

Cyclovoltammetrische Messungen an 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)- pentacen

Diplomarbeit

dem Diplomprüfungsausschuss
des Fachbereichs Chemie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen

vorgelegt von

Simon Andreas Schundelmeier

September 2013

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

Tübingen, im September 2013

Simon Andreas Schundelmeier

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Speiser im Zeitraum vom 12. März 2013 bis 12. September 2013 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen angefertigt.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die große Unterstützung und die zahlreichen Anregungen von verschiedenster Seite entstanden. Dafür schulde ich euch allen meinen aufrichtigen Dank.

An erster Stelle möchte ich mich hierfür bei Herrn Prof. Dr. Speiser sowohl für die Bereitstellungen des spannenden und interessanten Themas, als auch für die exzellente Betreuung und die zahlreichen Diskussionen bedanken.

Zudem gilt mein Dank dem gesamten Arbeitskreis - Andreas Schank, Michael Speidel und Britta Rochier. Ich danke euch für das angenehme Klima und die hilfreichen Diskussionen gerade in den letzten Wochen der Diplomarbeit, welche ein produktives Arbeiten möglich gemacht haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Bettinger und seiner Arbeitsgruppe, ins besondere Herrn Michael Fingerle, für die Synthese und Bereitstellung des Moleküls.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, dass sie mir dieses Studium ermöglicht und auch in schwierigen Zeiten an mich geglaubt haben.

Hier möchte ich besonders Ralf Einholz noch meinen besonderen Dank für das Nachziehen des Moleküls aussprechen. Ohne seine selbstlose Hilfe wäre die Arbeit sehr viel kürzer ausgefallen. Auch hätte ich zahlreiche Literaturstellen nicht gefunden.

Zudem möchte ich Dir Mirjam danken für Deine unendliche Geduld und Dein Verständnis in den letzten Monaten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Problemstellung	11
3	Ergebnisse und Diskussionen	12
3.1	Messungen an Ferrocen	12
3.1.1	Bestimmung des Formalpotentials von Ferrocen, Prüfen auf Reversibilität und Bestimmung der aktiven Elektrodenfläche A . . .	13
3.1.1.1	Theoretische Grundlagen	13
3.1.1.2	Berechnungen anhand einer repräsentativen Messreihe . . .	15
3.1.1.3	Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen	21
3.2	Übersichtscyclovoltammogramm von TIPS-Pentacen	22
3.3	Oxidativer Bereich	24
3.3.1	Diskussion der Ergebnisse anhand einer exemplarischen Messreihe	24
3.3.1.1	Prüfung auf Reversibilität und Bestimmung des Formalpotentials	24
3.3.1.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	33
3.3.1.3	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten	33
3.3.2	Ergebnisse aller Messreihen	36
3.4	Reduktiver Bereich	37
3.4.1	Wahl der Scanrichtung	37
3.4.2	Übersichtscyclovoltammogramme und Abhängigkeiten von der Konzentration und der Vorschubgeschwindigkeit	39
3.4.3	Kinetische Überlegungen zu Peak II	42
3.4.4	Kinetische Überlegungen zu Peakpaar III	44
3.4.5	Verhalten der Peaks IIIa, IIa und IIIb bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten	44
3.4.6	Grundstromkorrektur und Adsorption	46
3.5	Vergleich zwischen 1 und anderen Pentacenderivaten sowie zu 2	46
3.5.1	Vergleich der Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacen mit anderen Pentacenderivaten	46
3.5.2	Vergleich der Cyclovoltammogramme von 1 und 2	48
3.6	Zusammenfassung und Ausblick	48

4	Experimenteller Teil	50
4.1	Chemikalien und Lösemittel	50
4.1.1	Bezug der Chemikalien	50
4.1.2	Reinigung der Lösemittel, Darstellung des Leitsalzes und Herstellung der Silberperchloratlösung	50
4.1.2.1	Reinigung der Lösemittel	50
4.1.2.2	Darstellung des Leitsalzes	51
4.1.2.3	Herstellung der Silberperchloratlösung	51
4.2	Cyclovoltammetrische Messungen	51
4.2.1	Geräte	51
4.2.1.1	Potentiostat	51
4.2.1.2	Messzelle	52
4.2.1.3	Arbeitselektrode	52
4.2.1.4	Gegenelektrode	52
4.2.1.5	Vergleichselektrode	52
4.2.2	Durchführung der Messungen	52
4.2.2.1	Herstellung der Elektrolyten	53
4.2.2.2	Herstellung der Substratlösung	53
4.2.2.3	Vorbereiten und Anschließen der Messzelle	53
4.2.2.4	Durchführung der Messung	54
4.2.2.5	Auswertung der Messungen	54
4.2.2.6	Reinigung der Geräte	54
4.3	Besonderheiten beim Arbeiten mit TIPS-Pentacen in Dichlormethan	55
4.4	Simulationen	56
5	Datenverzeichnis	57
6	Anhang	63
6.1	Simulation: Quasireversibler Elektronentransfer	63

Abkürzungen

TIPS-Pentacen	6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacen
TIPS-Pentacenophan	6,6',13,13'-Tetrakis(triisopropylsilylethynyl)-anti-[2.2](1,4)pentacenophan
CV	Cyclovoltammogramm
DCM	Dichlormethan
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferriciniumion
MeCN	Acetonitril
TBAHFP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat

Symbole

A	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode
c^0	Substratkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
E	Potential
E_p^{ox}	Peakpotential der Oxidation
E_p^{red}	Peakpotential der Reduktion
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
E^0	Formalpotential
i	Strom
$(i_p^{\text{ox}})_0$	Oxidationspeakstrom
$(i_p^{\text{red}})_0$	Reduktionspeakstrom
i_{sp}^0	Stromwert am Umkehrpotential
$i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$	Peakstromverhältnis
i_p^{norm}	normierte Ströme planarer Diffusion
k_B	Boltzmannkonstante
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
v	Vorschubgeschwindigkeit

1 Einleitung

Durch ihre elektrischen Eigenschaften finden dünne Schichten von Acenen ein breites Anwendungsgebiet in der organische Elektronik.[1–3] Insbesondere Pentacene dienen zum Bau von organischen Feldeffekttransistoren (OFETS),[4–10] Leuchtdioden (OLEDs)[11, 12] und Solarzellen.[12–17] Elektronische Bauteile aus organischen Materialien haben dabei gegenüber denen aus Metallen und Halbmetallen wesentliche Vorteile. Zum einen ist die Darstellung von Reinstsilicium äußerst kosten- und energieintensiv. Acene dagegen sind günstiger zu produzieren.[1] Zum anderen haben organische Bauelemente ein geringeres Gewicht und plastikähnliche mechanische Eigenschaften. Dadurch können solche Bauteile auf Folien aufgedruckt werden.[1, 18]

Pentacene haben sich dabei als ideales Material für elektronische Anwendungen erwiesen.[1, 2, 19] Der HOMO-LUMO-Abstand der Acene ist von der Länge des aromatischen Systems abhängig (Abbildung 1.1) Für Pentacenderivate ergeben sich dabei ideale Halbleitereigenschaften.[3, 19, 20] Aufgrund des kleinen HOMO-LUMO-Gap sind Pentacenderivate aber auch sehr reaktiv und oxidieren leicht unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.[21] Dieser Reaktion versucht man durch den Einbau von Substituenten entgegenzuwirken. Besonders Alkynylgruppen wirken der Bildung von Peroxoacenen entgegen.[21] Aus diesen Gründen findet vor allem 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacen **1** Verwendung in elektrischen Bauteilen[1, 2, 19, 22]

Für alle Anwendungen ist eine starke elektronische Wechselwirkung der einzelnen Aceneinheiten miteinander von zentraler Bedeutung. Nur wenn ein Ladungsübertritt zwischen den Molekülen stattfindet, sind elektronische Anwendungen möglich. Um diesen zu erleichtern ist es gelungen ein Pentacenophan mit zwei 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentaceneinheiten zu synthetisieren.[24] Durch die räumliche Nähe der Aromateneinheiten im 6,6',13,13'-Tetrakis(triisopropylsilylethynyl)-anti-[2.2](1,4)pentacenophan **2** soll der Ladungsübertritt begünstigt werden. Ob es Wechselwirkungen zwischen beiden Pentaceneinheiten gibt, wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Sowohl im reduktiven als auch im oxidativen Bereich zeigen Aufspaltungen in den Signalen, dass die einzelnen Pentaceneinheiten miteinander in Kontakt stehen.[24] Um etwaige Verschiebungen der Peakpotentiale charakterisieren zu können, ist hier natürlich ein Vergleich mit dem entsprechenden „monomeren“ Pentacen **1** interessant.

Pentacen **1** ist bisher nicht ausreichend elektrochemisch untersucht worden, um einen Vergleich zu TIPS-Pentacenophan **2** ziehen zu können. Es gibt bereits Arbeiten, in denen

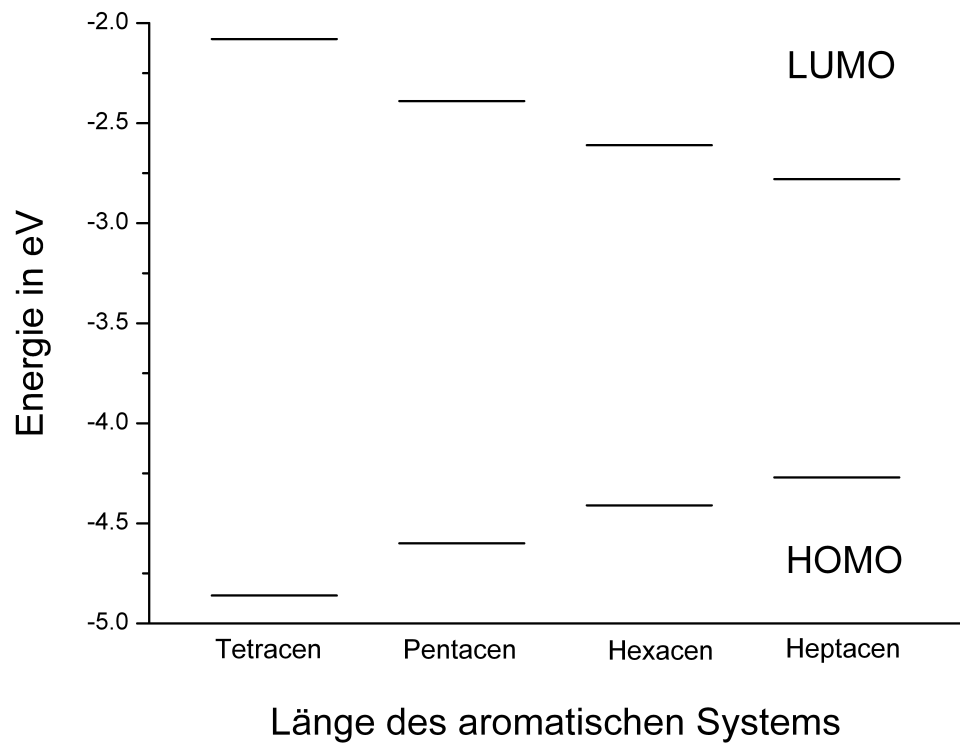
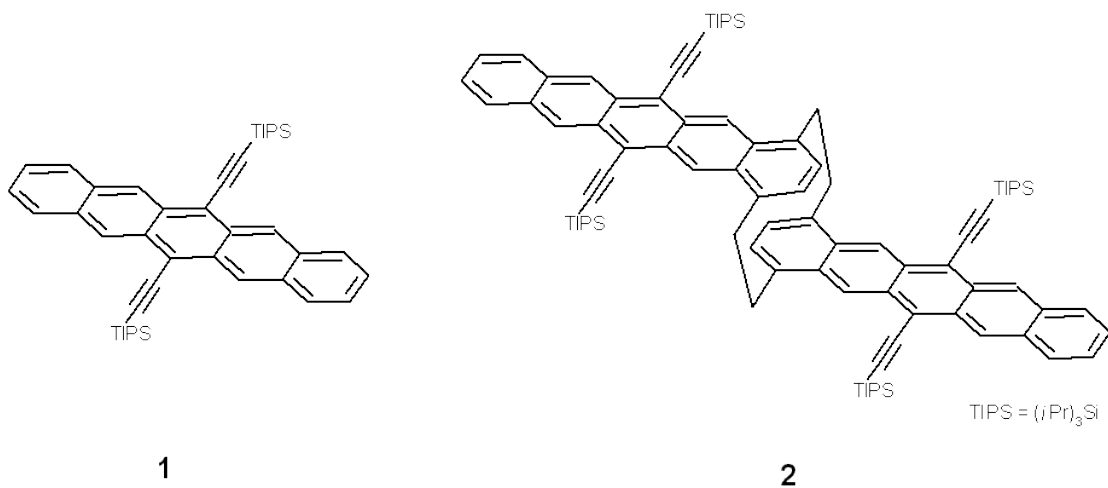


Abbildung 1.1: HOMO-LUMO-Abstände in Abhängigkeit von der Acengröße[23]



1 oder Analoge cyclovoltammetrisch untersucht wurden,[25–28] allerdings fanden bei diesen Messungen weder wasserfreie Lösemittel Verwendung, noch wurden konzentrations- und geschwindigkeitsabhängige Experimente durchgeführt. Nur solche Experimente erlauben aber die Bestimmung kinetischer Parameter. Deshalb soll es Ziel dieser Arbeit sein, das TIPS-Pentacen vollständig cyclovoltammetrisch zu untersuchen. Erst dadurch lassen sich die elektrochemischen Resultate an **2**[24] einordnen.

Alle Anwendungen von Pentacenen und Pentacenophanen beziehen sich auf dünne Festkörperschichten der Moleküle. In diesen Arbeiten werden die Moleküle jedoch in Lösung untersucht. Dadurch sind die Ergebnisse zwar nicht direkt übertragbar, aber es werden wichtige Informationen erhalten über die Elektrodenkinetik und das chemische Verhalten der Moleküle. Dies kann wiederum Abschirmungseffekte in den dünnen Schichten erklären.

2 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll das elektrochemische Verhalten von **1** in Lösung mit Hilfe der Cyclovoltammetrie in Dichlormethan (DCM) an einer Scheibenelektrode untersucht werden.

Dafür sollen zunächst die literaturbekannten Cyclovoltammogramme reproduziert werden und die Potentiale der einzelnen Signale gegen den Standard Ferrocen korrigiert werden. Anschließend soll überprüft werden, ob die Elektronenübertritte reversibel sind. Reversible Elektrodenprozesse wurden bereits von NICHOLSON und SHAIN ausführlich diskutiert.[29] Aus der Peakpotentialdifferenz, dem Peakstromverhältnis und dem normierten Strom soll geschlossen werden bis zu welcher Vorschubgeschwindigkeit der Prozess reversibel sind und wann er in einen quasireversiblen Zustand übergeht. Anschließend soll der Diffusionskoeffizient und die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden.

Im reduktiven Bereich des Cyclovoltammogramms soll die Abhängigkeit der einzelnen Peaks von der Vorschubgeschwindigkeit und der Konzentration bestimmt werden und daraus auf einen möglichen Reaktionsmechanismus geschlossen werden.

Abschließend sollen die elektrochemischen Resultate, die an **1** gewonnen wurden, mit den Erkenntnissen über das elektrochemische Verhalten sowohl von andere Pentacenderivaten als auch von **2** verglichen werden.

3 Ergebnisse und Diskussionen

Das 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacen **1** wurde in dieser Arbeit grundlegend cyclovoltammetrisch untersucht. Diese Methode unterscheidet sich wesentlich von den Untersuchungen an TIPS-Pentacen, die im Ultrahochvakuum durchgeführt wurden.[19, 22] Die Cyclovoltammetrie ist eine Untersuchungsmethode, die in ruhenden Lösungen durchgeführt wird.[30] Bei ihr wird eine Spannungsrampe an der Arbeitselektrode durchfahren und abhängig vom Potential der Stromfluss bestimmt.[30, 31] Aus den daraus resultierenden Cyclovoltammogrammen kann man sowohl qualitative wie auch quantitative Aussagen entnehmen. Qualitativ werden Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen der Moleküle nach der Elektrodenreaktion möglich.[30–32]

Quantitativ können Parameter wie die Peakpotentiale der Oxidation E_p^{ox} und der Reduktion E_p^{red} sowie die dazugehörigen Peakströme i_p^{ox} und i_p^{red} bestimmt werden. Daraus lassen sich dann weitere charakteristische Größen wie Diffusionskoeffizienten oder Geschwindigkeitskonstanten berechnen.[30–36]

Für eine umfassende Darstellung der theoretischen Grundlagen der Cyclovoltammetrie sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.[29, 32]

3.1 Messungen an Ferrocen

Die Potentiale werden gegen Ag/Ag^+ (0,01 M in MeCN) gemessen. Anschließend erfolgt eine Korrektur gegen das Potential eines Referenzsystems. Das hat den Vorteil, dass gerätespezifische Einflüsse auf die Potentiallage aus den gemessenen Potentialen eliminiert werden können und somit die Möglichkeit besteht, die Ergebnisse verschiedener Autoren miteinander zu vergleichen. Ferrocen wird als Referenzsystem gewählt, da die Potentialwerte des Redoxpaares Fc/Fc^+ weitestgehend unabhängig vom Lösemittel sind.[37, 38] In den bisher veröffentlichten Arbeiten zu TIPS-Pentacen wurden die Standardpotentiale teils nicht gegen Ferrocen korrigiert[25] oder aber es wurde durch Zugabe von Ferrocen zur Probelösung eine interne Kalibrierung vorgenommen.[26] Darauf wurde in dieser Arbeit verzichtet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Ferrocen oder das Ferrociniumion eine Reaktion mit dem TIPS-Pentacen eingehen und dadurch das Cyclovoltammogramm massiv verändert wird. Deshalb wurde die Kalibrierung der Messapparatur extern mit Messungen an Ferrocen durchgeführt.[39]

Die Messungen an Ferrocen haben noch zwei weitere Vorteile. Zum einen ist der Elektronentransfer zwischen Ferrocen und einer Elektrode bei niedrigen und mittleren Vorschubgeschwindigkeiten reversibel.[40] Sollten die Messungen dem widersprechen, so würde dies auf einen systematischen Fehler in der Messung wie Verunreinigung des Lösemittels oder des Leitsalzes hinweisen.

Zum anderen wird auch die Bestimmung der elektroaktiven Fläche A der Arbeitselektrode ermöglicht. Der Strom ist proportional zu der Oberfläche der Elektrode. Wenn der Strom für weitere Berechnungen verwendet wird, so muss die Fläche der Elektrode bekannt sein, um sie in der Rechnung berücksichtigen zu können.

Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 0,1 M TBAHFP in DCM verwendet. Es wurden 4 Messreihen mit je 4 Konzentration durchgeführt. Es wurde der Mittelwert der gemessenen Formalpotentiale gebildet. Die Messungen wurden bei Konzentrationen von 0,0332 mM bis 0,2519 mM durchgeführt. Der Potentialbereich erstreckte sich von 0 mV bis +500 mV vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M in MeCN). Die Vorschubgeschwindigkeit wurde im Experiment zwischen 50 mV/s und 5038 mV/s variiert. Es werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert und anschließend die Rechnungen an *einer* exemplarischen Messreihe durchgeführt. Anschließend werden die Ergebnisse aller Messreihen zusammengefasst.

3.1.1 Bestimmung des Formalpotentials von Ferrocen, Prüfen auf Reversibilität und Bestimmung der aktiven Elektrodenfläche A

3.1.1.1 Theoretische Grundlagen

Aus dem Cyclovoltammogramm (typisches Beispiel in Abbildung 3.1) können direkt die Peakströme und die Peakpotentiale entnommen werden. Das Formalpotential wird durch Bildung des Mittelwerts zwischen beiden Peakpotentialen bestimmt (Gleichung 3.1)[41] Bei einem reversiblen System wie Fc/Fc⁺ sollte das Formalpotential unabhängig von Vorschubgeschwindigkeit und Konzentration sein.

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

Des Weiteren ist die Peakpotentialdifferenz bestimmbar.[31] Sie sollte für einen reversiblen Einelektronentransfer einen Wert von 58 mV annehmen.[29]

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

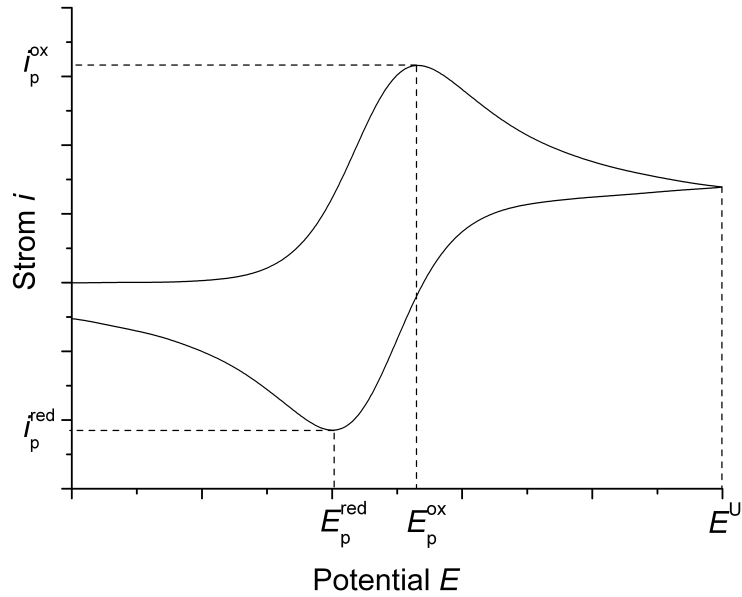


Abbildung 3.1: Cyclovoltammogramm von Fc in DCM/0,1 M TBAHFP bei $v = 100$ mV/s und $c^0 = 0,0636$ mM an einer Pt-Elektrode ($d_{\text{nom}} = 3$ mm).

Zudem lässt sich aus den Peakströmen sowie dem Umschaltpotential das Peakstromverhältnis berechnen.[42] Es sollte für einen reversiblen Vorgang einen Wert von 1 annehmen. Sollte der Wert signifikant kleiner sein, so ist das ein Hinweis darauf, dass sich an die Elektrodenreaktion eine chemische Folgereaktion anschließt.[29]

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

Die Theorie fordert, dass der normierte Strom i_p^{norm} bei einem reversiblen Elektronentransfer konstante Werte annehmen.[30] Der normierte Strom berechnet sich nach Formel 3.4

$$i_p^{\text{norm}} = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{c^0 \cdot \sqrt{v}} \quad (3.4)$$

Bei einer ausreichenden Güte der Messungen kann dann die Elektrodenfläche bestimmt werden. In die Gleichung für die elektrochemisch aktive Fläche A (Gleichung 3.5) gehen neben dem normierten Strom die Anzahl der übertragenen Elektronen n sowie der Diffusionskoeffizient D ein.[29] Der Diffusionskoeffizient für Fc in DCM/0,1 M TBAHFP ist in der Literatur mit $D_{\text{DCM}}^{\text{Fc}} = (2,2 \cdot 10^{-5} \pm 0,1) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ angegeben.[43]

$$A = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{n^{\frac{3}{2}} \cdot c^0 \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot (D_{\text{DCM}}^{\text{Fc}})^{\frac{1}{2}}} \cdot 11,8 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2 \quad (3.5)$$

In die Formel werden die einzelnen Größen mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Einheiten eingesetzt.

Tabelle 3.1: Einheiten einiger wichtiger Größen zur Flächenberechnung in Gleichung 3.5

c^0	mmol/l
D	$10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
i_p^{ox}	μA
v	mV/s

3.1.1.2 Berechnungen anhand einer repräsentativen Messreihe

Um den Anteil des kapazitiven Stroms zu eliminieren, wurden die Cyclovoltammogramme der repräsentativen Messreihe zunächst grundstromkorrigiert und dann geglättet. Anschließend wurden die Peakpotentiale und zugehörigen Peakströme bestimmt und mit Hilfe der Formeln aus Abschnitt 3.1.1.1 Peakpotentialdifferenz, Formalpotential, Peakstromverhältnis und der normierte Strom bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.2 bis 3.10 dargestellt.

Tabelle 3.2: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Oxidationspeakpotential E_p^{ox} in mV aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	268	269	268	268
50	267	267	267	267
100	267	266	267	268
200	266	266	267	268
500	267	267	270	270
1000	267	268	270	271
1993	268	269	272	275
5038	272	272	279	281

Tabelle 3.3: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Reduktionspeakpotential E_p^{red} in mV aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	201	200	200	200
50	201	200	200	200
100	202	200	200	200
200	201	200	200	199
500	200	200	199	198
1000	201	198	197	195
1993	201	198	195	193
5038	197	192	190	188

Tabelle 3.4: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Formalpotentiale E^0 in mV aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	235	235	234	234
50	234	234	234	234
100	235	233	234	234
200	234	233	234	234
500	234	234	235	234
1000	234	233	234	233
1993	235	234	234	234
5038	235	232	235	235
\emptyset	234 ± 0	233 ± 1	234 ± 1	234 ± 1
$\emptyset 234 \pm 1$				

Tabelle 3.5: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	67	69	68	68
50	66	67	67	67
100	65	66	67	68
200	65	66	67	69
500	67	67	71	72
1000	66	70	73	76
1993	67	71	77	82
5038	75	80	89	93

Tabelle 3.6: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	0,365	0,743	1,267	1,710
50	0,565	1,132	1,955	2,640
100	0,790	1,580	2,734	3,695
200	1,111	2,218	3,841	5,187
500	1,747	3,483	6,016	8,126
1000	2,482	4,935	8,546	11,38
1993	3,539	6,999	11,93	16,01
5038	5,467	10,86	18,60	24,72

Tabelle 3.7: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	-0,188	-0,342	-0,655	-0,889
50	-0,364	-0,701	-1,265	-1,718
100	-0,544	-1,074	-1,887	-2,553
200	-0,784	-1,561	-2,713	-3,665
500	-1,234	-2,472	-4,290	-5,787
1000	-1,782	-3,561	-6,137	-8,218
1993	-2,613	-5,167	-8,751	-11,71
5038	-4,040	-7,988	-13,62	-18,05

Tabelle 3.8: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	0,876	0,848	0,877	0,877
50	0,955	0,939	0,961	0,963
100	0,984	0,979	0,989	0,991
200	0,996	0,995	0,999	1,001
500	0,994	0,996	1,005	1,006
1000	1,001	1,007	1,008	1,014
1993	1,020	1,022	1,023	1,024
5038	1,021	1,025	1,028	1,030

Tabelle 3.9: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	2,560	2,615	2,593	2,605
50	2,503	2,519	2,530	2,544
100	2,474	2,486	2,502	2,518
200	2,462	2,467	2,485	2,499
500	2,449	2,451	2,462	2,476
1000	2,460	2,455	2,473	2,452
1993	2,485	2,467	2,446	2,444
5038	2,414	2,407	2,398	2,373

Tabelle 3.10: Cyclovoltammetrie von Fc in DCM: elektroaktive Fläche A in cm^2 aus einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0319	0,0636	0,109	0,147
20	0,064	0,066	0,065	0,066
50	0,063	0,063	0,064	0,064
100	0,062	0,063	0,063	0,063
200	0,062	0,062	0,063	0,063
500	0,062	0,062	0,062	0,062
1000	0,062	0,062	0,062	0,062
1993	0,063	0,062	0,062	0,061
5038	0,061	0,061	0,060	0,060

Die Oxidations- und die Reduktionspeakpotentiale (Tabelle 3.2 und 3.3) der vorgestellten Messreihe haben bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1993 mV/s nur geringe Abweichungen. Daraus folgt auch eine Konstanz der Werte der Peakpotentialdifferenz ΔE_p . Bei 5038 mV/s steigt diese allerdings an. Dieses Auseinanderdriften der Peaks bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten könnte auf einen unvollständig kompensierten *iR*-Drop oder auf eine langsame Durchtrittsreaktion zurückgeführt werden.

Unter dem *iR*-Drop versteht man eine Verzerrung der Cyclovoltammogramme, die durch den Widerstand der Lösung hervorgerufen wird. Der *iR*-Drop ist wegen der Stromzunahme mit steigendem v von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Da der Strom auch von der Konzentration abhängig ist, zeigt der *iR*-Drop zusätzlich noch eine Abhängigkeit von c . In Tabelle 3.5 steigt ΔE_p zwar sowohl mit der Vorschubgeschwindigkeit als auch mit der Konzentration an. Allerdings nimmt die Peakpotentialdifferenz bei großen v wesentlich langsamer zu als die Konzentration. Die Messreihe unterliegt einem *iR*-Drop, dieser kann aber nur schwach ausgeprägt und kann nicht alleine ursächlich sein für die Zunahme der Peakpotentialdifferenz bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten.

Eine langsame Durchtrittsreaktion ist nur von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Sie führt zu einer Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz mit steigender Vorschubgeschwindigkeit. Sie ist unabhängig von der Konzentration. Die Zunahme der Peakpotentialdifferenz ist deshalb hauptsächlich auf den Übergang zu einem quasireversiblen Elektrodenprozess zurückzuführen. Aus diesem Grund wurden die Werte bei 5038 mV/s in den weiteren Rechnungen nicht mehr berücksichtigt.

Das Formalpotential des Standardredoxpaares Fc/Fc^+ der Messung beträgt $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^0 = 234 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$. Dieses ist gegenüber anderen Arbeiten aus dem Arbeitskreis um ca. 19 mV erhöht (ca. 215 mV). [40, 44] Der Effekt beruht auf der verwendeten Zelle. Messungen mit anderen Zellen ergaben ein Formalpotential von 215 mV. Eine mögliche Erklärung besteht in Unterschieden in den Fritten der Vergleichselektrode, die zu unterschiedlichen Diffusionspotentialen führen. Alle in dieser Arbeit diskutierten Messungen wurden unter Zellbedingungen gemessen die $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^0 = 234 \text{ mV}$ entsprechen.

Sowohl die Oxidationspeakströme in Tabelle 3.6 als auch die Reduktionspeakströme in Tabelle 3.7 steigen erwartungsgemäß mit der Konzentration und mit der Vorschubgeschwindigkeit an. Das Peakstromverhältnis ist bei 20 mV/s sehr klein nimmt aber schon bei 50 mV/s Werte zwischen 0,9 und 1,1 an. Dieses Verhalten ist auf Konvektion zurückzuführen. DCM ist ein Lösemittel dessen Viskosität bei 17 °C klein ist. Daraus resultiert eine hohe Tendenz zu Konvektion. Die Messung verläuft so langsam, dass Ferrociniumkationen während der Messung die Diffusionsschicht verlassen und somit für die Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.

Aufgrund des deutlichen Einflusses der Konvektion bei kleinen und des Übergangs in einen quasireversiblen Elektrodenprozess bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten, werden für die weitere Auswertung nur Werte zwischen 50 mV/s und 1993 mV/s her-

angezogen. In Tabelle 3.11 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der aus den Cyclovoltammogrammen berechneten Größe zusammengefasst. Die niedrigen Standardabweichungen sprechen für die Qualität der Messreihe.

Tabelle 3.11: Ergebnis der Auswertung der Daten aus einer repräsentativen Messreihe; ermittelt zwischen 50 und 1993 mV/s.

v/mVs^{-1}	Mittelwert	Standardabweichung
E^0	234	± 0
ΔE_p	69	± 4
$i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$	0,99	$\pm 0,022$
i_p^{norm}	2,48	$\pm 0,03$
A	0,062	$\pm 0,001$

3.1.1.3 Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen

Alle Messreihen wurden in analoger Weise ausgewertet wie die Beispielmessreihe, die in Abschnitt 3.1.1.2 besprochen wurde. Die Konvektion machte sich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV bei allen Messreihen durch ein niedriges Peakstromverhältnis bemerkbar. Alle anderen Werte zeigten eine chemische Reversibilität an. Ebenso ist die Peakpotentialdifferenz bei 5 V/s deutlich erhöht. Bei niedrigeren Geschwindigkeiten bewegte sie sich zwischen 67 mV und 87 mV und ist damit nur wenig größer als der für ein ideales reversibles System zu erwartende Wert von 58 mV.[29] Es wurden deshalb wie schon in der exemplarischen Messreihe nur die Werte zwischen 50 und 2 000 mV/s beachtet.

Für das Formalpotential ergibt sich ein über alle Messreihen gemittelter Wert von $E^0 = 234 \pm 1$ mV vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M in MeCN). Dieser Wert wird im Folgenden zur Korrektur aller Potentialwerte benutzt. In den folgenden Kapiteln werden alle Potentiale gegen den Fc/Fc⁺-Standard angegeben.

Für die elektroaktive Fläche A erhält man einen gemittelten Wert von $0,062 \pm 0,002$ cm². Dieser ist kleiner als die Fläche eines Kreises mit 3 mm Durchmesser. Doch handelt es sich bei dem Durchmesser lediglich um eine nominelle Angabe. Auch in anderen Arbeiten liegt die elektroaktive Fläche im Bereich von 0,062cm². [45] Der Wert kann somit zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden.

3.2 Übersichtscyclovoltammogramm von TIPS-Pentacen

Aus Literaturangaben[26] geht hervor, dass das Cyclovoltammogramm (CV) von TIPS-Pentacen **1** „zwei reversible Elektrodenprozesse“ durchläuft, einer Reduktion bei -1,54 V vs. Fc/Fc⁺ und einer Oxidation bei 0,40 V vs. Fc/Fc⁺ (interner Standard). Allerdings wurden in diesen Arbeiten keine konzentrations- und geschwindigkeitsabhängigen Messungen durchgeführt. Solche Daten werden im Folgenden erhoben.

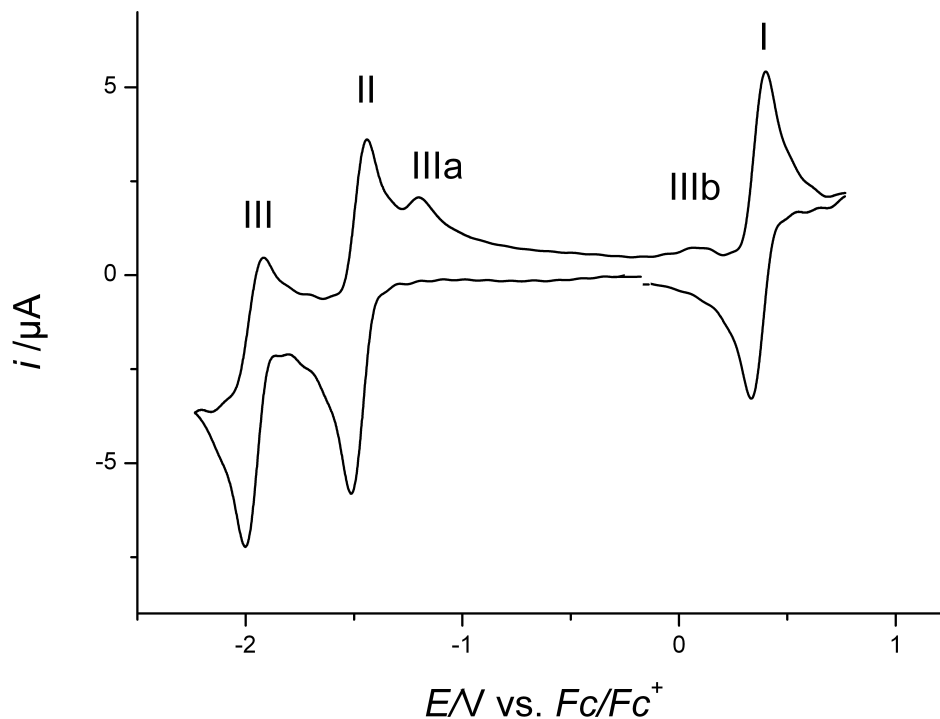


Abbildung 3.2: Übersichtscyclovoltammogramm von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP.

Ein Übersichtsvoltammogramm bei $v = 500$ mV/s und $c^0 = 0,14$ mM zeigt unter unseren Bedingungen nach der Grundstromkorrektur tatsächlich oxidative und reduktive Signale. Das Potential wurde dafür ausgehend vom Ruhepotential $E_{rest} = 0,14$ V zunächst in Richtung negativer Werte (reduktiver Bereich) und anschließend zu positiven Werten (oxidativer Bereich) variiert. Es treten die Peakpaare III, II, I und die Einzelpeaks IIIa und IIIb auf. Aus qualitativer Sicht könnte der Oxidationsprozess (Peakpaar I) tatsächlich reversibel sein. Für den Reduktionsprozess (Peakpaar II und III) gilt dies

offensichtlich nicht. Dies soll im Folgenden genauer diskutiert werden, wobei auch die Peaks IIIa und IIIb einbezogen werden.

In Cyclovoltammogrammen, bei denen man zunächst in den oxidativen Bereich bis zu einem Potential von 1 V fährt und dann in den reduktiven Bereich bis zu einem Potential von -2 V, verschwindet Peak IIIb. Peakpaar I jedoch ist unverändert vorhanden. Auch die Peakpaare II und III bleiben erhalten (Abbildung 3.3).

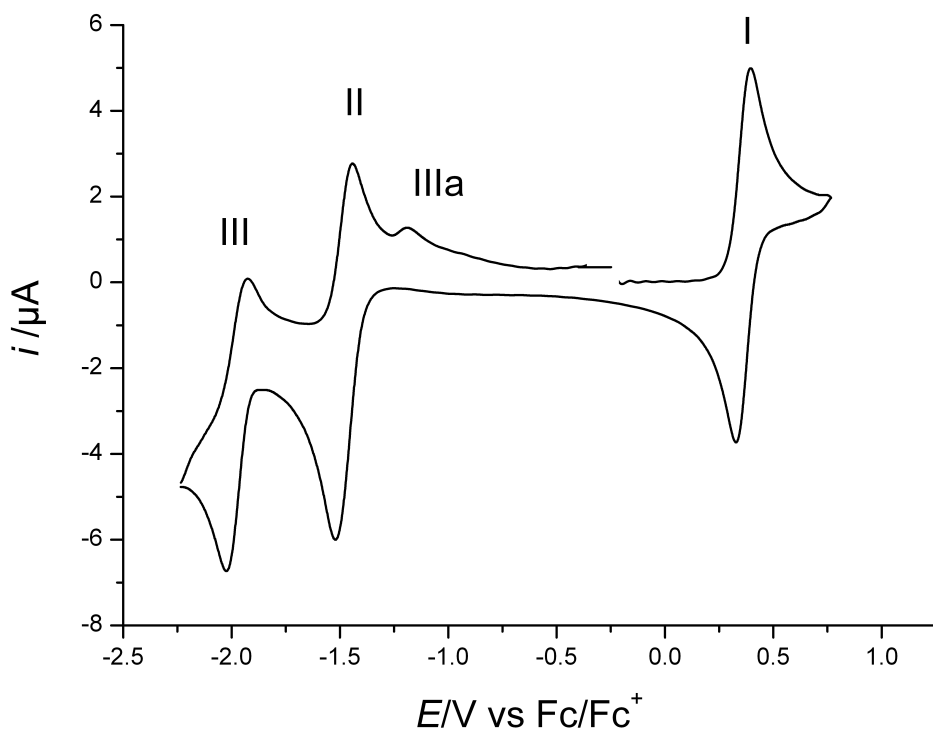


Abbildung 3.3: Übersichtcyclovoltammogramm von TIPS-Pentacene in DCM/0,1 M TBAHFP.

Diese Tatsache macht es möglich Peakpaar I unabhängig von den anderen Signalen zu untersuchen. Es soll also zunächst geprüft werden, ob es sich tatsächlich bei den entsprechenden Reaktionen um einen reversiblen Redoxvorgang handelt. Sollte sich das bewahrheiten, so kann aus den Daten der Diffusionskoeffizient des Moleküls bestimmt werden. Anschließend sollen die Untersuchungen im Bereich der Reduktion fortgesetzt werden.

3.3 Oxidativer Bereich

Die Vorgänge, die Peakpaar I entsprechen, werden in der Literatur als reversibler Elektronentransfer beschrieben.[26] Das steht mit den qualitativen Aussagen in Abschnitt 3.2 im Einklang. Um dies zu überprüfen, wurden die Cyclovoltammogramme von vier Messreihen mit vier bis fünf Konzentrationen in einem Bereich von 0,0332 mM bis 0,3122 mM quantitativ ausgewertet. Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v von 20 mV/s bis 50 000 mV/s wurde der Potentialbereich von 350 mV bis 850 mV vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M in MeCN) variiert. Die Potentiale wurden gegen das Formalpotential von Ferrocen korrigiert.

Analog zur Auswertung an Ferrocen wird eine exemplarische Messreihe diskutiert und anschließend ein Vergleich zu allen Messreihen gezogen.

3.3.1 Diskussion der Ergebnisse anhand einer exemplarischen Messreihe

3.3.1.1 Prüfung auf Reversibilität und Bestimmung des Formalpotentials

Aus Abbildung 3.4 wird qualitativ deutlich, dass die Form der Cyclovoltammogramme von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig ist. Eine Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht zu erkennen (Abbildung 3.5). Ein reversibler Prozess wäre unabhängig von v . Um die Elektrodenvorgänge zu verstehen erfolgt eine quantitative Auswertung der Cyclovoltammogramme. In den Tabellen 3.12 bis 3.19 sind die Peakpotentiale, Peakströme und die daraus ermittelten Werte aufgelistet.

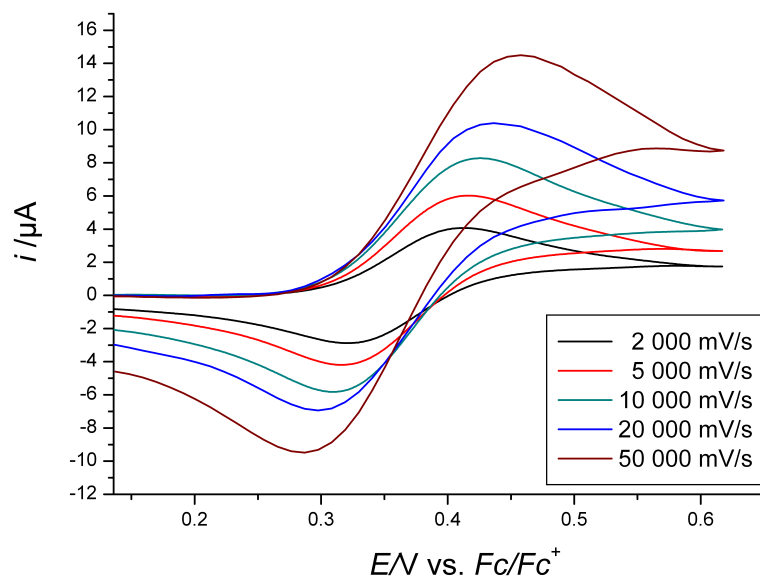
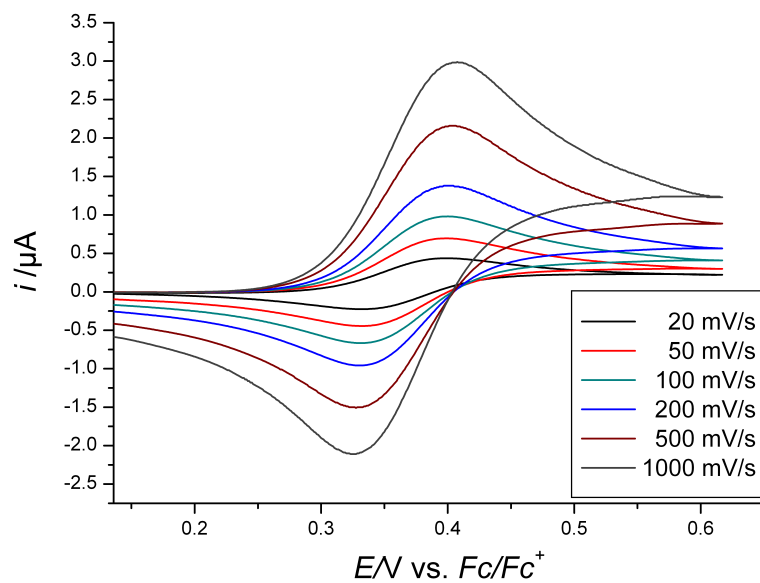


Abbildung 3.4: Cyclovoltammogramme unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP bei $c^0 = 0,0662$ mM.

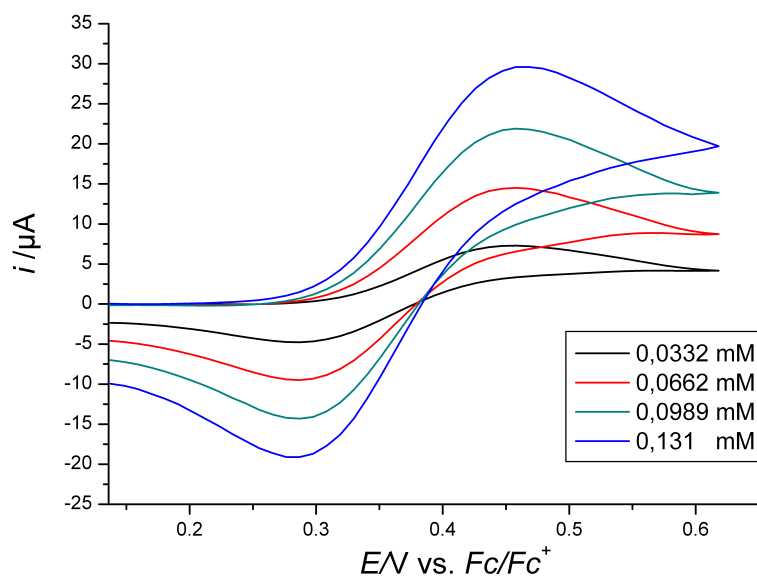
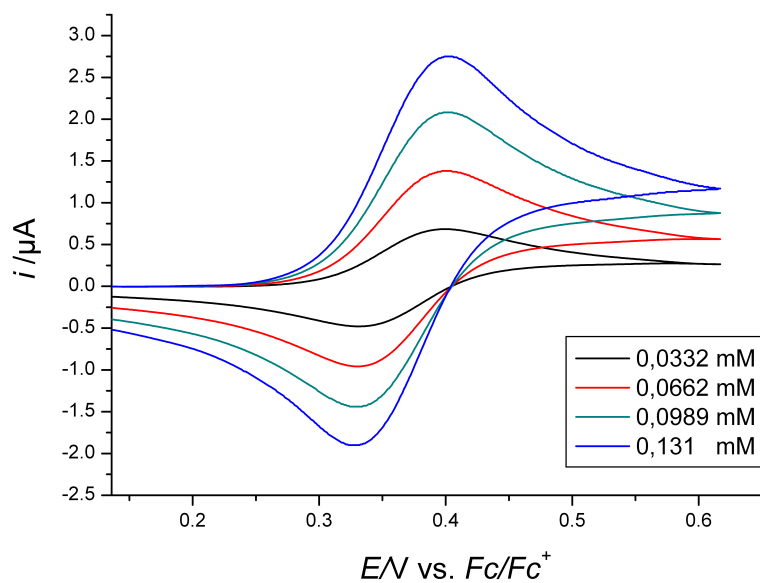


Abbildung 3.5: Cyclovoltammogramme unterschiedlicher Konzentration von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP bei $v = 200 \text{ mV/s}$ und $v = 50\,000 \text{ mV/s}$.

Tabelle 3.12: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV vs. Fc/Fc⁺ aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	399	399	399	400
50	399	399	400	400
100	398	400	400	400
200	399	400	401	402
500	402	403	404	407
1000	405	408	410	411
1993	410	413	416	418
5038	418	417	419	420
10269	425	425	429	430
19982	436	436	436	436
50382	458	458	458	469

Tabelle 3.13: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV vs. Fc/Fc⁺ aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	332	332	332	331
50	332	332	331	331
100	333	331	331	330
200	331	331	330	328
500	329	328	326	324
1000	328	325	323	321
1993	323	321	319	315
5038	315	316	316	315
10269	308	310	308	306
19982	298	298	298	298
50382	287	287	287	287

Tabelle 3.14: Peakpotentialdifferenz ΔE_p in mV aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	67	67	67	69
50	67	67	69	69
100	65	69	69	70
200	68	69	71	74
500	73	75	78	83
1000	77	83	87	90
1993	87	92	97	103
5038	103	101	103	105
10269	117	115	121	124
19982	138	138	138	138
50382	171	171	171	182

Tabelle 3.15: Formalpotential E^0 in mV vs. Fc/Fc^+ aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	366	366	366	366
50	366	366	366	366
100	366	366	366	365
200	365	366	366	365
500	366	366	365	366
1000	367	367	367	366
1993	367	367	368	367
5038	367	367	368	368
10269	367	368	369	368
19982	367	367	367	367
50382	373	373	373	378

Tabelle 3.16: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	0,213	0,437	0,664	0,894
50	0,347	0,696	1,053	1,401
100	0,486	0,981	1,481	1,962
200	0,684	1,378	2,081	2,751
500	1,075	2,157	3,242	4,277
1000	1,489	2,985	4,503	5,926
1993	2,021	4,071	6,129	8,047
5038	3,564	6,022	9,174	12,14
10269	4,372	8,280	12,45	16,34
19982	5,246	10,40	15,79	19,56
50382	7,285	14,48	21,90	29,63

Tabelle 3.17: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	-0,109	-0,226	-0,343	-0,438
50	-0,220	-0,445	-0,674	-0,859
100	-0,332	-0,667	-1,004	-1,313
200	-0,479	-0,958	-1,443	-1,904
500	-0,750	-1,505	-2,266	-2,996
1000	-1,049	-2,107	-3,172	-4,181
1993	-1,441	-2,880	-4,327	-5,690
5038	-2,005	-4,192	-6,399	-8,471
10269	-3,012	-5,823	-8,696	-11,41
19982	-3,530	-6,936	-10,50	-12,92
50382	-4,771	-9,493	-14,29	-19,09

Tabelle 3.18: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	0,865	0,860	0,853	0,833
50	0,931	0,935	0,940	0,920
100	0,967	0,969	0,970	0,965
200	0,978	0,980	0,984	0,984
500	0,975	0,984	0,990	0,994
1000	0,987	0,992	0,998	1,002
1993	1,006	1,002	1,007	1,014
5038	0,941	1,005	1,013	1,015
10269	1,020	1,022	1,028	1,035
19982	1,018	1,020	1,026	1,074
50382	1,019	1,035	1,046	1,053

Tabelle 3.19: Normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ aus einer exemplarischen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\mathbf{1})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
20	1,431	1,475	1,501	1,522
50	1,477	1,486	1,506	1,509
100	1,461	1,481	1,497	1,494
200	1,455	1,472	1,488	1,481
500	1,446	1,457	1,466	1,456
1000	1,416	1,426	1,440	1,427
1993	1,362	1,377	1,388	1,373
5038	1,510	1,281	1,307	1,302
10269	1,298	1,234	1,242	1,228
19982	1,116	1,111	1,129	1,054
50382	0,976	0,974	0,986	1,005

Es fällt zunächst deutlich auf, dass die Peakpotentiale abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit sind. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1000 mV/s wurden allerdings konstante Werte gemessen. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten driften die beiden Peakpotentiale auseinander, was sich in einer starken Zunahme der Peakpotentialdifferenz bemerkbar macht (Tabelle: 3.14). Das Formalpotential E^0 beträgt bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 000 mV/s 367 ± 1 mV. Die Werte bei 50 000 mV/s liegen nur wenige mV darüber. Der Wert weicht von der Literatur ($E^0 = 0,40$ V) ab.[26] Das Peakstromverhältnis zeigt wie bei den Ferrocenmessungen bei 20 mV/s den Einfluss der Konvektion. Erst ab 50 mV/s werden Werte über 0,9 erreicht. Dann aber liegt bis zu 50 000 mV/s chemische Reversibilität vor. Auch der normierte Strom unterliegt einer Geschwindigkeitsabhängigkeit. Für die Werte, die zwischen 50 und 1000 mV/s ermittelt wurden, kann ein Mittelwert von $1,47 \pm 0,3 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ berechnet werden. Für höhere beginnt er zu fallen.

Die Zunahme der Peakpotentialdifferenz kann wie bereits für Ferrocen im Kapitel 3.1.1.2 diskutiert, sowohl durch den iR -Drop als auch durch eine langsame Durchtrittsreaktion hervorgerufen werden. Da hier die Zunahme von ΔE_p praktisch nur von v nicht aber von c abhängig ist, kann nur der Übergang zu einem quasireversiblen Elektrodenprozess hierfür ursächlich sein. Der Übergang von einem diffusionskontrollierten, reversiblen Vorgang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer (durchtritts- und diffusionskontrolliert) ist auch aus Abbildung 3.6 entnehmbar. Für einen diffusionskontrollierten Vorgang wäre der Oxidationspeakstrom proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Für die Werte niedriger Vorschubgeschwindigkeit wurde erfolgreich ein linearer Fit durchgeführt (für alle Fits: $R^2 > 0,999$). Die Proportionalität ist somit vorhanden. Die Ströme bei hohen Werten, hier in grau dargestellt, weichen aber von dieser Ausgleichsgerade ab. Die Elektrodenreaktion unterliegt dann einer gemischten Kontrolle.

Der Elektronentransfer verläuft ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 2000 mV/s nicht mehr schnell im Bezug auf die Diffusion. Bei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten liegt die Peakpotentialdifferenz zwischen 65 und 90 mV. Die Peakpotentialdifferenz für einen reversiblen Einelektronenprozess beträgt 58 mV.[29] Da es sich aber bei dem Literaturwert, um eine theoretische Größe handelt, kann hier von einem Einelektronenprozess ausgegangen werden. Damit erhält man für die Elektrodenreaktion die Reaktionsgleichung 3.6.



Der reversible Elektronentransfer (bis 1 000 mV/s) erlaubt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Der Übergang in einen quasireversiblen Elektrodenprozess ermöglicht zudem noch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k^0 . [46]

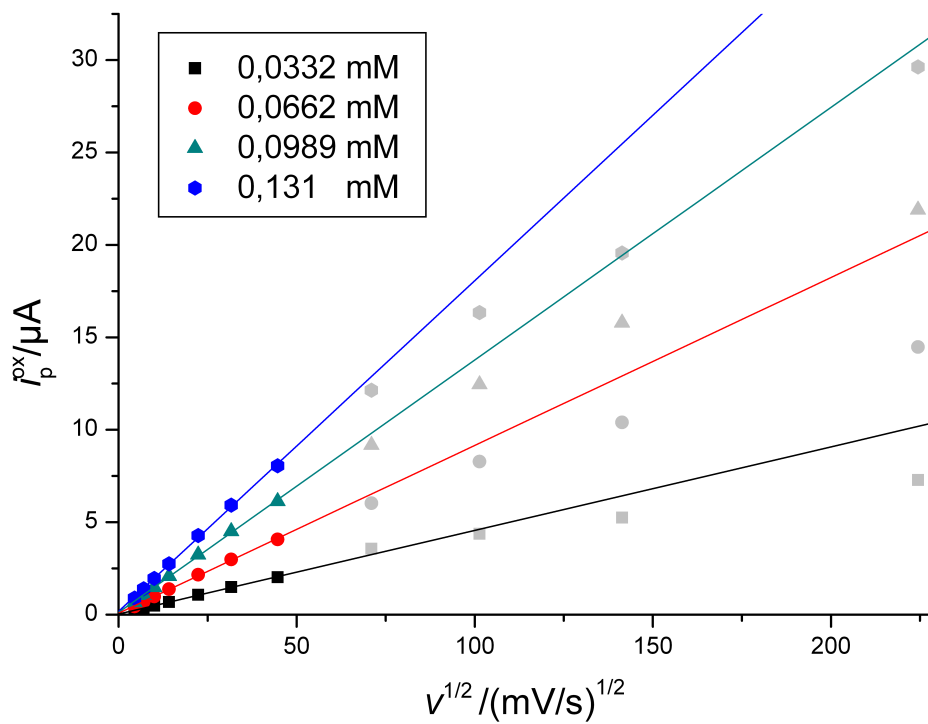


Abbildung 3.6: Auftragung des Oxidationspeakstroms (i_p^{ox}) gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit.

3.3.1.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

In einem reversiblen System kann der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 3.7 berechnet werden.[29]

$$D = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0^2 \cdot RT}{n^3 \cdot F^3 \cdot A^2 \cdot c^2 \cdot v \cdot 0,4463^2} \quad (3.7)$$

Bei R handelt es sich um die universelle Gaskonstante und bei F um die Faraday-Konstante. Die Arbeiten wurden bei $T = 17^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Anzahl n der übertragenen Elektronen beträgt 1. Die Fläche A wurde auf $0,062\text{ cm}^2$ bestimmt. Werte für D , bestimmt aus den Resultaten für (i_p^{ox}) im Bereich von v mit diffusionskontrolliertem Verhalten, sind in Tabelle 3.20 dargestellt.

Tabelle 3.20: Diffusionskoeffizienten, ermittelt aus den Daten der exemplarischen Messreihe, in $10^{-6}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$

v/mVs^{-1}	$c(\text{TIPS} - \text{Pentacen})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
50	7,7	7,8	8,0	8,0
100	7,5	7,7	7,9	7,9
200	7,4	7,6	7,8	7,7
500	7,4	7,5	7,6	7,5
1000	7,1	7,2	7,3	7,2
$\varnothing 7,8 \pm 0,4$				

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurden die Werte, bei denen die Konvektion einen erkennbaren Einfluss hat, und die Werte, bei denen der Elektronentransfer quasireversibel verläuft, nicht verwendet. Die Werte der Diffusionskoeffizienten wachsen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit. Allerdings ist diese Zunahme nur sehr gering ausgeprägt. Die Werte sind praktisch konstant. Es wurde ein Mittelwert gebildet.

3.3.1.3 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Peakpotentialdifferenz des TIPS-Pentacens ist abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. Ab einem Wert von 2000 mV/s steigt sie deutlich an (Tabelle 3.14). Das System

ist hier nicht mehr reversibel (diffusionskontrolliert). Es unterliegt vielmehr einer gemischten Kontrolle durch die Kinetik des Elektronentransfers an der Elektrode und die Diffusion (quasireversibler Prozess). Dies ermöglicht es, die Geschwindigkeitskonstante k^0 des Elektronenübertritts zu berechnen.[46] Gleichung 3.8 zeigt die Definition eines dimensionslosen Geschwindigkeitsparameters Ψ nach NICHOLSON.

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\frac{\alpha}{2}} k^0}{\sqrt{\pi \cdot D_O \cdot \frac{nF}{RT} \cdot v}} \quad (3.8)$$

Es wird angenommen dass die Diffusionskoeffizienten der oxidierten (D_O) und der reduzierten Spezies (D_R) gleich groß sind.[47] Dadurch ist die Bestimmung des Transferkoeffizienten α nicht nötig und es vereinfacht sich Gleichung 3.8 zu die Gleichung 3.9, wobei zudem nach k^0 aufgelöst wurde:

$$k^0 = \Psi \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot \frac{nF}{RT} \cdot v} \quad (3.9)$$

k^0 hängt damit von zwei Faktoren ab. Den ersten Faktor stellt der Wurzelterm dar, den zweiten Faktor Ψ . Alle Parameter unter der Wurzel sind bekannt. Der Diffusionskoeffizient D wurde in Kapitel 3.3.1.2 bestimmt. Die Anzahl der übertragenen Elektronen beträgt 1. Die Messungen wurden bei einer Temperatur T von 17 °C durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit v wurde bei jeder Messung vorgegeben.

Die Bestimmung von Ψ erfolgte mittels Simulation. Es gibt in einem quasireversiblen System einen Zusammenhang zwischen der Peakpotentialdifferenz und der Geschwindigkeitskonstante. Auch dafür wurden bereits Tabellenwerte veröffentlicht.[32] Doch diese Daten wurden bei einer Temperatur von 25 °C simuliert. Die hier diskutierten Experimente wurden bei 17 °C durchgeführt. Somit war eine Neuberechnung nötig.

Es wurden deshalb Cyclovoltammogramme für bestimmte k^0 bei einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ mV/s simuliert. Da k^0 bekannt war, konnte Ψ nach Gleichung 3.8 berechnet werden. Aus den simulierten Cyclovoltammogrammen wurde ΔE_p abgelesen.

Zur Simulation wurde die Software DigiSim 2.1 verwendet.[48,49] Die Simulationsparameter sind in Tabelle 4.1 im Experimentellen Teil aufgelistet. Das Ergebnis ist im Anhang in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Der Zusammenhang ist nicht-linear. Daher wurde eine Näherungsfunktion bestimmt, die die Abhängigkeit zwischen Ψ und ΔE_p beschreibt (Abbildung 3.7). Mit Gleichung 3.10 ist k^0 als Funktion von ΔE_p berechenbar. Das Ergebnis ist für die exemplarische

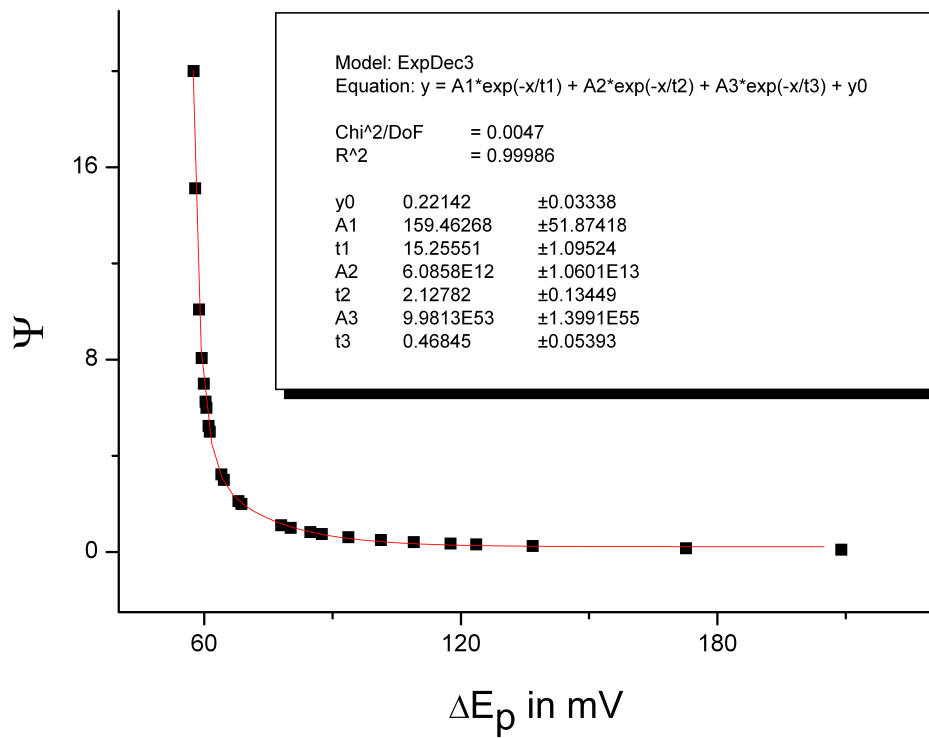


Abbildung 3.7: Näherungsfunktion für den Zusammenhang zwischen ΔE_p und Ψ .

Messreihe in Tabelle 3.21 dargestellt. Es wurden nur die Werte für den Bereich der gemischten Kontrolle berechnet.

$$k^0(\Delta E_p) = \Psi(\Delta E_p) \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot \frac{nF}{RT} \cdot v} \quad (3.10)$$

Tabelle 3.21: Heterogene Geschwindigkeitskonstanten k^0 in cm/s (exemplarische Messreihe)

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0662	0,0989	0,131
1993	0,033	0,027	0,022	0,018
5038	0,029	0,031	0,029	0,027
10269	0,030	0,031	0,028	0,027
19982	0,034	0,034	0,034	0,034
50382	0,050	0,050	0,050	0,050

Im Mittel ergibt sich damit ein Wert von $0,033 \pm 0,009$ cm/s. Die Werte sind bis zu $v = 20000$ mV/s weitgehend konstant. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 000 mV/s weicht der Wert ab. Hier sind die Werte von ΔE_p bereits sehr groß. Die Näherungsfunktion besteht aus der Summe dreier Exponentialfunktionen. Diese nähern sich für größere ΔE_p asymptotisch dem Wert 0 an und die Kurve flacht ab. In diesem Bereich können kleinste Fehler der Näherungsfunktion oder der experimentellen Daten deutliche Abweichungen hervorrufen.

3.3.2 Ergebnisse aller Messreihen

Die Auswertung der übrigen Messreihen erfolgte analog den Auswertungen in Abschnitt 3.3.1. Aufgrund des Konvektionseinflusses wurden die Werte bei 20 mV/s nicht in die Auswertung einbezogen.

Bei allen Messreihen war der Übergang vom reversiblen zum quasireversiblen Elektrodenprozess deutlich zu sehen. Er erfolgt im Bereich von 2000 mV/s. Das Peakstromverhältnis nimmt für Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mV/s und größer einen Wert zwischen 0,93 und 1,05 an.

Über alle Vorschubgeschwindigkeiten gemittelt erhält man ein Formalpotential E^0 von 366 ± 3 mV vs. Fc/Fc⁺. Es unterscheidet sich signifikant von dem Literaturwert. Möglicherweise ist die Differenz auf die Nutzung eines internen Standards in der Literatur[26]

zurückzuführen. Der Diffusionskoeffizient hat einen Wert von $(7,8 \pm 0,4)10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und liegt damit unter dem für Ferrocen in DCM ($2,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$).[43] Die Diffusion verläuft langsamer. Ursächlich dafür ist vermutlich der ausgedehntere Molekülradius r . Laut der Stokes-Einsteingleichung 3.11 ist der Molekülradius umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizient.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.11)$$

Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $0,043 \pm 0,018 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Der Wert liegt um eine Größenordnung niedriger als der Wert für Derivate des Phenylformazans in Dimethylsulfoxid.[50] Das hohe HOMO in **1** könnte die Reaktion erleichtern. Zudem sind Lösemiteleinflüsse zu berücksichtigen.

3.4 Reduktiver Bereich

3.4.1 Wahl der Scanrichtung

Cyclovoltammogramme, die den reduktiven Bereich des Elektrodenpotentials einschließen, wurden bei unterschiedlichen Scanrichtungen aufgenommen (Abbildung 3.8). Bei dem oberen CV wurde ausgehend vom Ruhepotential zunächst in den oxidativen und dann in den reduktiven Bereich gefahren. Es wurden nacheinander die Peakpaare I,II,III und der Peak IIIa aufgenommen. Peakpaar I wurde bei dieser Scanrichtung schon im Abschnitt 3.3 diskutiert.

Bei dem unteren CV wurde der Vorschub zunächst in den reduktiven Bereich variiert und dann in den oxidativen. Dadurch kommt es zusätzlich noch zu Peak IIIb. Ansonsten unterscheiden sich die Cyclovoltammogramme praktisch nicht. Da aber Peak IIIb eindeutig aus den Vorgängen im reduktiven Bereich resultiert, wird die Scanrichtung, die im unteren CV Verwendung fand, beibehalten.

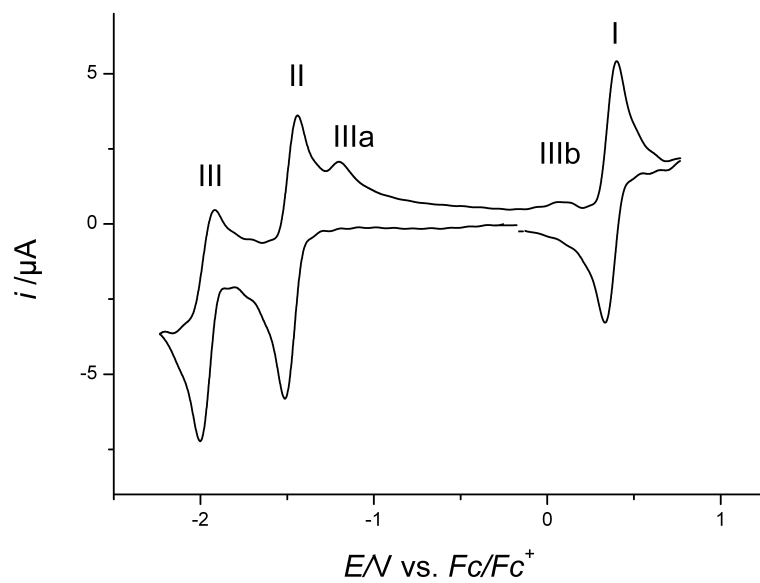
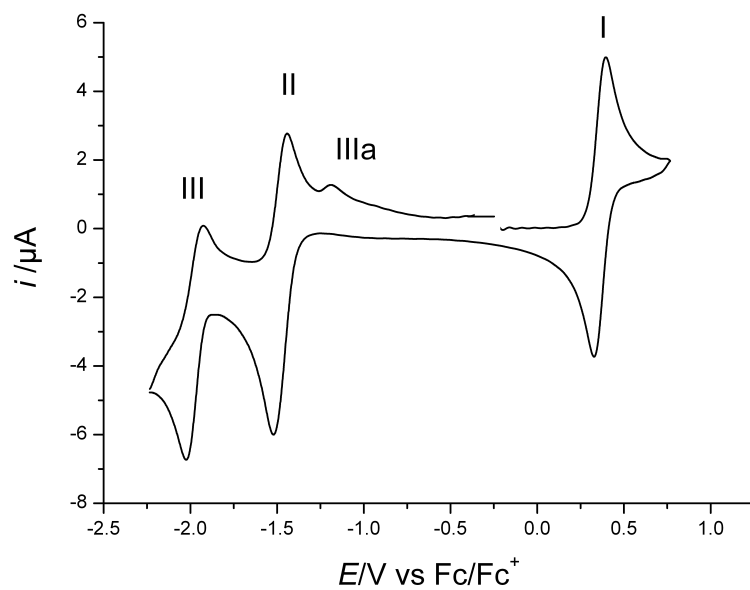


Abbildung 3.8: Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacene in DCM/0,1 M TBAHFP bei $v = 500 \text{ mV/s}$ bei unterschiedlicher Scanrichtung

3.4.2 Übersichtscyclovoltammogramme und Abhängigkeiten von der Konzentration und der Vorschubgeschwindigkeit

Es wurde eine Messreihe mit 3 Konzentrationen von 0,036 mM bis 0,14 mM ausgewertet. Der Potentialbereich erstreckte sich von -2 V bis +1 V vs. Ag/Ag⁺. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde im Experiment zwischen 100 mV/s und 1000 mV/s variiert. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 0,1 M TBAHFP in DCM verwendet. Die grundstromkorrigierten Cyclovoltammogramme wurden gegen Ferrocen referenziert.

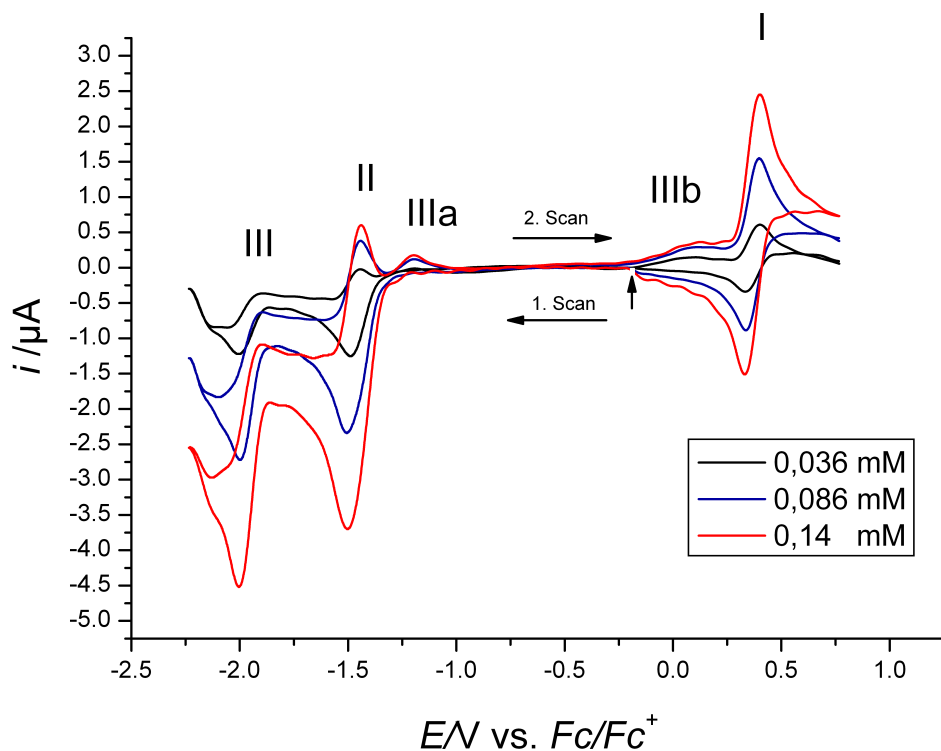


Abbildung 3.9: Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP bei $v = 100$ mV/s bei unterschiedlicher Konzentration; der senkrechte Pfeil gibt den Startpunkt der Cyclovoltammogramme an, die beiden waagrechten Pfeile die Richtung des Spannungsvorschubs im ersten und zweiten Scan des Voltammogramms.

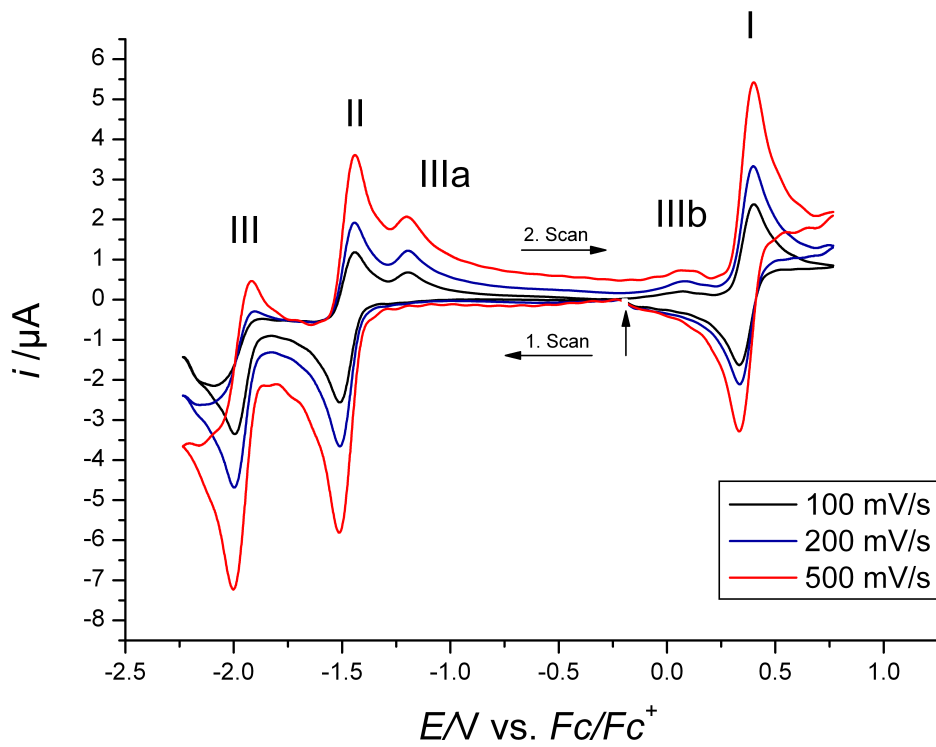


Abbildung 3.10: Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP bei $c^0 = 0,14$ mM und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (Lösung mit Argon gespült).

Abbildung 3.9 zeigt Cyclovoltammogramme, die alle bei der gleichen Vorschubgeschwindigkeit (100 mV/s) jedoch bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen worden sind. Man erkennt die Signale I, II, III, IIIa und IIIb. I ist der reversible Elektrodenprozess der bereits im Kapitel 3.3 diskutiert wurde. Das Peakpaar II unterscheidet sich davon grundlegend. Bei einer Konzentration von 0,036 mM ist der Rückpeak wesentlich schwächer ausgeprägt als der Hinpeak. Mit steigender Konzentration jedoch steigt die Intensität des Rückpeaks relativ zum Hinpeak. Signal III zeigt hier ein ähnliches Verhalten. Der Rückpeak ist bei 0,036 mM nicht einmal zu sehen, man erkennt ihn jedoch deutlich bei 0,14 mM.

Die Signale IIIa und IIIb hängen von III ab. Wenn man das Umkehrpotential auf -1,6 V vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M in MeCN) einstellt, also einen Potentialwert zwischen II und III, treten sie nicht auf. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten tritt dann allerdings ein Signal Iia auf, das gegenüber IIIa um einige Millivolt zum Ruhepotential hin verschoben ist. (Abbildung 3.11). Damit wird das Signal nicht mehr von der gleichen Spezies verursacht. Das Signal IIIa bei Messungen bis -2 V vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M in MeCN) ist ein Folgeprodukt aus den Vorgängen bei Peakpaar III. Iia folgt aus den Vorgängen bei Peakpaar II.

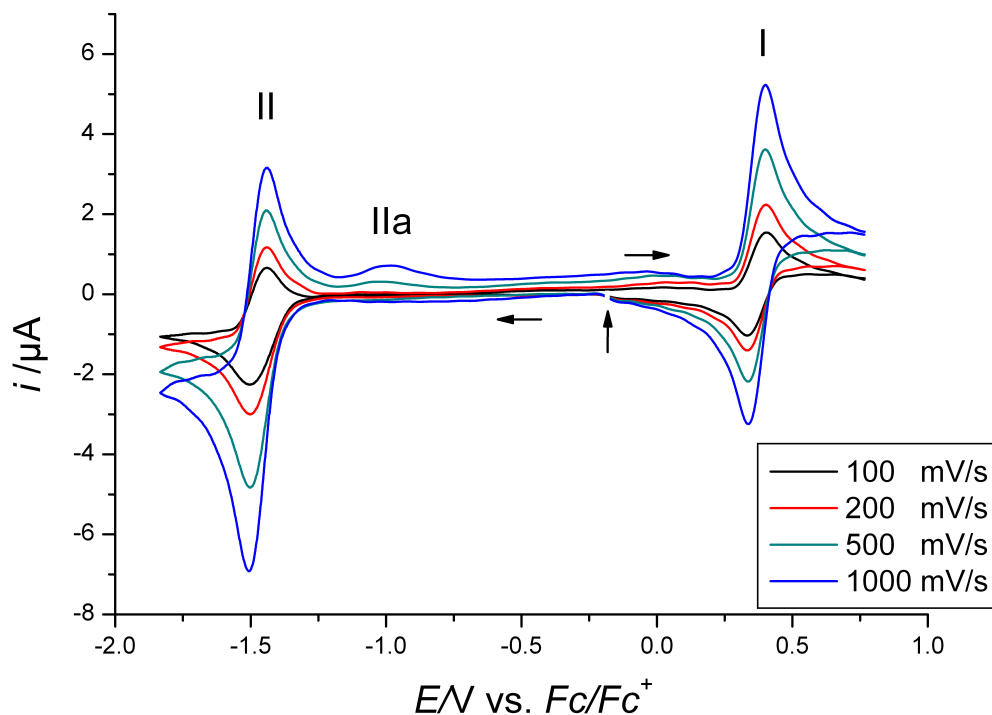


Abbildung 3.11: Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP bei $c^0=0,0856$ mM und unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit.

In Abbildung 3.10 wurden Cyclovoltammogramme verschiedener Vorschubgeschwindigkeit bei der gleichen Konzentration aufgetragen. Die Effekte ähneln denen der Abbildung 3.9, bei deren Cyclovoltammogramme v konstant gehalten wurde. Es sind ebenfalls die Signale I, II, III, IIIa und IIIb zu erkennen. Der Rückpeaks von II und III werden mit steigendem v größer. Das Peakpaar II erscheint bei 500 mV/s fast reversibel zu sein.

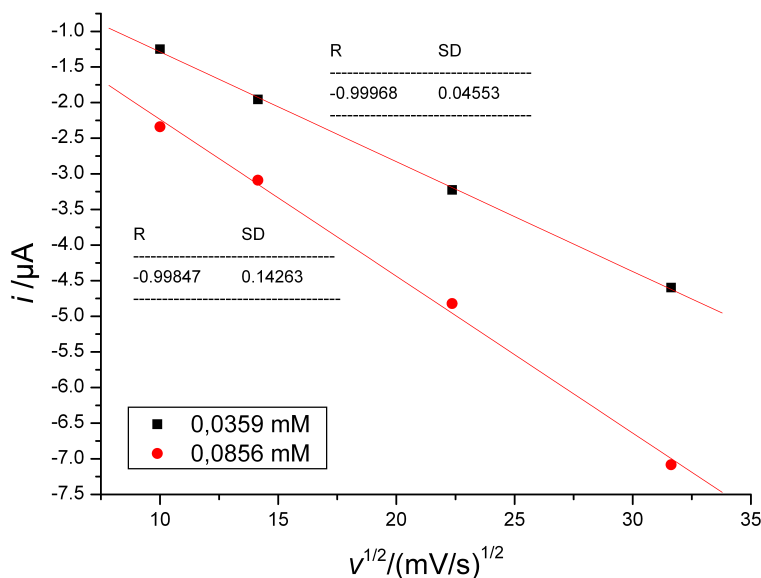


Abbildung 3.12: Peakströme in Cyclovoltammogrammen von TIPS-Pentacen in DCM/0,1 M TBAHFP.

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen Reduktionspeakstrom und der Wurzel aus v in Abbildung 3.12 folgt, dass das Peakpaar II bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 000 mV/s der Diffusionskontrolle unterliegt.

Das Peakstromverhältnis der Peakpaare II und III ist zumindest bei kleinem v und kleinem c ungleich 1. Das spricht für eine Folgereaktion. Ebenso die Abhängigkeit des Peaks IIIa von Peakpaar III. Um für die Reaktionen, die dem Cyclovoltammogramm zugrunde liegen, hypothetische Erklärungen zu entwickeln, werden im Folgenden kinetische Überlegungen angestellt.

3.4.3 Kinetische Überlegungen zu Peak II

Zunächst wird davon ausgegangen, dass die Pentaceneinheiten nur mit sich selbst reagiert. Das ausgedehnte π -System könnte durch die Lage der Grenzorbitale für eine hohe

Reaktivität sorgen. Beispielsweise ist die Dimerisierung von Pentacenen unter Lichteinwirkung bekannt.[26] Reaktionen mit Wasser oder Lösemittelmolekülen sind allerdings ebenfalls denkbar.

Die Form der Cyclovoltammogramme ist von der Konzentration abhängig. Das legt eine Folgereaktion nahe, deren Ordnung größer als 1 ist. Der einfachste und häufigste Fall ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Eine Folgereaktion mit Wasser- oder Lösemittelmolekülen scheint aufgrund der Reaktionsordnung unwahrscheinlich. Als Reaktion wird daher eine Dimerisierung angenommen. Die einfachste denkbare Variante mit einer irreversiblen Folgereaktion ist in Gleichung 3.12 dargestellt, das zugehörige Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung 3.13.



$$-\frac{d[\mathbf{1}^-]}{dt} = \frac{d[\mathbf{1}_2^{2-}]}{dt} = k_1'[\mathbf{1}^-]^2 \quad (3.13)$$

Aus den Messungen geht hervor, dass der Rückpeak mit steigender Konzentration größer wird. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung 3.13 folgt aber, dass die Geschwindigkeit des Abbaus von $\mathbf{1}^-$ mit der Konzentration ansteigt. Der Rückpeak würde also bei hohen Konzentrationen verschwinden. Diesen Widerspruch kann man mit einer Änderung in Gleichung 3.12 auflösen, wenn es sich bei der Folgereaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Man erhält damit Gleichung 3.14.



Während der Reduktion wird $\mathbf{1}^-$ und daraus $\mathbf{1}_2^{2-}$ gebildet. Dieses reichert sich in der Diffusionsschicht vor der Elektrode an. Beim Zurückfahren des Potentials wird das Folgegleichgewicht gestört, indem $\mathbf{1}^-$ oxidiert und damit aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Also wird $\mathbf{1}_2^{2-}$ wieder in zwei Moleküle ($\mathbf{1}^-$) zerfallen. Die Kinetik dieser Rückreaktion ist ebenfalls konzentrationsabhängig. Je höher $[\mathbf{1}_2^{2-}]$ ist, desto schneller läuft sie ab. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion des Folgegleichgewichts ist abhängig von der Konzentration an TIPS-Pentacen. Daraus folgt, dass bei hohen Konzentrationen, schneller der Verlust an $\mathbf{1}^-$ ausgeglichen werden kann. Damit erscheint der Peak bei hohen Konzentrationen chemisch reversibel.

Die obigen Annahmen sind auch mit der Abhängigkeit des Peakstromverhältnisses von Peak II von der Vorschubgeschwindigkeit im Einklang. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten erscheint das System reversibel. Die Reaktion von $\mathbf{1}^-$ zu $\mathbf{1}_2^{2-}$ verläuft dann langsam im Bezug auf die Vorschubgeschwindigkeit. Die nachgelagerte Gleichgewichtsreaktion hat keinen signifikanten Einfluss mehr auf das Cyclovoltammogramm.

Alle Überlegungen wurden für die Dimerisierung zweier TIPS-Pentacen-Anionen durchgeführt. Obwohl hier eine Reaktion zwischen zwei Anionen stattfindet, sind solche Reaktionen nicht ungewöhnlich. So führt die Reduktion von 1,1-Diphenylethylen zu 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-Dianionen.[51] Natürlich sind auch Reaktionen zwischen $\mathbf{1}^-$ und einem neutralen TIPS-Pentacen-Molekül denkbar. Für diesen Fall ergeben sich die gleichen Reaktionsordnungen. Eine Unterscheidung ist anhand der qualitativen Analyse der Cyclovoltammogramme nicht möglich.

3.4.4 Kinetische Überlegungen zu Peakpaar III

Das Redoxpeakpaar III zeigt ähnliche Abhängigkeiten von Vorschubgeschwindigkeit und Konzentration wie Peak II. Deshalb kann auch hier von einer Dimerisierung ausgegangen werden. Als Edukt kommen sowohl $\mathbf{1}^-$ als auch $\mathbf{1}_2^{2-}$ in Frage. Beide Ionen liegen nach der ersten Reduktion in der Diffusionsschicht vor. Allerdings ändert sich das Signal nicht signifikant bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten. Im Abschnitt 3.4.3 wurde gezeigt, dass bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten $\mathbf{1}_2^{2-}$ praktisch nicht entsteht. Wäre $\mathbf{1}_2^{2-}$ aber das Edukt für die zweite Reduktion, müsste Peakpaar III bei hohen v verschwinden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die zweite Reduktion an $\mathbf{1}^-$ verläuft.

3.4.5 Verhalten der Peaks IIIa, IIa und IIIb bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten

In Abbildung 3.13 sind vier Cyclovoltammogramme im Messbereich von -2,234 V bis 0,766 V vs. Fc/Fc⁺ bei einer sehr niedrigen Konzentration aufgetragen. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit sinkt das Signal für IIIa. IIa steigt dagegen an. Bei $v = 500\text{mV}$ sind beide Signale zu sehen. Bei 1000 mV/s ist nur noch der Peak für IIa zu erkennen. Während IIIa nur zustande kommt, wenn Peakpaar III durchlaufen wurde, ist aus Abbildung 3.11 ersichtlich, dass IIa aus Peakpaar II entsteht.

Diese Effekte sind nur bei niedrigen Konzentrationen feststellbar. Daten, die bei höheren Konzentrationen aufgenommen wurden, zeigen ein solches Verhalten nicht (Abbildung 3.10).

Das Maximum von Peak IIIb wandert (Abbildung 3.13) mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit hin zu kleineren Potentialwerten. Ob hier bei höheren v ebenfalls ein anderes Produkt gebildet wird, oder aber ob der Peak selbst einer Drift unterliegt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

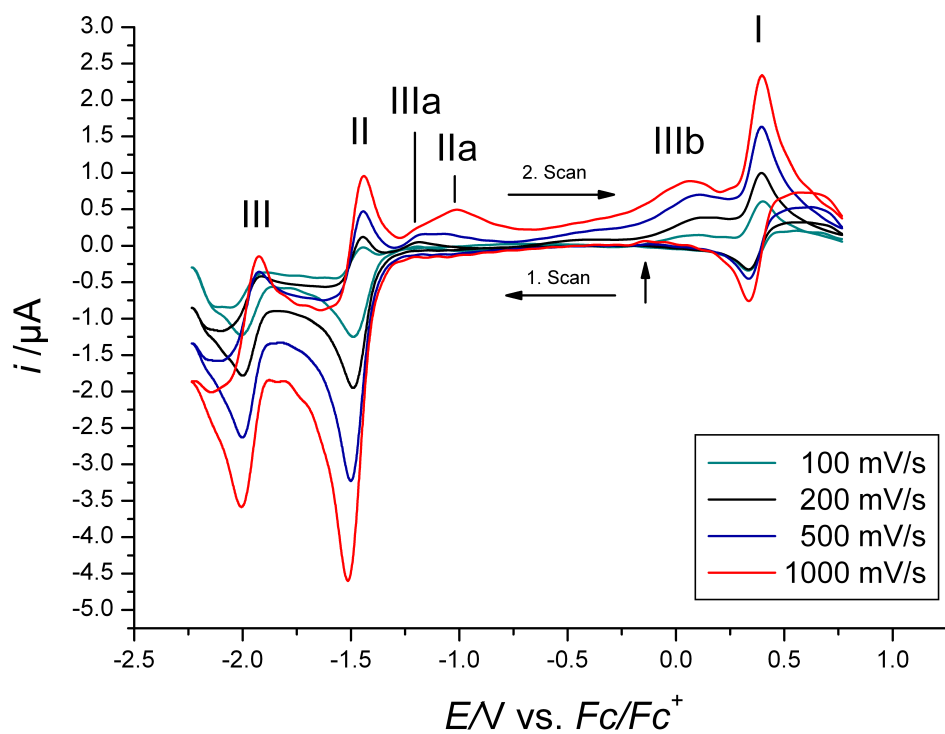


Abbildung 3.13: Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacene in DCM/0,1 M TBAHFP mit $c^0 = 0,0359$ mM bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

3.4.6 Grundstromkorrektur und Adsorption

Die Grundstromkorrektur der Cyclovoltammogramme ist für die Daten in diesem Kapitel nur in sehr unbefriedigendem Maße gelungen. Gerade weit im reduktiven Bereich sind deutliche Artefakte zu erkennen. Das bedeutet, dass sich die Ladeströme und damit die Eigenschaften der Doppelschicht auf der Elektrode als Dielektrikum geändert haben. Ursache dafür könnten Adsorptionseffekte auf der Elektrodenoberfläche sein. Dies kann, muss aber nicht, durch **1** oder dessen Reduktionsprodukte bedingt sein. Es ist ebenso denkbar, dass das Lösemittel reduziert wurde und sich diese Produktspezies dann auf der Metalloberfläche ablagert. Zur Klärung sind weitere Messungen nötig.

3.5 Vergleich zwischen **1** und anderen Pentacenderivaten sowie zu **2**

3.5.1 Vergleich der Cyclovoltammogramme von TIPS-Pentacen mit anderen Pentacenderivaten

Typischerweise zeigen Pentacene einen Elektronentransfer im oxidativen (zwischen 500 mV und 1000 mV vs. Fc/Fc⁺) und ein bis zwei Elektronentransfers im reduktiven Bereich (zwischen -1500 mV und -2000 mV vs. Fc/Fc⁺).^[25–27] Dieses elektrochemische Verhalten ist praktisch unabhängig vom Lösemittel. Zusätzliche Signale können durch die Substituenten hervorgerufen werden.^[25] **1** zeigt somit ein typisches Verhalten. Es hat einen Peakpaar im oxidativen Bereich (366 mV vs. Fc/Fc⁺) und zwei im reduktiven (ca. -1,5 V und -2 V, beide in DCM/0,1 M TBAHFP; gegen Fc/Fc⁺ korrigiert). Häufig werden die einzelnen Signale als reversibel beschrieben. In der vorliegenden Arbeit, konnte aber gezeigt werden, dass eine zu hohe Konzentration einen möglichen komplizierteren Elektrodenprozess verdecken kann.

Die Derivate **3a**, **3b** und **3c** haben einen ähnlichen Molekülbau wie TIPS-Pentacen. Für sie wurden die Potentiallagen der einzelnen Elektronentransfers bestimmt (Tabelle 3.22).^[27]

Bei allen drei Literaturbeispielen erhält man 3 Elektrodenvorgänge, 2 im reduktiven und einen im oxidativen Bereich. Das Formalpotential der Oxidation von TIPS-Pentacen liegt etwas niedriger als die Potentiale der Derivate. Hier macht sich vermutlich der geringere sterische Anspruch von **1** bemerkbar. Die Abweichungen im Reduktiven sind wahrscheinlich auf elektronische Einflüsse der Substituenten zurückzuführen.

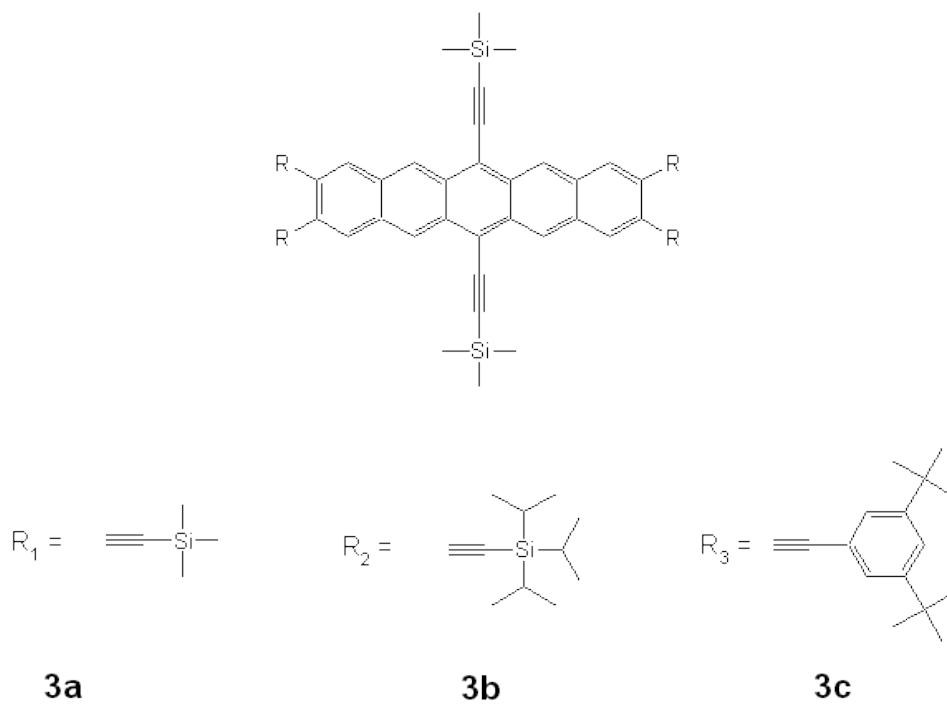


Tabelle 3.22: Gegen Fc/Fc^+ korrigierte Formalpotentiale von **3a**, **3b** und **3c** (DCM/0,1 M TBAHFP, Pt-Elektrode, $v = 150 \text{ mV/s}$, interner Standard).[27]

Potential/mV	3a	3b	3c
E_{ox}	0,455	0,460	0,393
E_{redI}	-1,28	-1,30	-1,30
E_{redII}	-1,69	-1,69	-1,70

3.5.2 Vergleich der Cyclovoltammogramme von **1** und **2**

Die cyclovoltammetrischen Messungen an **2** wurden in DCM/0,1M NBu₄PF₆ an einer Platinelektrode durchgeführt. Die Ergebnisse wurden gegen Ferrocen korrigiert.[24] Das entspricht den Bedingungen, unter denen auch diese Arbeit erstellt wurde. Ein direkter Vergleich ist also möglich.

Für **2** werden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 200$ mV/s im oxidativen Bereich 3 Signale angegeben. Ein erster Elektronentransfer erfolgt bei 0,285 V, ein zweiter bei 0,515 V. Beide Vorgänge sind diffusionskontrolliert und erzeugen einen Rückpeak im CV. Ein drittes Signal bei ca. 1 V zeigt erst bei 500 mV/s einen Rückpeak.

In der vorliegenden Arbeit wurde für **1** ein Formalpotential für die Oxidation von 366 mV ermittelt. Dieser Wert liegt höher als der der ersten Oxidation an **2**. Im TIPS-Pentacenophan treten die beiden Pentaceneinheiten in elektronische Wechselwirkung. Dadurch sollte die HOMO-Energie steigen und damit das Oxidationspotential im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen niedriger werden. Da **2** bei der zweiten Oxidation bereits als Kation vorliegt, ist diese Elektronenabgabe erschwert. Deshalb ist der Potentialwert für die zweite Oxidation höher als das Formalpotential von **1**.

Im reduktiven Bereich zeigt **2** zwei Signale bei -1,6 V. Diese sind kaum aufgespalten. Es wird als Reduktion zum Radikalanion und schließlich zum Dianion interpretiert. Die erste Reduktion an **1** erfolgt ebenfalls bei ca -1,5 V. Das TIPS-Pentacen-Dianion wird aber erst bei ca. -2 V gebildet. Während **1** nur ein aromatisches System hat, verfügt **2** über zwei getrennte Pentaceneinheiten. Dadurch wird die zweite Reduktion erleichtert. Das zweite Elektron kann von einem zweiten aromatischen System aufgenommen werden. Die beiden Ladungen sind räumlich getrennt. Das ist im TIPS-Pentacen nicht möglich.

Für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten ist der Elektronentransfer sowohl in **1** als auch in **2** diffusionskontrolliert.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, das TIPS-Pentacen vollständig zu charakterisieren, sodass es mit **2**[24] verglichen werden kann. Das ist im oxidativen Bereich gelungen. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von **1** zu **1**⁺ in diesem Bereich bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten reversibel ist, bei hohen v jedoch zu einem quasireversiblen Elektronentransfer übergeht. Daraus konnten sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers bestimmt werden. Somit konnten die Literaturangaben im Bezug auf die Reversibilität reproduziert werden. Allerdings kam es bei dem Formalpotential zu deutlichen Unterschieden (366 mV vs. Fc/Fc⁺ gegenüber 0,40 mV vs. Fc/Fc⁺).[26]

Im reduktiven Bereich wurde gezeigt, dass es sich erst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten oder hohen Konzentrationen um reversible Prozesse handelt. Bei stark verdünnten Lösungen und langsamen v sind kompliziertere kinetische Effekte feststellbar. Es wurde gezeigt, dass sich an den Elektrodenprozess eine Gleichgewichtsreaktion anschließt. In der Literatur[26] wurden nur Lösungen sehr hoher Konzentration vermessen und daraus geschlossen, dass es sich um einen reversiblen Elektrodenprozess handelt. Hier konnten die Angaben ergänzt werden.

Aufgrund der Fülle an beobachtbaren Effekten im reduktiven Bereich kann die vorliegende Arbeit aber nur als Grundstock für weitere Untersuchungen betrachtet werden. Zunächst liegt nur eine Messreihe in diesem Bereich vor. Deshalb sind auch Aussagen zu dem Adsorptionseffekt schwierig. Des Weiteren sind die Lösungen immer noch wesentlich geringer konzentriert, als die Lösungen in der Literatur. Es ist erforderlich deren Ergebnisse zu reproduzieren.

Zudem ist es nötig, den bisher lediglich postulierten Reaktionsmechanismus durch eine Simulation zu bestätigen. Durch die Rechnungen könnten weitere Parameter (Gleichgewichtslagen und Geschwindigkeitskonstanten) bestimmt werden. Nur wenn die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten sinnvoll sind, kann der Mechanismus als glaubhafte Hypothese aufgefasst werden.

Abschließend bietet sich eine präparative Elektrolyse an. Möglicherweise kann das Produkt der Dimerisierung isoliert und charakterisiert werden. Das würde nicht nur die bisherigen Annahmen erhärten, sondern würde möglicherweise auch den Zugang zu neuartigen Pentacenderivaten darstellen.

Es konnten bereits erste Vergleiche zwischen **1** und anderen Pentacenderivaten im Bezug auf die Potentiallagen gezogen werden. Ist die cyclovoltammetrische Untersuchung abgeschlossen, so kann das Pentacenophan mit den Ergebnissen für das Pentacen auch im Hinblick auf Parameter wie D und k^0 verglichen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien und Lösemittel

4.1.1 Bezug der Chemikalien

Tetra-*n*-butylammoniumbromid (98%), wasserfreies Silberperchlorat, Ammoniumhexafluorophosphat (99,5%), Silicagel und Ferrocen (99,5%) wurden von ALFA-AESAR bezogen. Aluminiumoxid und Calciumhydrid stammten von MERCK, Phosphorpentoxid von RIEDEL DE HAËN. Das Kaliumcarbonat wurde von ROTH geliefert. Dichlormethan (mindestens 99%; mit 0,1% Ethanol stabilisiert) wurde von VWR bezogen. Das Acetonitril stammte von J. T. BAKER. Die Schutzgasatmosphäre wurde mit Argon 5.0 der Firma Westfalen (Reinheit: 99,999%) erzeugt.

Das Pentacenderivat wurde unter Argon erhalten.¹ Die Lagerung erfolgte im Schlenkrohr unter Schutzgas. Der Schliff war mit einem Teflonmantel versehen. Es lag ¹H-NMR-rein vor[52] und wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.1.2 Reinigung der Lösemittel, Darstellung des Leitsalzes und Herstellung der Silberperchloratlösung

4.1.2.1 Reinigung der Lösemittel

Die Reinigung der Lösemittel erfolgte nach dem Laborleitfaden des Arbeitskreises, beruhend auf den Arbeiten von Dümmling.[53]

1,8 L Dichlormethan werden unter Argon erst über 15 g Phosphorpentoxid und dann über 10 g Kaliumcarbonat je 4 Stunden gekocht und anschließend destilliert. Das Lösemittel wurde über basischem Aluminiumoxid (aktiviert bei 230 °C, Vac.) unter Argon aufbewahrt. 1,8 L Acetonitril wurden unter Argon über 10 g Phosphorpentoxid, 5 g Calciumhydrid und nochmals 10 g Phosphorpentoxid ebenfalls je 4 Stunden gekocht und

¹Ich danke Michael Fingerle und Ralf Einholz für das Bereitstellen der Probe.

anschließend abdestilliert. Die Lagerung erfolgte unter Argon über Molekularsieb (aktiviert bei 140 °C, Vac.).

4.1.2.2 Darstellung des Leitsalzes

Als Leitsalz wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) verwendet. Die Darstellung erfolgte nach dem Laborleitfaden, beruhend auf der Dissertation von Dümmling.[53]

Es werden 50 g (*n*-Bu)₄NBr in 125 mL Aceton und 25 g NH₄PF₆ in 175 mL Aceton gelöst. Beide Lösungen werden unter Rühren vereinigt. Das ausgefallene Ammoniumbromid wird abfiltriert und die Lösung auf 150 mL eingeeengt. Anschließend wird das TBAHFP in einer Lösung von 2,5 g Ammoniumhexafluorophosphat in 100 mL Aceton aufgenommen und nochmals ausgefällt. Es wird viermal umkristallisiert. Es wird ein Lösemittelgemisch von Ethanol/Wasser 3:1 verwendet. Anschließend wird 96 Stunden bei 120 °C getrocknet. Es wird eine Ausbeute von 65% erhalten.

4.1.2.3 Herstellung der Silberperchloratlösung

In einem Schlenkkolben werden werden 4,84 g TBAHFP vorgelegt. Es werden 125 mL aufgereinigtes Acetonitril zugegeben. In einem 100-mL-Messkolben werden 0,104 g Silberperchlorat vorgelegt. Es wird bis zur Eichmarke mit der Acetonitrillösung aufgefüllt. Die Stammlösung wird in einem braunen Schraubdeckelglas aufbewahrt.

4.2 Cyclovoltammetrische Messungen

4.2.1 Geräte

4.2.1.1 Potentiostat

Zur Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen wurde ein Autolab PGSTAT100 Potentiostat des Herstellers Methrom (Filderstadt, Deutschland) mit der Steuerungssoftware GPES in der Version 4.9.007 verwendet.

4.2.1.2 Messzelle

Es wurde eine gläserne Messzelle für ein Elektrolytvolumen von 12 mL verwendet. Diese hatte fünf Schliffe (NS 14,5 und NS 12) zum Einsetzen der Elektroden und eines Glass-topfens. Zudem verfügt sie über einen GU-Hahn zum Einleiten von Schutzgas.

4.2.1.3 Arbeitselektrode

Für die Messung wurde die Spitze einer rotierenden Scheibenelektrode mit einem nominalen Durchmesser von $3 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ in einer Polyetheretherketonfassung der Firma Methrom (6.1204.310 Pt; Seriennummer 11124511) verwendet. Die Elektrode wurde fest auf ein teflonummanteltes Stahlgewinde aufgeschraubt. Das Gewinde steckte in einer ringförmigen Teflonhalterung, die es ermöglichte, die Elektrode in dem Schliff der Messzelle zu positionieren.

4.2.1.4 Gegenelektrode

Als Gegenelektrode wurde eine Platinwendel mit einer Dicke von einem Millimeter verwendet. Die Fixierung in der Messzelle erfolgte über einen Wolframdraht, der in einen Glaskörper mit Schliff eingeschmolzen wurde.

4.2.1.5 Vergleichselektrode

Die Referenzelektrode besteht aus einer Haber-Luggin-Kapillare, welche über zwei Zwischenfritten mit einem Silberdraht in Kontakt steht. Der Draht bildet mit der Silberperchloratlösung in der letzten Fritte das Referenzsystem. Er ist über einen Kupferdraht und einen Kondensator mit einem Platindraht mit Schliff verbunden (Doppelreferenzelektrode). [54]

4.2.2 Durchführung der Messungen

Um das Eindiffundieren von Sauerstoff möglichst zu verhindern, müssen die folgenden Schritte ohne Unterbrechung durchgeführt werden. Eine komplette Messung sollte dabei nicht länger als 12 Stunden dauern.

4.2.2.1 Herstellung der Elektrolyten

Dichlormethan

Es werden 1,94 g TBAHFP in einen 250-mL-Schutzgaskolben eingewogen und dreimal entgast. Im Argongegenstrom werden 100 mL aufgereinigtes DCM mittels Einwegspritze zugegeben. Die Lösung wird wiederum dreimal mittels freeze-pump-thaw-Technik entgast: Der Elektrolyt wird im Stickstoffbad eingefroren. Anschließend wird der Kolben für 15 Minuten evakuiert. Der Kolben wird bis zur Verwendung des Elektrolyten mittels Eisbad auf 17 °C gehalten.

Acetonitril

Es werden 0,97 g TBAHFP in einen 25-mL-Schlenkkolben vorgelegt. Nach Zugabe von 25 mL aufgereinigtem Acetonitril wird die Lösung 15 Minuten lang mit Argon gespült. Der Kolben wird verschlossen und in ein Wasserbad bei 17 °C gestellt.

4.2.2.2 Herstellung der Substratlösung

In einem Schlenkrohr werden 10 - 20 mg Substrat vorgelegt. Das Rohr wird dreimal entgast. Im Argongegenstrom wird mittels Einwegspritze Elektrolyt zugegeben. Die Konzentration wird über die Menge des zugesetzten Lösemittels eingestellt. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 17 °C.

4.2.2.3 Vorbereiten und Anschließen der Messzelle

Auf die Halterung der Arbeitselektrode wird ein Teflonhülse gezogen. Die Gegenelektrode wird mit 2 Teflonringen versehen. Die Haber-Lugin-Kapillare wird mit einem Teflonring versehen. Zwei weitere Teflonhülsen werden für Schliffstopfen verwendet. In die Messzelle werden ein Schliffstopfen sowie die Arbeits-, Gegen- und die Referenzelektrode so eingesetzt, dass sich die Kapillaren mittig und mit einem Abstand von 1-3 mm unter der Arbeitselektrode befinden. Die Haber-Lugin-Kapillare wird wieder entnommen und gegen einen Schliffstopfen mit Teflonhülse ersetzt. Anschließend wird die Messzelle dreimal evakuiert (bis mindestens 0,4 mbar) und mit Argon geflutet. Mittels Einwegspritze werden im Gegenstrom 12 mL Elektrolyt zugegeben und die Zelle in ein Wasserbad bei 17°C gestellt. Anschließend werden die Haber-Lugin-Kapillare und die Zwischenfritten befüllt. Zunächst wird eine Fritte mit der Silberperchloratlösung befüllt und der Silberdraht hineingesteckt. Das System wird in eine Fritte mit Acetonitrilelektrolyt eingesetzt. Zuletzt wird die Haber-Luggin-Kapillare mit Dichlormethanelektrolyten gefüllt und die Fritten aufgesetzt. Die Kapillare wird dann im Argongegenstrom in die Zelle eingesetzt und über einen Kondensator mit dem Platindraht verbunden.[54] Es ist hier sehr schnell

zu arbeiten, damit keine Luftblasen in das System gelangen. Zum einen würde das System mit Sauerstoff verunreinigt werden. Zum anderen kann durch die Luftblasen der Widerstand erhöht werden.

Zur Durchführung der Messungen wird die Zelle in einen Faradayschen Käfig überführt und an den Potentiostaten angeschlossen. Sie steht dabei auf einem Magnetrührer in einem Wasserbad. Dieses wird durch Zugabe von Eis auf $17 \pm 0,5$ °C eingestellt. Die Substratlösung befindet sich ebenfalls im Wasserbad.

4.2.2.4 Durchführung der Messung

Zunächst wird das Ruhepotential abgelesen, der Messbereich eingegeben und die iR -Kompensation durchgeführt. Für alle Vorschubgeschwindigkeiten, bei denen die Substanz vermessen werden soll, werden zunächst die Grundströme der reinen Elektrolyten aufgenommen.

Die Substratlösung wird mittels Hamiltonspritze zugegeben. Um alle Sauerstoffrückstände aus der Spritze zu entfernen und die Spritze abzukühlen, wird diese zunächst viermal mit Substratlösung gespült. Anschließend wird im Argongegenstrom Substratlösung in die Zelle gegeben und die Messungen für diese Konzentration durchgeführt.

4.2.2.5 Auswertung der Messungen

Die Cyclovoltammogramme werden zunächst grundstromkorrigiert.[37] Anschließend werden zur Glättung Störfrequenzen herausgefiltert.

4.2.2.6 Reinigung der Geräte

Die Kapillare wird gründlich mit Aceton gespült und dann im Trockenschrank bei 80 °C gelagert. Alle anderen Bauteile werden nach dem Spülen mit Aceton an Luft gelagert. Die Arbeitselektrode wird zusätzlich nach jeder Messung poliert. Auf einer angefeuchteten Polierunterlage wird die nasse Elektrode unter leichtem Druck mit Aluminiumoxid poliert. Anschließend wird sie erst unter Wasser, dann unter Aceton abgespült und mit einem staubfreien Tuch abgetrocknet.

4.3 Besonderheiten beim Arbeiten mit TIPS-Pentacen in Dichlormethan

Sowohl die Eigenschaften des Lösemittels, als auch die Untersuchung der Substanz selbst stellten besondere Herausforderungen an die Messtechnik.

Zunächst einmal hat Dichlormethan einen hohen Dampfdruck.[55] Daraus resultieren Effekte, die eine Messung in Dichlormethan erschweren. Bei hoher Raumtemperatur verdampft das Lösemittel während der Messung. Damit unterliegen die einzelnen Messwerte einem Konzentrationsgradienten und sind nicht mehr miteinander vergleichbar. Es wurde deshalb ein 2-L-Wasserbad genutzt und durch Zugabe von Eis auf 17 °C temperiert. Dadurch wurden konstante Temperaturen und Konzentrationen während der Messung erreicht. Auch wurde die Arbeitselektrode nicht mehr aufgrund des Dampfdrucks angehoben oder Elektrolyt aus den Fritten herausgedrückt.

Die Substanzlösung wurde anfänglich wie bei anderen Arbeiten[40, 44] mittels einer Eppendorfpipette zugeführt. Das hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Der Dampfdruck macht das Aufsaugen eines definierten Volumens in die Pipette unmöglich. Erst durch den Einsatz von Glasspritzen (HAMILTON-BONADUZ: MICROLITER® # 710) der Firma Hamilton konnten die gewünschten Volumina zugegeben werden.

Ebenfalls kritisch ist die Tatsache, dass sich Sauerstoff sehr gut in Dichlormethan löst. Auch wenn das Lösemittel entgast wurde, ist es möglich, dass Sauerstoff in die Messzelle eindiffundiert und sich dann im Elektrolyten löst. Deshalb muss die Messzelle sehr gut abgedichtet werden. Beim Anlegen von Vakuum, muss mindestens ein Unterdruck in der Zelle von 0,4 mbar erreicht werden, ansonsten ist die Zelle nicht ausreichend dicht. Der Einsatz von Teflonringen reicht hierfür nicht aus.

Daher war es nötig die Halterung der Arbeitselektrode mit einer Teflonhülse zu versehen. Die Halterung selbst besteht zwar aus Teflon, ist aber zu hart, um dicht in die Schliffe der Zelle eingepasst zu werden. Die Verwendung von Teflonringen an der Arbeitselektrode führt zu unbefriedigenden Ergebnissen. Die Oberfläche der Halterung weist Unebenheiten auf. Der Ring kann diese nicht ausgleichen. Es kommt zur Spaltenbildung an der Oberfläche der Halterung. Erkennbar ist das daran, dass der Schliff trüb wirkt und keinen klaren Ring bildet. Dieses Problem gab es bei der Verwendung von Teflonhülsen nicht. Sie haben eine größere Kontaktfläche. Damit ist natürlich der Druck auf die Hülse geringer als auf einen Ring. Aber gleichzeitig steigt die Strecke, auf der die Sauerstoffdiffusion behindert wird, auf ein Vielfaches an. Dadurch wird die geforderte Dichtigkeit erreicht. Für die Elektroden wurde auf die Verwendung von Teflonhülsen verzichtet. Es könnte zwar eine größere Dichtigkeit erreicht. Aber es gibt Probleme beim Auseinanderbauen der Messzelle. Während man Ringe durch einfaches „Wackeln“ lockern kann, ist dies bei Teflonhülsen nicht möglich. Hier muss unter größerer Kraftaufwendung der Schliff auseinander gerissen werden. Es wurde befürchtet, die Zelle dabei zu zerstören.

Deshalb wurden für die Gegenelektrode und die Referenzelektrode mehrerer Ringe verwendet. Bei drei Ringen im Abstand von 0,5 cm konnte eine ausreichende Abdichtung erreicht werden und gleichzeitig die Elektrode einfach entfernt werden. Die Ringe waren dicht, sobald sie das Licht nicht mehr gebrochen haben.

Da Schliffstopfen leicht zu greifen sind, war hier die Entfernung nie ein Problem. Hier wurden ausschließlich Teflonhülsen verwendet. Bei entsprechendem Druck war der Schliff klar.

Sollte dennoch ein Schliff nicht dicht sein, wurde eine weitere Möglichkeiten eingesetzt um die Dichtigkeit zu erhöhen. Zum einen hilft leichtes Drehen des Ringes: Es wird dabei Material vom Teflonring heruntergerieben und verschließt die Mikroöffnungen. Der Schliff wird klar.

TIPS-Pentacen haftet ausgesprochen gut an Glas. Die gelieferte Substanz war auf der Innenseite eines Glaskolbens verteilt. Die Substanz wurde zunächst in entgastem Dichlormethan aufgenommen und dann sehr langsam am Hochvakuum getrocknet. Dadurch konnten Kristalle der Substanz erhalten werden.

4.4 Simulationen

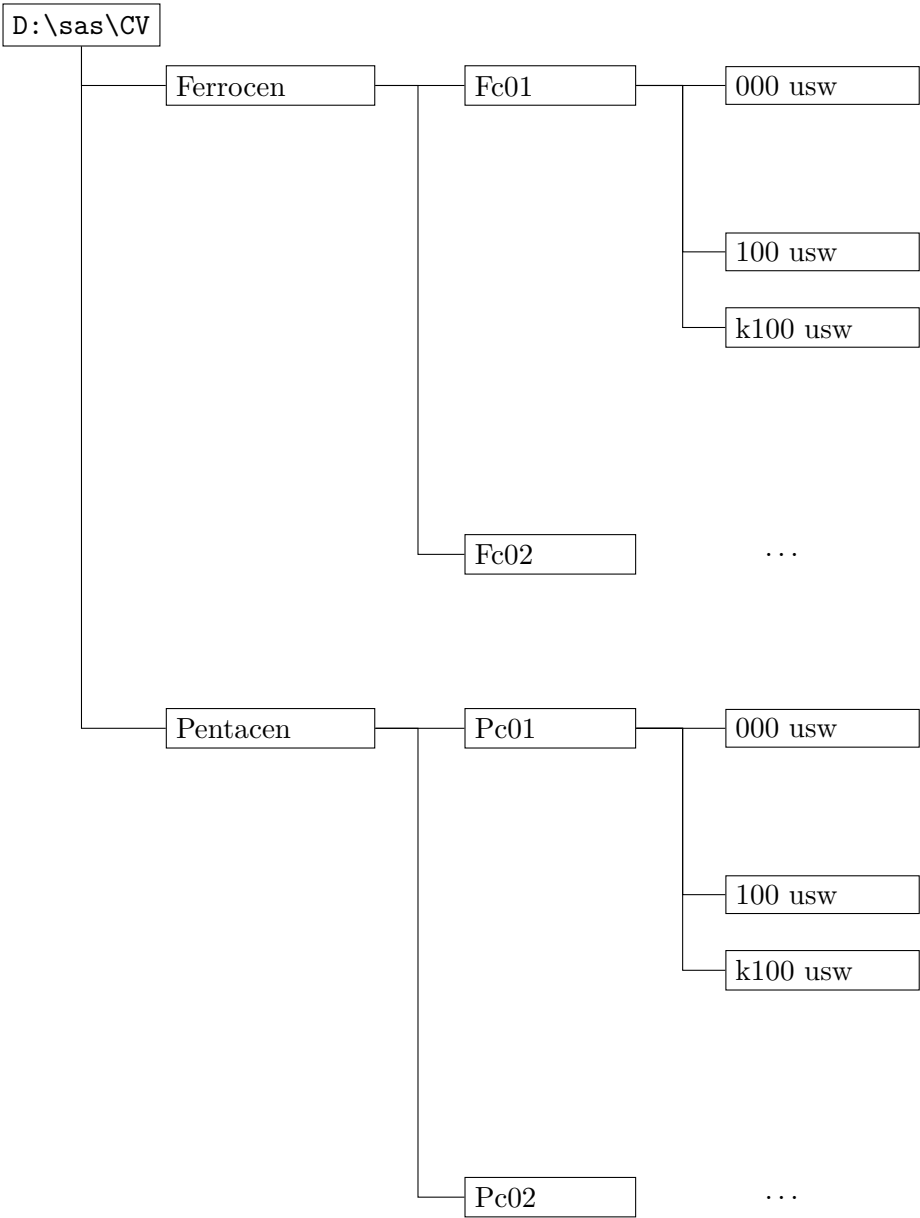
Zur Darstellung der simulierten Cyclovoltammogrammen wurde das Programm DigiSim 2.1 verwendet. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Parameter zur Bestimmung von $\Psi(\Delta E_p)$

E^0	600 mV
E_{Start}	350 mV
E_λ	850 mV
D	$7,83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
v	100 mV/s
T	17 °C
A	0,062 cm ²
R	0 Ω
c	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
α	0,5
Potential Step	0,1 mV
pre-equilibrium	disabled
diffusion type	semi-infinite

5 Datenverzeichnis

Nachfolgende Übersicht zeigt die Anordnung der Daten.



Die Daten wurden nach obigem Schema aufgenommen: Der dreistellige Zuordnungscod setzt sich folgendermaßen zusammen: Die erste Ziffer gibt die Anzahl der Zugaben der Stammlösung an. Also für die Grundstrommessung 0. Die beiden anderen Stellen kodieren die Vorschubgeschwindigkeit. 00 für 20 mV/s, 01 für 50 mV/s usw. Nach der Grundstromkorrektur wurden die Cyclovoltammogramme nochmals unter ihrer Nummer abgespeichert - versehen mit einem vorgestellten k.

Aufgrund der Verunreinigungen im Leitsalz und den Schwierigkeiten sauerstofffrei zu messen wurden nur die Messreihen Fc19, Fc21, Fc22 und Fc23 sowie Pc12, Pc15, Pc18, Pc19 und Pc20 zur Auswertung herangezogen. Die vollständigen Datensätze der in dieser Arbeit erwähnten Messreihen können über Herrn Prof. Speiser, Institut für Organische Chemie Universität Tübingen, erhalten werden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. E. ANTHONY, *Angew. Chem.* 120, 460 – 492 (2008); *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 452 – 483 (2008).
- [2] J. E. ANTHONY, *Chem Rev* 106(12), 5028 – 5048 (2006).
- [3] M. WATANABE, K.-Y. CHEN, Y. J. CHANG und T. J. CHOW, *Acc. Chem. Res.* 46(7), 1606 – 1615 (2013).
- [4] R. SCHMECHEL M. AHLES AND und H. VON SEGGERN, *Appl. Phys. Lett.* 85(19), 4499 – 4501 (2004).
- [5] R. SCHMECHEL, M. AHLES und H. VON SEGGERN, *J. Appl. Phys.* 98(8), 084511/1 – 084511/6 (2005).
- [6] M. AHLES, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN, *Appl. Phys. Lett.* 87(11), 113505/1 – 113505/3 (2005).
- [7] J. GRANSTORM und H.E. KATZ, *J. Mater. Res.* 19, 3540 – 3546 (2004).
- [8] J. ZAUMSEIL, T. SOMEYA, Z. BAO, Y.-L. LOO, R. CIRELLI und J. A. ROGERS, *Appl. Phys. Lett.* 82(5), 793 – 795 (2003).
- [9] A. AFZALI, C. D. DIMITRAKOPOULOS und T.L. BREEN, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 8812 – 8813 (2002).
- [10] G. H. GELINCK, H.E.A. HUITEMA, E. VAN VEENENDAAL, E. CANTATORE, L. SCHRIJNEMAKERS, J. B. P. H. VAN DER PUTTEN, T. C. T. GEUNS, M. BEENHAKKERS, J. B. GIESBERS, B.-H. HUISMAN, E. J. MEIJER, E. M. BENITO, F. J. TOUWSLAGER, A. W. MARSMAN, B. J. E. VAN RENS und D. M. DE LEEUW, *Nat. Mater.* 3(2), 106 – 110 (2004).
- [11] L. C. PICCIOLO, H. MURATA und Z. H. KAFABI, *Appl. Phys. Lett.* 78(16), 2378 – 2380 (2001).
- [12] J. R. SHEATS, *J. Mater. Res.* 19(7), 1974 – 1989 (2004).

- [13] S. YOO, B. DOMERCQ und B. KIPPELEN, *Appl. Phys. Lett.* 85(22), 5427 – 5429 (2004).
- [14] Y. SHAO, S. SISTA, C.-W. CHU, D. SIEVERS und Y. YANG, *Appl. Phys. Lett.* 90(10), 103501/1 – 103501/3 (2007).
- [15] A. CORVAL, C. KRYSCHI, S. ASTILEAN und H. P. TROMMSDORFF, *J. Phys. Chem.* 98(30), 7376 – 7381 (1994).
- [16] J. LEE, S.S. KIM, K.KIM, J.H. KIM und S. IM, *Appl. Phys. Lett.* 84(10), 1701 – 1703 (2004).
- [17] A.C. MAYER, M.T. LLOYD, D.J. HERMAN, T.G. KASEN und G.G. MALLIARAS, *Appl. Phys. Lett.* 85(25), 6272 – 6274 (2004).
- [18] J. A. ROGERS, Z. BAO, K. BALDWIN, A. DODABALAPUR, B. CRONE, V. R. RAJU, V. KUCK, H. KATZ, K. AMUNDSON, J. EWING und P. DRZAIC, *PNAS* 98(9), 4835 – 4840 (2001).
- [19] O. L. GRIFFITH, J. E. ANTHONY, A. G. JONES, Y. SHU und D. L. LICHTENBERGER, *J. Am. Chem. Soc.* 134(34), 14185 – 14194 (2012).
- [20] X. BLASE, C. ATTACALITE und V. OLEVANO, *Phys. Rev. B* 83(11), 115103/1 – 115103/9 (2011).
- [21] W. FUDICKAR und T. LINKER, *J. Am. Chem. Soc.* 134(36), 15071 – 15082 (2012).
- [22] Y. NAKANISHI, H. KAJII, K. TAMURA und Y. OHMORI, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51(4, Pt. 2), 04DK03/1 – 04DK03/5 (2012).
- [23] M. BENDIKOV, H. M. DUONG, K. STARKEY, K. N. HOUK, E. A. CARTER und F. WUDL, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7416 – 7417 (2004).
- [24] R. BULA, M. FINGERLE, A. RUFF, B. SPEISER, C. MAICHLE-MÖSSMER und H. F. BETTINGER, *Angew. Chem.; im Druck*.
- [25] I. KAUR, W. JIA, R. P. KOPRESKI, S. SELVARASAH, M. R. DOKMECI, C. PRAMANIK, N. E. MCGRUER und G. P. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.* 130(48), 16274 – 16286 (2008).
- [26] P. COPPO und S. G. YEATES, *Adv. Mat.* 17(24), 3001 – 3005 (2005).
- [27] J. JIANG, B. R. KAAFARANI und D. C. NECKERS, *J. Org. Chem.* 71, 2155 – 2158 (2006).

- [28] S. KATSUTA, D. MIYAGI, H. YAMADA, T. OKUJIMA, S. MORI, K. NAKAYAMA und H. UNO, *Org. Lett.* *13*, 1454 – 1457 (2011).
- [29] R. S. NICHOLSON und I. SHAIN, *Anal. Chem.* *36*, 706 – 723 (1964).
- [30] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* *15*, 62 – 67 (1981).
- [31] J. HEINZE, *Angew. Chem.* *96*, 823 – 840 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *23*, 831 – 847 (1984).
- [32] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2. Auflage, 2001.
- [33] B. SPEISER, , in A.J. BARD, M. STRATMANN und P. UNWIN (Hrsg.), *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 3 Instrumentation and Electroanalytical Chemistry* Kapitel 2.1, S. 81 – 104, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [34] B. SPEISER, , in A.J. BARD, M. STRATMANN und H. SCHÄFER (Hrsg.), *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 8 Organic Electrochemistry* Kapitel 1, S. 1 – 23, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [35] W. H. REINMUTH, *J. Am. Chem. Soc.* *79*, 6358 – 6360 (1957).
- [36] H. MATSUDA und Y. AYABE, *Z. Elektrochem.* *59*, 494 – 503 (1955).
- [37] G. GRITZNER und J. KÚTA, *Pure Appl. Chem.* *56*, 461 – 466 (1984).
- [38] H.-M. KOEPP, H. WENDT und H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.* *64*, 483 – 491 (1960).
- [39] B. SPEISER, , in K.E. GECKELER und H. ECKSTEIN (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden* 301 – 370, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1998).
- [40] J. JANISCH, *Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie, Universität Tübingen* (2010).
- [41] P. T. KISSINGER und W. R. HEINEMANN, *J. Chem. Educ.* *60*, 702 – 706 (1983).
- [42] R. S. NICHOLSON, *Anal. Chem* *38*, 1406 (1966).
- [43] J. JANISCH, A. RUFF, B. SPEISER, C. WOLFF, J. ZIGELLI, S. BENTHIN, V. FELDMANN und H. A. MAYER, *J. Solid State Electrochem.* *15*, 2083–2094 (2011).
- [44] R. KLINKHAMMER, *Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie* (2011).

- [45] M. SCHEURER, *Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie* (2010).
- [46] R. S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 37(11), 1351 – 1355 (1965).
- [47] P. HAPIOT und C. LAGROST, *Chem. Rev.* 108(7), 2238 – 2264 (2008).
- [48] M. RUDOLPH, D. P. REDDY und S. W. FELDBERG, *Anal. Chem.* 66, 589A – 600A (1994).
- [49] A. W. BOTT, S. W. FELDBERG und M. RUDOLPH, *Curr. Sep.* 13, 108 – 112 (1995).
- [50] H. TEZCAN, G. EKMEKCI und M. L. AKSU, *Turk. J. Chem.* 37, 57 – 65 (2013).
- [51] L. D. MCKEEVER und R. WAACK, *J. Organomet. Chem.* 17(1), 142 – 144 (1969).
- [52] MICHAEL FINGERLE, *Bachelorarbeit, Universität Tübingen* (2012).
- [53] S. DÜMMLING, *Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser* (1996).
- [54] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER und H. STAHL, *Curr. Sep.* 13, 42 – 44 (1994).
- [55] T. BOUBLIK, V. FRIED und E. HÁLA (Hrsg.), *The vapor pressures of pure substances*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

6 Anhang

6.1 Simulation: Quasireversibler Elektronentransfer

Tabelle 6.1: Simulationsergebnisse für ΔE_p eines quasireversiblen Elektrodenprozesses in Abhängigkeit von k^0 .

$k^0/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta E_p/\text{mV}$
0,19838	57,5
0,15000	57,9
0,10000	58,8
0,08000	59,4
0,06943	59,9
0,06200	60,3
0,05951	60,5
0,05200	61,0
0,04959	61,3
0,03200	64,0
0,02976	64,6
0,02100	68,0
0,01984	68,7
0,01100	78,0
0,00992	80,2
0,00820	84,8
0,00744	87,5
0,00610	93,7
0,00496	101,3
0,00410	109,0
0,00347	117,6
0,00310	123,6
0,00248	136,8
0,00150	172,7
0,00098	209,0

Die Simulationsparameter sind im Abschnitt 4.4 aufgeführt.