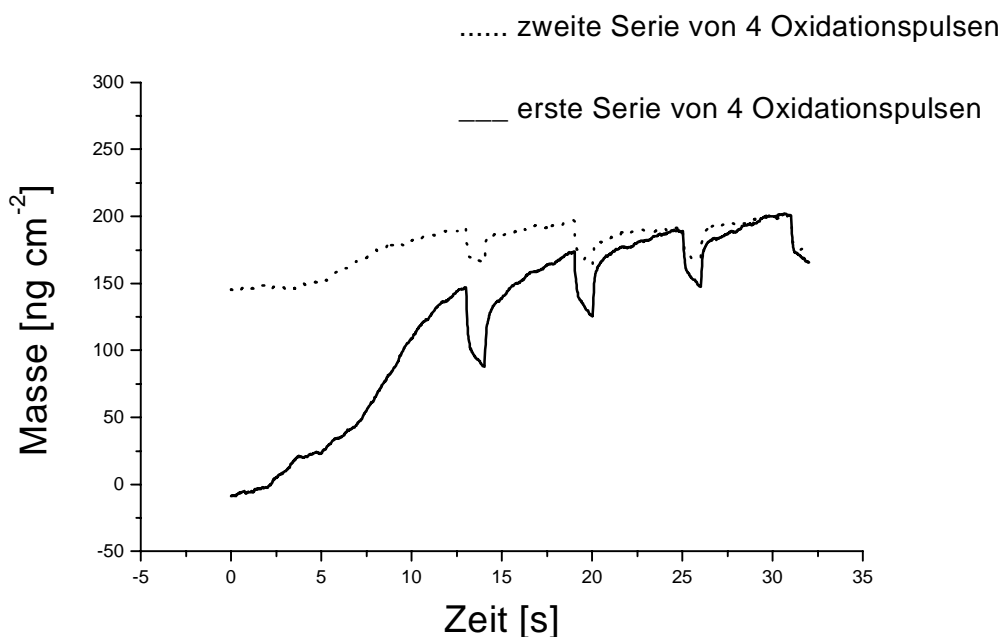


Abb. 45: Masse-Zeit-Kurve der Oxidation von **16**

Mit zunehmender Anzahl von Pulsen verarmt die Lösung vor der Elektrode immer mehr und die Filmabscheidung kommt zum Erliegen. Werden die Komplexe hingegen mit einer potentiodynamischen Methode oxidiert, so

haben die in der Lösung befindlichen Monomere zwischen den CV-Cyclen mehr Zeit um zur Elektrode zu diffundieren. Im Gegensatz zum potentiostatischen Fall ist das Filmwachstum stetiger und damit kann mehr Material abgeschieden werden.

In Abb. 46 a ist die potentiostatische Redoxreaktion einer mit einem PVF-Film (Polyvinyl-ferrocen) beschichteten Gold Elektrode⁶⁷ zu sehen. Mit dem ersten Oxidationspuls von 0 mV

nach +700 mV wird der Film positiv aufgeladen. Im Masse-Zeit-Diagramm ist erst ein steiler und anschliessend ein flacher Massenanstieg zu beobachten. Der steile Anstieg wird dem Anioneneinbau und der flache dem Solvenseinbau in den Film zugeordnet. Als Anion wurde ClO_4^- durch ausgedehnte Experimentreihen identifiziert. Mit dem Reduktionspuls von +700 mV nach 0 mV wird der Film entladen und es erfolgt erst der Ausbau der Anionen und anschliessend der vom Solvens.

Im Falle der Oxidation von **16** ergibt sich ein qualitativ ähnlicher Massenverlauf: Es ist vorstellbar, dass in sehr kurzen Zeitskalen erst der Film mit Anionen beladen wird (= "steiler Anstieg" in Abb. 46 b) und später die dazu relativ langsameren Prozesse - Solvenseinbau und Oxidation - ("flacher Anstieg" in Abb. 46 b) einsetzen. Der Unterschied zum PVF-Fall ist allerdings, dass die Massenzunahme nicht reversibel ist. Mit jedem Puls wird irreversibel Masse hinzugefügt.

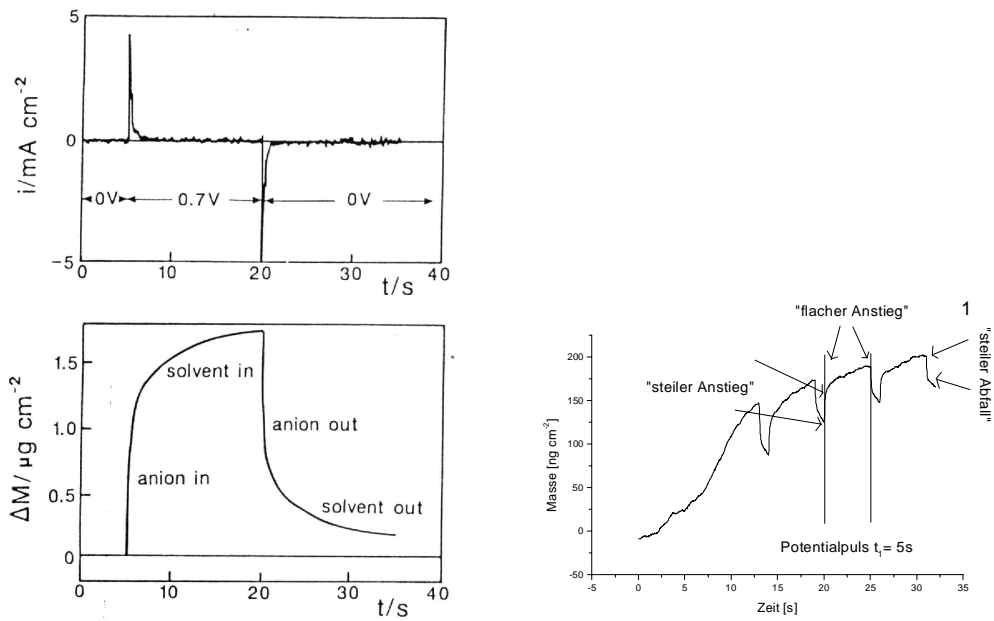


Abb. 46: a) links: Potentiostatisches EQCM-Experiment an einer mit einem Polyvinylferrocen (PVF) - Film beschichteten Gold Elektrode⁶⁷; Elektrolyt: wässrige 0.1 M NaClO_4 ; Potentialpuls von 0 mV nach 700 mV und zurück nach 0 mV.

Abb. 46 b) rechts: Masse - Zeit-Diagramm der potentiostatischen Oxidation von **16** in CH_3CN .

4.3.2.4.2 Oxidation der Divinyl-Komplexe **15** und **16** unter Variation der Polymerisationsbedingungen

Zur Durchführung der elektrochemischen Festphasensynthese (Kap. 2) ist es nötig, eine mit Rutheniumkomplexen modifizierte Elektrodenoberfläche zu erhalten, an die dann weitere monomere Redoxeinheiten gekoppelt werden können. Dabei sollte die modifizierte Elektrode stabil gegenüber der Reduktion sein, d.h. ein auf der Elektrode abgeschiedener Polymerfilm sollte sich auch nach mehreren Cyclen in einem geeigneten Lösungsmittel nicht ablösen lassen.

Cyclovoltammetrische Experimente hatten ergeben, dass folgende Parameter einen Einfluß auf die Abscheidung und Reduktion eines Redoxfilms haben:

- Elektrodenmaterial : An Glaskohlenstoff abgeschiedene Redoxfilme, die aus der Oxidation von **15** erhalten wurden, waren bezüglich der Reduktion stabiler als solche an Platin. Die aus den Adsorptionspeaks berechneten Oberflächenkonzentrationen ergaben hier die größten Werte. Dabei löste sich der Film allerdings in 5 Cyclen von der Oberfläche ab und der Redoxpeak verschwand (vgl. Abschnitt 4.2.2.4.3).
- Abscheidungsmethode Die Verwendung eines potentiostatischen Multipuls-programmes ergab im Gegensatz zur cyclovoltammetrischen Methode Filme auf der Elektrodenoberfläche (vgl. Abschnitt 4.2.2.4.1). Entscheidend für das Peak- zu Grundstromverhältnis und somit für die Signalintensität war dabei die Gesamtpulsdauer $t=1200$ s bei einer Pulseite von $t_1=25$ ms. Dieses Programm kann

aufgrund von Softwarebeschränkungen nicht in die EQCM programmiert werden.

- Monomerkonzentration Gollas¹⁵ fand eine Konzentrationsabhängigkeit der Polymerisation des Monovinyligen. Eine Erhöhung der Monomerkonzentration begünstigt die Filmabscheidung. Das wurde durch eigene Messungen an Rutheniumkomplexen bestätigt (vgl. Abschnitt 4.2.2.4.6)
- Lösungsmittel Ein Rutheniumdivinylkomplex **15** wurde in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität - von Propylen-carbonat bis 1,2-Dichlorbenzol - oxidiert. Mit zunehmend unpolarem Lösungsmittel schied sich auch mehr Film ab. Auch hier löste sich der abgeschiedene Film nach mehreren Multicyclen im monomerfreien Elektrolyten ab (vgl. Abschnitt 4.2.2.4.2).
- Ligandenstruktur Ein Tausch des HMB-Liganden gegen den Cyclophan -Liganden ergab Filme, die sich bezüglich der Reduktion qualitativ gleich verhielten wie die Filme, die aus der Oxidation von HMB-Ru-divinyl erhalten wurden. Die Stabilität der Filme nahm also ebenfalls von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln zu (vgl. Abschnitt 4.2.2.4.4). Ein Tausch des unpolaren Divinyligen gegen den polarerer Dimethacrylesterliganden ergab bei der Reduktion eines Polymerfilms mit letzterem als Ligand im polaren Acetonitril eine geringfügige Stabilisierung des Redoxfilms. Hier hat also der Ligand die Gesamt-polarität und damit die Löslichkeit des

Redoxpolymers beeinflusst (vgl. Abschnitt 4.2.2.3.5).

Folgende Rutheniumkomplexe wurden unter Variation des Elektrodenmaterials, der Konzentration, der Lösungsmittel und des Ligandentypus nun mit der EQCM untersucht:

Mittels potentiodynamischer Oxidation:

- 1) **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP
- 2) **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Platin / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP

- 3) **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP
- 4) **16** ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP
- 5) **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / DCB / 0.06 M TBAHFP^{*)}
- 6) **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Platin / DCB / 0.06 M TBAHFP^{*)}

- 7) **13b** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP

Mittels potentiostatischer Oxidation:

- 8) **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / DCB / 0.06 M TBAHFP^{*)}

Die Ergebnisse aus den Fällen 1 und 7 und 8 sind bereits in Kap 4.3.2.2, 4.3.2.3 und 4.3.2.4.1 besprochen worden. Die übrigen Fälle 2 bis 6 wurden analog ausgewertet. Dabei ist folgendes zu vermerken:

In allen Fällen 2 bis 6 ergaben sich qualitativ für die Oxidation, analog den Fällen 1 und 7, vergleichbare cyclische Voltammogramme, Masse-Potential-, und Ladungs-Zeit-Kurven.

^{*)} In 1,2 Dichlorbenzol war maximal eine Elektrolytkonzentration von 0.06 M TBAHFP einstellbar.

Auf den ersten Blick bildet die Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Platin/DCB/0.1 M TBAHFP eine Ausnahme (Abb. 53 b, Erklärung siehe weiter unten).

Für die *Masse- Potential*-Kurve bedeutet dies, dass angefangen mit dem ersten Cyclus die Masse sukzessiv zunimmt und nach 32 Oxidationscyclen einen konstanten Wert erreicht, d.h. ab hier erfolgt keine Massenzunahme mehr, der Film blockiert die Elektrodenoberfläche. Dabei schied sich je nach den Polymerisationsbedingungen mehr oder weniger Material ab (siehe dazu die Abbildungen 48 a bis 53 a).

In allen Fällen nahm der geflossene *Strom mit zunehmender Cyclenzahl* ab und erreichte nach spätestens 32 Oxidationscyclen einen konstanten Wert.

Die *Ladungs-Zeit*-Kurven zeigen alle einen irreversiblen Ladungsverlauf mit der Zeit. Dabei nimmt der Ladungsfluß besonders in den ersten 16 Cyclen relativ stark ab (zwischen 30 und 50 %) und nähert sich einem Grenzwert an. Dieser Grenzwert wird den Faradayschen Ladungsanteilen des Elektrolyten zugeordnet.

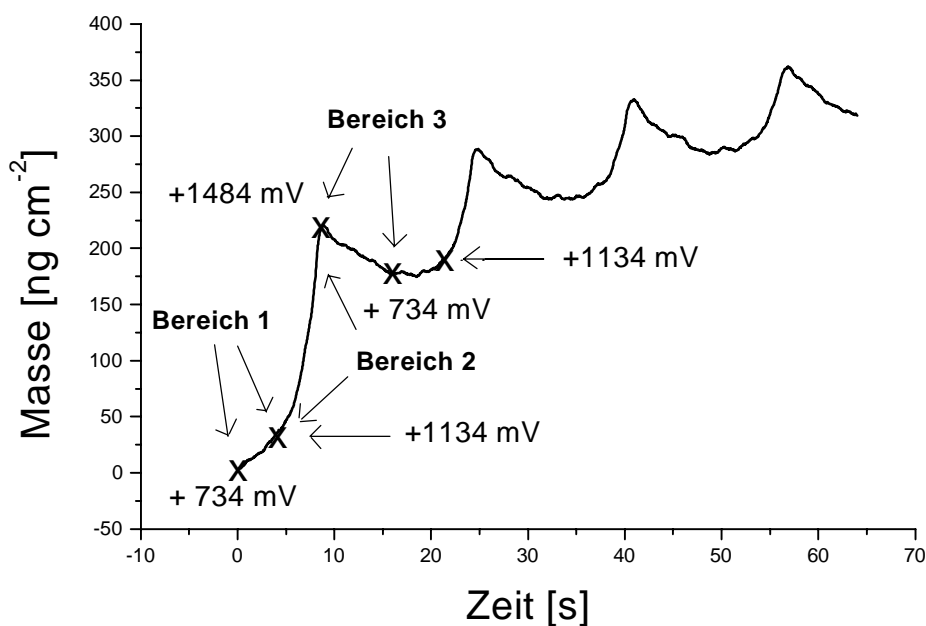
Werden die *Massen-Zeit*-Diagramme der Oxidation miteinander verglichen, so fällt auf dass sie in *drei* Bereiche aufgeteilt werden können (siehe dazu Abbildungen 47 und 48 b bis 53 b):

Bereich 1: Besonders auffällig ist, dass bei allen Komplexen erst ab ca. +1264 mV (in Acetonitril) bzw. ca. +1134 mV (in DCB) die Masse stark zunimmt (Abb. 47). Von +864 mV bis +1264 mV (in Acetonitril) bzw. von +734 mV bis +1134 mV (in DCB) ist die Zunahme der Masse hingegen gering. Diese Potentialbereiche sind wohl nicht ausreichend hoch, um eine quantitative Oxidation der Mono-mere zu bewirken (Abb. 47).

Bereich 2: Polymerisation des Monomers ab +1264 mV (in Acetonitril) bzw. +1134 mV (in DCB). Hier findet die größte Materialabscheidung auf der Elektrodenoberfläche statt.

Bereich 3: Geht vom Beginn des Umschaltpotentials bei +1664 mV bis ca. +864 mV wenn Acetonitril, bzw. von +1484 bis +734 mV wenn DCB als Lösungsmittel eingesetzt wird. Ab diesem Potentialbereich erfolgt Umladung des Films: Die positive Aufladung nimmt immer mehr ab. Die Folge ist, dass die Oxidation der Monomere beendet wird. Zusätzlich wandern die bei der Oxidation in den Film eingebauten Anionen und Solvens heraus, was zu einem Massenverlust führt.

Bei einem neuen Oxidationscyclus wird dann irreversibel ein zusätzlicher Massenanteil addiert.



Ab. 47: Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Graphit / DCB / 0.06 M TBAHFP

In den Abbildungen 48 bis 54 sind die entsprechenden Diagramme für die potention-dynamische Oxidation der verschiedenen Komplexe dargestellt. Dabei sind nur die ersten vier Masse-Potential-Kurven (also vom ersten bis vierten Cyclus) mit den entsprechenden Massenverläufen (m/t-Kurven) zu sehen.

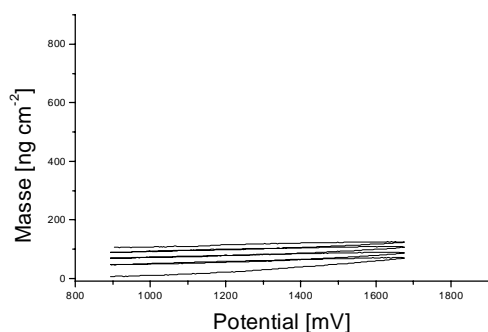


Abb. 48 a

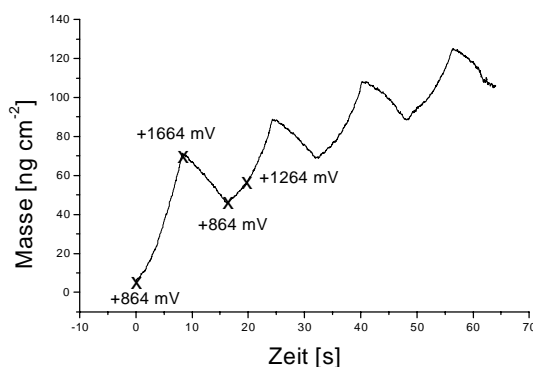


Abb. 48 b

Oxidation von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP (Siehe Kap. 4.3.2.2)

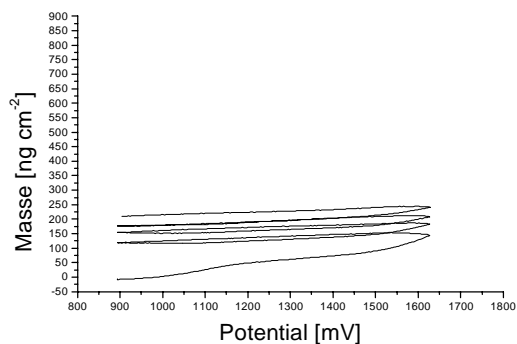


Abb. 49 a

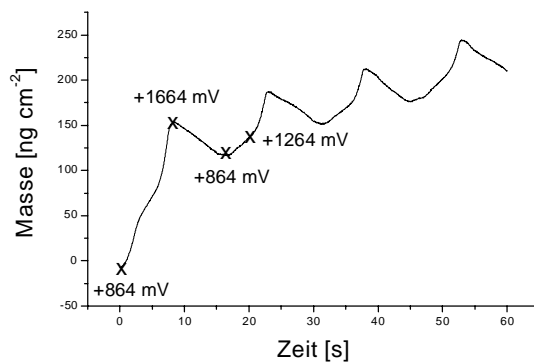


Abb. 49 b

Oxidation von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Platin / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP

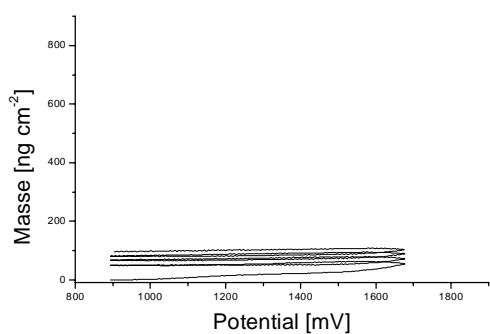


Abb. 50 a

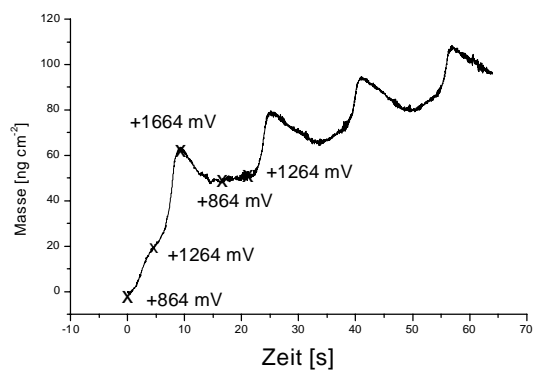


Abb. 50 b

Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP

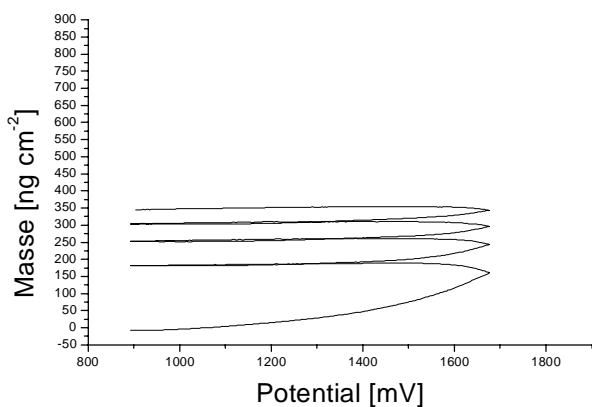


Abb. 51 a

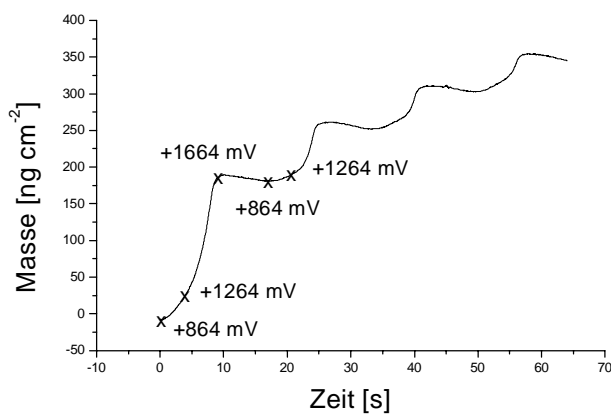


Abb. 51 b

Oxidation von **16** ($c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP

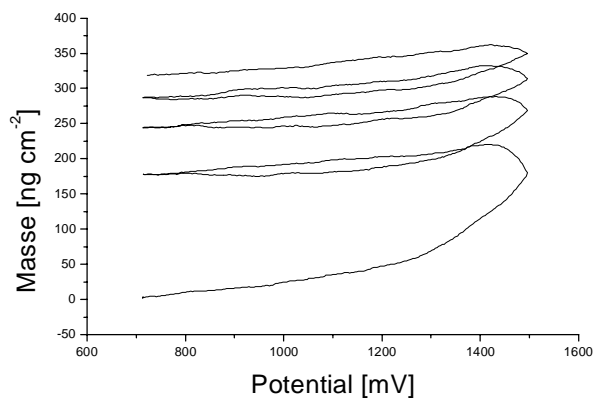


Abb. 52 a

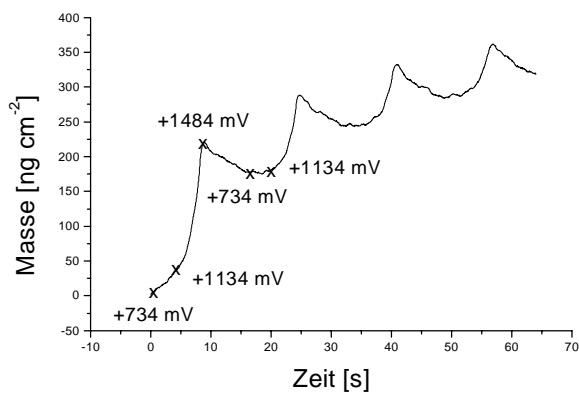


Abb. 52 b

Oxidation von **16** ($c= 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / DCB / 0.06 M TBAHFP

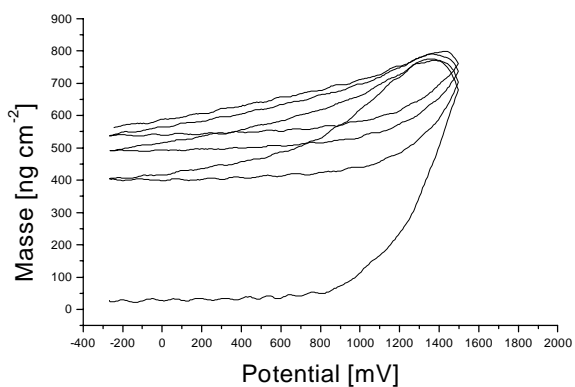


Abb. 53 a

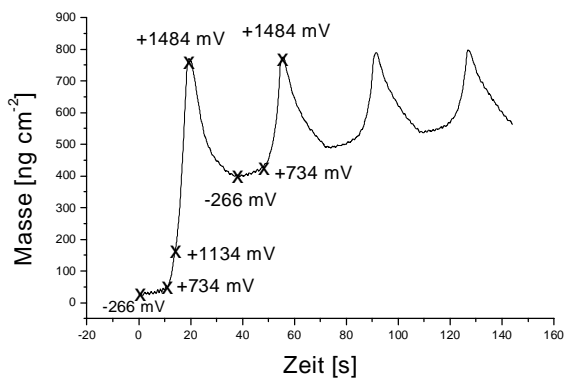


Abb. 53 b

Oxidation von **16** ($c= 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Platin / DCB / 0.06 M TBAHFP

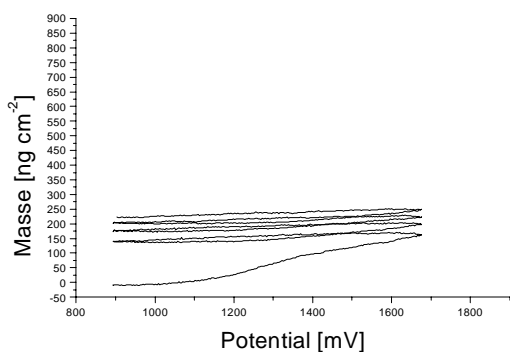


Abb. 54 a

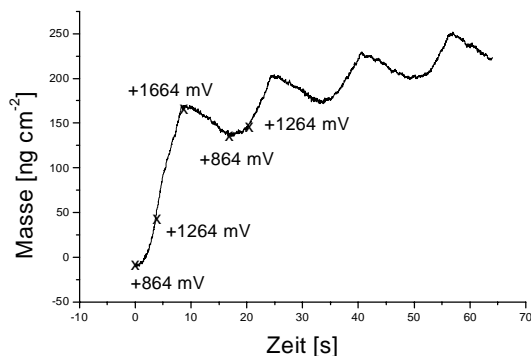


Abb. 54 b

Oxidation von **13b** ($c= 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP

Es fällt auf, dass von der Form der Massen-Potential- und besonders Masse-Zeit-Kurven nur Poly-**16** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Platin/DCB/0.06 M TBAHFP (Abb. 53 b) abweicht. Eine Erklärung bietet das m/t-Diagramm der Oxidation. Aus Abb. 53 b wird deutlich, dass der Massenverlauf auch für diesen Fall 6 von den anderen Fällen (1 bis 7), nicht qualitativ abweicht. Der Unterschied ist hier, dass die Polymerisation nicht von +734 mV sondern von -266 mV begonnen wurde.

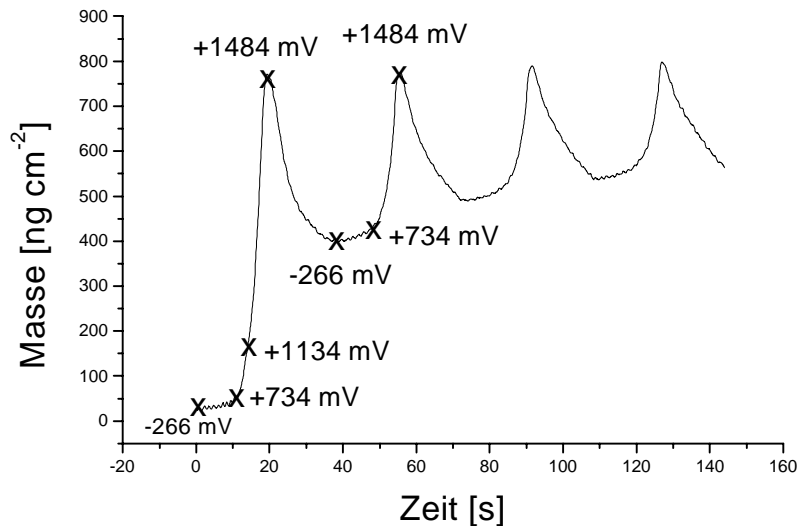


Abb 53 b (vergrößert)

Der Massenverlauf lässt sich somit nicht in drei sondern in vier Bereiche einteilen:

Bereich 1: -266 bis +734 mV : Fast keine Massenzunahme; keine Reaktion statt.

Bereich 2: +734 bis 1134 mV : Geringe Massenzunahme: Potential ist zu zu niedrig um quantitative Oxidation der Monomere zu bewirken.

Bereich 3: +1134 bis + 1484 mV : Oxidation und Abscheidung der Monomere

Bereich 4 : +1484 bis -266 mV:
gebildeten
wandern aus
Massenabnahme zur

Ab hier folgt Entladung des
Films. Anionen und Solvens
dem Film, was eine
Folge hat.

4.3.3 Auflösung des Ruthenium(II)-Films im monomerhaltigen und monomerfreien Elektrolyten

4.3.3.1 Stabilität von Poly-16 und Poly-13b im monomerhaltigen Elektrolyten

Nach der Oxidation wurden die Massenänderungen der modifizierten Graphit-Schwingquarz-elektroden bei einem Potential von 0 mV verfolgt. Abb. 55 zeigt die Massenänderungen, die sich nach der Polymerisation von **16** (in zwei verschiedenen Eduktkonzentrationen) und von **13b** einstellten. Dabei wurden für die Berechnung der Oberflächenkonzentrationen die Molmassen der jeweiligen Komplexe berücksichtigt.

Alle drei Komplexe wurden vorher in einem 0.1M TBAHFP/CH₃CN Elektrolyten oxidiert. Es zeigt sich, dass der Massenverlust des Poly-**13b** Films am größten ist. Wie Abb. 55 zu sehen ist, erfolgt innerhalb von 5 Minuten ein Massenverlust von $0.77 \cdot 10^{-10}$ mol, das entspricht ca. 16 % der abgeschiedenen Gesamtmasse ($4.7 \cdot 10^{-10}$ mol; Tab. 7).

Tab. 7: Oberflächenkonzentration und Massenverluste der Redoxfilme in *monomerhaltigem* Elektrolyten an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz

Monomerkonzentration der Filmbildung und Oberflächenkonzentration Γ_{ox} der Kombination:	%Verlust von $\Gamma_{ox} / 300 \text{ s}$
Poly- 16 ($c=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) $\Gamma_{ox} = 10.3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	3.2
Poly- 16 ($c=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) $\Gamma_{ox} = 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	1.3
Poly- 13b ($c=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) $\Gamma_{ox} = 4.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	16.4

Obwohl also für die hohe Eduktkonzentration von **16** ($c=1 \cdot 10^{-2}$ M) eine höhere Oberflächenkonzentration ($\Gamma_{\text{ox}}=10.3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²) an polymerisierten Rutheniumeinheiten gemessen wird, ist die Massenabnahme von Poly-**16** mindestens um den Faktor 5 geringer als die von Poly-**13b** (Tab. 7: 3.2 % zu 16.4 % Massenverlust/300 s). Allerdings ist der prozentuale Massenverlust bei Poly-**16** sehr klein und somit kann es durchaus sein, dass die beobachteten Massenänderungen eventuell von Equilibrierungsprozessen (Austausch von Ionen und Solvens zwischen Film und umgebender Lösung) hervorgerufen sein können. Bei diesem Versuch sollte aber auch in Betracht gezogen werden, dass nicht die *gesamten* Massenänderungen *direkt* nach der Oxidation aufgezeichnet werden konnten.

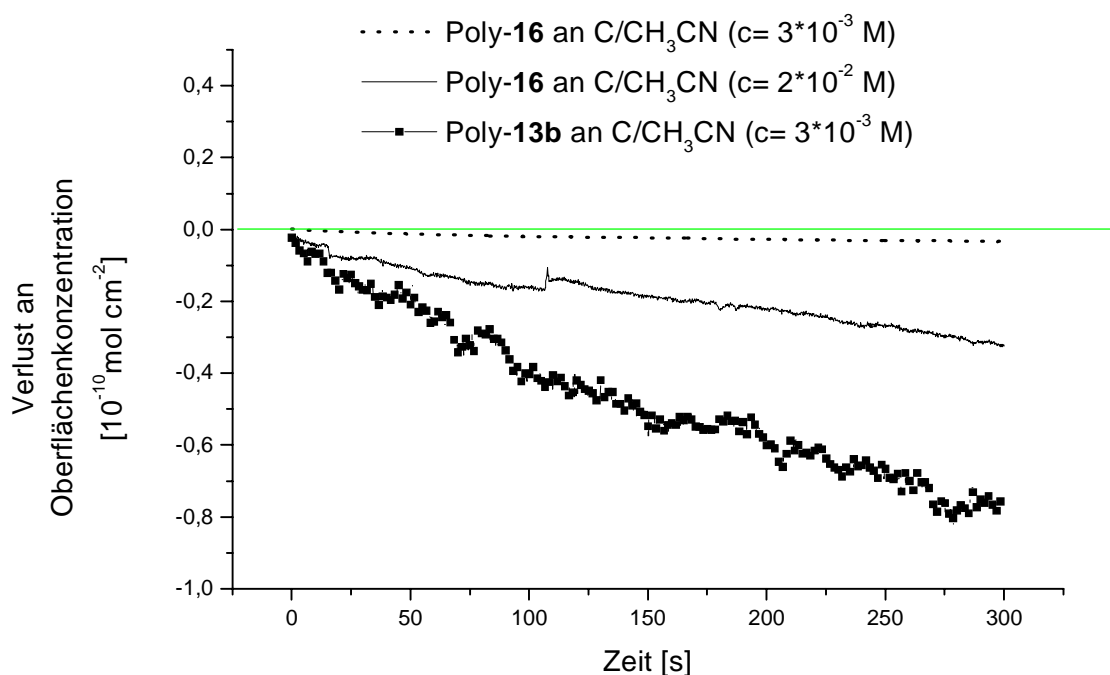


Abb. 55: Auflösung von Redoxfilmen in monomerhaltigem Elektrolyten (0.1M TBAHFP/ CH₃CN) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz; Die Nulllinie ist schematisch als Gerade eingezeichnet.

Unmittelbar nach der Oxidation wurde erst die Messung gespeichert und anschliessend das Messprogramm zur Aufnahme der Massenänderungen programmiert. Während dieses Vorgangs, der ca. 10s dauerte, erfolgten Massenabnahmen, die aber nicht registriert werden konnten. Somit ist der

hier angegebene prozentuale Verlust als Mindestwert anzusehen. Trotzdem sind die drei Messungen miteinander vergleichbar, da bei den Aufnahmen immer gleich verfahren wurde.

Ob also die beobachteten Massenänderungen hauptsächlich von der Filmauflösung oder von Equilibrierungsprozessen im Film herrühren, lässt sich somit nicht sagen, da die Massen-abnahmen bei Poly-**16** zu gering sind. Wahrscheinlich ist, dass beide Einflüsse eine Rolle in der Massenabnahme spielen.

Allerdings ist zu bedenken, dass die Massenänderungen des dickeren Poly-**16**-Films (mit $c=2 \cdot 10^{-2}$ M; $\Gamma_{\text{ox}}=10.3 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²) unter der Voraussetzung, dass die Beschaffenheit beider Filme ähnlich ist, im Equilibrierungsfall auf jeden Fall größer als die des dünneren Poly-**13b**-Films (mit $c=3 \cdot 10^{-3}$ M; $\Gamma_{\text{ox}}=4.7 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²) sein sollten. Genau das wird nicht beobachtet:

Der Poly-**16** Film mit der größeren Oberflächenkonzentration, der aus der Oxidation von **16** ($c=2 \cdot 10^{-2}$ M) erhalten wurde, zeigt im monomerhaltigen Elektrolyten eine bei weitem kleinere Massenabnahme im Vergleich zum Film, der aus der Oxidation von **13b** gewonnen wurde. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Abnahme der Masse nach der Oxidation, hauptsächlich von der Löslichkeit des Poly-**16**- bzw. Poly-**13b**-Films im Elektrolyten abhängt. Somit löst sich der polarere Poly-**13b**-Film im polaren Lösungsmittel Acetonitril schneller auf als der unpolare Poly-**16**-Film. Dieses Lösungsverhalten entspricht auch dem der Monomere: Die Löslichkeit von **13b** ist in Acetonitril grösser als die von **16**.

Der Massenverlust der beiden Poly-**16** Filme mit unterschiedlicher Oberflächenkonzentration kann hingegen mit ihren Konzentrationsverhältnissen auf der Elektrodenoberfläche korreliert werden: Beim Film mit der hohen Oberflächenkonzentration ist eine betragsmässig grössere Massenabnahme, hervorgerufen durch Equilibrierungsprozessen zwischen Film und um-gebender Lösung, pro Zeiteinheit zu beobachten als bei dem mit der niedrigen, obwohl die prozentualen Verluste vergleichbar sind (Tab. 7: 3.2% bzw. 1.3 %).

4.3.3.2 Stabilität von Poly-16 und Poly-13b im monomerfreien Elektrolyten

Nachdem die Masse-Zeit-Kurve im *monomerhaltigen* Elektrolyten aufgenommen worden war, wurde die modifizierte Elektrode in *monomerfreien* Elektrolyten überführt. Die Masse-Zeit-Änderungen zeigt Abb. 56. Tab. 8 gibt den registrierten Massenverlust im *monomerfreien* Elektrolyten (0.1M TBAHFP/CH₃CN) wieder.

Im *monomerfreien* Elektrolyten löst sich der polarere Poly-13b Film ca. doppelt so schnell auf wie seine beiden Divinyl-Analoga Poly-16 auf (Tab. 8: 31.5 %ige Massenabnahme). Dieses Lösungsverhalten konnte auch im *monomerhaltigen* Fall beobachtet werden: Der polarere Poly-13b-Film ging schneller als die unpolaren Divinylanaloga Poly-16 in Lösung.

Im *monomerfreien* Fall ist die Massenabnahme von Poly-16 in zwei verschiedenen Eduktkonzentrationen direkt nach der Oxidation der Monomere prozentual gesehen fast gleich: 14.7 bzw. 16.7 % Verlust von der Gesamtmasse (Tab. 8). Dies entspricht der Beobachtung im *monomerhaltigen* Fall: Auch dort war die prozentuale Massenabnahme der beiden Polymere (3.3 bzw. 1.3 % von der Gesamtmasse) miteinander vergleichbar

Tab. 8: Oberflächenkonzentration und Massenverluste der Redoxfilme in *monomerfreien* Elektrolyten an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz

Monomerkonzentration der Oxidation und Oberflächenkonzentration Γ_{ox}	%Verlust von $\Gamma_{\text{ox}} / 300 \text{ s}$
Poly- 16 ($c=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) $\Gamma_{\text{ox}} = 10.3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	14.7
Poly- 16 ($c=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) $\Gamma_{\text{ox}} = 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	16.7
Poly- 13b ($c=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) $\Gamma_{\text{ox}} = 4.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	31.5

In allen drei Fällen ist der prozentuale Verlust im Vergleich zur Gesamtmasse, im *monomerfreien* Fall (verglichen mit dem *monomerhaltigen* Fall) stark angestiegen. Eventuell ist die grössere Auflösungsgeschwindigkeit durch Strömungen in der Lösung beim Einfüllen des Elektrolyten bewirkt worden.

In Tabelle 9 ist die Gesamtbilanz des Massenverlustes in monomerfreien und monomer-haltigen Elektrolyten dargestellt. Hier ist zu sehen, dass insgesamt der grösste Verlust an abgeschiedener Masse an einer mit Poly-**13b** modifizierten Graphit-Elektrode erfolgt. Während sich bei den Divinylkomplexen Poly-**16** ca. 20% der abgeschiedenen Masse nach der Oxidation wieder aufgelöst haben, betrug der Massenverlust bei Poly-**13b** ca. 50 %. Dies lässt den Schluss zu, dass die Filmstabilität hier von der Polarität des Polymers abhängt.

Tab. 9: Oberflächenkonzentration und Massenverluste der Redoxfilme in *monomerfreiem* und *monomerhaltigem* Elektrolyten

Oberflächenkonzentration Γ_{ox} der Kombination:	%Verlust von $\Gamma_{\text{ox}} / 600 \text{ s}$
Poly- 16 ($c=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) $\Gamma_{\text{ox}} = 10.3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	17.9

Poly- 16 ($c=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)	$\Gamma_{\text{ox}} = 3.1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	18
Poly- 13b ($c=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)	$\Gamma_{\text{ox}} = 4.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$	47.9

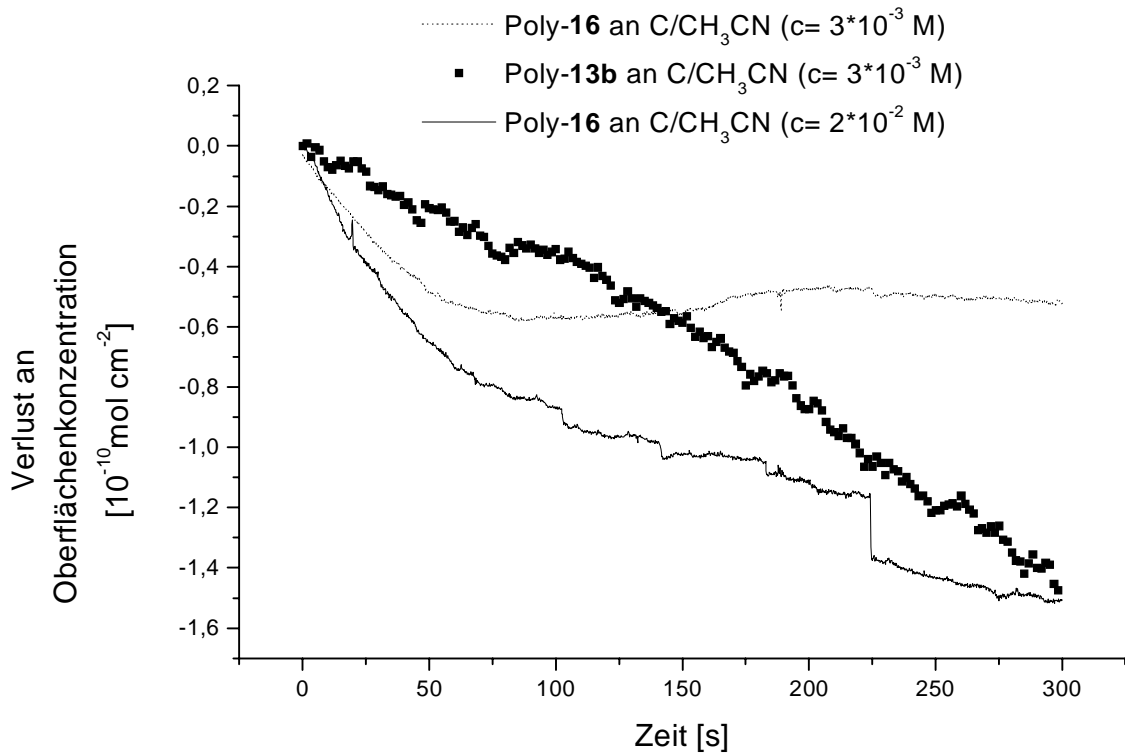


Abb. 56: Ablösung von Redoxfilmen in monomerfreiem Elektrolyten (0.1M TBAHFP/ CH₃CN) an einem mit Graphit beschichteten Pt-Schwingquarz; der Anstieg der Oberflächenkonzentration bei Poly-**16** ab ca. 150 s wurde durch eine Erschütterung verursacht. Ab ca. 250 s fällt die Oberflächenkonzentration wieder ab.

4.3.4 Optimierung der Oxidationsbedingungen

Ausgehend von der Annahme, dass die beobachteten Massenänderungen von der quantitativen Oxidation und Abscheidung der Rutheniummonomere

15 (M= 697.3 g/mol)

16 (M= 743.3 g/mol)

13b (M= 915.5 g/mol)

auf der Elektrodenoberfläche herrühren, lassen sich die molaren Oberflächenkonzentrationen der polymerisierten Ruthenium -Einheiten für alle Fälle 1 bis 8 berechnen.

Aus Abb. 57 ist ersichtlich, dass die Oberflächenkonzentrationen alle zwischen 2 und $11 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² liegen, wie es auch für Oberflächenkonzentrationen von Adsorbaten in einer Monolage erwartet wird⁵⁵.

Beim Vergleich der Abscheidungsbedingungen (Abb. 57) sind folgende Trends sichtbar:

- 1) Die Abscheidung im unpolaren Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol (■, ●) ergibt die höchsten Oberflächenkonzentrationen. Die Rutheniumkomplexe sind in diesem Lösungsmittel sehr schlecht löslich. Hier ist maximal eine Monomerkonzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ M einstellbar. Bei der Oxidation entstehende Oligo- bzw. Polymere fallen aus und scheiden sich bevorzugt ab als z.B im polarerem Lösungsmittel Acetonitril.
- 2) Sowohl die Abscheidung von **15** (+) an Platin/CH₃CN als auch die von **16** an Platin/DCB (■) ergibt an diesem Elektrodenmaterial höhere Oberflächenkonzentrationen als an Graphit (x, ●).

3) Eine Erhöhung der Eduktkonzentration bewirkt eine deutliche Anhebung der Oberflächenkonzentration (vergleiche dazu die Abscheidung von **16** an Graphit/CH₃CN in zwei verschiedenen Konzentrationen $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (---) und $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (- - -)):

Schon bei der Oxidation des Monovinylcyclophans gab es eine Konzentrations-abhängigkeit der Filmabscheidung⁴⁵. Hier erfolgte die Polymerisation der Monovinyl-einheiten nach einer Reaktionskinetik 2. Ordnung: Durch die anodische Oxidation

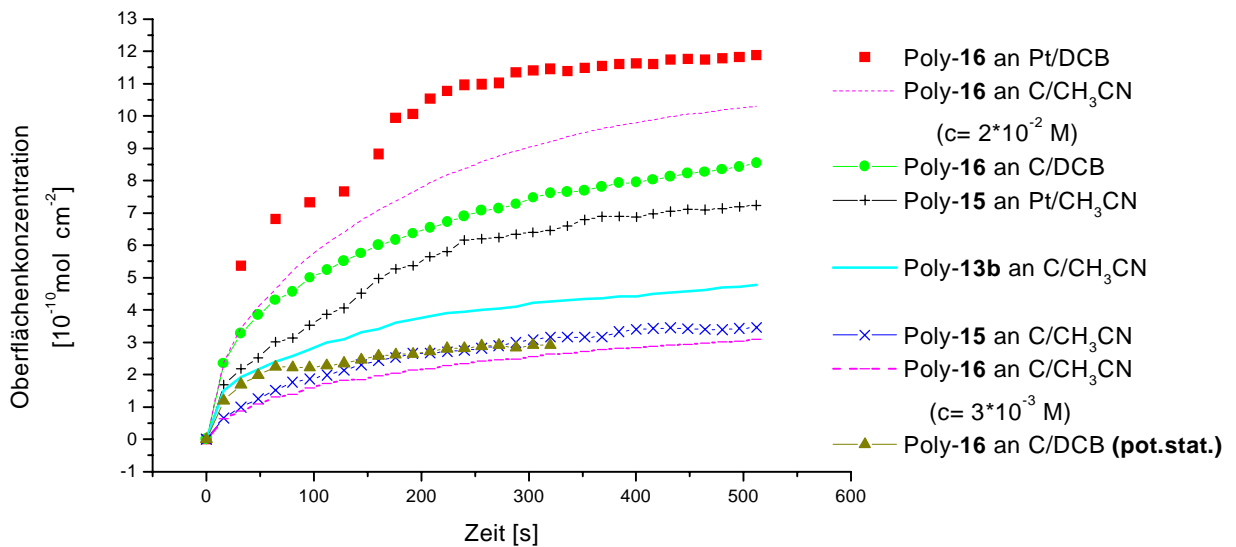


Abb. 57: Vergleich der Massenabscheidungen der Fälle 1 bis 8; ein Punkt entspricht einem Cyclus

wurden Radikalkationen vor der Elektrodenoberfläche erzeugt, die mit Eduktmolekülen über die Vinylgruppe polymerisierten (siehe Reaktionsmechanismus Abb. 38). Die Produkte dieser Elektropolymerisation schieden sich bei ausreichender Kettenlänge auf der Elektrode ab.

4) Bei der potentiostatischen Oxidation nimmt die Filmdicke in den ersten 4 Cyclen zu und dann erfolgt so gut wie keine Massenzunahme mehr. Im Falle der potention-dynamischen Oxidation nimmt die Filmdicke auch darüberhinaus deutlich zu. Erst ab ca. 300s flacht die Massenzunahme meistens ab. Die potentiodynamische Oxidation ist also in der gewählten Zeitskala bei der Befilmung effektiver als dieses

potentiostatische Pulsprogramm (Vergleiche dazu die Abscheidung von Poly-**16** an C/DCB mit potentiostatischer (▲) und cyclovoltammetrischer (●) Methode in Abb. 57).

Zwei gegenläufige Effekte sind also bei der Polymerisation dieser Ru(II)-Komplexe zu berücksichtigen, um eine möglichst große Filmdicke zu erreichen:

1) Da die Polymerisation in unpolaren Lösungsmittel die größten Filmdicken bewirkt, sollte der eingesetzte Rutheniumkomplex nicht zu gut in einem entsprechenden Lösungsmittel löslich sein.

2) Über die Eduktkonzentration kann die Filmdicke beeinflusst werden. Je höher die eingesetzte Eduktkonzentration ist, desto dickere Filme entstehen bei der Polymerisation.

Aus beiden Einflüssen geht hervor, dass es für eine Optimierung der Filmabscheidung eine optimale Eduktkonzentration und Lösungsmittelpolarität gibt.

Damit konnte bisher, anhand zweier verschiedener elektrochemischer Methoden - der cyclischen Voltammetrie und der EQCM - gezeigt werden, dass es möglich ist, Filme mit Oberflächenkonzentrationen von ca. 10^{-9} bis 10^{-10} mol/cm² zu erhalten. Letztendlich wichtig ist aber die Stabilität des Redoxfilms bezüglich der Reduktion, da ein stabiler Film in der elektrochemischen Festphasensynthese eingesetzt werden soll. Dies soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

4.3.5 Reduktion der polymermodifizierten Elektroden

Bei allen bisher an Graphit- bzw. Platinelektroden polymerisierten Komplexen wurde nach der Aufnahme der Masse-Zeit-Kurve im monomerfreien Elektrolyten noch ca. 10 Minuten gewartet, bis die Massenänderungen abgeschlossen waren. Anschließend wurde das Potential beginnend von -86 mV nach -1386 mV in Acetonitril (bzw. von -266 nach -1440 mV in DCB) in die negative Richtung verändert. Nach abgeschlossener Oxidation wurde die Schwingquarzelektrode mit monomerfreiem Elektrolyten gespült¹⁾, die Zelle dann mit monomerfreiem Elektrolyten gefüllt und 10 Minuten stehengelassen, bis keine Massenänderungen, die von der Equilibrierung des Films herrühren, mehr zu beobachten waren. Die Reduktion wurde immer im gleichen Solvens durchgeführt wie die entsprechende Oxidation.

Abb. 58a - f zeigt die Strom-Zeit- (links), m/q - (mitte) und m/t -Kurve (rechts) der ersten Cyclen der modifizierten Elektroden in monomerfreiem Elektrolyten, die aus der Oxidation der verschiedenen Rutheniumkomplexe gewonnen wurden. Dabei wurde die registrierte Masse mit den entsprechenden molaren Massen der unterschiedlichen Komplexmonomere auf die Oberflächenkonzentration Γ umgerechnet.

Nur in Abb. 58 a und f ist mit der Reduktion eine reversible Massenzu- und abnahme in der Größenordnung von $0.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ zu beobachten. Der m/q - bzw. m/t -Plot hier ist typisch für eine befilmte Oberfläche, in der mit der Filmaufladung Ionen und Neutralmoleküle ein- und auswandern. Im ersten Cyclus ist in Abb. 58 a ein irreversibler Reduktionspeak bei ca. -800 mV vs. fc/fc^+ zu sehen. Durch Vergleich mit dem Reduktionspeak des frei diffundierenden Komplexes wird dieser der Reduktion von $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^0$ zugeordnet. Der anschließende Rückcyclus hat keinen entsprechenden Peak der $\text{Ru}^0 \rightarrow \text{Ru}^{2+}$ Oxidation zur Folge. Offenbar hat sich auf der Graphitoberfläche immobilisiertes Ruthenium im ersten Reduktionsschritt

¹⁾ 1 ml langsam über die Quarzoberfläche rinnen lassen, den Zelleninhalt auspipettieren und mit ca. 3 ml monomerfreiem Elektrolyten drei Mal den Zelleninhalt so spülen, dass die Elektrodenoberfläche nicht mit dem monomerfreien Elektrolyten in Berührung kommt. Am Ende die Zelle mit 5 ml monomerfreiem Elektrolyten füllen.

abgelöst. Nach dem zweiten Reduktionscyclus ist der Reduktionspeak nicht mehr zu sehen. Da keine Adsorptionspeaks mehr zu sehen sind, muß davon ausgegangen werden, dass keine dauerhafte Oberflächenbedeckung mit Ruthenium(II)zentren erfolgt ist. Anhand der korrespondierenden Masse - Zeit - Kurve (Abb. 58a, rechts) ist aber zu beobachten, dass trotz der Ablösung die Masse in diesem Bereich zugenommen hat. Sie nimmt beim Scannen in die negative Richtung weiter zu und ab dem Umschaltpotential (bei -1386 mV) wieder ab. Anschließende Cyclen bewirken eine reversible Massenzu- und abnahme wobei im m/q -Plot (Abb. 58 a mitte) deutlich Hysterese als Folge der Filmaufladung und des folgenden Ionen- und Solvenstransfers zu beobachten ist: Dies ist ein Indiz dafür, dass die Oberfläche des Schwingquarzes mit einem Film modifiziert ist.

Untersuchungen von Daschbach⁶⁸ et al. über die Reduktion von Ferrocen in Acetonitril mittels Ultramikroelektroden zeigten, dass die Peakströme mit zunehmender Cyclenzahl abnahmen und nach 20 Cyclen verschwunden waren. Es wurde angenommen, dass die Elektrode durch einen Film, entanden aus der Polymerisation von Ferrocen und Acetonitril, bedeckt war. Im Falle der Reduktion von Poly-**15** an Graphit/ $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAHFP}$ (Abb. 58 a) bzw. Poly-**13b** (Abb. 58 f) an Graphit/ $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAHFP}$ fällt auf, dass hier der Anstieg des Grundstroms, im Vergleich zu den anderen Fällen, besonders hoch ist: Die Oberflächenbedeckung könnte somit von der Polymerisation des Lösungsmittels (CH_3CN) herrühren. Die Elektrodenoberfläche ist nicht dauerhaft mit Rutheniumpolymeren modifiziert. Reduktion löst die redoxaktive Modifikation ab.

Die Reduktion der übrigen Komplexe lässt sich so beschreiben:

Mit dem ersten Cyclen erfolgt der größte (und irreversible) Massenverlust und gleichzeitig zeigt sich im Strom-Zeit -Diagramm ein z.T. sehr breiter Reduktionspeak (zwischen -650 und -1150 mV in DCB) der keinen zugehörigen Oxidationspeak besitzt und nach dem zweiten Cyclen verschwindet. Die auf der Elektrode vorhandenen Oligo- und Polymere lösen sich also bereits während der ersten Reduktion vollkommen von der Oberfläche ab.

Dies trifft besonders zu Abb. 58 b, d und g zu (vergleiche dazu auch die entsprechenden m/q - bzw. m/t -Kurven). Im Verlauf von weiteren Cyclen

sinkt die Masse immer mehr ab, d.h. der Film ist also mit zunehmender Cyclenzahl nicht stabil und löst sich nach einigen Cyclen ab.

Abb. 58 c und e zeigen gar keinen Reduktionspeak. Hier sind auch die Massenänderungen am geringsten ($< 0.4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$) und somit hat sich bei diesen Experimenten - wenn überhaupt - am wenigsten abgeschieden.

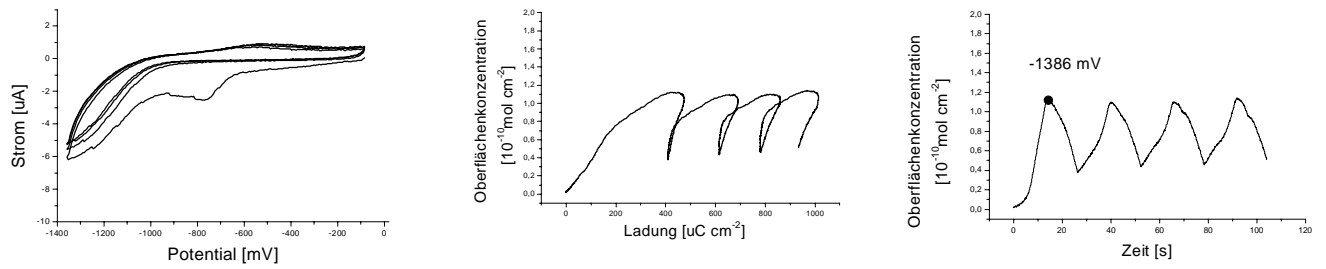


Abb. 58 a: Reduktion einer durch Oxidation von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

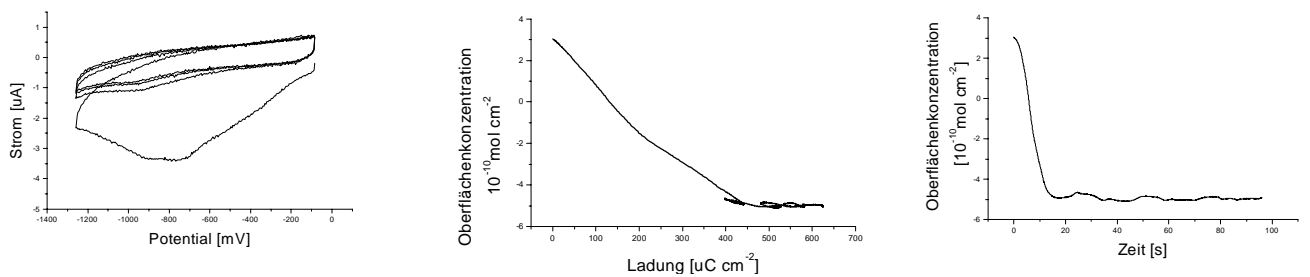


Abb. 58 b: Reduktion einer durch Oxidation von **15** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Platin / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

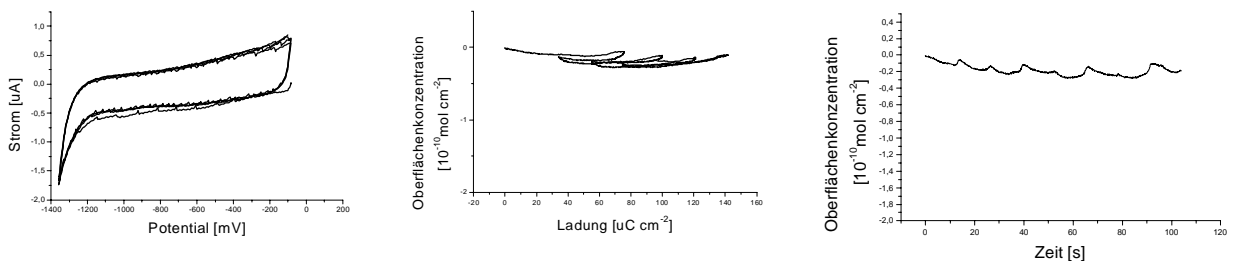


Abb. 58 c: Reduktion einer durch Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

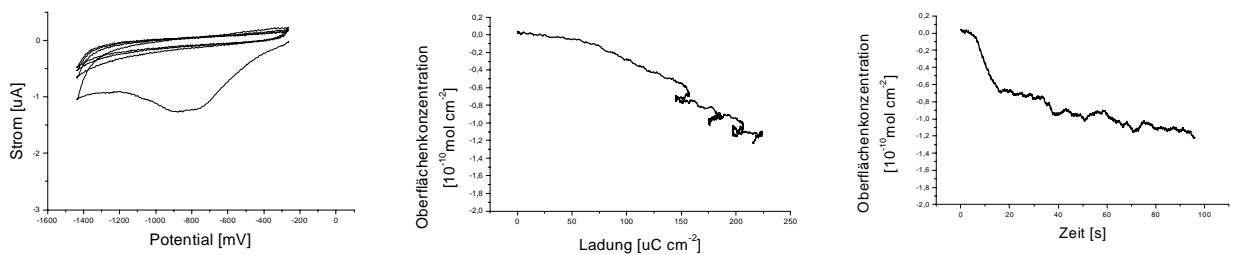


Abb. 58 d: Reduktion einer durch Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ M) an Graphit / DCB / 0.06 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

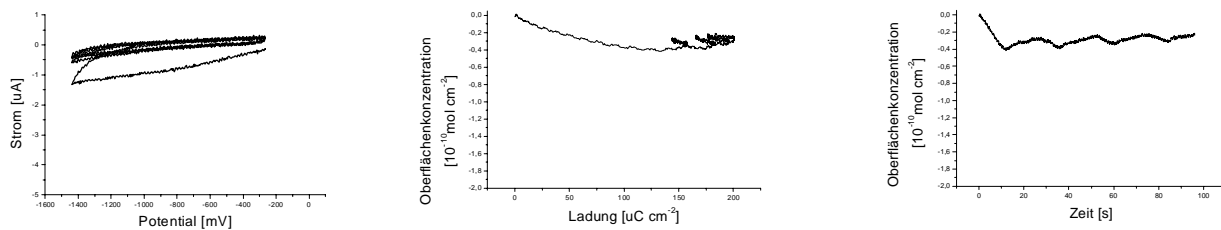


Abb. 58 e: Reduktion einer durch Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Platin / DCB / 0.06 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

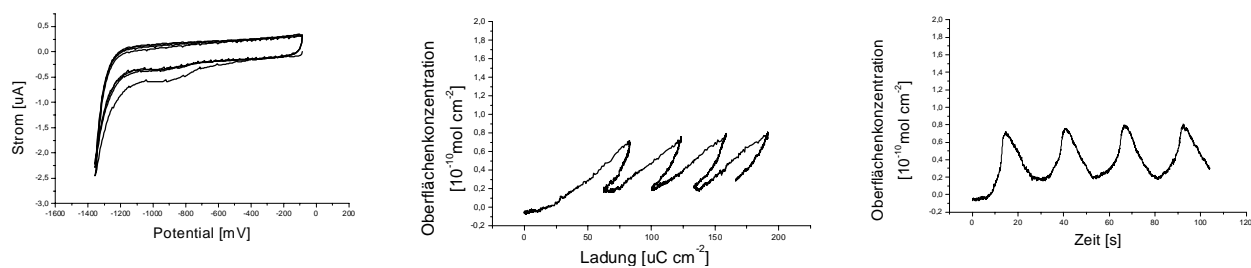


Abb. 58 f: Reduktion einer durch Oxidation von **13b** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Graphit / CH_3CN / 0.1 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

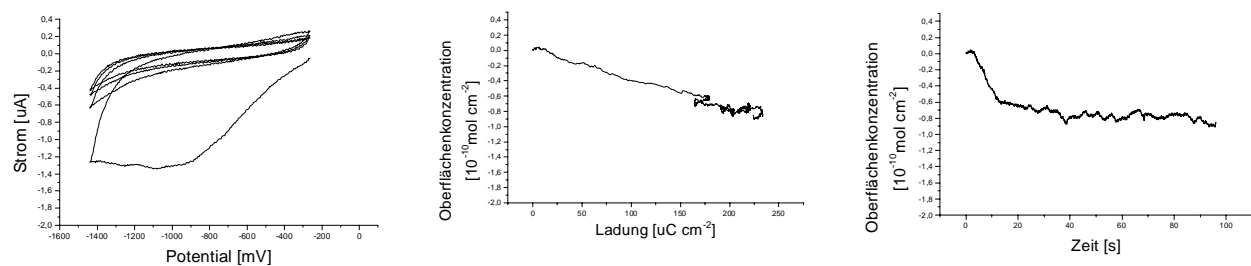


Abb. 58 g: Reduktion einer durch potentiostatischer Oxidation von **16** ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) an Graphit / DCB / 0.06 M TBAHFP modifizierten Elektrode im monomerfreien Elektrolyten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Methacrylester und Methacrylsäure mono- und disubstituierte [2₂](1,4)Cyclophane wurden synthetisiert. Durch Reaktion mit Ru²⁺-Acetonsolventen unter milden Bedingungen (kein CF₃COOH) konnten die entsprechenden Ruthenium-Aren-Komplexe dargestellt werden. Die Liganden und Komplexe wurden mittels ¹H-, ¹³C-, ¹H¹H-COSY- und ¹³C¹H-Korrelations-NMR-Spektroskopie, IR-, Massenspektromerischen und elektrochemischen Methoden (cyclische Voltammetrie, EQCM) charakterisiert. Die Cyclophane konnten bis zu einem Potential von ca. -2 V (gegen fc/fc⁺) nicht reduziert werden. Die Oxidation dagegen erfolgt schon ab +800 mV wobei sich Filme bilden, die den Stromfluss blockieren. Dieser Effekt war besonders bei den unpolaren Divinylderivaten ausgeprägt. Die polareren Methacrylester- und Methacrylsäure-liganden bildeten hingegen keine dauerhaften Filme auf der Elektrodenoberfläche.

Bezüglich der Oxidation zeigten die entsprechenden Rutheniumkomplexe ähnliche Eigenschaften. Sie konnten bei Potentialen von +1434 mV in DCB bzw. +1664 mV in Acetonitril polymerisiert werden. Auch hier ergab die elektrochemische Oxidation Filme auf der Elektrodenoberfläche, die den Stromfluss blockieren. Aus den cyclovoltammetrischen Messungen in Abschnitt 4.2 war schon ersichtlich, dass es eine Abhängigkeit der Filmstabilität von der Lösungsmittelpolarität und damit von der Löslichkeit der Rutheniumkomplex-Monomere in dem jeweiligen Lösungsmittel gibt. Während Abscheidungen sowohl von Poly-**15** als auch von Poly-**16** im polaren Propylencarbonat keine Adsorptionspeaks bei der Reduktion im monomerfreien Elektrolyten zeigten, ergaben sich mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels (von Acetonitril über Nitromethan und Dichlormethan nach 1,2-Dichlorbenzol) zunehmend größere Adsorptionspeaks im monomerfreien Elektrolyten. Alle gebildeten Filme lösten sich aber nach spätestens fünf Cyclen auf. Wurde die Polarität des Rutheniumkomplexes verändert, also vom unpolaren Divinyl-Ruthenium(II)- **15** zum polareren Dimethacrylester-Ruthenium(II)-komplex **11b**, so ergab sich eine geringe Stabilisierung des entstandenen Redoxfilms bei der Reduktion im monomerfreien Elektrolyten. Verglichen mit dem unpolaren Divinyl-

Redoxfilm Poly-**15**, ist wohl die Ru⁰-Stufe beim polarerem Dimethacrylester-Film Poly-**11b** im unpolaren Lösungsmittel DCB nicht so gut löslich.

Besonders groß war der Einfluss des Elektrodenmaterials: Fast alle Oberflächenpeaks konnten nur an Glaskohle beobachtet werden. An diesem Material ergaben sich für beide Divinylkomplexe **15** und **16** und den Diesterkomplex **11b**, Oberflächenpeaks in allen Lösungsmitteln ausser an Propylencarbonat. An Platin ergab sich nur ein Oberflächenpeak, wenn Acetonitril das Lösungsmittel und die Monomerkonzentration ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ M) hoch war. Ansonsten wurde nur ein sehr breiter Anstieg des Grundstroms beobachtet. Auch durch Variation der Monomerkonzentration konnte eine Peakvergrößerung im monomerfreien Elektrolyten erreicht werden.

Da die größten Oberflächenkonzentrationen bei der Oxidation in unpolaren Lösungsmitteln erreicht wurden, wurde vermutet, dass aufgrund der Schwerlöslichkeit der insgesamt polaren Ruthenium(II)komplexe in diesen Lösungsmitteln, die bei der Oxidation anfallenden Oligo- bzw. Polymere leichter aus der Lösung ausfallen und sich auf der Elektrode abscheiden.

Andererseits aber ergab sich auch eine Konzentrationsabhängigkeit der Oxidation: Durch Erhöhung der Monomerkonzentration wurden größere Adsorptionspeaks beobachtet.

Je höher die Monomerkonzentration war, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein vor der Elektrode entstandenes Radikalkation mit einem Ru(II)monomer koppelt.

Eine genauere Analyse der Polymerisationsbedingungen ermöglichte die Untersuchung der Oxidation (und Reduktion) mit der EQCM. Hier wurden die Massenänderungen mit der Zeit, der Ladung und dem Potential beobachtet. Die Ergebnisse bestätigten zum Teil die Ergebnisse, die nur mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie erreicht wurden:

- Die Wahl des Elektrodenmaterials ist von ausschlaggebender Bedeutung: Bei der cyclischen Voltammetrie wurden fast alle Oberflächenpeaks an Glaskohle beobachtet (an Platin nur die Reduktion in Acetonitril). Mit Hilfe der EQCM konnte beobachtet werden, dass die Oxidation an Platin die größeren Oberflächenkonzentrationen als an Graphit ergab. Die abgeschiedenen

Filme lösten sich dann aber entweder direkt nach der Oxidation im monomerhaltigem Elektrolyten, mit dem Spülen im monomerfreien Elektrolyten oder spätestens nach der Reduktion ab.

- In unpolaren Lösungsmitteln (DCB, CH_2Cl_2), ergaben sich die höchsten Oberflächen-konzentrationen mit der Oxidation. Auch war die Löslichkeit der Monomere in diesen Lösungsmitteln schlechter als in den polaren.

-Eine Konzentrationserhöhung des Edukts bewirkte eine Erhöhung der Massen-abscheidung bei der Oxidation.

- Auch die Wahl der Abscheidungsmethode hat einen Einfluss auf die Filmdicke:

Ein potentiostatisches Pulsprogramm (vgl. Abschnitt 4.3.2.4.1) ergab im Vergleich zur cyclovoltammetrischen Oxidation (mit $v=100$ mV/s) eine geringere Massenabscheidung mittels der EQCM. Ursache ist wohl die starke Verarmung an Monomeren in der Diffusionsschicht vor der Elektrodenoberfläche während der relativ langen Pulsweite von 5 s. Wurde dagegen die Pulsweite auf 25 ms erniedrigt und die gesamte Pulsdauer auf 1200 s erhöht, so konnten im monomerfreien Elektrolyten mit der cyclischen Voltammetrie die größten Oberflächenpeaks gemessen werden.

Alle erhaltenen Filme waren bezüglich der Reduktion nicht stabil. Wie im Falle der cyclovoltammetrischen Messungen ergab sich bei der Polymerisation mit der EQCM, dass die anschliessende Reduktion zu einem Totalverlust der abgeschiedenen Masse führte.

Eine weitere Optimierung der Filmabscheidung ist möglich durch eine Konzentrations-erhöhung der Monomere: Eduktkonzentrationen von $> 10^{-2}$ M (wahrscheinlich aber 0.1 M) können für die Oxidation in Acetonitril eingestellt werden. Auch ein Lösungsmittelgemisch, welches die Polarität geringfügig herabsetzt, ohne die Monomerlöslichkeit stark zu beeinflussen, z.B. eine Mischung von Acetonitril und Dichlormethan, könnte zu dickeren Filmen führen.

Die erhaltenen Filme zu reduzieren, ohne dass sich die Ru^0 -Stufe ablöst, dürfte nach bisherigen Ergebnissen, ein schwieriges, wenn nicht gar unmögliches Unterfangen sein. Auf jeden Fall sollte in Lösungsmitteln reduziert werden, in denen sich die Ru^0 -Stufe schlecht löst. Bei den hier verwendeten Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten von 9.1 (CH_2Cl_2) bis 65.1 (PC) konnte das nicht erreicht werden. Eventuell könnten Lösungsmittel mit einer niedrigeren Dielektrizitätskonstanten (z.B. Petrolether oder Toluol) oder einer grösseren (z.B. Wasser), die Löslichkeit der Ru^0 -Stufe bezüglich der Reduktion erniedrigen.

6. Experimenteller Teil

6.1 Routinemethoden

Elementaranalysen: Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte voll-automatisch durch Verbrennen in einem Gerät der Fa.- Carlo Erba (Modell 1106).

Infrarotspektren wurden in KBR-Presslingen an einem FT/IR-Spektrometer (JASCO FT/IR-430) gemessen. Die Lagen der Banden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben, ihre Intensitäten mit s (=stark), m (= mittel) und w (= schwach) abgekürzt.

Massenspektren wurden an einem Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 70 der Fa. FINNIGAN MAT entweder mit Direkt-Einlasssystem (EI) (Ionenquellen-Temperatur 100 - 200 °C, Ionisierungsenergie 70 eV) oder FD (Ionenquellen-Temperatur 30 °C) erhalten. FAB Spektren (Ionenquellen-Temperatur 50 °C) wurden in einer NBA-Matrix aufgenommen. Als Standard für die hochauflösenden Massenspektren wurde $\text{P}[(\text{C}_6\text{H}_6)_3]_2\text{Au}$ zur Kalibrierung benutzt.

NMR-Spektren

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an dem Bruker AMX 400 mit Standard-Techniken und -Programmen der Fa. Bruker aufgenommen. ^1H - ^1H - und ^{13}C - ^1H -Korrelationspektren wurden mit der phasensensitiven TPPI-Sequenz und inversem BIRD Impuls zur Unterdrückung von Protonensignalen mit ^{12}C erhalten.

Die NMR-Spektren der Liganden wurden in CDCl_3 (**6a** zusätzlich noch in DMSO-d_6 , **9a** aus Löslichkeitsgründen in Pyridin- d_5), die der Rutheniumkomplexe in CD_3NO_2 , DMSO-d_6 oder in Aceton- d_6 aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind auf TMS bezogen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle wurden an einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius gemessen⁷⁾. Die Strukturdaten von **6a** und **9b** wurden mit Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda=1.54184$ Angström) bei 233 K und Graphit-Monochromator aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden.

6.2 Elektrochemische Methoden

6.2.1 Cyclische Voltammetrie

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurden Glaszellen mit einem Elektrolytvolumen von 5 ml verwendet. Es wurde eine herkömmliche Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode verwendet.

Arbeitselektroden: Platin- und Glaskohle-Scheibenelektroden (Durchmesser: 3 mm) der Firma BAS (West Lafayette, USA). Die elektroaktive Fläche betrug bei der GC- $0.070 \pm 0.004 \text{ cm}^2$ bzw. $0.062 \pm 0.001 \text{ cm}^2$ bei der Platin-Elektrode. Die Ermittlung erfolgte mittels cyclischer Voltammogramme von Ferrocen unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient $D(\text{fc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 2.32 * 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[69] bzw. $D(\text{fc}, \text{CH}_3\text{CN}) = 2.4 * 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[70] ist.

Als Gegenelektrode wurde Platindraht (Durchmesser: 1mm) verwendet. In allen Ex-perimenten wurde als Referenzelektrode eine Ag/Ag^+ Doppelreferenzelektrode (0.01 M AgClO_4 /0.1 M TBAHFP in CH_3CN)⁷¹ benutzt. Zur Minimierung des unkompensierten Elektrolytwiderstandes wurden in allen Messungen eine Haber-Luggin-Kapillare verwendet⁷¹.

Alle Werte sind auf Ferrocen als externer Standard bezogen²². Die gemessenen Potentiale in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden gegen Ag/Ag^+ gemessen und auf Ferrocen skaliert. Es ergibt sich damit für das Formalpotential des Standardredoxpaars fc/fc^+ :

⁷⁾ Ich danke Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer (Prof. Dr. J. Strähle, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen) für die Strukturbestimmungen

DCB $E^0(\text{fc}/\text{fc}^+) = + 266 \text{ mV}$; Dichlormethan $E^0(\text{fc}/\text{fc}^+) = + 221 \text{ mV}$; Acetonitril $E^0(\text{fc}/\text{fc}^+) = + 86$; DMSO $E^0(\text{fc}/\text{fc}^+) = + 36 \text{ mV}$; Für das Formalpotential von fc/fc^+ für die übrigen Lösungsmittel wurden folgende Werte benutzt⁷²: Propylencarbonat $E^0(\text{fc}/\text{fc}^+) = + 56 \text{ mV}$; Nitromethan $E^0(\text{fc}/\text{fc}^+) = + 28 \text{ mV}$.

Vor den cyclovoltammetrischen Experimenten wurde die Zelle zweimal evakuiert und mit Argon gefüllt.

Da die elektrochemische Oxidation der Liganden und Rutheniumkomplexe zur Filmbildung auf der Elektrodenoberfläche führte, mussten die Elektroden vor einer erneuten Benutzung poliert werden. Dies erfolgte mit einer Suspension von $0.05 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ in Wasser auf einer Polierscheibe (BAS). Anschliessend wurde die Elektrode erst mit Wasser und dann mit Aceton abgespült und getrocknet.

Zur Filmabscheidung wurden die Elektroden durch potentiodynamische Oxidation der entsprechenden Liganden und Komplexe in einem Multisweep-Experiment ($v = 100 \text{ mV/s}$) modifiziert. Um vergleichbare Ergebnisse zu erreichen, wurden bei allen Komplexen 32 Cyclen gefahren. Für die potentiostatische Oxidation hat sich folgendes Programm bewährt (Abb. 59): Mit Hilfe der "Differential Pulse Time Base"-Funktion der BAS Workstation wird ausgehend vom Ruhepotential, das Potential auf das zur Oxidation der Komplexe nötige Potential (Acetonitril: $+ 1664 \text{ mV}$; DCB: $+1484 \text{ mV vs fc}/\text{fc}^+$) erhöht. Dabei betrug die Pulsweite 25 ms , die Pulsperiode 50 ms und die gesamte Pulsdauer 20 min . Die Einstellung dieser Pulsdauer hatte sich aus Versuchen ergeben.

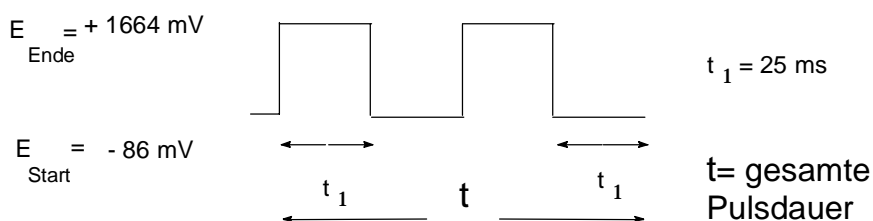


Abb. 59: Optimales potentiostatisches Pulsprogramm zur elektrochemischen Oxidation von Ruthenium-komplexen (hier in Acetonitril)

Für die Ermittlung der Oberflächenkonzentrationen der abgeschiedenen Rutheniumkomplexe anhand der cyclischen Voltammetrie, wurden zuerst Grundstromkurven aufgenommen. Der Potentialbereich mit dem Peak wurde

dann jeweils getrennt für den Hin- und Rückscan "ausgeschnitten" und die Grundstromkurve subtrahiert. Die Oberflächenladung die sich aus der Peakfläche durch Intergration des Stromes ergibt, wurde mit Origin 5.0 (Microcal, North-ampton, USA) bestimmt.

6.2.2 Elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM)

Die Messungen mit der Quarzmikrowaage wurden mit dem Modell EQCN-700 der Fa. Elchema (Potsdam, NY, USA) durchgeführt. Es wurden AT-geschnittene, plan-konvexe 10 MHz Schwingquarze (Prof. Dr. W. Kutner, Institut of Physical Chemistry, Warschau, Polen) (Abb. 60) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer schwingungsaktiven Oberfläche von 3.14 mm^2 bzw. 9.14 mm^2 verwendet. Da die Quarze auf die Zelle geklebt wurden, war die dadurch bewirkte Dämpfung der Quarzschwingung schwach. Eine besondere Stabilisierung der Quarz-

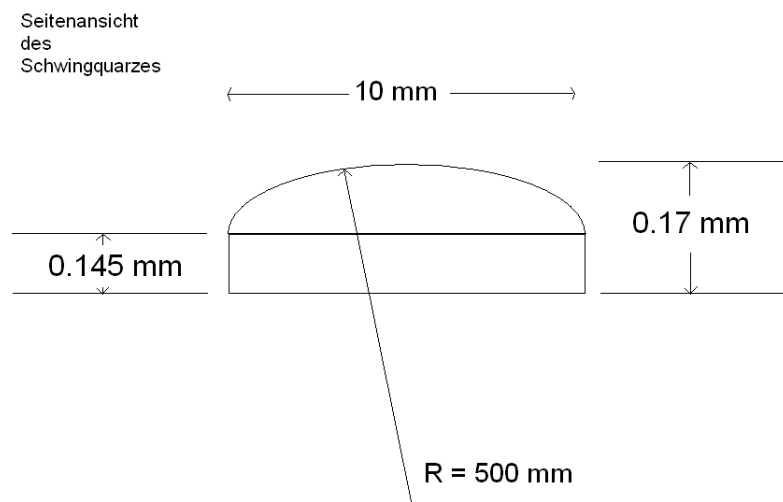


Abb. 60: Geometrie des unbeschichteten, plan-konvexen Quarzplättchens

schwingung durch die plankonvexe Form konnte nicht beobachtet werden. Die gravimetrische Proportionalitätskonstante C_{QMW} zwischen Masse- und Frequenzänderung beträgt je nach Quarztyp (siehe weiter unten) $-0,14 \text{ ng/Hz}$ bzw. 0.44 ng/Hz . Da sich Goldfilme bei den zur Elektropolymerisation benötigten positiven Potentialen bereits aufzulösen beginnen, war es erforderlich, Platinfilm als Elektroden zu verwenden. Zur besseren Haftung

an die Quarzoberfläche wurde in Kooperation mit dem Physikalischen Institut der Universität Tübingen zuerst eine 10 nm dicke Chromschicht und dann eine 70 nm dicke Platinschicht aufgesputtert. Die Quarze wurden mit Platin⁷⁾ in zwei verschiedenen Geometrien beschichtet (Quarztyp 1 und 2 in Abb. 61). In der Mitte des Quarzes befindet sich eine kreisförmige Fläche mit Durchmesser 2mm, an die ein Steg mit 1mm Durchmesser führt. Der Quarz ist auf der anderen Seite gleichförmig beschichtet, nur sind einmal beide Stege und Kreisflächen übereinander (Quarztyp 2) bzw. nur die Kreisflächen übereinander die Stege dagegen um 90° versetzt (Quarztyp 1). Bei Quarztyp 2 ist also die schwingende Fläche A_{osc} gleich der elektrochemischen Fläche A_{el} , bei Quarztyp 1 sind die beiden Flächen unterschiedlich, da nur übereinanderliegende Metallflächen zur Schwingung angeregt werden können. Die Elektrodenfläche bei beiden Quarzen wird noch zusätzlich durch verschiedene Viton-Dichtringe begrenzt: Bei Quarz 1 wird ein Dichtring mit 6 mm Innendurchmesser bei Quarz 2 einer mit 8 mm Innendurchmesser aufgebracht. Dadurch ergeben sich bei beiden Quarztypen unterschiedliche gravimetrische Proportionalitätskonstanten C_{QMW} und somit unterschiedliche Empfindlichkeiten. Aus der Eichung des Systems mit Hilfe von Silbersalzen ergibt sich für Quarztyp 1 eine gravimetrische Proportionalitätskonstante $C_{QMW} = - 0.14 \text{ ng/Hz}$ und für Quarztyp 2 ist $C_{QMW} = - 0.44 \text{ ng/Hz}$. Für die Beschichtung mit Platin wurden die Quarze in Aluminiummasken eingespannt, zuerst mit 10 nm Chrom und anschliessend mit 70 nm Platin gesputtert. Chrom als Unterlage erhöht die Haftung von Platin auf der Quarzoberfläche.

⁷⁾ Ich danke Herrn Dipl. Ing. Ralph Stiefel (Prof. Dr. D. Kern, Institut für angewandte Physik, Universität Tübingen) für die Durchführung der Chrom- und Platinbeschichtung

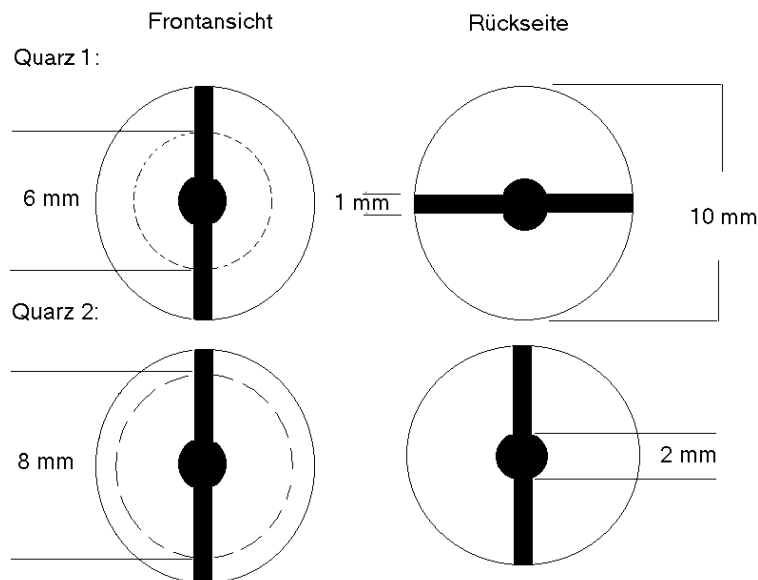


Abb. 61 : Quarztypen 1 und 2; gestrichelt ist der Viton-Dichtring eingezeichnet

Die Masken (Abb. 62) wurden nach einer Vorlage von der Werkstatt des chemischen Zentralinstituts der Uni Tübingen hergestellt. Eine Maske besteht aus zwei quadratischen Aluminiumhälften in die das Quarzplättchen eingespannt werden kann. In die Masken ist das Muster ausgeschnitten, auf das das Metall aufgesputtert werden soll.

Bei der einen Maskenhälfte ist auf der Innenseite eine Kreisfläche mit 10 mm Durchmesser und einer Tiefe von 0.1 mm ausgeschnitten. In diese Kreisfläche wird das Quarzplättchen eingelegt und die Masken zugeschraubt. Vor dem Sputtern und Einbauen in die Aluminium-masken, sollte sowohl das Quarzplättchen als auch die Masken mit Petrolether entfettet werden. Nach dem Sputtern mit Platin wurde bei Bedarf Graphit mit einer Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage Modell MED 020 durch Kohlewiderstandsverdampfung von zwei Graphitstäben (6 x 30 mm) zu einer 10 nm dicken Graphitschicht zusätzlich auf die Platinoberfläche aufgetragen⁹⁾. Dieses Vorgehen war erforderlich, da die Graphitschicht durchlässig ist und Chrom - ohne eine schützende Platinschicht - sich bei höheren positiven

⁹⁾ Ich danke Herrn Dr. Alexander Harscher (Prof. Dr. H. Lichte, Institut für angewandte Physik, Universität Tübingen) für die Durchführung der Graphitbeschichtung

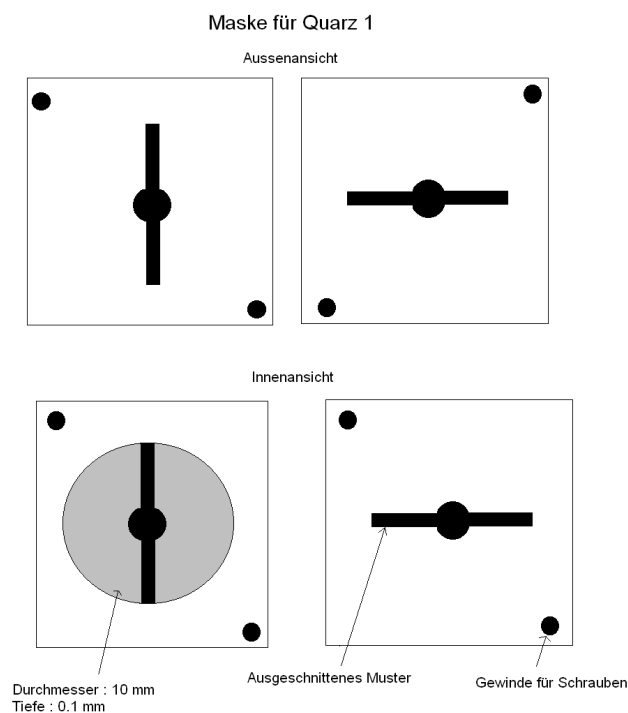


Abb. 62: Schematische Darstellung einer Aluminiummaske für die Quarztyp 1

Potentialen auflöst. Für alle Messungen wurden gasdichte Glaszellen (angefertigt nach Vorlage von der Glasbläserei der Universität Tübingen) mit einem Elektrolytvolumen von 5 ml und einer Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode verwendet (Abb. 63). Der Zelleninnenraum ist in zwei Hälften unterteilt. In der einen Hälfte ist der Arbeitselektroden- und in der zweiten Hälfte der Referenzelektrodenraum. Beide sind zur Minimierung des unkompenzierten Elektrolytwiderstandes durch eine Haber-Luggin-Kapillare miteinander verbunden. Als Gegenelektrode wurde auch hier Platindraht mit Durchmesser 1 mm benutzt. Als Referenzelektrode wurde eine Doppelreferenzelektrode (0.01 M /Ag⁺/Ag//Pt-Draht)⁷¹ verwendet. Die Arbeitselektrode wurde von aussen an die Zelle befestigt: Seitlich der Zelle (vor dem Arbeitselektrodenraum) war ein Loch mit Durchmesser von 6 mm geschnitten auf welches zuerst ein Viton-Dichtring mit 6 mm Innendurchmesser (Dicke 1 mm) mit dem Zweikomponentenkleber "UHU Endfest" (UHU GmbH, Bühl) aufgebracht wurde (Abb. 63). Wie Versuche ergaben, ist dieser Zweikomponentenkleber mindestens über einen Zeitraum von 2 Tagen in folgenden Lösungsmitteln stabil :

Acetonitril	DMSO	1,2-Dichlorbenzol
Ethylacetat	Nitromethan	n-Hexan
Petrolether	Propylencarbonat	Pyridin
Toluol	Wasser	

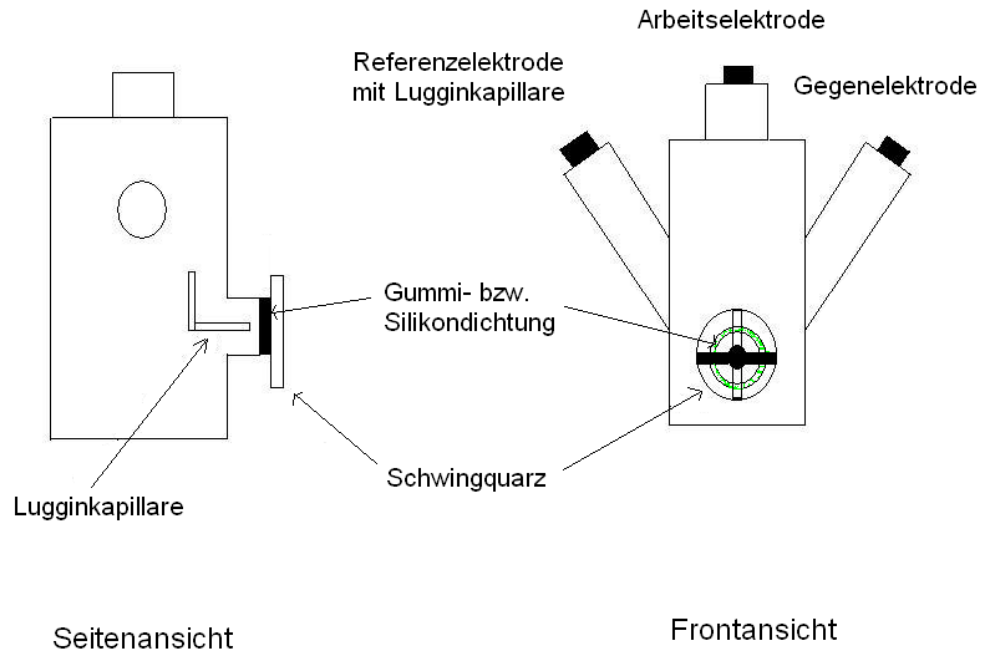


Abb. 63: Schematische Ansicht der EQCM-Zelle

In Dichlormethan bzw. Chloroform löst sich der Kleber innerhalb von Minuten auf. Diese Lösungsmittel können somit dazu benutzt werden, den Quarz von der Zelle zu lösen. Für

Messungen in Dichlormethan eignet sich ein "Dichtring" aus Silikondichtmasse der Firma Fähnle aus Göppingen (Silikon S Acetat): Auf den 1 mm breiten, geschliffenen Rand des Lochs in der Zelle wird vorsichtig ein dünner Belag ("Dichtring" mit Innendurchmesser 6mm) der zähflüssigen Silikondichtmasse mit Hilfe eines dünnen Spatels aufgebracht und sofort ein Quarz mittig zentriert aufgeklebt (Trocknungszeit ca. 1h).

Die Befestigung der Stromzufuhr geschieht wie folgt: Auf den mit Platin bzw. Platin/Graphit beschichteten Rändern des Quarzes - auf der Innen- und Aussenseite - wird ein 0.5 mm dicker Transformator Draht mit Silberleitkleber (Firma: Conrad Elektronik, Stuttgart) aufgebracht. Dazu werden die Enden (ca. 2 cm) des Drahtes vorher von der Isolation befreit und

eine Schleife mit ca. 1 mm Durchmesser gedreht. In diese Schleife wird ein Tropfen des Silberleitklebers aufgebracht. Damit ist die Stromzufuhr von beiden Seiten des Quarzes gewährleistet (Abb. 64). Die Elektroden können hier im Gegensatz zur cyclischen Voltammetrie vor einer erneuten Benutzung nicht poliert werden. Werden die Quarze mit Zwei-komponentenkleber auf die Zellen aufgebracht, müssen diese nach einer Modifikation ausgetauscht werden. Dies ist für die mit Silikonkleber aufgebrachten Quarze kein einfaches Unterfangen, da sich der Kleber in keinen Lösungsmittel löst. Durch Einlegen in Dichlor-methan für 2 bis 3 Tage wird aber der Silikonkleber weich und der Quarz kann vorsichtig mit

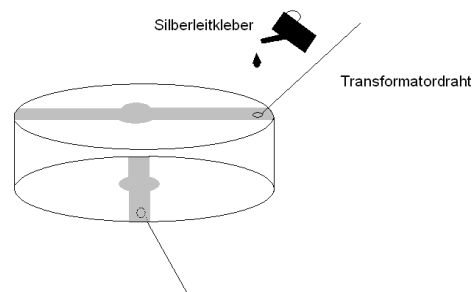


Abb. 64: Anbringen der Stromzufuhr an einem beschichteten Schwingquarz mittels Transformator Draht und Silberleitkleber

einem Skalpell abgelöst werden. Trotzdem hat die Befestigung der Quarze mit Silikonkleber einen Vorteil gegenüber der Befestigung mit Zweikomponentenkleber: Da die Silikon-dichtmasse nicht in Königswasser (Gemisch von konz. HNO_3 und konz. HCl im Volumenverhältnis 1:3) löslich ist, können die modifizierten Platinquarze mit Königswasser gereinigt werden. Dazu werden 5 ml Königswasser in die Zelle gegeben und für ca. 30 min gerührt. Ob die Reinigung erfolgreich war, stellt sich dann bei der Aufnahme der Grundströme heraus. Zur Sicherheit wird die Zelle vorher mit 5 ml Propylencarbonat gefüllt (hier lösen sich die Komplexe am besten auf) und einen Tag gerührt. Vor der eigentlichen Messung sollten noch mehrere CV-Cyclen gefahren werden, um die Elektrodenoberfläche zu konditionieren (15 - 30 Minuten bei $v= 100 \text{ mV}$). Im Mittel kann mit dieser Methode ein

Quarz ca. 3 bis 5 Mal benutzt werden, bevor er aus der Zelle entfernt werden muss.

Die Entfernung der Graphit-, Platin- und Chrombeschichtung wird wie folgt durchgeführt: Mit Königswasser kann die Platinschicht und damit auch die aufgedampfte Graphitschicht entfernt werden. Dabei wird Chrom durch die Salpetersäure passiviert und löst sich in Königswasser nicht auf. Die Chromschicht kann durch Erhitzen der Quarze (40 – 50 °C) in einer Lösung aus 10 g Ammoniumcer(IV)nitrat, 10 ml konz. HNO_3 und 100 ml Wasser entfernt werden.

Versuchsdurchführung

Der Verlauf der Strom-, Spannungs- und Massenkurven wird für das gesamte Experiment mit einem Computer kontrolliert. Als Software zur Erfassung der experimentellen Daten dient das Programm "Voltscan 3.2" der Firma Elchema (Potsdam, New York). Die Messdaten können dann mit dem Programm "Masterwindows" bearbeitet und zur weiteren Bearbeitung mit anderen Programmen (z.B. Origin 5.0) in Ascii Dateien konvertiert werden. Die Befilmungsversuche wurden wie folgt durchgeführt: Vor der Aufnahme der Grundströme wurde die Zelle zuerst mit Argon gespült und zwei mal mit ca. 5 ml Elektrolyten ausgespült, um eventuell vorhandene Wasserspuren zu beseitigen. Dies war nötig, da die Zelle, wegen dem seitlich aufgeklebten Quarzplättchen, nicht evakuiert werden konnte. Anschliessend wurde die Zelle im Argongegenstrom mit dem Elektrolyten gefüllt. Nach der Oxidation (entweder durch 32 Cyclen oder potentiostatisch) wurde der monomerhaltige Elektrolyt auspipettiert und 1 ml monomerfreier Elektrolyt langsam über die Quarzoberfläche getropft, um anhaftendes monomeres Material abzuspülen. Anschliessend wird mit ca. 3 ml monomer-freiem Elektrolyten die Zelle drei Mal so gespült, dass die Elektrodenoberfläche nicht mit dem monomerfreien Elektrolyten in Berührung kommt. Diese Prozedur diente dazu, die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Am Ende wurde die Zelle mit 5 ml monomerfreien Elektrolyten gefüllt. Nach ca. 10 Minuten, als die Equilibrierung der Quarzoberfläche mit der Umgebung abgeschlossen war

und keine Massenänderungen zu beobachten waren, wurde mit der Reduktion begonnen.

Leitsalz

Die Darstellung und Reinigung von NBu_4PF_6 (TBAHFP) erfolgte nach einer optimierten Methode⁷³.

Lösungsmittel:

Acetonitril: Acetonitril (zur Synthese) der Fa. Merck-Schuchardt (Hohenbrunn) wurde mindestens 1 Woche über CaCl_2 vorgetrocknet. Ein Volumen von 1,5 L wurde über P_4O_{10} und dann über NaH unter Argon destilliert.

1,2-Dichlorbenzol: 1l 1,2-Dichlorbenzol (zur Synthese) der Fa. Merck-Schuchardt (Hohenbrunn) wurde erst zwei mal mit 50 ml konzentrierter Schwefelsäure für 24h gerührt, anschliessend drei mal mit 100 ml Wasser gewaschen und am Ende über wasserfreiem CaCl_2 getrocknet. Nach der Filtration des Trockenmittels erfolgte Destillation (bp. 81 - 82°C/40 mbar) über CaH_2 .

Propylencarbonat: Propylencarbonat der Firmen Aldrich (Steinheim) oder Fluka (Neu-Ulm) wurde bei 0.2 mbar zwei Mal über eine Füllkörperkolonne fraktioniert⁷².

Nitromethan: Nitromethan wurde erst mit CaCl_2 vorgetrocknet und anschliessend im Vakuum fraktioniert destilliert⁷².

DMSO : 250 ml DMSO (Merck, Schuchardt, Hohenbrunn) wurden erst mit 20g NaOH-Plätzchen bei 90°C 1 Stunde gerührt und dann fraktioniert destilliert (bp. 52 - 54 °C/0.6 mbar). Nach Zugabe von 5 g CaH_2 erfolgte erneute Destillation⁷⁴.

Vor dem Einsatz wurden alle Lösungsmittel entgast. Um die notwendigen positiven Potentialbereiche zu erreichen, wurden alle Lösungsmittel noch zusätzlich über aktiviertem Al_2O_3 (400 °C, 10^{-5} bar, 2 h) getrocknet. Die Aktivierung von Al_2O_3 erfolgte durch Erhitzen von neutralem Al_2O_3 (Macherey

& Nagel, Düren) bei 400 °C und $2 \cdot 10^{-4}$ mbar für 2 Stunden. Das aktivierte Al_2O_3 wurde unter Argon aufbewahrt.

6.3 Synthese der Liganden

1,2,4,5-Hexatetraen in Ether

Die Darstellung erfolgte analog H. Hopf et al.⁷⁵, mit einigen Änderungen der originalen Synthesevorschrift.

In einem 2l Dreihalskolben mit Claisen Aufsatz, Thermometer, mechanischem Rührer, Tropfrohr und Rückflusskühler mit Stickstoffanschluss werden 29g (1.2 mol) Magnesium-späne (vorher 2h bei 140 °C getrocknet und anschliessend im Mörser zerrieben) vorgelegt. Die Apparatur wird mit einem Föhn vorgeheizt und mit Argon gefüllt. Nach dem Abkühlen werden die Mg-Späne in 150 ml absolutem Diethylether suspendiert. Nach Zugabe von 2.0 g HgCl₂ (0.008 mol) springt die Grignard Reaktion an (ca. nach 5 Min; notfalls muss mit einem Föhn vorsichtig erhitzt werden). Mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung wird die Temperatur so gekühlt (ca. 5°C Innentemperatur), dass die Reaktion nicht zu heftig ist. Innerhalb von ca. 1 h wird unter heftigem Rühren und Kühlen 91 ml (142.8g; 1.2 mol) Propargylbromid (Merck, Darmstadt) in 550 ml Diethylether so zugetropft, dass die Mischung unter Grünfärbung ruhig siedet (Innentemperatur max. 5-10 °C; Dauer ca. 4h). Dabei ist besonders auf eine sehr gute Durchmischung und Kühlung zu achten, da das Gemisch *explodieren* kann. Als Kühlmittel hat sich eine Wanne gefüllt mit vorgekühltem Aceton (ca. - 50 bis - 80 °C) bewährt, in welche bei Bedarf flüssiger Stickstoff gefüllt wird. Allerdings ist bei diesem Gemisch zu beachten, dass durch das Kühlen mit flüssigem Stickstoff Sauerstoff aus der Luft in den Aceton kondensieren und sich hochexplosives Acetonperoxid bilden kann.

Nach der Reaktion wird das Kühlbad entfernt, die grüne Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und anschliessend noch 45 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 2g Cu(I)Cl (0.02 mol) wird erneut 20 Minuten gerührt. Das nun braune Reaktionsgemisch wird erneut gekühlt und 85 ml (133.3g ; 1.12 mol) Propargylbromid werden in 100 abs. Diethylether so zugetropft, dass die Innentemperatur zwischen 15 und 20 °C liegt (Dauer: ca. 45 min). Anschliessend wird noch 25 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und

erneut auf 0°C gekühlt. Mit 300 ml 1M HCl wird so schnell hydrolysiert, dass die Innentemperatur zwischen 15 und 20 °C bleibt. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase mit je zwei mal 100 ml Ether geschüttelt. Die vereinigten etherischen Lösungen werden einmal mit 500 ml Wasser und zwei mal mit 250 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die Produktlösung wird mit 0.1 bis 0.5 g Hydrochinon versetzt, um die Stabilität des Hexa-tetraens in Ether zu erhöhen. Zur Entfernung restlicher Wasserspuren wird die Lösung 24 h über wasserfreiem K₂CO₃ stehengelassen.

Ausbeute: 30g 1,2,4,5 Hexatetraen in Ether (36 % d. Th. ; bestimmt mit ¹H-NMR)

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 5,63 ppm (m, 4H), 4,92 (m, 2H)

Propinal

Die Darstellung erfolgte analog einer Synthesevorschrift von J. C. Sauer⁷⁶.

In einem 3l Dreihals-Rundkolben mit einem Thermometer, KPG-Rührer, Tropftrichter, Argoneinlass und Vakuumhahn werden 120 ml Propargylalkohol (112.1 g; 2.0 mol) und eine gekühlte Lösung von 135 ml H₂SO₄ und 200 ml Wasser gegeben. Der Kolben wird mit einer Eis/Kochsalz Mischung gekühlt. Es werden drei Kühlfallen an den Kolben angeschlossen, wobei die erste mit Eis/Kochsalz auf ca. -15°C und die anderen beiden mit Tocken-eis/Isopropanol auf -78 °C gekühlt werden.

Nachdem die gesamte Apparatur evakuiert (40-60 mm Hg) wird, erfolgt langsam der Einlass von Argon mittels eines Glasrohres durch die Reaktionsmischung, wobei kräftig gerührt wird.

Eine Lösung von 210 g (2.1 mol) CrO₃ in 400 ml Wasser und 135 ml konz. H₂SO₄ wird tropfenweise über einen Zeitraum von ca. 3 h zugegeben. Dabei sollte die Innentemperatur nicht über 2-10 °C steigen. Damit wird bewirkt, dass das leichtflüchtige Propinal aus der Lösung getrieben und in den Kühlfallen gesammelt wird. Nachdem die Zugabe des Oxidationsmittels

abgeschlossen ist, wird das Kältebad entfernt und die Mischung auf ca. 50°C erhitzt um restliches Produkt aus der Lösung zu treiben.

Ausbeute: 34 g Propinal (32% d. Th.; b.p. 55-57 °C)

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 9.13 ppm (s, CHO, 1H), 4,82 (s,CH, 1H)

4,12-Diformyl[2₂](1,4)cyclophan (7)

Die Darstellung erfolgte analog der Synthese von Hopf et al.^{37,38,39}.

Die vereinigten Lösungen von 30 g 1,2,4,5-Hexatetraen (0,38 mol) and 20,5 g Propinal (0,38 mol) in 500 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur 72 h lang gerührt. Dabei fallen nach 1 Stunde gelblich-weiße Flocken aus. Das Gemisch wird anschließend noch für 72 h unter Rückfluß gekocht, um die Reaktion abzuschließen und überschüssiges Hexatetraen zu entfernen. Nach Filtration des Produktes wird der restliche Diethylether auf ein Volumen von 200 ml eingeeengt und auf 0°C abgekühlt. Ausfallendes Produkt wird abfiltriert und die Prozedur solange wiederholt, bis nichts mehr ausfällt. Die Produktfraktionen werden vereinigt, in Chloroform gelöst und unlösliche Bestandteile (die restlichen 3 Isomere) abfiltriert. Nach Entfernen des Chloroforms wird der Rückstand (ca. 30 g) mit 300 ml Methanol gekocht, um evtl. noch vorhandene Isomere und Verunreinigungen abzutrennen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das fast reine 4,12-Diformyl[2₂](1,4)cyclophan (mit einem Anteil von ca. 10% 4,13-Diformyl[2₂](1,4)cyclophan) abfiltriert. Säulenchromatographie auf Kieselgel in Dichlormethan: Ethylacetat = 98:2 ergibt 26 g reines 4,12-Diformyl[2₂](1,4)cyclophan .

Ausbeute: 26g 4,12-Di-formyl[2₂](1,4)cyclophan (26 % d. Th.; farblose Kristalle; mp: 233°C)

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 9.96 ppm (s, CHO, 2H): pseudo--meta-Produkt

9.93 ppm (s, CHO, 2H): pseudo--para-Produkt

9.81 ppm (s, CHO, 2H): pseudo--ortho-Produkt

9.79 ppm (s, CHO, 2H): pseudo--geminales-Produkt

E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)ethenyl]-[2₂](1,4)cyclophan (6a)

400 mg (1,25 mmol) **6b** wird in 25 ml Ethanol suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 600 mg (11 mmol) KOH Plätzchen in 20 ml Ethanol wird

die Mischung solange unter Rückfluß gekocht (3 h) bis das Dünnschichtchromatogramm (auf Kieselgel; Dichlormethan : Ethylacetat = 98:2) nur noch den Produktpeak der Carbonsäure zeigt.

Anschließend werden 30 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure addiert. Die ausgefallene farblose Carbonsäure wird drei mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird über Nacht mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft.

Ether-Diffusions-Kristallisation in Aceton und Petrolether (30/50) ergibt eine Ausbeute von

305 mg (84%) **6a** (farblose Kristalle ; mp. 211 °C).

Anal. berechnet für $C_{20}H_{20}O$: C (82,19 %), H (6,85 %). gefunden C (81,18 %), H (6,97 %)

IR: 3000 (m, COO-H, val.), 1680 (s, C=O, val.), 1620 (m, C=C, val.)

MS (EI): 292 (M^+ , 20%), 187 (40%), 147(70%), 104 (100%)

1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 12.48 ppm (DMSO, s, COOH-1H), 7.82(s, vinyl, 1H), 6.38-6.62(arom., 7H), 2.81-3.41(m, ethano, 8H), 1.91(d, CH_3 , 3H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 174.03 ppm (COOH), 140.74 (Vinyl), 127.03-139.62 (arom), 33.71-35.28 (ethano) , 13.59(CH_3)

E- 4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)ethenyl-[2₂](1,4)cyclophan (6b**)**

In einer Argonathmosphäre werden 1 g (44 mmol) Natrium in 10 ml absolutem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 1900 mg (7,5 mmol; 1,73 ml) 96% Triethyl-2-phosphonopropionat (Lancaster, Mühlheim) wird das Gemisch 15 Minuten lang gerührt. Anschließend wird eine Suspension von 118 mg (0,5 mmol) 4-Formyl-[2₂](1,4)cyclophan **4** in 20 ml absolutem Ethanol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben und die Mischung solange bei Raumtemperatur gerührt (17 h) bis das Dünnschichtchromatogramm (auf Kieselgel; Ethylacetat : Petrolether (30/50)

= 1:2) nur noch den Produktpeak zeigt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird das Produkt drei mal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Fraktionen mit Wasser gewaschen und über Nacht mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Magnesiumsulfats wird die Lösung auf ca. 20 ml eingengt und zur Reinigung über eine Säule geleitet (Kieselgel; Ethylacetat : Petrolether (30/50) = 1 :2).

Ausbeute: 132 mg (83 %) **6b** (farblose Kristalle; mp. 110°C)

Anal. berechnet für $C_{22}H_{24}O_2$ (M=320,42g): C (82,46 %), H (7,55%). gefunden C(82,45%), H(7,49%);

IR: 1710 (s, C=O, val.), 1640 (m, C=C, val.), 1260/1240 (s, C-O, val.)

MS(EI): 320,3 (M^+ , 40%), 215 (100%), 142 (85%), 104 (75%)

1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 7.66 ppm (s, vinyl, 1H), 6.32- 6.62(arom., 7H), 4.29 (q, CH_2 , 2H), 2.77-3.36(m, ethano-8H), 1.86 (d, CH_3 -3H), 1.37 (t, CH_3 - CH_2 , 3H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 168.75 ppm (COOEt), 139.42 (vinyl), 128.33 - 139.58 (arom.), 60.80 (CH_2), 33.86-35.14 (ethano), 14.44 (CH_3), 14.04 (CH_3 - CH_2)

4,12-Di-[E-(2'-carboxy)-2'-methyl-ethenyl]-[2₂](1,4)cyclophan (9a**)**

95 mg (0,22 mmol) **9b** wird in 10 ml Ethanol suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 340 mg (8,5 mmol) NaOH Plätzchen in 15 ml Ethanol wird die Mischung solange unter Rückfluß gekocht (2 h) bis das Dünnschichtchromatogramm (auf Kieselgel; Dichlormethan : Ethylacetat = 98:2) nur noch den Produktpeak der Dicarbonsäure zeigt.

Nach Zugabe von 30 ml Wasser wird das Produkt drei mal mit 60 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Addition von 1 ml konzentrierter Salzsäure fällt die Dicarbonsäure als farbloses Pulver an, welches nur in Basen (z.B. Pyridin) löslich ist. Die Kristalle werden abfiltriert, zuerst mit Wasser dann mit jeweils 2 ml Aceton und 2 ml Diethylether gewaschen und getrocknet. Nochmaliges Auflösen in wässriger Natronlauge (100 mg NaOH in 10 ml Wasser), ausfällen mit 1 ml konz. Salzsäure, waschen mit Wasser und

jeweils mit 2 ml Aceton und 2 ml Diethylether ergibt nach dem Trocknen im Vakuum eine

Ausbeute von 64 mg (77 %) **9a** (farbloses Pulver ; mp. > 350 °C unter Zersetzung).

Weitere Reinigung kann mit Hilfe der "Ether-Diffusion"-Methode in Pyridin und Ethylacetat erfolgen. Dazu löst man das Produkt in ca. 2 ml Pyridin und füllt es in ein Gefäß. Dieses wird dann in einen Behälter mit Ethylacetat gestellt und in den Kühlschrank überführt um bei -20°C die Kristallisation durchzuführen. Nach ca. 30 Tagen haben sich an der Glaswand und am Boden farblose Kristalle gebildet die gesammelt und im Vakuum getrocknet werden.

IR: 2939 (m, COO-H, val.), 1689 (s, C=O, val.), 1635 (m, C=C, val.)

MS: (FD) M+ (376,1): 100%

$^1\text{H-NMR}$ (d_5 -Pyridin) :

δ = 12.52 ppm (DMSO, s, COOH, 2H), 8.22 (s, vinyl, 2H), 6.49-6.77 (arom., 6H), 2.78-3.39 (m, ethano, 8H), 2.14 (d, CH_3 , 6H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_5 -Pyridin):

δ = 169,55 ppm (COOH), 136.79 (Vinyl), 128.69-138.29 (arom), 32.03-34.24 (ethano), 13.13 (CH_3);

4,12-Di-[E-(2'-(ethoxycarbonyl)-2'methyl-ethenyl)]-[2₂](1,4)cyclophan (9b**)**

In einer Argonathmosphäre werden 0,5 g (22 mmol) Natrium in 10 ml absolutem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 722 mg (3 mmol; 0,66 ml) Triethyl-2-phosphonopropionat (96%) wird das Gemisch 15 Minuten lang gerührt. Anschließend wird eine Suspension von 200 mg (0,76 mmol) 4,12-Diformyl[2₂](1,4)cyclophan in 20 ml absolutem Ethanol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben und die Mischung solange bei Raumtemperatur gerührt (24 h) bis das Dünnschicht-chromatogramm (auf Kieselgel; Ethylacetat : Petroether (30/50) = 1:2) nur noch den Produktpeak zeigt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird das Produkt drei mal mit 60 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Fraktionen mit Wasser gewaschen und über Nacht mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Magnesiumsulfats wird die Lösung auf ca. 20 ml eingeeengt und zur Reinigung über eine Säule geleitet (Kieselgel; Ethylacetat : Petroether (30/50) = 1 : 2).

Ausbeute: 250 mg (76 %) **9b** (farblose Kristalle; mp. 137°C)

Anal. berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C(77,75 %), H (7,45%). Gefunden: C (77,54 %), H (7,36 %)

IR: 1700 (s, C=O, val.), 1640 (m, C=C, val.), 1270/1230 (s, C-O, val.)

MS (EI): 432 (M^+ , 15%), 215 (75%), 143 (100%), 104 (10%)

^1H (CDCl_3):

δ = 7.68 ppm (s, vinyl, 2H), 6.37-6.61 (arom., 6H), 4.31 (q, CH_2 , 4H), 2.86-3.28 (m, ethano, 8H), 1.86 (d, CH_3 , 6H), 1.38 (t, CH_3 - CH_2 , 6H)

^{13}C (CDCl_3):

$\delta = 168.60$ ppm (COOEt), 138.23 (Vinyl), 128.53 - 139.20 (arom.), 60.74 (CH_2), 33.16 - 34.10 (ethano), 22.28 (CH_3), 21.27 (CH_3 - CH_2)

6.4 Synthese der Komplexe

[11-16- η^6 -E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl]₂[(cyclophan)] η^6 -hexamethylbenzol)-ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (*anti-10a*)

Eine Mischung von 30 mg (0,15 mmol) AgBF_4 und 26 mg (0,038 mmol) Bis(hexamethylbenzol)-dichlorobis(μ -chloro)-diruthenium(II) in 2,5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der resultierenden Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 24 mg (0,08 mmol) **6a**. Das Ganze wird 5 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wird der ausgefallene hellgelbe Niederschlag abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Niederschlags erfolgt mit Hilfe der Ether-Diffusions-Kristallisation mit Aceton und Diethylether.

Ausbeute: 24 mg *anti-10a* (41 %, aus Ether und Aceton).

MS (hohe Auflösung) m/e berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{RuBF}_4^+$ 643,19444 gefunden 643,19344.

IR: 3068 (m) (COO-H, val.), 1706 (s) (C=O, val.), 1625 (w) (C=C, val.)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2):

$\delta = 12.78$ ppm (DMSO, s, COOH, 1H), 7.61(s, vinyl, 1H), 5.86-6.98 (m, arom. 7H),

3.0-3.21 (m, ethano, 8H), 2.32 (s, HMB, 18H), 1.83(s, CH_3 , 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2):

$\delta = 168.88$ ppm (COOH), 134.96 (vinyl), 88.25 -135.31(arom.), 29.53-32.84 (ethano), 16.88 (HMB), 14.01 (CH_3);

**[11-16- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl]₂](cyclophan)-
(η^6 -hexamethylbenzol)-ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (*anti-10b*)
und **[3-8- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-
ethenyl]₂](cyclophan)-(η^6 -hexa-methylbenzol)-
ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (*syn-10b*)****

Eine Mischung von 30 mg (0,15 mmol) AgBF_4 und 25 mg (0,038 mmol) Bis(hexamethylbenzol)-dichlorobis(μ -chloro)-diruthenium(II) in 2,5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der resultierenden Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 24 mg (0,075 mmol) **6b**. Das Ganze wird 5 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Produkts erfolgt mit Hilfe der Ether-Diffusions-Kristallisation mit Aceton und Diethylether. Dazu löst man das Produkt in ca. 2 ml Aceton, filtriert unlösliche Bestandteile ab und füllt es in ein Gefäß. Dieses wird dann in einen Behälter mit Diethylether gestellt und in den Kühlschrank überführt um bei -20°C die Kristallisation durchzuführen. Nach ca. 10 Tagen haben sich an der Glaswand und am Boden gelbe Kristalle gebildet die gesammelt und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 38 mg (67 %) einer 4,5 : 1 Mischung von *anti-10b* zu *syn-10b* (Ratio ermittelt durch Intergration des $^1\text{H-NMR}$ Signals des Hexamethylbenzol Liganden in beiden Isomeren)

Von diesem Gemisch wurden 15 mg reines *anti*-Isomer mittels EtherDiffusion in Ether und Dichlormethan isoliert.

MS (Hochauflösung) m/e berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{RuBF}_4^+$ 671,22575 gefunden 671,22761.

IR: 1699 (s) (C=O, val.), 1629 (m) (C=C, val.), 1263/1223 (s) (C-O, val.)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2):

• δ = 7,47 ppm (s, vinyl, 1H), 6.27-7.05(m, arom. 7H), 4.25(q, CH₂, 2H), 3.21-3.66 (m, ethano, 8H), 2.53 (s, HMB, 18H), 1.81 (d, CH₃, 3H), 1.31(t, CH₃, 3H);
¹³C-NMR(CDCl₃): • δ = 171,02 ppm (COOH), 137.78 (vinyl), 90.97-138.74 (arom.), 64.35(CH₂), 33.09-36.12(ethano), 19.53(HMB), 16.25 (CH₃), 16.16 (CH₃-CH₂);

[11-16- η^6 -4,12-Di[E-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl]1-[2₂](1,4)(cyclophan)(η^6 -hexamethylbenzol)ruthenium(II)Bis(tetrafluoroborat) (11a)

Eine Mischung von 72 mg (0,37 mmol) AgBF₄ und 50 mg (0,093 mmol) Bis(hexamethylbenzol)-dichlorobis(μ -chloro)-diruthenium(II) in 2,5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 70 mg (0,19 mmol) **9a**. Das Ganze wird 6 Tage unter Rückfluß gekocht. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Produkts erfolgt mit Hilfe der Ether-Diffusions-Kristallisation aus Ether und Dichlormethan (Ausbeute 32%).

Ausbeute: 50 mg **11a**

MS (hohe Auflösung) m/e berechnet für C₃₆H₄₂O₄RuBF₄⁺ 639.20483
gefunden 639.21148

IR: 2960 (s, COOH, val.), 1700 (s, C=O, val.), 1635 (s, C-O, val.)

¹H-NMR (d₆-DMSO) :

δ = 12.87 ppm (s, breit, COOH, 2H), 7.96 (s, anti-vinyl, 1H), 7.11 (s, syn-vinyl, 1H), 6.39-7.19 (arom., 6H), 3.16-3.56 (m, ethano, 8H), 2.73 (s, HMB, 18H), 2.60 (d, syn-CH₃, 3H), 1.96 (d, anti-CH₃, 3H)

¹³C-NMR (CD₃NO₂):

δ = 167.92 ppm (COOH), 134.33 (anti-vinyl), 125.14 (syn-vinyl), 91.12-140.96 (arom.), 29.34-36.15 (ethano), 17.56 (HMB), 15.11 (syn-CH₃), 13.99 (anti-CH₃).

[11-16- η^6 -4,12-Di[E-(2'ethoxycarbonyl-2'methyl)-ethenyl]1-[2₂](1,4)(cyclophan) η^6 -Hexamethylbenzol)ruthenium(II)Bis(tetrafluoroborat) (11b)

Eine Mischung von 59 mg (0,3 mmol) AgBF₄ und 50 mg (0,075 mmol) Bis(hexamethylbenzol)-dichlorobis(μ -chloro)-diruthenium(II) in 2,5 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 65 mg (0,15 mmol) **9b**. Das Ganze wird 6 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wird zur goldgelben Lösung 150 ml Diethylether dazugegeben um die Fällung des Komplexes und die Auflösung der Verunreinigungen zu bewirken. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Die Reinigung des Produkts erfolgt mit Hilfe der Ether-Diffusions-Kristallisation mit Aceton und Diethylether.

Ausbeute: 57 mg (82%) **11b**

MS (hohe Auflösung) m/e berechnet für C₄₀H₅₀O₄RuBF₄⁺ 783,28022
gefunden 783,2923^{*)}.

IR: 1706 (s) (C=O, val.), 1632 (w) (C=C, val.), 1261 (s) (C-O, val.)

¹H-NMR (CD₃NO₂) :

δ = 7,72 ppm (s, vinyl, 1H), 7.01 (s, vinyl, 1H), 5.97-7.08 (arom., 6H), 4.39 (q, CH₂, 2H), 4.36 (q, CH₂, 2H), 3.17-3.35 (m, ethano, 8H), 2.39 (s, HMB, 18H), 2.51 (d, CH₃, 3H), 1,87 (d, CH₃, 3H), 1,39 (t, CH₃-CH₂, 3H), 1.34 (t, CH₃-CH₂, 3H);

¹³C-NMR (CD₃NO₂):

^{*)} Divergenz von 12 mmu (üblicherweise max. 10 mmu).

Ursache: Peakverbreiterung durch Signale des Untergrunds (= Auflösungsgrenze des Spektrometers)

$\delta = 169.48$ ppm (COOEt), 167.87(COOEt), 136.42 (vinyl), 126.54 (vinyl), 88,0-136,49 (arom.), 63.04 (CH₂), 31.48 - 34.06 (ethano), 17.75 (HMB), 15.75 (syn-CH₃), 14.73 (anti-CH₃), 14.60 (syn-CH₃-CH₂), 14.52 (anti-CH₃-CH₂);

η^6 -[2²](1,4)cyclophan][11-16- η^6 -E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl-
[2₂](1,4)cyclophan] ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (*anti-12a*) und η^6 -
[2₂](1,4)cyclophan][3-8- η^6 -E-4-(2'-carboxy-2'-methyl)-ethenyl-
[2₂](1,4)cyclophan]ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (*syn-12a*)

Eine Mischung von 73 mg (0,37 mmol) AgBF₄ und 71 mg (0,093 mmol) Di- μ -chlorobis-[(η^6 -[2₂](1,4)cyclophan)-chlororuthenium(II)] in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 60 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der resultierenden Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 55 mg (0,19 mmol) **6a**. Das Ganze wird 24 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wird der ausgefallene gelblich-grüne Niederschlag abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Zur Reinigung wird das Produkt drei mal der Ether-Diffusions-Kristallisation mit Aceton und Diethylether unterworfen.

Ausbeute: 28 mg (19 % aus Ether und Aceton) einer 2,2 : 1 Mischung von *anti-12a* zu *syn-12a*. (Ratio ermittelt durch Intergration des ¹H-NMR Signals der Methylprotonen in beiden Isomeren)

MS (hohe Auflösung) m/e berechnet für C₃₆H₃₆O₂RuBF₄⁺ 689,1879 gefunden 689,18774.

IR: 3050 (s) (COO-H, val.), 1690 (s) (C=O, val.), 1586 (w) (C=C, val.)

¹H-NMR (CD₃NO₂):

$\delta = 12.64$ ppm (DMSO, s, COOH, 1H), 7.61 (s, vinyl, 1H), 5.88-7.0 (m, arom., 15H), 2.86-3.4 (m, ethano, 8H), 2.06 (d, CH₃, 3H), 1.82 (s, *syn-12a* CH₃, 3H) ;

¹³C-NMR (CD₃NO₂):

$\delta = 170,73$ ppm (COOH), 135.41 (vinyl), $122.91 - 135,16$ (arom.), $33.69 - 35.5$ (ethano), 14.26 (CH₃);

η^6 -[2₂](1,4)cyclophan][11-16- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl[2₂] (1,4)cyclophan]ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (*anti-12b*)
und η^6 -[2₂](1,4) cyclophan] [3-8- η^6 -E-4-(2'-ethoxycarbonyl-2'-methyl)-ethenyl[2₂](1,4)cyclophan]ruthenium(II)bis (tetrafluoroborat) (*syn-12b*)

Eine Mischung von 73 mg (0,37 mmol) AgBF₄ und 71 mg (0,093 mmol) Di- μ -chloro-bis-[η^6 -[2₂](1,4)cyclophan)-chlororuthenium(II)] in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 60 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der resultierenden Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 60 mg (0,19 mmol) **6b**. Das Ganze wird 7 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen. Zur Reinigung wird der Niederschlag zwei mal der Ether-Diffusions-Kristallisation mit Dichlormethan und Diethylether unterworfen.

Ausbeute: 86 mg (58 %; zweifache Etherdiffusion in Ether und Dichlormethan) einer 7 : 1 Mischung von *anti-12b* zu *syn-12b* (Verhältnis ermittelt durch Integration des ¹H-NMR Signals der Methylprotonen in beiden Isomeren)

MS (hohe Auflösung) m/e berechnet für C₃₈H₄₀O₂RuBF₄⁺ 717,21009 gefunden 717,20777.

IR: 1730 (s) (C=O, val.), 1630 (m) (C=C, val.), 1262 (s) (C-O, val.)

¹H-NMR (CD₃NO₂):

δ = 7.56 ppm (s, vinyl, 1H), 5.82-7.0 (m, arom., 15H), 4.28 (q, CH₂, 2H), 2.97-3.55 (m, ethano, 8H), 1.81 (d, CH₃, 3H), 1.30 (t, CH₃-CH₂, 3H), 1.08 (t, *syn-12b*, CH₃, 3H);

¹³C-NMR (CD₃NO₂):

δ = 170.97 ppm (COOH), 137.05 (vinyl), 133.24 - 146.97 (arom.), 62.82 (CH₂), 32.4 - 35.13 (ethano), 14.71 (CH₃), 14.62 (CH₃-CH₂)

**(η^6 -[2₂](1,4)cyclophan)(11-16- η^6 -4,12-bis[E-(2'-ethoxycarbonyl-2'-(ethyl)ethenyl)]2₂](1,4)cyclophan)ruthenium(II)Bis(tetrafluoroborat)
(13b)**

Eine Mischung von 73 mg (0,37 mmol) AgBF₄ und 70 mg (0,093 mmol) Di- μ -chlorobis-[(η^6 -[2₂](1,4)cyclophan)-chlororuthenium(II)] in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 60 min gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und zwei mal mit Aceton gewaschen. Nach dem Einengen der resultierenden Lösung auf ein Volumen von ca. 2 ml, erfolgt die Zugabe von 83 mg (0,19 mmol) **9b**. Das Ganze wird 6 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen wird zur orangegelben Lösung 150 ml Diethylether dazugegeben um die Fällung des Komplexes zu bewirken. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit 20 ml Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 89 mg **13b** (51 % aus Ether und Dichlormethan)

MS (hohe Auflösung) m/e berechnet für C₄₄H₄₈O₄RuBF₄⁺ 829,26256 gefunden 829,25552.

IR: 1706 (s) (C=O, val.), 1634 (w) (C=C, val.), 1261 (s) (C-O, val.)

¹H-NMR (CD₃NO₂):

δ = 7.64 ppm (s, vinyl, 1H), 7.03 (s, vinyl, 1H), 5.87-6.99 (m, arom., 14H), 4.25 (m, CH₂, 4H), 2.96-3.31 (m, ethano, 8H), 2.29 (d, CH₃, 3H), 1.82 (d, CH₃, 3H), 1.34 (t, CH₃-CH₂, 3H), 1.31 (t, CH₃-CH₂, 3H);

¹³C-NMR (CD₃NO₂):

δ = 169.36 ppm (COOEt), 167.83 (COOEt), 136.22 (vinyl), 128.19 (vinyl), 87.06-136.39 (arom.), 62.13 (CH₂), 33.49 (ethano), 15.97 (2CH₃), 14.72 (syn-CH₃-CH₂), 14.57 (anti-CH₃-CH₂);

Bis(η^6)-[2₂]paracyclophan)dichloro-bis(μ -chloro)-diruthenium (II,II) (18)

Die Darstellung nach einer modifizierten Vorschrift von Swann et al.¹².

In einem 500 ml Stickstoffkolben werden 3.39 g (6 mmol) (η^6 -Benzol)(η^6 -[2₂]paracyclophan) ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) suspendiert in 170 ml trockenem entgastem THF in einer Argonathmosphäre vorgelegt. Das Ganze wird mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung auf 0°C abgekühlt. Anschliessend werden vorsichtig 6,7 ml Red-Al (Aldrich; 65%ige Lösung von Natrium-bis-(2methoxy-ethoxy)-aluminiumdihydrid in Toluol) zugetropft. Es resultiert eine klare dunkelbernsteinfarbene Lösung, die 3 Stunden bei Raumtemperatur unter Argon gerührt wird. Anschliessend wird 1.7 ml entgastes Wasser zugegeben. Das Lösungsmittel des nun schwarzen Gemisches wird entfernt (im Vakuum, mit vorgeschalteter Kühlfalle). Der schwarze Rückstand wird sieben mal mit jeweils 50 ml entgastem n-Hexan extrahiert, und unter Argon durch eine Schlenkfritte filtriert. Die zunächst gelben Extrakte werden bei der 7. Extraktion farblos. Das n-Hexan wird im Vakuum entfernt (mit Kühlfalle), der gelbe Rückstand in 120 ml trockenem, entgastem Aceton (unter Argon) gelöst, und unter Rühren mit 36 ml 1N HCl in Diethylether (Aldrich) versetzt.

Es entsteht sofort ein ziegelbrauner, feiner Niederschlag des Produkts und die Lösung wird noch ca. 15 Minuten gerührt. Filtration (POR 4-Fritte) des Niederschlags und Spülen mit CH₂Cl₂ ergibt 1.43 g Produkt.

Ausbeute: 1.43 g Bis(η^6)-[2₂]paracyclophan)dichloro-bis(μ -chloro)-diruthenium (II,II)

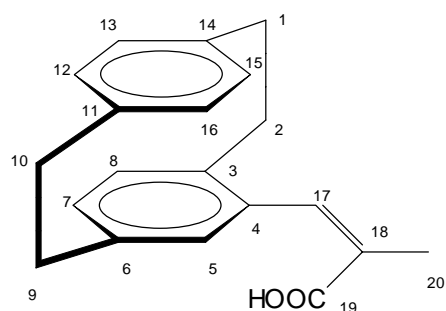
(31 % d. Th.)

¹H-NMR (DMSO-d₆):

δ = 6.84 ppm (s, Aromatendeck gegenüber Ru²⁺: anti, 8H), 5.2 ppm (s, Aromatendeck am Ru²⁺: syn, 8H)

8. Anhang

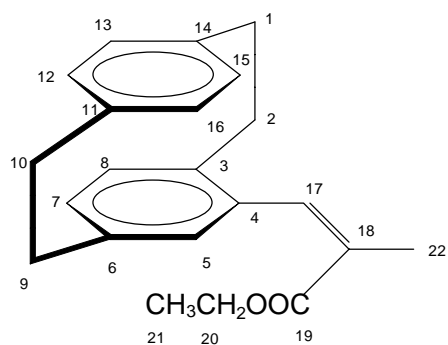
Tab. 10 : NMR-spektroskopische Daten der Liganden



6a			
¹H-NMR (CDCl₃)			
Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
20	d	1,32	1,91
1,2,9,10	m		2,81-3,41
5	s		6,38
7,8	d	13,64	6,52
12,13,15,16	d	7,68;12,2	6,42; 6,62
17	s		7,82
19	s		12,48(DMSO)

¹³C-NMR		
(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
20 [13,59]	1,2,9,10 [35,28;35,04 ;34,57;33,71]	18[127,03] 12,13,15,16 [130,57;132,13] 7 [132,96] 8 [133,40] 5 [134,82] 3,4,6,11,14 [135,07;139,24;139,32 ; 139,58;139,62] 17 [140,74] 19 [174,03]

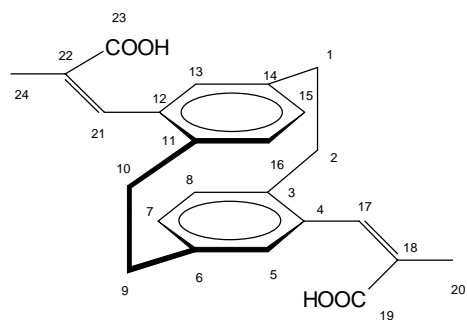
Tab. 10: Fortsetzung



6b		¹H-NMR (CDCl ₃)	
Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
21	t	11,24;11,2	1,37
22	d	1,36	1,86
1,2,9,10	m		2,77-3,36
20	q	11,2;11,72;11,24	4,29
5	s		6,32
7,8	d(ds)	20,96 (1,64)	6,5
12,13,15,16	dd	11,72;12,68(1,4)	6,41;6,62
17	s		7,66

¹³C-NMR		
• (primär) Position [ppm]	• (secondary) Position [ppm]	• (tertiär & quartär) Position [ppm]
21 [14,04]	1,2,9,10	18 [128,33]
22 [14,44]	[33,86;34,7; 35,18;35,14]	12,13,15,16 [130,58,132,58]
	20 [60,80]	7 [133,07]
		8 [134,86]
		5 [135,57]
		3,4,6,11,14 [138,44;139,35;139,58;]
		17 [139,42]
		19 [168,75]

Tab. 10 : Fortsetzung



9a

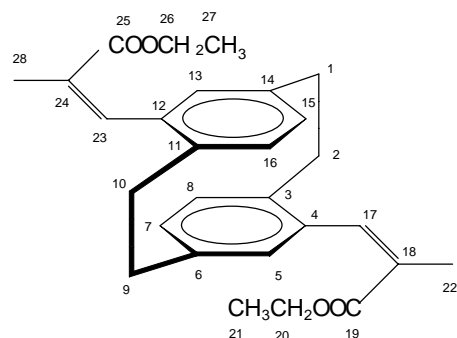
**¹H-NMR
(Pyridin -d₅)**

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
20,24	d	1,0	2,14
1,2,9,10	m		2,78-3,39
8,16	d	7,8	6,49
5,13	s		6,57
7,15	dd	7,72(1,2)	6,77
17,21	s		8,22
19,23	s		12,52 (DMSO)

¹³C-NMR

(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
20,24 [13,13]	1,2,9,10 [32,03;32,88]	18,22 [128,69] 7,15 [129,51] 8,16 [132,90] 5,13 [133,76] 4,12 [135,10] 17,21 [136,79] 6,14 [137,88] 3,11 [138,29] 19,23 [169,55]

Tab. 10: Fortsetzung



9b

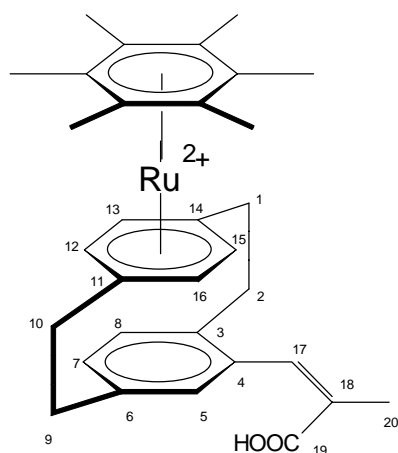
¹H-NMR
(CDCl₃)

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
21,27	t	11,72;11,2	1,38
22,28	d	1,36	1,86
1,2,9,10	m		2,86-3,28
20,26	q	11,68;11,24;11,2	4,31
5,13	s	4	6,37
8, 16	d		6,41
7,15	dd	12,68	6,61
17,23	s	12,68 (2,44)	7,68

¹³C-NMR

(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
21,27 [13,93]	1,2,9,10	18,24 [128,53]
22,28 [14,31]	[33,16;34,10]	7,15 [130,68]
	20,26 [60,74]	8,16 [133,86]
		5,13 [134,71]
		4,12 [135,59]
		17,23 [138,23]
		6,14 [138,96]
		3,11 [139,20]
		19,25 [168,60]

Tab. 11: NMR-spektroskopische Daten der Komplexe



anti-10a

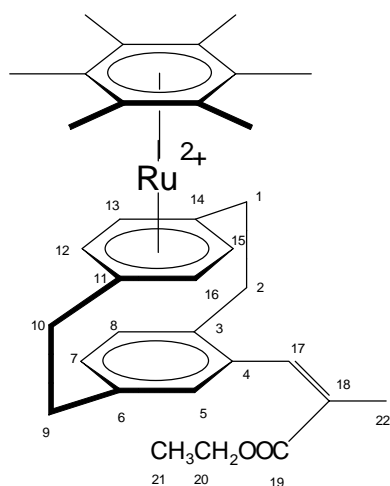
¹H-NMR
CD₃NO₂

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
20	s		1,83
HMB	s		2,32
1,2,9,10	m		3,0-3,21
12,13,15,16	d	10,72	5,86;5,96;5,98
5	s		6,86
7	d	13,16	6,91
8	d	12,68	6,98
17	s		7,61
19	s		12,78 (DMSO)

¹³C-NMR

• (primär) Position [ppm]	• (sekundär) Position [ppm]	• (tertiär & quartär) Position [ppm]
20 [14,01] HMB [16,88]	1,2,9,10 [29,53;29,99;31,37;32,84]	12,13, 15,16 [88,25;89,32;89,82;89,96] 3,4,6,11,14,18,HMB, [128,73;129,64;130,93;138,25;139,36] 7 [133,68] 5 [134,68] 17 [134,96] 8 [135,31] 19 [168,88]

Tab. 11: Fortsetzung



anti-10b

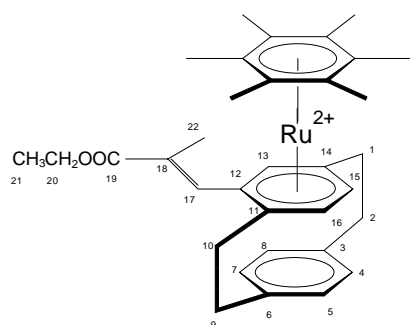
¹H-NMR
CD₃NO₂

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
21	t	11,68	1,31
22	d	1,96	1,81
HMB	s		2,53
1,2,9,10	m		3,21-3,66
20	q	11,2	4,25
12,13,15,16	d,s	9,76	6,27;6,33;6,39
5	s		6,87
7	dd		6,98
8	d	12,68 (2,44)	7,05
17	s	12,2	7,47

¹³C-NMR

(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
21 [16,15] 22 [16,25] HMB [19,53]	1,2,9,10 [33,09; 33,62; 34,8;36,12] 20 [64,35]	12,13,15,16 [90,97;92,14;93,02; 93,1] 3,4,6,11,14,18, HMB, [132,74;134,62;141,23;1 41,77;142,76] 7 [136,93] 17 [137,78] 5 [138,12] 8 [138,74] 19 [171,02]

Tab. 11: Fortsetzung

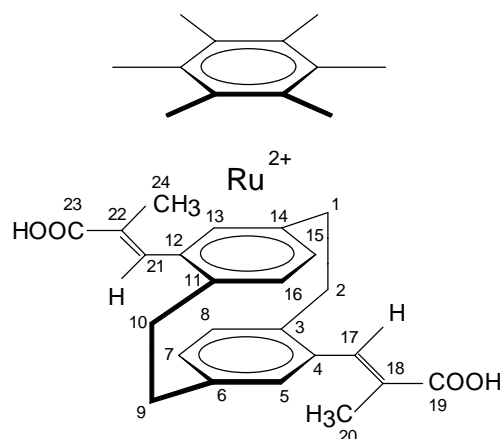


syn-10b

¹H-NMR
CD₃NO₂

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
21	t	11,24	1,37
HMB	s		2,46
20	q	--	4,37
5	s		6,52
7,8	d	12,68	6,79
17	s		7,34

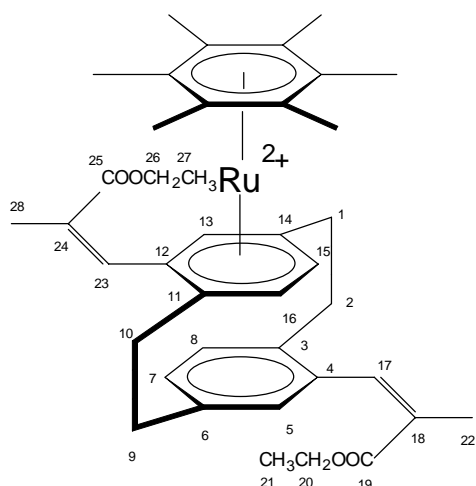
Tab. 11: Fortsetzung



11a		¹H-NMR DMSO-d ₆	
Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
20	s		1,96
24	s		2,60
HMB	s		2,73
1,2,9,10	m		3,16 – 3,56
7,8,13,15,16	m		6,39-7,19
5	s		7,04
21	s		7,11
17	s		7,96
19,23	s		12,87

¹³C-NMR		
• (primär) Position [ppm]	• (sekundär) Position [ppm]	• (tertiär & quartär) Position [ppm]
20 [13,99] 24 [15,11] HMB [16,56]	1,2,9,10 [29,34;31,13; 33,57; 36,15]	21 [125,14] 3,4,6,7,8,11,12,13,14, 15,16, 18, 22, HMB, [91,12;95,20;128,55;12 9,90;133,95;135,45;13 7,94;138,14;139;16; 140,06] 5 [132,84] 17 [134,33] 19,23 [167,92]

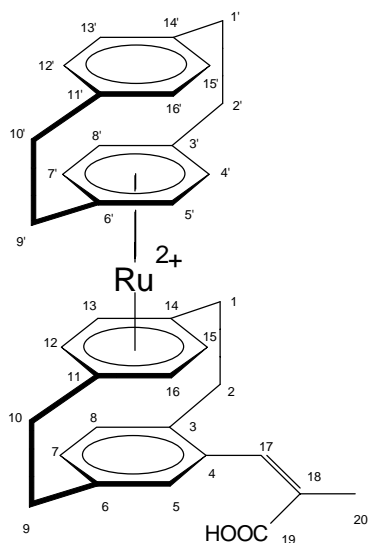
Tab. 11: Fortsetzung



11b		¹H-NMR CD ₃ NO ₂		
Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]	
21	t	11,2	1,34	
27	t	11,72	1,39	
22	d	2,4	1,87	
28	d	2,3	2,51	
HMB	s		2,39	
1,2,9,10	m		3,17-3,35	
20	q	6,76	4,36	
26	q	7,16	4,39	
16	d	6,4	5,97	
15	d	6,4	6,04	
13	s		6,17	
7	d	12,68	6,76	
23	s		7,01	
5	s		7,02	
8	d	13,16	7,08	
17	s		7,72	

¹³C-NMR		
• (primär) Position [ppm]	• (secondary) Position [ppm]	• (tertiär & quartär) Position [ppm]
21 [14,52]	1,2,9,10	13,15,16
27 [14,60]	[31,48;31,53;33	[88,0;89,3;92,29]
22 [14,73]	,14;34,06]	23 [126,54]
28[15,75]	20,26 [63,04]	3,4,6,11,12,14,18,
HMB [17,75]		24,HMB
		[130,81;131,64;133,45;
		140,13,140,21;141,18;
		142,56]
		7 [133,87]
		8 [135,99]
		17 [136,42]
		5 [136,49]
		25 [167,87]
		19 [169,48]

Tab. 11: Fortsetzung



anti-12a

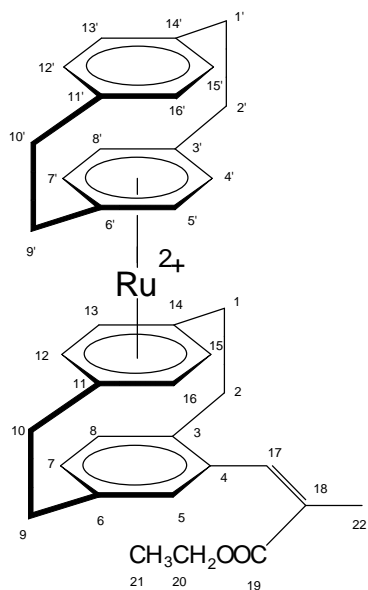
¹H-NMR
CD₃NO₂

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
20 (syn)	s		1,82
20	d	1,4	2,06
1,2,9,10	m		2,86-3,40
12,13, 15,16,12',13',15',16'	m		5,88-6,22
5,7,8,4',5',7',8'	m		6,90-7,0
17	s		7,61
19	s		12,64 (DMSO)

¹³C-NMR

(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
20 [14,26]	1,2,9,10, 1', 2', 9', 10' [33,69;34,35;34 ,93;35,5]	3,4,5,6,7,8,11,12,13,14, 15,16,18, 3',4',5',6',7',8', 11',12',13',14',15',16' [85,60;87,28;130,14;130 ,53;131,98;132,73;132,3 4; 132,70;133,0;133,11; 133,24;134,68;134,92; 135,16;137,91; 139,23;139,44;139,55] 17 [135,41] 19 [170,73]

Tab. 11: Fortsetzung



anti-12b

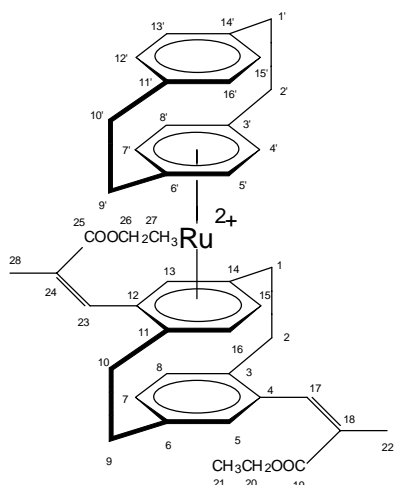
¹H-NMR
CD₃NO₂

Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
21 (syn)	t	11,08	1,08
21	t	11,24	1,30
22	d	1,96	1,81
1,2,9,10, 1', 2', 9', 10'	m		2,97-3,55
20	q	11,52	4,28
12',13',15',16',12,13,15,16	m		5,82-5,94
5,7,8,4',5',7',8'	m		6,71-7,0
17	s		7,56

¹³C-NMR

(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
21 [14,62] 22 [14,71]	1,2,9,10 , 1', 2', 9', 10' [32,40;33,45; 35,02;35,13] 20 [62,82]	3,4,5,6,7,8,11, 12,13,14,15,16, 3',4',5',6',7',8',11', 12',13',14',15',16', [86,67;87,44;87,52;87,6 7;133,24;133,92;135,28; 136,51;139,98; 146,97] 17 [137,05] 19 [170,97]

Tab. 11: Fortsetzung



13b		¹H-NMR CD ₃ NO ₂	
Position	Typ	J [Hz]	• [ppm]
21	t	11,72	1,31
27	t	11,24	1,34
22	d	1,96	1,82
28	d	1,96	2,29
1,2,9,10	m		2,96-3,31
20,26	m		4,25
15,16,12',13',15',16'	m		5,87
13	s		6,27
7	d	12,68	6,71
4',5',7',8'	m		6,89
5	s		6,94
8	d	13,16	6,99
23	s		7,03
17	s		7,64

¹³C-NMR		
(primär) Position [ppm]	(sekundär) Position [ppm]	(tertiär & quartär) Position [ppm]
21 [14,57]	1,2,9,10,	13,15,16
27 [14,72]	1',2',9',10'	[87,06;88,63;88,76]
22, 28 [15,97]	[32,24;32,53;33	23 [128,19]
	,12;33,21;33,25	3,4,6,11,12,14,18,24, 3',
	;34,31;35,06;35	4', 5', 6', 7',8',11', 12',
	,14]	13', 14', 15', 16',
	20,26	[132,71;133,65; 134,74;
	[62,13;62,79]	135,54,139,94;140,17;
		140,52; 140,85;141,01]
		7 [133,69]
		8 [136,08]
		17 [136,22]
		5 [136,39]
		25 [167,83]
		19 [169,36]

2D	zweidimensional
COSY	Correlated Spectroscopy
CV	Cyclische Voltammetrie
DCB	1,2-Dichlorbenzol
EQCM	Elektrochemische Quarzmikrowaage
FAB	Fast Atom Bombardment
fc	Ferrocen
fc ⁺	Ferroceniumion
FD	Felddesorption
GC	Glaskohlenstoff
HMB	Hexamethylbenzol
IR	Infrarotspektroskopie
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PC	Propylencarbonat
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometer
TBAHFP	Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, B. Haas, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, P. Krauß, D. Krug, U.-R. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G.

Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, W. Rundel, V. Schurig, F.F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller

9. Literatur

- ¹ E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *Curr. Chem.* 1984, 115, 1-55
- ² F. Gerson, *Top. Curr. Chem.* 1984, 115, 57-105
- ³ D.J. Cram, J.M. Cram, *Acc. Chem. Res.* 1971, 4, 204
- ⁴ M. Misumi, T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 251-256
- ⁵ E.D. Laganis, R.G. Finke, V. Boekelheide, *Tetrahedron*, 1980, 21, 4405
- ⁶ E.D. Laganis, R.H. Voegeli, R.T. Swann, R.G. Finke, H. Hopf, V. Boekelheide, *Organometallics*, 1982, 1, 1415
- ⁷ R.T. Swann, V. Boekelheide, *J. Organomet. Chem.* 1981, 212, 233-235
- ⁸ M.A. Bennett, T.W. Matheson, *J. Organomet. Chem.*, 1979, 175, 87
- ⁹ R.G. Finke, R.H. Voegeli, E.D. Laganis, V. Boekelheide, *Organometallics*, 1983, 2, 347
- ¹⁰ D.T. Pierce, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6063
- ¹¹ Dissertation Bernhard Gollas, Universität Tübingen, 1996
- ¹² R.T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3324
- ¹³ R.H. Voegeli, H.C. Kang, R.G. Finke, E.D. V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7010
- ¹⁴ K.-D. Plitzko, B. Rapko, B. Gollas, G. Wehrle, T. Weakley, D.T. Pierce, W.E. Geiger Jr., R.C. Haddon, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6545 - 6556.
- ¹⁵ B. Gollas, B. Speiser, J. Sieglen, J. Strähle, *Organometallics* 1996, 15, 260 - 271
- ¹⁶ B. Speiser, *Chem. i. u. Zt.*, 1981, 15,21
- ¹⁷ B. Speiser, *Chem. i. u. Zt.*, 1981, 15,62
- ¹⁸ R. S. Nicholson, I. Shain; *Anal. Chem.*, 1965, 37,178
- ¹⁹ J. Heinze, *Angew. Chem.*, 1984, 96, 823

-
- ²⁰ E. Laviron, in *Electrochemical Methods*, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley & Sons, New York, 1980
- ²¹ P. A. Kohl, A.J. Bard, *J. Elektrochem. Soc.*, 1980, 126, 603
- ²² G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, 1984, 56, 461
- ²³ B. Speiser in *Electroanalytical Chemistry*, in A.J. Bard, I. Rubinstein, Vol. 19, Seite 1 ff., Marcel Dekker, Inc., New York 1996
- ²⁴ P.T. Kissinger, W. R. Heinemann, *Journal of Chemical Education*, 1983, 60, 702-706
- ²⁵ P.T. Kissinger, W. R. Heinemann, *Laboratory Techniques in Elektroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984
- ²⁶ C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II*, Springer Verlag, Berlin, 1988
- ²⁷ P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH - Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1988
- ²⁸ R. S. Nicholson, I. Shain; *Anal. Chem.*, 1964, 36, 706-723
- ²⁹ R. W. Murray, *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Band 22 der Serie "Techniques of Chemistry" Volume XXII, Wiley, New York, 1992
- ³⁰ D.A. Buttry, M.D. Ward, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1355
- ³¹ S. Bruckenstein, M. Shay, *Elektrochim. Acta* 1985, 30, 851
- ³² S. Bruckenstein, M. Shay; *J. Elektroanal. Chem. Interfacial Elektrochem.* 1985, 188, 138
- ³³ G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 1959, 155, 206
- ³⁴ Dissertation R. Bilger, Universität Freiburg, 1994
- ³⁵ A.R. Hillman, M.J. Swann und S. Brukenstein, *J.Phys.Chem.*, 1991, 95, 3271 - 3277
- ³⁶ M.R. Deakin und O. Melroy, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 239, 321-331
- ³⁷ J. Dannheim, Dissertation Technische Universität Braunschweig 1987
- ³⁸ H. Hopf, I. Böhm, J. Kleinschroth, *Org. Synthesis* 1981, 60, 41-48
- ³⁹ E. Herrmann, *Synthese und Polymerisation von Vinylderivaten des [2₂]Paracyclo-*
phans, Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig, 1990.
- ⁴⁰ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer*

Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer, Berlin, 3. Edition, 1986

⁴¹ B. Gollas, B. Speiser, J. Sieglen, J. Strähle, C. Maichle-Mössmer, Z. Krist. 1997, 212, 271-272

⁴² V. Boekelheide, Top. Curr. Chem. 1983, 113, 87 - 143

⁴³ W.D. Rohrbach, V.B. Boekelheide, J. Org. Chem. 1983, 48, 3673 - 3678

⁴⁴ R.T. Swann, A.W. Hanson, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 3324 - 3334

⁴⁵ B. Gollas, I. Hesse, R. Lotz, H. Pasch, B. Speiser, I. Zagos, Liebigs Ann./Recueil 1997, 2255 - 2264

⁴⁶ K. Sato, J. Torizuka, J. Chem. Soc., Perkin II 1978, 1199 - 1204.

⁴⁷ J.A. Page, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 6149 - 6150

⁴⁸ T. Kuwana, D.E. Bublitz, G. Hoh, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5811 - 5817

⁴⁹ T. Satou, K. Takehara, M. Hirakida, Y. Sakamoto, H. Takemura, H. Miura, M. Tomonu, T. Shinmyozu, J. Organomet. Chem. 1999, 577, 58 - 58

⁵⁰ B. Speiser, S. Dümmling, in J. Russow, G. Sandstede, R. Staab (Eds.), Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese, Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung, 33 - 39 1999

⁵¹ S. Dümmling, B. Gollas and B. Speiser, Manuskript in Vorbereitung

⁵² R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 1964, 36, 706 - 723

⁵³ D.H. Evans, K. Hu, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996, 92, 3983 - 3990

⁵⁴ Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition, CRC Press, 1986, S. 867 ff.

⁵⁵ A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, Wiley & Sons; New York, 1980

⁵⁶ R. Schumacher, Angew. Chem. 1990, 102, 347 - 361

-
- ⁵⁷ M.D. Ward in I. Rubinstein (Hrsg.), "Physical Electrochemistry", S. 293, Marcel Dekker: New York, 1995
- ⁵⁸ A.R. Hillman, D.C. Loveday und S. Brukenstein, Langmuir, 1991, 7, 191 - 194
- ⁵⁹ A.R. Hillman, M.J. Swann und S. Brukenstein, J.Phys.Chem., 1991, 95, 3271 - 3277
- ⁶⁰ C.K. Baker und J. R. Reynolds, Synth. Metals, 1989, 28, C21-C26
- ⁶¹ M.D. Ward, "Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", Physical Electrochemistry, Marcel Dekker, New York, 1995 , 293--338
- ⁶² S. Brukenstein und A.R. Hillman, "The Handbook of Surface Imaging and Visualization" in A.T. Hubbard, (Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1995
- ⁶³ M.R. Deakin und O. Melroy, J. Electroanal. Chem., 1988, 239, 321-331
- ⁶⁴ U. R. Kunze, "Grundlagen der quantitativen Analyse", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980
- ⁶⁵ P.T. Varineau und D.A. Buttry, J.Phys.Chem. 1987, 91, 1292-1295
- ⁶⁶ A.R. Hillman, M.J. Swann und S. Brukenstein, J. Electroanal. Chem., 1990, 291, 147- 164
- ⁶⁷ A.R. Hillman , D.C. Loveday und S. Brukenstein, J. Electroanal. Chem. 1991, 300, 67
- ⁶⁸ J. Daschbach, D. Blackwood, J. W. Pons, S. Pons, J. Electroanal. Chem. 1987, 237, 269-273
- ⁶⁹ J.B. Cooper, A.M. Bond, J. Electroanal. Chem. 1991, 315, 143-160
- ⁷⁰ T. Kuwana, D.E. Bublitz, G. Hoh, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5811-5817
- ⁷¹ B.Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl; Curr. Sep. 1994, 13, 42
- ⁷² S. Dümmling, "Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser", Typoskript, 1996
- ⁷³ S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser, M. Würde, Curr. Sep. 1996, 15, 53- 56

-
- ⁷⁴ J.F. Coetzee (Ed.), "Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities", Pergamon, Oxford, 1982
- ⁷⁵ H. Hopf, *Org. Synthesis*, 1981, 60, 41 - 48
- ⁷⁶ J.C. Sauer, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 1963, 813