

ANGEWANDTE CHEMIE

96. Jahrgang 1984

Heft 11

Seite 823-916

Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers

Von Jürgen Heinze*

**Neue analytische
Methoden (25)**

Unter den klassischen Meßmethoden der elektroanalytischen Chemie genießt die Polarographie noch immer den höchsten Bekanntheitsgrad. In den letzten Jahren wurde ihr diese Position allerdings zunehmend von der Cyclovoltammetrie streitig gemacht. Einfach anzuwendende diagnostische Kriterien und eine relativ leicht zugängliche Meßtechnik haben diese Entwicklung begünstigt. Die Attraktivität der Methode resultiert weiterhin daraus, daß sich aus Cyclovoltammogrammen neben Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen auch Kenntnisse über die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen sowie von angekoppelten chemischen Reaktionen erhalten lassen. Die charakteristischen Formen der Cyclovoltammogramme und die eindeutigen Potentiallagen der Peaks, die nahezu „fingerprint“-artig die elektrochemischen Eigenschaften von Redoxsystemen widerspiegeln, haben der Methode den Beinamen „elektrochemische Spektroskopie“ eingetragen.

1. Einleitung

Die Erkenntnis, daß an chemischen Reaktionen sehr häufig auch Elektronentransferprozesse beteiligt sind, hat sich erst in neuerer Zeit stärker in das Bewußtsein der Chemiker eingeprägt^[1-3]. Elektronentransferprozesse betrachtete man lange als rein thermodynamische Phänomene, die elektrochemisch als Redoxgleichgewichte mit der Nernst-Gleichung beschrieben wurden. Die Kinetik von Elektronentransferprozessen blieb nahezu unbekannt, so daß die Elektrochemie als Wissenschaft über die Eigenschaften von Ladungsträgern in kondensierter Materie lange Zeit als ein Bereich der Thermodynamik galt. Die Elektrode war lediglich eine Sonde zur Messung von Gleichgewichtspotentialen.

Diese Ansicht änderte sich grundlegend, als klar wurde, daß Elektronentransferprozesse – seien sie homogen oder heterogen – eine endliche Geschwindigkeit aufweisen, deren Betrag von Aktivierungsparametern abhängt^[4-6], und daß häufig chemische Reaktionen vor- und nachgelagert

sind^[7-9]. In der Elektrochemie verschob sich damit allmählich der methodische Schwerpunkt von der statischen Potential- zur dynamischen Strommessung.

Unter den zahlreichen dynamischen Meßmethoden der elektroanalytischen Chemie, die in den letzten Jahrzehnten entwickelt wurden, hat die Cyclovoltammetrie (CV) eine besonders große Popularität erlangt^[10]. Sie hat inzwischen – außer bei analytischen Problemen – die klassische Polarographie weitgehend verdrängt. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der Anorganischen und Organischen Chemie bis zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen in der Biochemie oder der Makromolekularen Chemie.

Zwei Aspekte haben zu dieser Entwicklung wesentlich beigetragen: Die theoretischen Grundlagen der Methode wurden bereits vor 15-20 Jahren mathematisch exakt analysiert, so daß alle wichtigen Varianten elektrochemischer Prozesse in ihrer Beziehung zum voltammetrischen Signal quantitativ interpretiert werden können^[11-18]. Moderne numerische Methoden ermöglichen außerdem die Berechnung von Cyclovoltammogrammen für komplexe Elektrodenprozesse^[19,20]. Entscheidend für den Durchbruch der Methode war aber wohl, daß sich bereits mit einfachen

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

diagnostischen Kriterien, die auch dem mathematisch wenig geschulten Anwender leicht zugänglich sind, eine Vielzahl von Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Spezies erhalten lassen^[21–23].

Das Cyclovoltammogramm gibt hierbei nicht nur Einblick in thermodynamische Parameter wie das Redoxpotential, sondern auch unmittelbar in die Kinetik von Elektrodenreaktionen, die sowohl die heterogenen und homogenen Elektronentransferschritte als auch angekoppelte chemische Reaktionen umfassen. Der Nachweis reaktiver Zwischenstufen scheint sich neben der Charakterisierung der Thermodynamik von Redoxsystemen zu einem der Hauptanwendungsgebiete der Cyclovoltammetrie zu entwickeln.

Daneben dient die Cyclovoltammetrie zunehmend zur Untersuchung potentialabhängiger Phasengrenzflächenreaktionen wie Adsorptionsprozessen^[24, 25], Elektrokristallisationsphänomenen^[26, 27] sowie Ladungstransferreaktionen an Halbleiterelektroden^[28, 29] und zwischen nicht mischbaren Elektrolyten^[30].

2. Experimentelle Grundlagen

Im üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential E_i ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Die Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s] kann beim heutigen Stand der Technik nahezu 10 000 V/s erreichen. Praktisch werden jedoch meist Geschwindigkeiten von 5 mV/s bis 1 V/s, in günstigen Fällen bis maximal 3000 V/s realisiert. Die Vorschub- oder auch Potentialänderungsgeschwindigkeit, die im angelsächsischen Sprachraum als „scan“ oder „sweep“-Geschwindigkeit bezeichnet wird, ist eine der wichtigsten Variablen der Cyclovoltammetrie, über die die Zeitskala des Experimentes eingestellt wird.

Da in der Cyclovoltammetrie der Massentransport der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode reduziert oder oxidiert wird, ausschließlich durch Diffusion erfolgt, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Grund- oder Leitelektrolyt (≈ 0.1 mol/L) zugesetzt. Hierbei haben sich neben Alkalimetall- vor allem Tetraalkylammonium-Salze bewährt. Letztere sind auch in aprotischen Lösungsmitteln verwendbar und zeichnen sich zum Teil wie Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat [TBA]PF₆ (Abb. 4) durch außerordentlich hohe Zersetzungsspannungen aus. Die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies liegen im Regelfall zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol/L.

Sofern das Standardpotential E^0 eines in der Elektrolytlösung vorgelegten elektroaktiven Systems innerhalb des voltammetrisch erfaßten Potentialbereiches liegt, fließt über die Elektrode ein Faradayscher Strom^[*]. Mit einer

Meßanordnung wird die Strom-Spannungskurve als ein in seiner Form charakteristisches Cyclovoltammogramm aufgezeichnet (Abb. 1).

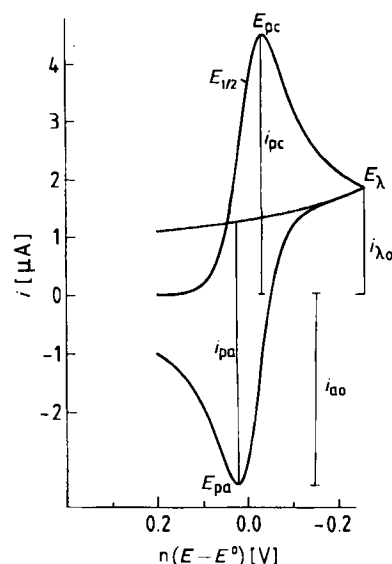


Abb. 1. Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer: E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_λ : Umkehrpotential, $E_{1/2}$: Halbstufenpotential, i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom, $i_{\lambda 0}$: Strom bei E_λ , i_{a0} : anodischer Spitzenstrom zur Grundlinie.

Da keine absoluten Einzelelektrodenpotentiale gemessen oder eingestellt werden können, ist das Arbeitselektrodenpotential E immer auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode bezogen, z. B. Ag/AgCl oder die gesättigte Kalomelektrode (SCE). Sofern kleine Ströme fließen und die Elektrolytlösung eine hohe Leitfähigkeit aufweist, genügt zur Durchführung der voltammetrischen Messung eine solche in ihrer Anwendung aus der klassischen Polarographie hinreichend bekannte Zweielektrodenanordnung^[31–33].

Im Falle hoher Meßströme sowie in schlecht leitenden Elektrolyten (aprotische Lösungsmittel) ist die angelegte Zellspannung nicht mehr mit der Sollspannung zwischen Arbeits (AE)- und Referenzelektrode (RE) identisch. Der Widerstand R des Elektrolyten bedingt durch den Strom $i(t)$ einen zusätzlichen Potentialabfall, so daß sich das AE-Potential $E(t)$ um den Ohmschen Spannungsabfall gegenüber der vorgegebenen Zellspannung $E_{zsp}(t)$ verringert [Gl. (1)].

$$E(t) = E_{zsp}(t) - i(t) \cdot R \quad (1)$$

Hohe Ströme, wie sie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten sind, zerstören die Referenzelektrode. Beide Effekte lassen sich durch den Einsatz von Potentiostaten in Verbindung mit einer Dreielektrodenanordnung weitgehend vermeiden^[34, 35]. In dieser Anordnung wird der Strom über die Arbeits- und eine zusätzliche Hilfs- oder Gegenelektrode geführt, während die Bezugselektrode nun aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt. Um den verbleibenden nicht kompensierbaren iR -Abfall möglichst klein zu halten, wird die Referenzelektrode über eine Luggin-Kapillare (Elektrolytbrücke) möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert. Die Regelung des Potentiostaten sorgt dafür, daß sich zwischen AE und RE immer das durch den Funktionsgenerator vorgegebene Soll-

[*] Neben dem Faradayschen Strom, der auf dem heterogenen Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode beruht, gibt es weiterhin einen kapazitiven Strom, der aus der Aufladung der elektrischen Doppelschicht hervorgeht, ohne daß Ladungen über die Phasengrenzfläche an der Elektrode übertragen werden.

potential $E(t)$ einstellt. Durch Operationsverstärker wird an der Arbeitselektrode ein Strom erzwungen, der zu diesem Sollpotential führt.

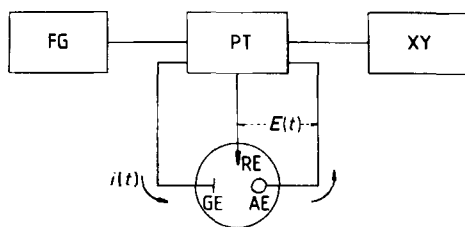


Abb. 2. Schema einer Apparatur zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen; FG: Funktionsgenerator, PT: Potentiostat, XY: XY-Schreiber, AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, GE: Gegenelektrode.

Die übliche Apparatur für voltammetrische Experimente umfaßt neben dem Potentiostaten mit der Meßzelle einen Funktionsgenerator, mit dem das gewünschte Potentialprogramm gesteuert wird, sowie einen XY-Schreiber (oder einen entsprechenden schnellen Transientenspeicher) zur Aufzeichnung der Strom-Spannungskurven (Abb. 2). Diese Geräte, die meist als Modularbausteine konzipiert sind, werden von mehreren Herstellern angeboten^[36]. Als Arbeitselektrodenmaterial, insbesondere für Reduktionen, hat sich Quecksilber bewährt, das in der Voltammetrie als stationäre Elektrode in Form des hängenden Tropfens (HMDE) eingesetzt wird. Für Untersuchungen in wäßrigen Lösungen ist es aufgrund seiner hohen Wasserstoffüberspannung allen anderen Materialien überlegen. Aber auch in aprotischen Lösungsmitteln hat Quecksilber Vorteile, da sich seine Oberfläche jederzeit reproduzierbar erneuern läßt. Bei anodischen Messungen oberhalb +0.4 V vs. Ag/AgCl (Auflösung von Quecksilber!) sowie für einige spezielle Anwendungen müssen feste Elektroden, vorzugsweise aus Edelmetallen wie Platin oder Gold, aber auch aus Graphit, verwendet werden^[22]. Allerdings bereitet hier die Reinigung der Elektrodenoberflächen öfters Schwierigkeiten. Außerordentlich wichtig für den Erfolg voltammetrischer Untersuchungen ist eine optimale Vorbereitung von Proben, Elektrolytlösung und Meßzelle. Verunreinigungen – auch nur in Spuren – können die Qualität der Cyclovoltammogramme erheblich beeinträchtigen. In wäßriger Lösung muß meist nur Sauerstoff, der zwischen –0.2 und –0.8 V vs. SCE reduzierbar ist, aus den unter üblichen analytischen Bedingungen angesetzten Elektrolytlösungen entfernt werden. Für Messungen in aprotischen Lösungsmitteln sind die Anforderungen an Lösungsmittel und Probenvorbereitung in der Zelle wesentlich strenger. Das Hauptproblem besteht in der Entfernung protischer Verunreinigungen, allen voran Wasser. Für die Reinigung organischer Lösungsmittel, die vorzugsweise für voltammetrische Messungen eingesetzt werden, sind zahlreiche Verfahren entwickelt worden^[37–41]. Einen Überblick gibt Coetzee in einer kürzlich erschienenen IUPAC-Monographie^[42].

Eine sorgfältige Reinigung der Lösungsmittel und eine standardisierte Probenvorbereitung, wie sie in mehreren Arbeitsgruppen angewendet wird, führt zu einem Elektrolytssystem, das man in der elektrochemischen Terminologie als „wasserfrei“ bezeichnet^[35, 43–45]. Wasserspuren an den Zellwänden sowie im Leitsalz lassen sich durch solche Ver-

fahren jedoch nicht quantitativ beseitigen, so daß der zugängliche Potentialbereich kleiner ist als prinzipiell möglich; außerdem können reaktive Ionen, die an der Elektrode gebildet werden, Folgereaktionen eingehen. Hammerich und Parker lösten dieses Problem sehr elegant, indem sie der in der Meßzelle bereits vorgelegten Elektrolytlösung hochaktives Aluminiumoxid zusetzten und damit ein „supertrockenes“ Milieu erzeugten^[46].

Da die Methode bei empfindlichen Substanzen und für quantitative Messungen, insbesondere auch für spektroskopische Untersuchungen, nicht immer geeignet ist, wurden in neuerer Zeit Zellen und Apparaturen entwickelt, in denen ein direkter Kontakt zwischen Elektrolytssystem und Aluminiumoxid während des voltammetrischen Experiments ausgeschlossen ist. Zugleich haben diese Apparaturen eine sehr hohe Effizienz^[47–49].

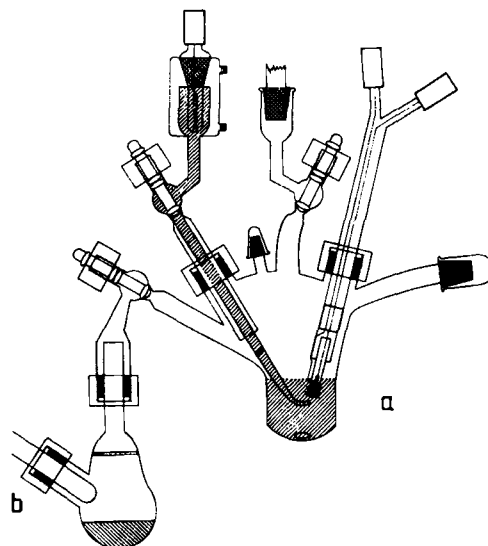


Abb. 3. Elektrochemische Zelle für voltammetrische Messungen unter „supertrockenen“ Bedingungen. a: Meßzelle mit Dreielektrodenanordnung, b: Trocknungsgefäß mit superaktivem Aluminiumoxid (Woelm, ICN-Super-I).

Abbildung 3 zeigt eine solche analytische Zelle schematisch. Das bereits hochreine Lösungsmittel wird unter Hochvakuum aus der Meßzelle, in der neben dem Lösungsmittel auch der Leitelektrolyt vorgelegt wird, auf hochaktives Aluminiumoxid in einem separaten Gefäß kondensiert und in die Meßzelle zurücküberführt. Dadurch werden protische Verunreinigungen an den Glaswänden der Zelle sowie im Leitelektrolyt in das Lösungsmittel „extrahiert“ und dann an Aluminiumoxid chemisorbiert. Ein Leervoltammogramm für „supertrockenes“ Propionitril ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Der zugängliche Potentialbereich beträgt hier mehr als 6.5 V. Beim Einsatz hochsiedender Lösungsmittel oder anderer schwerflüchtiger Zusätze (z. B. Komplexbildner) ist die Vakuum-Kondensationstechnik nicht immer anwendbar. Hier hat

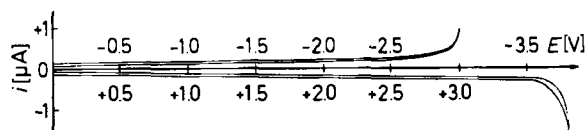


Abb. 4. Leervoltammogramm ($r = 50 \text{ mV/s}$) von Propionitril/[TBA]PF₆ vs. Ag/AgCl.

sich eine von Kiesele^[49] entwickelte Zelle mit integriertem Aluminiumoxidrohr außerordentlich bewährt. „Supertrokene“ Bedingungen bilden vielfach eine wesentliche Voraussetzung zur quantitativen Auswertung voltammetrischer Messungen.

3. Elektrodenreaktionen im CV-Experiment

3.1. Einfacher Elektronentransfer: E-Mechanismus

Die einfachste Faradaysche Elektrodenreaktion besteht im heterogenen Ladungstransfer von einer elektroaktiven Spezies A zur Elektrode oder umgekehrt; in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential wird A zu B oxidiert oder reduziert (Elektronentransfer-Mechanismus: E-Mechanismus^[50]).



Zur Vereinfachung der theoretischen Analyse werden im folgenden nur Reduktionsvorgänge betrachtet. Zwei Prozesse prägen hierbei das Erscheinungsbild der voltammetrischen Strom-Spannungskurven: der heterogene Ladungstransfer und der diffusionsbedingte Massentransport. Der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt wird durch die Butler-Volmer-Gleichung [Gl. (3)], die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik, beschrieben^[4].

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] - C_B(0,t) k^0 \cdot \exp \left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (3)$$

k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts, α = Durchtrittsfaktor, E^0 = Standardpotential, A = Elektrodenfläche, j = Ladungsfluß an der Phasengrenzfläche, F = Faraday-Konstante.

Nach Gleichung (3) hängt der heterogene Ladungsfluß, also die meßbare Stromdichte, von den Oberflächenkonzentrationen $C_A(0,t)$ und $C_B(0,t)$ der beteiligten Redoxpartner, dem aktuellen Elektrodenpotential E und der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts k^0 ab. Das Standardpotential E^0 charakterisiert einen Zustand, bei dem unter *thermodynamischen* Gleichgewichtsbedingungen die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Form gleich groß sind. Die potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen $C_A(0,t)$ und $C_B(0,t)$ führen aufgrund des Konzentrationsunterschieds zur übrigen Lösung zu einem diffusionskontrollierten Massentransport. Die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht, die mit der Zeit wächst, läßt sich aus dem zweiten Fickschen Gesetz [Gl. (4)] berechnen.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (4)$$

$i = A, B$

Gleichung (4) gilt nur für die lineare, semiinfinite Diffusion und ist in der Mehrzahl aller Fälle sehr gut erfüllt. Für kleinere Elektrodenflächen mit $A \leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ (z. B. hängender Quecksilbertropfen) müssen modifizierte Diffusionsgleichungen den sphärischen Charakter der Elektrode oder andere geometrische Formen berücksichtigen^[51,52].

Bei analytischen Anwendungen der Voltammetrie wird zur Steigerung der Empfindlichkeit häufig ein extrem großes Verhältnis Elektrodenfläche/Volumen gewählt, z. B. in der Inversvoltammetrie oder bei Dünnschichtzellen. Unter diesen Voraussetzungen ist die Diffusion nicht mehr semiinfinite, sondern finite, d. h. die Dicke der Diffusionsschicht ist durch das vorgegebene Volumen begrenzt und bedingt damit charakteristische Veränderungen des Diffusionsgradienten^[53,54].

Der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche ist dem Ladungsfluß direkt proportional [Gl. (5)].

$$j_A(0,t) = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5)$$

Wie ein Vergleich zwischen den Gleichungen (3) und (5) zeigt, setzt sich der an der Arbeitselektrode meßbare Strom aus einem Anteil für den heterogenen Ladungstransfer und einem Anteil für den Massentransport zusammen. Es gibt allerdings zwei Ausnahmen, den reversiblen und den irreversiblen Fall.

1. Reversibler Fall: $k^0 > 10^{-1} \text{ cm/s}$

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers ist so groß, daß sich an der Phasengrenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung, d. h. die Oberflächenkonzentrationen $C_A(0,t)$ und $C_B(0,t)$ hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab und werden nicht mehr durch heterogene kinetische Effekte beeinflusst. Man bezeichnet diesen Fall als reversibel (Abb. 5a), da an den Phasengrenzflächen thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Der Strom als Meßgröße für den Ladungsfluß an der Elektrodenoberfläche wird ausschließlich durch den Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert (Diffusionskontrolle). Die auffällige Form der Cyclovoltammogramme resultiert aus den potentialabhängigen Änderungen der Oberflächenkonzentrationen im Redoxsystem und den damit verbundenen, synchron ablaufenden Diffusionsprozessen. Mit zunehmendem Potential $E(t)$ nimmt die Oberflächenkonzentration des Edukts A ab und die von B zu, wodurch der Gradient und damit auch der Ladungsfluß anwächst, bis nach Überschreiten des E^0 -Potentials die Oberflächenkonzentration von A verschwindend klein wird. Der Strom erreicht ein Maximum ($\rightarrow i_p$). Die sich weiter ausdehnende Diffusionsschicht bedingt nun, daß der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche nahezu unabhängig vom Potential abnimmt, man beobachtet, daß der Strom kleiner wird. Analoge Phänomene ergeben sich bei abnehmendem Potential. Die umgekehrte Flußrichtung, die aus der potentialabhängigen Umwandlung von B in A resultiert, führt zu einem entsprechenden negativen Strom, der einen Minimalwert erreicht und mit zunehmender Verarmung an B in der Diffusionsschicht langsam gegen Null ansteigt.

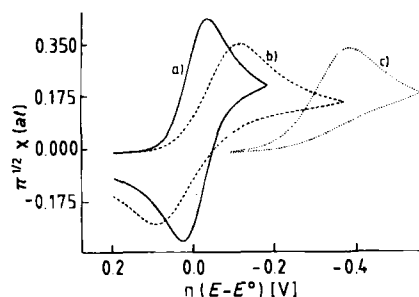


Abb. 5. Cyclovoltammogramme für a) den reversiblen (—), $k^0 = 1 \text{ cm/s}$, b) den quasireversiblen (---), $k^0 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$, und c) den irreversiblen Ladungstransfer (· · ·), $k^0 = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$; $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $\pi^{1/2}\chi(at)$: normierte Stromfunktion [16], dimensionslos.

2. Irreversibler Fall: $k^0 < 10^{-5} \text{ cm/s}$

Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam. Je nach Potential hat nur die kathodische oder die anodische Durchtrittsreaktion eine meßbare Geschwindigkeit. Der Strom wird damit weitgehend durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert (Durchtrittskontrolle). Da die Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode von der heterogenen Reaktion abhängen und auch weit von einem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind, spricht man von einem irreversiblen Prozeß (Abb. 5c). Die Nernst-Gleichung ist unter solchen Voraussetzungen nicht mehr anwendbar. Dies bedeutet weiterhin, daß die gemessenen Potentiale nicht mit thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen verglichen werden können.

3. Quasireversibler Fall: $10^{-1} > k^0 > 10^{-5} \text{ cm/s}$

Sowohl der Ladungstransfer [Gl. (3)] als auch der Massentransport [Gl. (4) und (5)] bestimmen den Strom. Die Bedingungen der Nernst-Gleichung sind nur näherungsweise erfüllt. Man bezeichnet daher den Ladungstransfer als quasireversibel (Abb. 5b). Die Besonderheit des voltammetrischen Meßverfahrens besteht nun darin, daß nicht durch die Systemeigenschaften vorgegeben ist, welcher der drei Fälle auftritt. Die Zeitskala des CV-Experiments kann durch die Vorschubgeschwindigkeit stark variiert werden; dies eröffnet eine einfache Möglichkeit, Elektrodenreaktionen sowohl durchtritts- als auch diffusionskontrolliert durchzuführen. Je nachdem, welche Komponente im Elektrodenprozeß dominiert, werden sich deren Merkmale stärker in den Cyclovoltammogrammen ausprägen. Wie die Erfahrung lehrt, sind der reversible und der quasireversible Fall unter den üblichen Meßbedingungen am häufigsten zu beobachten.

Theoretische Analysen sind in den vergangenen Jahren mehrfach durchgeführt worden^[11-16]. Die Diffusionsgleichung (4) wird unter Berücksichtigung von Anfangs- und Randbedingungen [Gl. (3) und (5)] in eine Integralgleichung transformiert, die dann meist numerisch oder durch Reihenentwicklung gelöst wird. Die bekanntesten Untersuchungen stammen von *Nicholson* und *Shain*, deren Nomenklatur sich weitgehend durchgesetzt hat. Aus den theoretisch bestimmten Stromfunktionen $\pi^{1/2}\chi(at)$, die für den reversiblen Fall in tabellierter Form angegeben werden können (Tabelle 1), lassen sich bei Kenntnis der zugeord-

neten experimentellen Größen die Cyclovoltammogramme gemäß Gleichung (6) berechnen^[16].

$$i = nFA C_A^* (D_A a)^{1/2} \pi^{1/2} \chi(at) \quad (6)$$

$$at = \frac{nFvt}{RT} = \frac{nF}{RT} (E_i - E(t))$$

C_A^* = Substratkonzentration in der Elektrolytlösung

Tabelle 1. Berechnete Stromfunktionen [177] des voltammetrischen Experimentes für den reversiblen Ladungstransfer.

$(E - E_{1/2})n$ [mV]	$\pi^{1/2}\chi(at)$	$(E - E_{1/2})n$ [mV]	$\pi^{1/2}\chi(at)$
120	0.0092	-10	0.4188
100	0.0198	-15	0.4320
80	0.0418	-20	0.4408
60	0.0849	-25	0.4454
40	0.1610	-28.5	0.44629
30	0.2125	-30	0.4461
28.5	0.22315	-35	0.4435
25	0.2408	-40	0.4380
20	0.2701	-50	0.4210
15	0.2995	-60	0.3992
10	0.3283	-80	0.3530
5	0.3555	-100	0.3125
0	0.3801	-120	0.2803
-5	0.4014	-150	0.2449
		-200	0.2074

Es hat sich nun gezeigt, daß für die Untersuchung einfacher Elektronentransferreaktionen bereits die Anwendung sogenannter diagnostischer Kriterien qualitative und quantitative Aussagen über thermodynamische und kinetische Systemeigenschaften ermöglicht, ohne daß das gesamte Cyclovoltammogramm analysiert werden muß. Wichtigste Größen hierfür sind die beiden Spitzenpotentiale E_{pc} und E_{pa} sowie die zugeordneten Spitzenströme i_{pa} und i_{pc} (Abb. 1). Für den reversiblen und quasireversiblen ($\alpha = 0.5$) Ladungstransfer ohne angekoppelte chemische Reaktion gilt unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit

$$i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (7)$$

Die Bestimmung der Strom-Basislinie im Umkehrvorschub ist allerdings nicht einfach. Es sind mehrere Auswertungsmethoden vorgeschlagen worden^[18,55]. Am besten eignet sich eine von *Nicholson* abgeleitete empirische Formel [Gl. (8)], die lediglich voraussetzt, daß das Umkehrpotential E_λ ca. 60 mV/n unter dem Spitzenpotential liegt^[56] (Abb. 1).

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{i_{ao}}{i_{pc}} + \frac{0.485 i_{ao}}{i_{pc}} + 0.086 \quad (8)$$

Informativer für die Interpretation reiner E-Prozesse ist die Auswertung der Abstände der Spitzenpotentiale [Gl. (9)]

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (9)$$

aus der sich das aus der klassischen Polarographie bekannte Halbstufenpotential der Redoxreaktion bestimmen läßt [Gl. (10)].

$$E_{1/2} = E_{pa} - \Delta E_p / 2 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (10)$$

$$0.3 \leq \alpha \leq 0.7; E_\lambda \leq E_{pc} - 100 \text{ mV}$$

$E_{1/2}$ ist nach Gleichung (11) mit dem thermodynamischen (formalen) Redoxpotential E^0 verknüpft. Da sich die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Form im allgemeinen wenig unterscheiden, entspricht $E_{1/2}$ weitgehend dem thermodynamischen Redoxpotential des untersuchten Redoxpaares.

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2} \quad (11)$$

ΔE_p ist auch ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers. Unter Nernst-Bedingungen, d. h. bei sehr schnellem Ladungstransfer, ergibt sich für ΔE_p

$$\Delta E_p = \frac{2.3 RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ mV (25°C)} \quad (12)$$

Mit abnehmender Durchtrittsgeschwindigkeit der Ladung oder mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, die sich über mehrere Größenordnungen variieren läßt, vergrößert sich ΔE_p . Die Spitzenpotentialaufspaltung ΔE_p läßt sich nun anhand des kinetischen Parameters ψ , der von Nicholson^[57] eingeführt wurde, eindeutig mit der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts k^0 der untersuchten Elektrodenreaktion korrelieren [Gl. (13) und (14)].

$$\psi = \frac{D_O^{a/2}/D_R^{a/2} \cdot k^0}{\left(D_O \pi \frac{nF}{RT} v\right)^{1/2}} \approx \frac{k^0}{\left(D_O \pi \frac{nF}{RT} v\right)^{1/2}} \quad (13)$$

$$\Delta E_p = f(\psi) \quad (14)$$

Aus Tabelle 2^[52,57] wird ersichtlich, daß für $\psi > 10$ die Elektrodenreaktionen in der vorgewählten Zeitskala reversibel wird. Bei den üblichen Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s können aus einem Voltammogramm k^0 -Werte bis maximal 10^{-1} cm/s bestimmt werden.

Tabelle 2. Separation des anodischen und kathodischen Spitzenpotentials als Funktion des kinetischen Parameters ψ [Gl. (13)] im Cyclovoltammogramm bei $T = 25^\circ\text{C}$; Lage des Umkehrpotentials $|E_\lambda - E^0| = 150 \text{ mV}$.

$ \Delta E_p $ [mV]	ψ	$ \Delta E_p $ [mV]	ψ
60	19.00	95	0.653
61	11.50	100	0.568
62	8.40	105	0.496
63	6.45	110	0.441
64	5.10	115	0.394
65	4.30	120	0.356
66	3.63	125	0.323
67	3.16	130	0.295
68	2.81	135	0.269
69	2.51	140	0.248
70	2.26	145	0.229
75	1.51	150	0.212
80	1.14	160	0.185
85	0.92	170	0.162
90	0.77		

Neben den oben erwähnten diagnostischen Kriterien gibt es eine Reihe weiterer signifikanter Merkmale für den einfachen Ladungstransfer^[21,23], die sich aber meist nur für spezielle Anwendungen eignen.

3.2. Mehrfacher Elektronentransfer

3.2.1. EE-Mechanismus

Viele anorganische Ionen wie Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} werden formal in „ $2e^-$ “-Transferprozessen reduziert. Allerdings sind reine „ $2e^-$ “-Übertragungen, die in *einem* Elementarschritt ablaufen, aufgrund der hohen Aktivierungsenergie^[58] äußerst unwahrscheinlich. Vielmehr findet die Mehr-elektronenübertragung in getrennten Schritten statt. Für jeden heterogenen Elektronentransfer gilt eine Geschwindigkeitsbeziehung nach Gleichung (2), die neben der Geschwindigkeitskonstante auch durch das Standardpotential charakterisiert wird. Je nachdem, wie die theoretischen Potentiale der einzelnen Redoxreaktionen zueinander liegen, muß man mehrere Fälle unterscheiden. Der Einfachheit halber wird wiederum eine Reduktion betrachtet.



Fall 1: $E_1^0 > E_2^0$

Bei großem Potentialabstand ($\Delta E^0 > 150 \text{ mV}$) zwischen beiden Redoxübergängen zeigt das Cyclovoltammogramm zwei typische Einelektronentransferstufen, die sich überlagern (Abb. 6). Allerdings ist der gesamte Elektrodenprozeß komplizierter, als es nach dem ersten Eindruck erscheint.

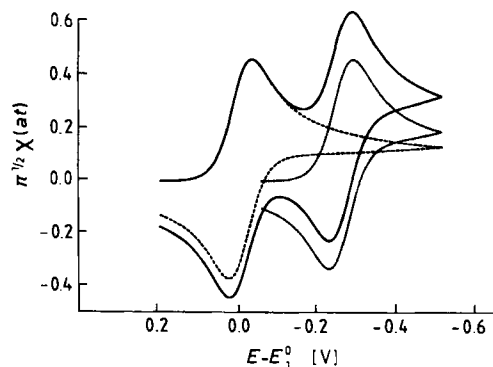


Abb. 6. Cyclovoltammogramm für den EE-Mechanismus: (—) 1e-Transfer bei $E_1^0 = 0.0 \text{ V}$ und $E_2^0 = -0.25 \text{ V}$; (---) 1e-Transfer bei E_1^0 , (····) 1e-Transfer bei E_2^0 .

Neben dem heterogenen Elektronentransfer an der Phasengrenzfläche Elektrode-Elektrolyt finden gleichzeitig schnelle, homogene Elektronentransferreaktionen statt, die bei mehrstufigen Systemen zur Disproportionierung oder Komproportionierung führen [Gl. (16)], so daß jeder EE-Mechanismus prinzipiell als ein EE_{Disp} -Mechanismus^[59] anzusehen ist.



Bei voltametrischen Messungen ist das Disproportionierungsgleichgewicht meist eingestellt. Die Disproportionierungskonstante

$$K = [\text{Ox}][\text{Red}_2]/[\text{Red}_1]^2 \quad (17)$$

läßt sich aus der Differenz der Standardpotentiale nach Gleichung (18) ermitteln.

$$-RT \ln K = nF(E_1^0 - E_2^0) \quad (18)$$

Die Bestimmung der Standardpotentiale sowie der Disproportionierungskonstanten hat sich in den letzten Jahren durch die Verbesserung der Probenvorbereitung^[46, 48, 49] sowie durch Anwendung unkonventioneller Elektrolytsysteme wie SO₂/TBAP (Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat) oder NH₃/KI^[60, 61] erheblich vereinfacht. So konnten von Arenen elektrochemisch stabile Dianionen und -kationen^[60–64] erzeugt werden. Ultramikroelektroden und extrem hohe Vorschubgeschwindigkeiten ($v > 10\,000$ V/s) ermöglichen neuerdings auch die Messung der Redoxpotentiale sehr instabiler Systeme^[65]. Die mit der Elektrodenreaktion in der Lösung stattfindende Disproportionierung bedingt, daß sich die Konzentrationen der Redoxpartner zusätzlich zur Diffusion dem Gleichgewicht anpassen. Solange an der Elektrode Nernst-Bedingungen vorliegen, wirkt sich die Disproportionierung im Cyclovoltammogramm nicht direkt aus^[62]. Erst bei quasi- oder irreversiblen Ladungstransfer oder bei chemischen Folgereaktionen treten signifikante Veränderungen ein (Abb. 7), die bei der Interpretation experimenteller Daten berücksichtigt werden müssen.

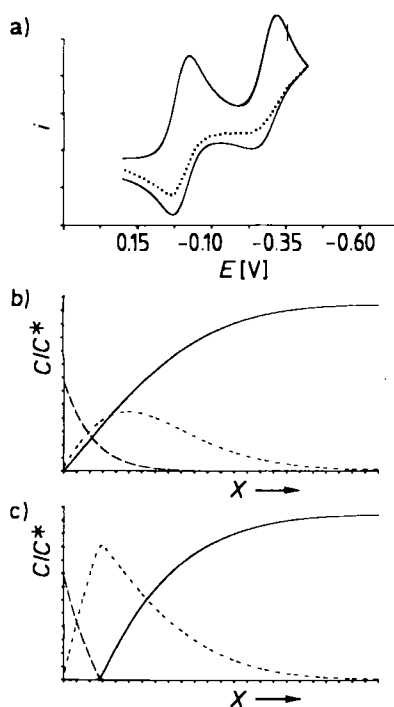


Abb. 7. a) Cyclovoltammogramme für den EEC-Mechanismus; (—) mit Disproportionierung, (····) ohne Disproportionierung; Konzentrationsprofile bei $E=0.35$ V b) ohne und c) mit Disproportionierung; (—) A , (---) A^0 , (---) $A^{2\cdot}$; dimensionslose Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion $k_f/a=0.5$.

Fall 2: $E_1^0 = E_2^0$

Sofern sich die Standardpotentiale der beiden Redoxstufen um weniger als 100 mV unterscheiden, erscheint im Cyclovoltammogramm nur noch eine einzige Welle. Für $\Delta E^0 = 0$ verringert sich ΔE_p auf 42 mV, und der Strom wird

2,41mal so hoch wie bei einer Eielektronenübertragung (Abb. 8). Ein Sonderfall ist gegeben, wenn strukturell identische Redoxzentren in einem Molekül keine Wechselwirkung aufeinander ausüben. Unter diesen Voraussetzungen finden die Elektronenübertragungen zu den beiden Zentren rein statistisch statt^[66, 67]. Die formale Aufspaltung der Normalpotentiale beträgt dann

$$\Delta E^0 = -(RT/F) \ln 4 = -35.7 \text{ mV (25 °C)} \quad (19)$$

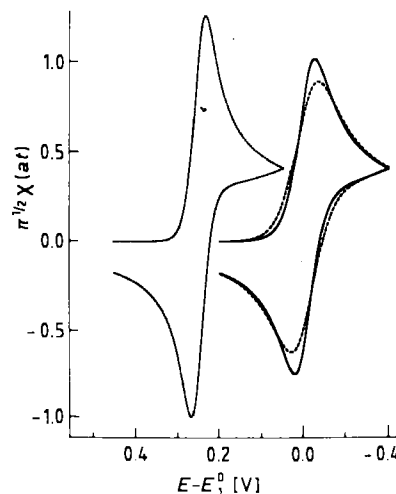


Abb. 8. Cyclovoltammogramme für EE-Mechanismen mit verschiedenen Potentialen E_1^0 , E_2^0 : (—) $E_1^0 = E_2^0 = 0.0$ V, $\Delta E_p = 42$ mV; (---) $E_1^0 = 0.0$, $E_2^0 = -0.035$ V, $\Delta E_p = 58$ mV; (····) $E_1^0 = 0.0$, $E_2^0 = 0.500$ V, $\Delta E_p = 29$ mV.

Die Cyclovoltammogramme (Abb. 8) entsprechen denen des E-Mechanismus mit $\Delta E_p = 58$ mV, aber der Strom ist doppelt so hoch. Zweistufige Redoxsysteme dieser Art liegen meist vor, wenn die Redoxzentren durch eine längere Polyen- ($n \geq 4$) oder Alkankette ($n \geq 3$) voneinander getrennt oder in einem Aren *meta*-ständig angeordnet sind^[68]. Zahlreiche Beispiele, wenn auch ohne theoretische Analyse der Cyclovoltammogramme, haben Hünig et al. untersucht^[69].

Fall 3: $E_1^0 < E_2^0$

Der Energieaufwand für den zweiten Elektronentransfer ist geringer als für den ersten. Im Idealfall ($\Delta E^0 < -180$ mV) lassen sich solche Redoxvorgänge daran erkennen, daß im Cyclovoltammogramm die ΔE_p -Aufspaltung bis auf 28.5 mV (25 °C) sinkt und der meßbare Strom 2.82 ($=2^{3/2}$)mal so hoch wie bei einem korrespondierenden 1e-Transfer wird (Abb. 8). Die Bestimmung der Einzelstandardpotentiale ist nicht einfach, da das formal meßbare Halbstufenpotential

$$E_{1/2} = (E_1^0 + E_2^0)/2 \quad (20)$$

dem Mittelwert der beiden Standardpotentiale entspricht. Mehrfach wurden Beispiele, insbesondere aus der Anorganischen Chemie und der Organometallchemie, für diese „klassischen“ 2e-Reaktionen beschrieben^[70, 71]. Die Charakterisierung solcher Prozesse durch das diagnostische Muster ist aber nur dann möglich, wenn der heterogene Ladungstransfer schnell ist^[62]. Bei analogen 2e-Reaktionen organischer Verbindungen ergibt sich häufig ein anderes

Bild, da z. B. eine Durchtrittsreaktion langsam abläuft. Das bekannteste Beispiel ist die Reaktion von Cyclooctatetraen; im System NH_3/KI liegt das Potential des zweiten, schnellen Reduktionsschritts 160 mV positiver als das der langsamen ersten Reduktionsstufe^[72]. Unter diesen Voraussetzungen gelingt eine quantitative Analyse nur durch numerische Berechnung der gesamten Strom-Spannungskurve (vgl. Abschnitt 6).

3.2.2. EEEE...-Mechanismus

Mehr als zwei reversible Ladungstransferschritte wurden bisher bei monomeren Systemen nur in wenigen Fällen, vor allem bei Organoübergangsmetallverbindungen^[1,73], beobachtet. Durch die Verbesserung der experimentellen Technik (Abschnitt 2) können inzwischen auch hochreaktive Arene mit entsprechenden Struktureigenschaften wie 9,9'-Bianthryl und Homologe oder Decacyclen **1** zu Tetraanionen bzw. sogar zu Hexaanionen reduziert werden (Abb. 9)^[74-76]. Eine vollständige Auswertung der Voltammogramme ist möglich, wenn die Stufen deutlich getrennt sind und reversibles Verhalten vorliegt. In anderen Fällen muß auf digitale Simulation zurückgegriffen werden.

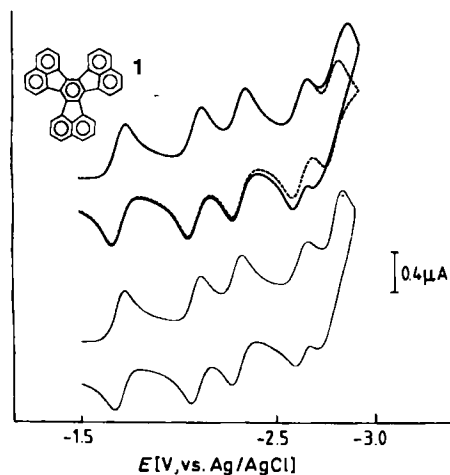


Abb. 9. Simulierte (oben) und experimentelle (unten) Cyclovoltammogramme von **1** bei -10°C in Tetrahydrofuran (THF)/ NaBPh_4 ; (----) Simulation mit fünf Redoxstufen, (—) Simulation mit sechs Redoxstufen. Experiment: $\nu = 50 \text{ mV/s}$; $T = -10^\circ\text{C}$.

Die Mehrzahl von Multiladungstransferreaktionen ist an polymeren Systemen untersucht worden. Hierzu zählen einerseits Redox- und Biopolymere^[77] mit weitgehend isolierten Zentren und geringer intramolekularer Wechselwirkung und andererseits elektrisch leitende Polymere, deren geladene Redoxzentren starke Wechselwirkungen untereinander aufweisen^[78].

Auswertungen werden vor allem dadurch erschwert, daß die Polymere vielfach unlöslich sind oder, wenn sie löslich sind, rasch an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden. Sofern keine Wechselwirkungen zwischen chemisch identischen Zentren vorliegen, sagt die Theorie bei einem n -fachen Ladungstransfer Voltammogramme voraus, die in der Form denen des 1e-Transfers entsprechen, jedoch mit n -fachen Stromwerten^[67]. In anderen Fällen mit chemisch nicht äquivalenten, schwach wechselwirkenden Redoxzen-

tren, wie man sie z. B. in Enzymen wie Cytochrom beobachtet, müssen die Cyclovoltammogramme anhand von Modellrechnungen analysiert werden^[79].

Die Cyclovoltammogramme von unlöslichen Redoxpolymeren ähneln denjenigen, die man in Dünnschichtzellen^[54] mit großem Oberflächen/Volumen-Verhältnis erhält. Modelle, die die Eigenschaften total adsorbierter Redoxsysteme beschreiben^[80], sind jedoch besser zur Interpretation der Voltammogramme solcher Stoffe geeignet. Inzwischen wurden von mehreren Arbeitsgruppen weitere Modelle entwickelt, in denen unter anderem Elektronensprungmechanismen oder die Diffusion der Elektrolytgegenionen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte angenommen werden^[81-83]. Parallel hierzu werden in zunehmendem Umfang die elektrochemischen Eigenschaften von leitenden Polymeren^[84], Graphit und Intercalationsverbindungen^[85] durch cyclovoltametrische Messungen analysiert. Allerdings beschränkt sich die Interpretation vornehmlich auf phänomenologische Aussagen z. B. über die reversible Auf- und Entladung solcher Systeme in Abhängigkeit von Potential und Umgebung (Abb. 10).

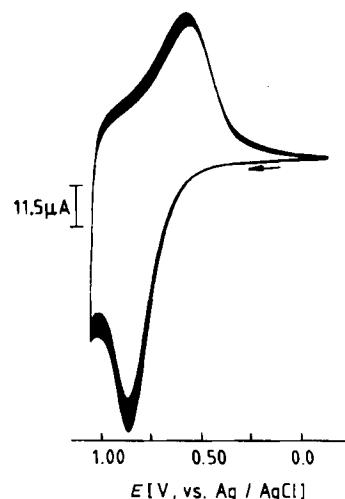


Abb. 10. Experimentelles Cyclovoltammogramm der reversiblen Oxidation (steigende Stromcharakteristik!) von Polyacetylen (Film auf Pt-Elektrode) in Propionitril/[TBA]PF₆; $\nu = 200 \text{ mV/s}$.

4. Elektronentransfer mit angekoppelten chemischen Reaktionen

Ladungstransferprozesse sind zwar ein wichtiger Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum chemischer Reaktionen, kommen aber als isolierte Elementarschritte selten vor. Sehr häufig beobachtet man dagegen Elektronenübertragungsreaktionen mit angekoppelten bindungsbildenden oder -lösenden Schritten. Da mit Cyclovoltammogrammen die Stabilität der Edukte und Produkte des Ladungstransfers sichtbar wird, eignet sich die Cyclovoltammetrie zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung chemischer Reaktionen, die dem Ladungstransfer vor- oder nachgelagert sind^[21-23,86-91]. In Schema 1 sind die wichtigsten Mechanismen, zu denen theoretisch analysierte Cyclovoltammogramme vorliegen, zusammengestellt. Einige Beispiele sollen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

E	$A \xrightleftharpoons{e} B$	[11-16, 57]
EE _{Disp}	$A \xrightleftharpoons{e} B$ $B \xrightleftharpoons{e} C$ $2B \xrightleftharpoons{K_d} A + C$	[18, 62, 66, 171]
EEEE...	$A \xrightleftharpoons{e} B \xrightleftharpoons{e} C \dots$	[67, 171, 177]
C _{1rev} E	$A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B \xrightleftharpoons{e} C$	[16, 153]
C _{1rev} EE	$A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B \xrightleftharpoons{e} C$ $C \xrightleftharpoons{e} A$	[160, 155]
EC _{1rev,irr}	$A \xrightleftharpoons{e} B$ $B \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} C$	[16, 56, 101, 177]
EC _{2rev,irr}	$A \xrightleftharpoons{e} B$ $2B \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} C$	[96-101, 115]
EC _{2rev,irr} $B + A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} C$	[97]
EC _{2rev,irr} $B + Z \xrightarrow{k_f} C$	[101]
EC _{nrev} $nB \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} qC$	[99]
EC _{cat}	$A \xrightleftharpoons{e} B$ $B + Z \rightarrow$	[16]
ECE _{Disp}	$A \xrightleftharpoons{e} B$ $B \xrightarrow{k} C$ $C \xrightleftharpoons{e} D$ $B + C \xrightleftharpoons{K_{Disp}} A + D$	[17, 101, 124-127, 97]
EC _{Disp}	$A \xrightleftharpoons{+e} B^\ominus$ $B^\ominus \xrightarrow{k} C^\ominus$ $C^\ominus \xrightleftharpoons{-e} D$ $C^\ominus + A \xrightleftharpoons{K_{Disp}} D + B^\ominus$	[143, 147, 151]

Schema 1. Zusammenstellung der wichtigsten elektrochemischen Mechanismen, zu denen theoretisch analysierte Cyclovoltammogramme vorliegen, mit zugehörigen Reaktionsschemata.

4.1. EC-Mechanismus

Der einfachste Mechanismus ist gegeben, wenn sich an den Elektronentransfer eine irreversible chemische Reaktion erster Ordnung anschließt (EC_{irr}).



Durch die Folgereaktion wird das zunächst gebildete Anion A[⊖] verbraucht und eine neue Spezies B gebildet (Abb. 11). Konsequenterweise steht für die Oxidation bei der Umkehrreaktion von Gleichung (21) je nach Geschwindigkeit der Folgereaktion und in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit nur noch ein geringer Anteil des primär gebildeten Anions zur Verfügung, so daß der anodische Strom des Cyclovoltammogramms kleiner wird und bei hohen Geschwindigkeitskonstanten verschwindet. Aus dem Verhältnis der Spitzenströme (i_{pa}/i_{pc}) für den anodischen und kathodischen Ast des Cyclovoltammo-

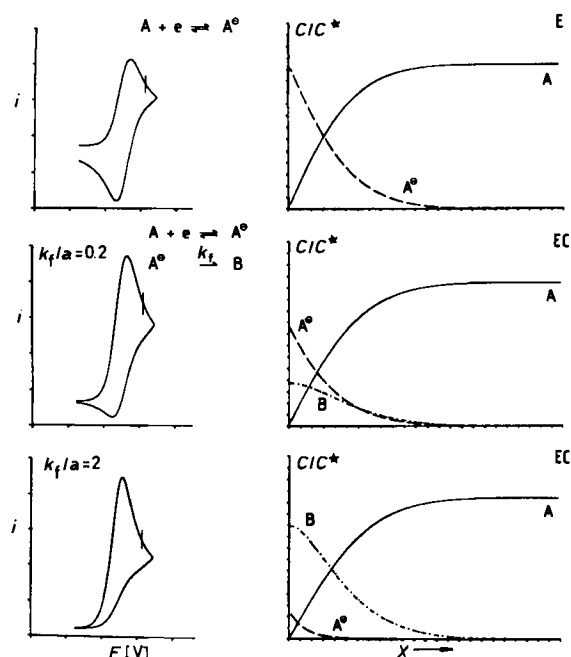


Abb. 11. Cyclovoltammogramme (links) mit zugehörigen Konzentrationsprofilen (rechts) für einen Elektronentransfer mit angekoppelter chemischer Folgereaktion erster Ordnung; k_f/a = dimensionslose Geschwindigkeitskonstante, l Potentialwert, bei dem Konzentrationsprofile berechnet wurden.

gramms läßt sich dann bei Kenntnis der Vorschubgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion bestimmen. Das Verhältnis der Ströme und die kinetischen Parameter der Homogenreaktion werden über berechnete Arbeitskurven korreliert, in denen, um den Rechenaufwand klein zu halten, die kinetischen Parameter in dimensionsloser Form dargestellt werden^[18]. Durch diese Vereinfachung wird erreicht, daß experimentelle Daten aus verschiedenen Messungen mit wenigen Arbeitskurven ausgewertet werden können (Abb. 12). So lautet der dimensionslose kinetische Parameter für eine Reaktion erster Ordnung $k_{f1} \tau$ (τ = Zeit zwischen dem Durchlauf von $E_{1/2}$ und Erreichen des Umkehrpotentials E_λ), für eine Reaktion zweiter Ordnung $k_{f2} \cdot c^*/a$.

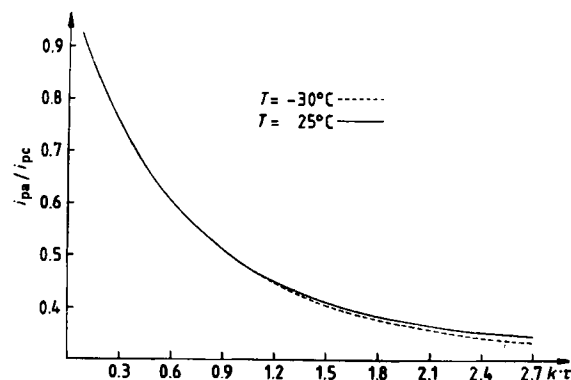


Abb. 12. Arbeitskurven für eine gekoppelte Folgereaktion erster Ordnung (EC_{1irr}), τ : Zeit zwischen dem Durchlauf des E^\ominus -Potentials und dem Erreichen des Umkehrpotentials E_λ , k [s⁻¹]: Geschwindigkeitskonstante.

Neben dem Verhältnis der Ströme gibt es weitere (diagnostische) Kriterien, die eine angekoppelte chemische Reaktion anzeigen, z. B. die Verschiebung des Spitzenpo-

tentials als Funktion der kinetischen Parameter^[21,23,86]. Die Anwendung dieser Kriterien zur quantitativen Interpretation der Mechanismen elektrochemischer Reaktionen ist aber meist nur dann möglich, wenn die Bezugsparameter, unter anderem $E_{1/2}$, für den ungestörten Ladungstransfer verfügbar sind, oder wenn wie im Fall von Reaktionen zweiter Ordnung die Konzentrationsabhängigkeit des Spitzenpotentials gemessen werden kann. Allgemein gilt, daß (bezogen auf Reduktionsprozesse) sich die Spitzenpotentiale bei nachgelagerten Reaktionen in positive Richtung verschieben und damit nicht mehr den thermodynamischen Redoxpotentialen entsprechen.

Obwohl die gekoppelte irreversible chemische Folgereaktion erster Ordnung in vielen elektrochemischen Prozessen als Elementarschritt auftritt, ist der „reine“ EC-Mechanismus nur in günstigen Fällen direkt durch ein Cyclovoltammogramm zu erkennen. Eine erfolgreiche Analyse der Kinetik auf der Basis von Cyclovoltammogrammen setzt voraus, daß die Lebensdauer der Zwischenstufe nicht kleiner als 10^{-4} s ist. Dies hat vor allem methodische Gründe, da bei Vorschubgeschwindigkeiten oberhalb 1000 V/s die kapazitiven Ströme, die proportional zu v zunehmen, den Faradayschen Strom allmählich überdecken. Prinzipiell kann auch aus irreversiblen Voltammogrammen die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion erschlossen werden, sofern das Halbstufenpotential der reversiblen Elektrodenreaktion bekannt ist.

Langsame EC-Teilreaktionen erster Ordnung beobachtet man unter anderem bei elektronentransferinduzierten Valenzisomerisierungen^[92], bei entsprechenden Konformationsänderungen^[93] oder auch bei der Reduktion aromatischer Halogenverbindungen^[94,95].

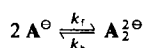
Wesentlich häufiger trifft man auf EC-Reaktionen zweiter Ordnung. Es sind Varianten möglich, bei denen das Produkt des Elektronentransfers mit sich selbst^[96–100], dem Edukt^[97] oder einer weiteren in der Lösung vorhandenen Verbindung reagiert^[101]. Zusätzlich muß zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen unterschieden werden. Folgereaktionen zweiter Ordnung lassen sich meist an der Konzentrationsabhängigkeit der Cyclovoltammogramme erkennen, indem mit abnehmender Substratkonzentration bereits bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten reversible Strom-Spannungskurven sichtbar werden. Zur quantitativen Auswertung dienen berechnete Arbeitskurven^[98,102] oder digitale Simulation^[103].

Die mechanistische Analyse solcher Prozesse gewann erstmals eine besondere Aktualität durch die technisch bedeutsame reduktive Dimerisierung von aktivierten Olefinen^[104–108], die z. B. bei der Elektrosynthese von Adipodinitril aus Acrylnitril industriell realisiert wurde. Die mit mehreren Methoden durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß im wesentlichen die Radikal-Radikal-Dimerisierung gegenüber einer Radikal-Substrat-Kupplung dominiert. Neben den Kupplungsreaktionen von neutralen Phenoxy-^[109,110] und Pyranil-Radikalen^[111] oder von anorganischen Stoffen wie SO_2 ^[112] wurden in letzter Zeit die Dimerisierungen aromatischer Radikalanionen^[113–115] cyclovoltametrisch untersucht und zum Teil quantitativ ausgewertet.

Die Dimerisierung des Radikalanions von 9-Anthracen-carbonitril **2** ist der interessante Fall einer reversiblen chemischen Dimerisierung [Gl. (23)].



(23)



Hier erhält man entgegen den Erwartungen bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ein in seiner Form reversibles Cyclovoltammogramm (Abb. 13), dessen anodischer Spitzenstrom erst mit zunehmendem v allmählich verschwindet^[103,113–115]. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß sich bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten das Dimerisierungsgleichgewicht einstellen kann. In Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante verschiebt sich das Cyclovoltammogramm lediglich auf der Potentialachse, behält aber seine charakteristische reversible

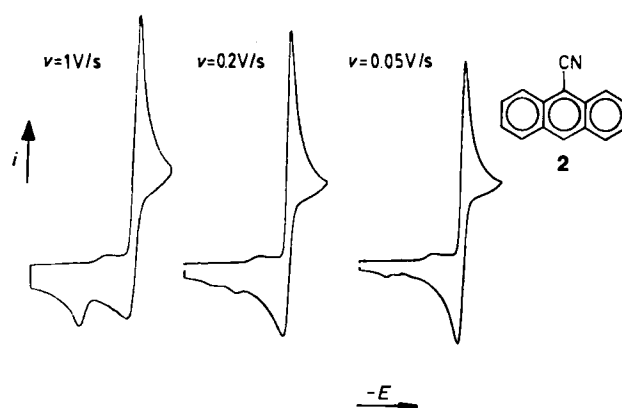


Abb. 13. Cyclovoltammogramme der Reduktion von **2** in Propionitril/[TBA]PF₆ bei mehreren Vorschubgeschwindigkeiten.

Form bei^[96]. Mit zunehmendem v gelangt das System unter kinetische Kontrolle, d. h. in der Meßzeit entsteht hauptsächlich das Dimer zu Lasten der langsamen Rückreaktion. Das Cyclovoltammogramm wird irreversibel. Wird die Meßzeit so kurz, daß die Dimerisierung nur noch unvollständig ablaufen kann, nähert man sich wieder dem reversiblen Zustand. Mit dem dimensionslosen kinetischen Parameter ψ , der die Gleichgewichtskonstante K , die Geschwindigkeitskonstante k_f [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] und k_b [s^{-1}] der Vor- bzw. Rückreaktion sowie die Vorschubgeschwindigkeit und die Substratkonzentration c^* berücksichtigt, lassen sich die Grenzfälle dieses EC_{2rev}-Mechanismus formulieren [Gl. (24)].

$$\psi = \frac{K c^*}{[(k_f c^* + k_b c^*)/a]^{1/2}} = \frac{K c^*}{(I c^*/a)^{1/2}} \quad (24)$$

$$I = k_f + k_b$$

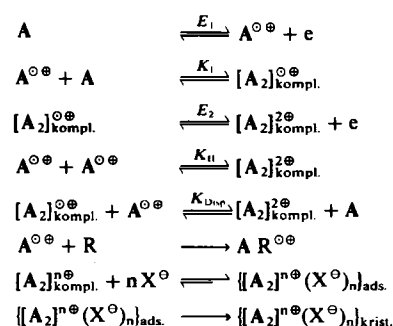
1. $k_f, k_b \rightarrow \infty$ oder $a \rightarrow 0$, eingestelltes Dimerisierungsgleichgewicht, reversible *potentialverschobene* Cyclovoltammogramme;
2. $k_f, k_b \rightarrow 0$ oder $a \rightarrow \infty$, keine Folgereaktion, reiner Ladungstransferprozeß;
3. $I/a \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow \infty$, $k_f \gg k_b$, $K \gg 1$, irreversible chemische Folgereaktion.

Die quantitative Auswertung der Voltammogramme von **2** (Propionitril, 20°C) durch digitale Simulation (Abschnitt

6) führt zu einer Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung $k_f = 2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und zu einer Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls $k_b = 3.5 \text{ s}^{-1}$. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante berechnet sich damit zu $K = 5.7 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ [103].

Anders als bei Radikalanionen scheint bei Radikalkationen die Radikal-Substrat-Kupplung ein wichtiger Reaktionskanal zu sein [116–118]. Grund hierfür sind quantenmechanische Austauschwechselwirkungen zwischen dem Kation und der neutralen Spezies [119], die die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes ermöglichen.

Signifikante Beispiele für die Radikal-Substrat-Dimerisierung wurden bei der Elektrokristallisation von Radikalkationen aromatischer Verbindungen nachgewiesen [26]. Kristalline Salze von Radikalkationen zählen wegen ihrer hohen Leitfähigkeit zur Gruppe der „organischen Metalle“ und werden vor allem von Festkörperphysikern intensiv untersucht [120]. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß neben der Idealzusammensetzung $A_2^{\oplus}X^{\ominus}$, die man bei der Elektrokristallisation von Fluoranthren 3 ($X = \text{PF}_6$) beobachtet, bei vielen Systemen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) unterschiedliche Stöchiometrien auftreten [121, 122]. Typ und Kinetik angekoppelter chemischer Reaktionen, deren in Lösung gebildete Produkte die Zusammensetzung in den Kristallen prägen, konnten durch cyclovoltammetrische Messungen und digitale Simulation an einigen beispielhaften Systemen geklärt werden (Schema 2) [123]. Die an der Elektrode entstehenden Radikalkationen A^{\oplus} bilden in einer Gleichgewichtsreaktion mit dem in der Lösung noch vorhandenen Edukt dimere Monokationen A_2^{\oplus} , die bei etwas höherem Potential zu den wesentlich instabileren dimeren Dikationen $A_2^{2\oplus}$ – zugleich auch Produkten einer direkten Radikal-Radikal-Dimerisierung – oxidiert werden.



Schema 2. Reaktionsschritte bei der Elektrokristallisation von Salzen mit Radikalkationen; die Indices kompl. bzw. ads. weisen auf Komplexierung in Lösung bzw. Adsorption an der Metallelektrode hin.

Die Stabilität der dimeren Monokationen A_2^{\oplus} läßt sich aus den Voltammogrammen ablesen, die für 3 eine hohe Bildungskonstante anzeigen – der Anteil an oxidierbarem A_2^{\oplus} ist groß –, bei Pyren 4 dagegen eine wesentlich kleinere Konstante erkennen lassen – der Anteil an oxidierbarem A_2^{\oplus} ist klein (Abb. 14). Die Zusammensetzung der Kristalle wird bei 4 ($X = \text{PF}_6$, AsF_6 , ClO_4 , SbF_6) durch den hohen Anteil von monomeren Kationen sowie durch das nicht umgesetzte Edukt beeinflusst, während kristallines 3 ($X = \text{PF}_6$, AsF_6 , ClO_4 , SbF_6) fast ausschließlich die Zusammensetzung $A_2^{\oplus}X^{\ominus}$ hat.

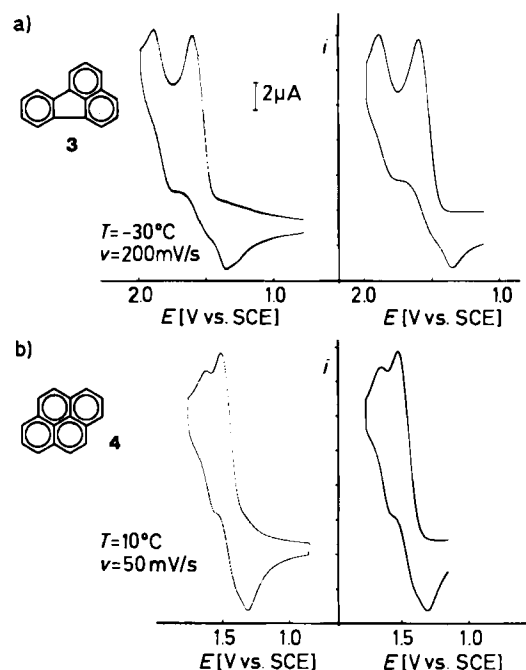


Abb. 14. a) Experimentelle (links) und simulierte (rechts) Cyclovoltammogramme der Oxidation von a) 3 und b) 4 in CH_2Cl_2 .

4.2. ECE-Mechanismus

Die zuvor beschriebenen zweistufigen Mechanismen mit angekoppelter chemischer Reaktion sind, wie bereits das letzte Beispiel zeigt, häufig Teilprozesse eines komplizierten Reaktionsablaufes. Meistens ist das über eine Folgereaktion gebildete Produkt selbst wieder elektroaktiv. Es resultiert der seit langem bekannte ECE-Mechanismus, wobei die chemische Reaktion sowohl von erster [17, 101, 124–127] als auch von zweiter [97] Ordnung sein kann.



Die Potentiallagen der beiden Redoxpaare bedingen eine weitere Differenzierung in der mechanistischen Analyse (Abb. 15). Sofern der zweite Redoxschritt energetisch wesentlich ungünstiger ist als der erste (z. B. $E_1^0 > E_2^0$ für eine Reduktion), ist die Bestimmung der kinetischen Parameter der Homogenreaktion ohne Schwierigkeiten aus den CV-Daten der ersten Redoxstufe wie bei einer normalen EC-Reaktion durchführbar. Mit der Kenntnis der Vorschubgeschwindigkeit v und des Umkehrpotentials E_x läßt sich, wie bereits gezeigt, die Geschwindigkeitskonstante aus dem Verhältnis i_{pa}/i_{pc} erschließen. Auch der zweite Spitzenstrom kann als Indikator für die Kinetik der Folgereaktion dienen, wobei die Stromhöhe als Funktion des ΔE^0 -Abstandes, der Vorschubgeschwindigkeit und der Geschwindigkeitskonstante charakterisiert ist. Bei gleichem Standardpotential beobachtet man in der Regel eine einzige, reversibel erscheinende Stufe, deren Stromverhältnis

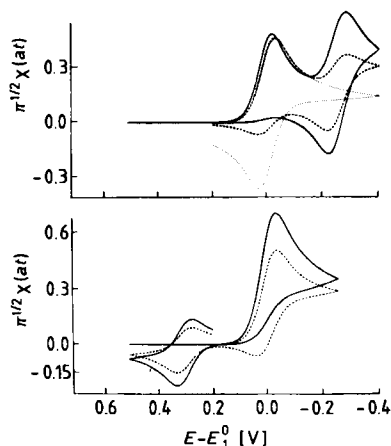


Abb. 15. Simulierte Cyclovoltammogramme für den ECE-Mechanismus mit homogener Disproportionierung; (·····) $k_1/a = 0.0$, (---) $k_1/a = 0.1$, (—) $k_1/a = 1.0$; oben: $E_1^0 = 0.0$, $E_2^0 = -0.25$ V; unten: $E_1^0 = 0.0$, $E_2^0 = 0.3$ V.

i_{pa}/i_{pc} jedoch immer kleiner als eins ist und sich für große Geschwindigkeitskonstanten bis auf 0.5 verringern kann.

Sofern $E_1^0 < E_2^0$, tritt im ersten Cyclus bei E_1^0 eine irreversible Stufe auf, deren Strom für schnelle Folgereaktionen *doppelt* so hoch wie bei einer Eielektronenübertragungsreaktion ist^[128] (Abb. 15). Die Erhöhung des Stroms bei E_1^0 beruht darauf, daß der zweite Elektronentransfer, obwohl thermodynamisch begünstigt, erst nach der Startreaktion und Bildung des Folgeprodukts C stattfinden kann. Dementsprechend wird die Reoxidation des C/D-Redoxpaares erst im anodischen Ast des Voltammogramms nach erneutem Überschreiten des E_1^0 -Potentials bei E_2^0 sichtbar. Die Irreversibilität der Welle bei E_1^0 , ausgelöst durch die chemische Folgereaktion, korrespondiert hierbei mit der Stromamplitude der zweiten Redoxstufe.

Der naheliegende Vergleich des ECE- mit dem EE-Mechanismus (Abschnitt 3.2.1) zeigt, daß die beiden Elektronentransferschritte ebenfalls über eine homogene Disproportionierung miteinander gekoppelt sind^[124–127]. Dies bedingt, daß das Produkt D nicht nur durch heterogenen Elektronentransfer, sondern nach Gleichung (28) (im Falle von Reduktionsreaktionen für $E_2^0 > E_1^0$) in einer konkurrierenden Parallelreaktion auch durch homogene Elektronenübertragungen gebildet wird. Der Einfluß der Disproportionierung auf die Form der Cyclovoltammogramme ist kompliziert und kann die Auswertung erheblich erschweren. Die quantitative Analyse von ECE-Mechanismen erfordert daher Simulationsrechnungen und den direkten Vergleich von experimentellen und berechneten Cyclovoltammogrammen.

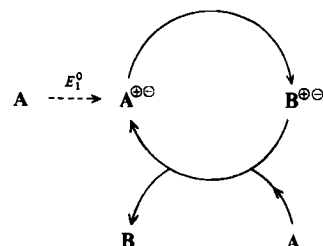
ECE-Mechanismen galten lange Zeit als experimentell wenig dokumentiert. Als Standardbeispiel wurde meist nur die Reduktion von Nitrosophenolen beschrieben^[129, 130]. Erst seit Ende der sechziger Jahre wurde offenkundig, insbesondere durch die experimentellen Arbeiten von Adams^[22, 131], Nelson et al.^[132, 133] und Parker et al.^[134, 135], daß der ECE-Mechanismus mit homogener Disproportionierung ein wichtiges mechanistisches Prinzip elektrochemischer Reaktionen ist. Die Zahl der Originalarbeiten ist inzwischen nicht mehr überschaubar. Die ECE-Schrittfolge findet man bei nahezu allen elektronentransferinduzierten chemischen Reaktionen. Hierzu zählen unter ande-

rem Isomerisierungen, Kupplungen, Substitutionen, Additionen oder Eliminierungen^[89, 136–139]. Für die Mehrzahl dieser Reaktionen ist der zweite Elektronentransfer energetisch günstiger als der erste, so daß sich im Vorschub des üblichen Cyclovoltammogramms als Gütezeichen der ECE-Reaktion eine einzige, irreversible Welle mit doppelt so hohem Strom wie bei der 1e-Übertragung zeigt (Abb. 15). Die verbesserten experimentellen und theoretischen Methoden zur Aufnahme bzw. Auswertung von Cyclovoltammogrammen belegen allerdings auch, daß das einfache ECE-Schema häufig von konkurrierenden Parallelreaktionen oder von weiteren Folgereaktionen überlagert wird^[88, 140–142].

Die Leistungsfähigkeit cyclovoltametrischer Messungen zur Charakterisierung von Elementarschritten und zur Bestimmung kinetischer Parameter elektronentransferinduzierter Reaktionen wird an einer Variante des ECE-Mechanismus eindrucksvoll dokumentiert. Ausgangspunkt dieser Entwicklung war eine erstmals von Feldberg et al. diskutierte Form der $\bar{E}CE$ -Reaktion^[143], bei der nach Bildung des chemischen Folgeproduktes die zweite Elektronenübertragung im Gegensatz zum Normalfall in *umgekehrter* Richtung wie der E_1^0 -Schritt abläuft.



Das beim Potential E_1^0 gebildete Ion $A^{\oplus\ominus}$ wandelt sich in einem chemischen Schritt (oder mehreren Schritten) in $B^{\oplus\ominus}$ um, welches seinerseits, sofern $|E_2^0| > |E_1^0|$, spontan in das Produkt B übergeht. Die Elektronenübertragung zwischen $B^{\oplus\ominus}$ und B kann sowohl heterogen an der Elektrode [Gl. (31)] als auch homogen in Lösung [Gl. (32)] ablaufen. Dem homogenen Elektronentransfer kommt eine zentrale Bedeutung zu, da durch ihn das chemisch instabile [Gl. (32)] Produkt $A^{\oplus\ominus}$ permanent nachgebildet wird. Es läuft eine Kettenreaktion ab, die unter günstigen Voraussetzungen – d. h. es dürfen keine Abbruchreaktionen eintreten – durch einen einzigen Elektronentransfer von A nach $A^{\oplus\ominus}$ katalysiert wird; A wandelt sich quantitativ in B um (Schema 3). In den Cyclovoltammogrammen sind solche ETC-Prozesse (Electron Transfer Chain) dadurch erkennbar, daß für kleine Vorschubgeschwindigkeiten und große Werte des dimensionslosen kinetischen Parameters



Schema 3.

[*] $A^{\oplus\ominus}$ symbolisiert sowohl das Kation A^{\oplus} als auch das Anion A^{\ominus} .

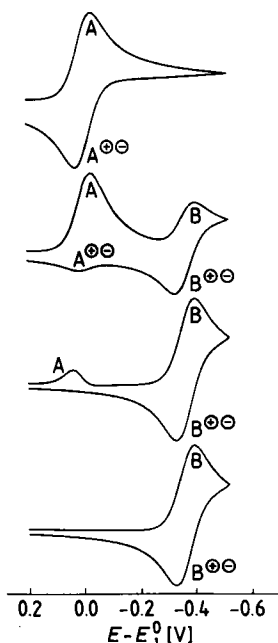


Abb. 16. Simulierte Cyclovoltammogramme für den katalytischen EC-EC-Mechanismus; $E_1^0 = 0.0$, $E_2^0 = -0.35$ V; von oben nach unten: $k_t/a = 0.0, 0.1, 1.0, > 100$.

k_t/a die Welle des Redoxpaares $A/A^{\ominus\ominus}$ nahezu vollkommen verschwindet (Abb. 16). Die elektronentransferinduzierte Kettenreaktion ($\Delta G^0 < 0$!) verbraucht keinen Strom. Erhöht man die Vorschubgeschwindigkeit, kann in der Meßzeit des Experimentes die chemische Reaktion von $A^{\ominus\ominus}$ nach $B^{\ominus\ominus}$ nur noch unvollständig ablaufen, so daß in den Cyclovoltammogrammen die Redoxstufe von $A/A^{\ominus\ominus}$ anwächst, während der Anteil von $B/B^{\ominus\ominus}$ abnimmt.

Das ETC-Konzept, das zunächst wenig Beachtung fand, wurde in den letzten Jahren durch die von Russell et al.^[144] und Bunnett^[145] entdeckte radikalische nucleophile Substitution an Arenen, die $S_{RN}1$ -Reaktion, sehr aktuell. Hierbei reagieren halogenierte Arene $ArylX$ mit elektronenreichen Nucleophilen (z. B. Thiophenolat- oder Diethylphosphit-Ionen) über die Radikalanionstufe $ArylX^{\ominus\ominus}$ zu den Substitutionsprodukten. Savéant et al. zeigten, daß die $S_{RN}1$ -Reaktion auch elektrochemisch ausgelöst werden kann und sich durch die Cyclovoltammetrie sehr genau analysieren läßt^[9, 146, 147]. Weitere EC-EC-Prozesse, die über rasche Kettenreaktionen ablaufen, beobachtet man bei der *cis-trans*-Isomerisierung von „Enolethern“ ($R_2C=C(R')OR''$)^[148], bei der Umlagerung von Epoxiden in Ketone^[149] oder bei Ligandenaustauschreaktionen an Carbonylmetallkomplexen^[150]. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel, das durch Cyclovoltammogramme und digitale Simulation belegt wird, beschreiben Kochi et al.^[151] für Ligandenaustauschreaktionen mit Carbonylmangankomplexen. Seit kurzem werden auch Cycloadditionen unter dem Aspekt von ETC-Mechanismen diskutiert^[152]. Einen Beweis für diese Hypothese könnte die Cyclovoltammetrie liefern.

4.3. ECCEE-Mechanismus

Die in den vorangehenden Abschnitten analysierten Mechanismen dokumentieren einen kleinen, jedoch experimentell signifikanten Ausschnitt aus dem Spektrum elek-

trochemischer Elementarreaktionen. So sind unter anderem CE-Mechanismen, die zwar theoretisch eingehend untersucht^[16, 153], im Rahmen voltammetrischer Messungen bislang aber nur mit wenigen Beispielen belegt wurden^[154, 155], nicht in dieser Übersicht enthalten. Dennoch ist die Zahl unterschiedlicher Reaktionskanäle außerordentlich groß, so daß sich die Interpretation eines Cyclovoltammogramms nicht allein an den üblichen Schemata orientieren sollte. Ein lehrreiches Beispiel hierfür liefert die Reduktion von 10-Fluor-9-anthracencarbonitril **5**. Dieses Beispiel verdeutlicht zugleich die Aussagekraft digitaler Simulationen^[156].

Die elektrochemische Reduktion von halogenierten Arenen führt in der Regel unter Halogenidabspaltung (ECEC-Reaktion) zu Kohlenwasserstoffen^[157]. Für **5** erwartet man deshalb als Produkt der Elektrodenreaktion 9-Anthracencarbonitril **2**. Cyclovoltammogramme, die mit 0.5 V/s aufgenommen wurden, stützen diese Annahme, denn das Spitzenstromverhältnis der ersten Stufe weist einen Wert unter 1 auf, und im Reduktionsbereich von **2** tritt erwartungsgemäß eine kleinere, reversible Stufe auf. Ungewöhnlich ist lediglich der Spitzenpotentialabstand ΔE_p von ca. 200 mV für die erste Reduktionsstufe (Abb. 17). Eine Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit auf 10 V/s erweist jedoch sofort die Fehlinterpretation: Im anodischen Teil der ersten Stufe werden zwei Spitzenströme sichtbar (Abb. 18).

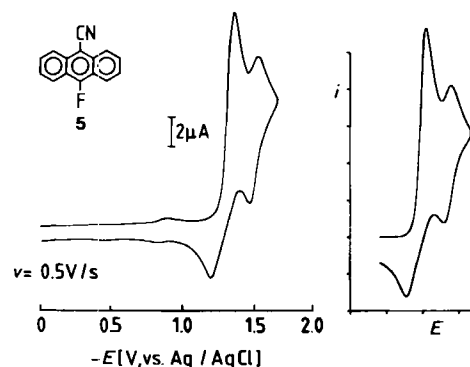


Abb. 17. Experimentelle (links) (Propionitril/[TBA]PF₆, 20°C) und simulierte (rechts) Cyclovoltammogramme der Reduktion von **5** bei 0.5 V/s.

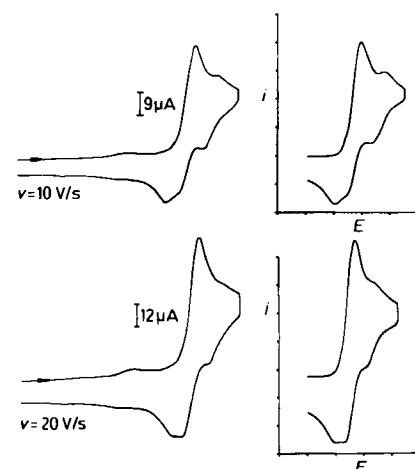


Abb. 18. Experimentelle (links) (Propionitril/[TBA]PF₆, 20°C) und simulierte (rechts) Cyclovoltammogramme der Reduktion von **5** bei 10 und 20 V/s.

Mit weiter zunehmender Vorschubgeschwindigkeit wird die vorderste anodische Welle immer kleiner, bis man oberhalb von 50 V/s das Cyclovoltammogramm der reversiblen Reduktion von **5** erhält. Digitale Simulation der Voltammogramme (Abb. 17, 18, rechts) sowie die Ergebnisse der Produktanalyse – es entsteht 10,10'-Bi-9-anthracencarbonitril **6** – zeigen, daß das Radikalanion von **5** nicht durch Eliminierung von Fluorid weiterreagiert, sondern daß analog zum Verhalten von **2** eine Dimerisierung zum Dianion eintritt. Es schließen sich ein oder zwei weitere chemische Schritte an, in denen die Fluorid-Ionen eliminiert und **6** gebildet wird. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der gesamten Reaktion ist die Dimerisierung, für deren Geschwindigkeitskonstante k_r aus den Simulationen ein Wert von $1,2 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurde (20°C).

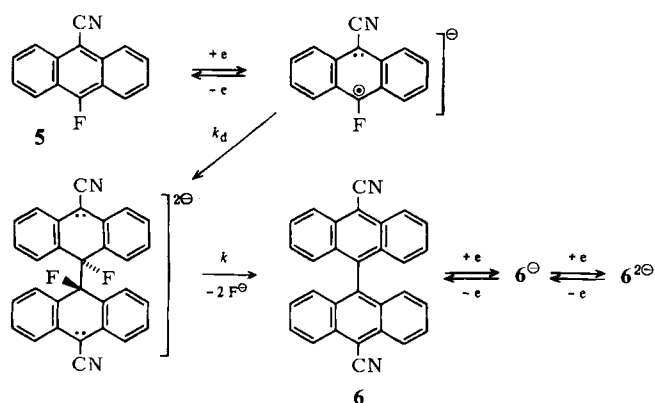


Abbildung 19 vermittelt einen Einblick in die „Feinstruktur“ des Voltammogramms einer ECCEE-Reaktion. Der erste anodische Spitzenstrom entspricht demnach im wesentlichen der Oxidation des Anions 6^{\ominus} ; der erste kathodische Spitzenstrom setzt sich dagegen aus den Reduktionsanteilen von **5** und **6** zusammen. Die gesamte zweite Stufe des Cyclovoltammogramms resultiert aus der Bildung des Dianions $6^{2\ominus}$.

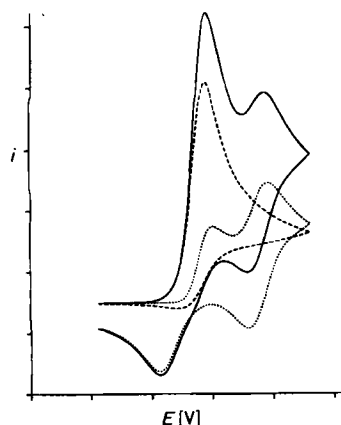


Abb. 19. Simulierte Cyclovoltammogramme für den ECCEE-Mechanismus: (—) vollständiges Cyclovoltammogramm; (---) Cyclovoltammogramm der EC-Reaktion ohne Berücksichtigung des elektroaktiven Folgeprodukts; (····) Reduktion des elektroaktiven Folgeprodukts (EE) einer ECCEE-Reaktion.

5. Tieftemperaturvoltammetrie

Für qualitative und quantitative mechanistische Untersuchungen sind, wie die jüngste Entwicklung zeigt, auch Messungen bei tiefen Temperaturen außerordentlich nützlich. Ursprünglich dienten tiefe Temperaturen zur Stabilisierung reaktiver Zwischenstufen, die bei Raumtemperatur in der Meßzeit der Cyclovoltammogramme nicht mehr nachgewiesen werden konnten^[158]. Pionierarbeiten, in denen die experimentellen und theoretischen Grundlagen dieser Technik gelegt wurden, stammen von *Van Duyne* und *Reilley*^[159]. Die Autoren konnten erstmals eindeutig belegen, daß die Instabilität elektrochemisch erzeugter Radikalkationen vielfach auf nucleophile Verunreinigungen (H_2O) im aprotischen Lösungsmittel oder auf die Nucleophilie des Lösungsmittels selbst (Dimethylformamid, Acetonitril) zurückzuführen ist.

In neueren Arbeiten wurde die Tieftemperaturvoltammetrie zur Analyse von Konformerengleichgewichten, die dem Elektronentransfer vorgelagert sind, eingesetzt (CEE-Mechanismus^[160]). Da Konformationsisomere meist durch niedrige Aktivierungsbarrieren getrennt sind, bietet sich diese Technik an. So wurden bislang die Thermodynamik und Kinetik der Konformerenumwandlung von cyclischen Dialkylhydrazinen^[155] und von vicinalen Dibromiden^[161, 162] cyclovoltammetrisch bei $T \leq -55^\circ\text{C}$ in Butyronitril untersucht. Entscheidende Voraussetzung für das Gelingen solcher Experimente ist allerdings, daß die Elektronentransferreaktionen an Konformeren, die nahezu gleiche Redoxpotentiale aufweisen, mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen und damit getrennt beobachtbare Stromwellen bei unterschiedlichen Überspannungen ermöglichen.

Obwohl die Bestimmung von Aktivierungsparametern schon längst zur Routine der experimentellen Kinetik^[163] zählt, sind Beispiele in der Voltammetrie noch selten. Am bekanntesten sind die Messungen der Aktivierungsenergien bei der reduktiven Dimerisierung von **2** und anderen Anthracenderivaten (vgl. Abschnitt 4.1), die aufgrund der unerwartet niedrigen Aktivierungsenergien in Verbindung mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit Gegenstand einer andauernden Kontroverse sind^[114, 115]. *Parker et al.*^[114] postulierten zur Erklärung dieses Befundes einen Zweistufenmechanismus mit einer vorgelagerten Komplexbildungsreaktion, während *Savéant et al.*^[115] auf der Basis einer direkten Radikalionendimerisierung die geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf sterische Faktoren zurückführten.

Heinze und Schwart^[95] schlossen aus der Änderung der Arrhenius-Daten bei der Reduktion von 10-Chlor-9-anthracencarbonitril **7** auf zwei Konkurrenzreaktionen (Abb. 20). Inzwischen konnte gezeigt werden, daß **7** reduktiv dimerisiert ($\text{EC}_2\ldots$) und zugleich unter Halogenidabspaltung ($\text{EC}_1\ldots$) in **2** übergeht^[103, 164].

Neben den Perspektiven, die die Tieftemperaturvoltammetrie in der Kinetik eröffnet, zeichnen sich seit kurzem auch Anwendungen zur Charakterisierung thermodynamischer Parameter ab. Bei der Reduktion von Arenen in THF in Gegenwart von NaBPh_4 als Leitelektrolyt beobachtet man in den Cyclovoltammogrammen mit abnehmender Temperatur starke Verschiebungen der Redoxstufen mehrfach geladener Anionen in Richtung negativer Potentia-

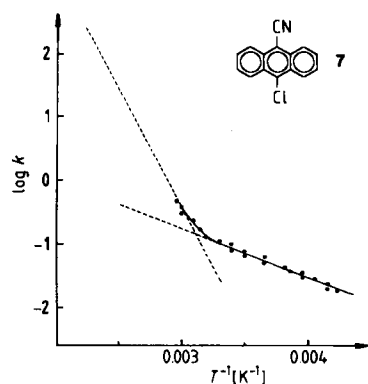


Abb. 20. Arrhenius-Auftragung der Zersetzung der Radikalanionen von 7 (Propionitril/[TBA]PF₆); experimentelle Daten aus cyclovoltammetrischen Messungen (+50 bis -40°C).

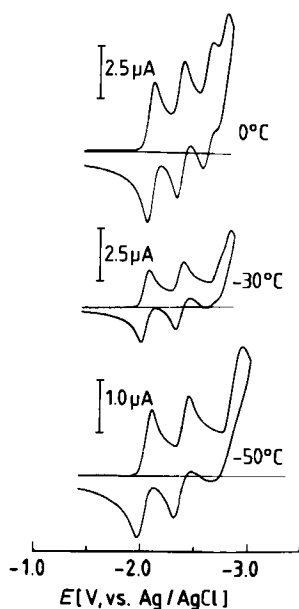


Abb. 21. Cyclovoltammogramme der Reduktion von 9,9'-Bianthryl in THF/NaBPh₄ zwischen 0 und -50°C. Ausgeprägte Ionenpaareffekte bedingen mit abnehmender Temperatur starke Verschiebungen der Redoxstufen zu negativen Potentialen.

le^[76,92] (Abb. 21). Diese Effekte beruhen auf den sich ändernden Gleichgewichten von Ionenpaaren, die bei tiefen Temperaturen von Kontaktionenpaaren in solvensgetrennte Ionenpaare übergehen. Die Verschiebung der Redoxpotentiale erreicht in Extremfällen bis zu 600 mV. Dies entspricht einer Änderung der Ionenpaarbildungskonstante um ca. zehn Größenordnungen. Die Tieftemperaturvoltammetrie erweist sich damit ähnlich wie spektroskopische Methoden^[165] als eine empfindliche Sonde zum Studium von Ionenpaareffekten.

6. Digitale Simulation

Die Vielfalt elektrochemischer Reaktionsmechanismen und die Unterschiedlichkeit der untersuchten Systeme zeigen immer wieder, daß eine quantitative Auswertung des Cyclovoltammogramms nicht allein anhand diagnostischer

Kriterien oder bekannter Arbeitskurven gelingt. Die Eindeutigkeit der Aussage über einen Mechanismus wird häufig erst durch die Berechnung der vollständigen Strom-Spannungskurven für verschiedene experimentelle Parameter erzielt.

Unter den aktuellen Methoden zur Analyse von Cyclovoltammogrammen haben sich vor allem numerische Verfahren bewährt^[19,20]. Sie beruhen meist auf endlichen Differenzennäherungen^[166]. Seit einiger Zeit werden auch Anwendungen von Methoden der finiten Elemente^[167-169] diskutiert, die in einigen Variationen ähnlich leistungsfähig sind wie die Differenzenverfahren^[170].

Die endlichen Differenzennäherungen haben wegen ihrer einfachen Struktur und ihrer Anschaulichkeit eine große Popularität erlangt. Sie wurden durch die klassischen Arbeiten von Feldberg^[19,171] unter dem Begriff der *digitalen Simulation* bekannt. Das Prinzip der Rechnung beruht darauf, daß die Massentransportgleichung [Gl. (4)] aus der Differentialform in eine Differenzendarstellung [Gl. (33)] überführt wird.

$$\frac{c'_i - c_i}{t' - t} \equiv \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{D}{\Delta x^2} (c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}) \quad (33)$$

$$i = 0, 1, 2 \dots N$$

Das Massentransportproblem wird zeitlich und räumlich diskretisiert. Dies bedeutet, daß jeweils innerhalb eines Zeitinkrementes Δt die Konzentrationswerte der Diffusionsschicht an i Ortsgitterpunkten im Abstand Δx aus der Differenz der entsprechenden Teilchenzuflüsse und -abflüsse berechnet werden (Abb. 22). Der den Massentransport auslösende Elektrodenprozeß [heterogener Ladungstransfer - Gl. (3)] wird in Form der Randbedingungen in das digitale Modell eingeführt. Angekoppelte chemische Reaktionen, die in der Regel der Anlaß für Simulationsrechnungen sind, werden durch einfaches Anfügen der kinetischen Terme im Differenzenschema berücksichtigt.

Grundsätzlich lassen sich auf diesem Weg alle wichtigen Mechanismen numerisch simulieren. Allerdings ergeben sich mit der Anwendung der früher bevorzugten expliziten

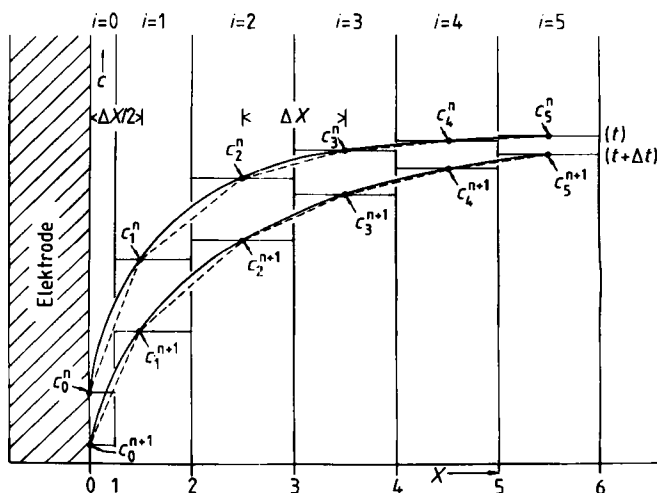


Abb. 22. Äquidistantes Gitter zur Simulation des diffusiven Massentransportes nach der Differenzenmethode. Die diskreten Werte eines Konzentrationsprofils werden in Δx -Abständen mit Gleichung (33) oder (34) berechnet.

Methoden im Fall schneller Prozesse Rechenzeit- und Stabilitätsprobleme, die nur zum Teil durch Kunstgriffe gemeistert werden konnten^[172-175]. In jüngster Zeit werden deshalb in zunehmendem Umfang implizite Rechenmethoden, vor allem die effiziente Crank-Nicolson-Technik, zur digitalen Simulation von Cyclovoltammogrammen herangezogen^[176, 177]. Während in den expliziten Verfahren die neuen Konzentrationswerte c_i' punktweise aus den Differenzen „alter“ Konzentrationen [Gl. (33)] bestimmt werden, ermittelt man sie im impliziten Fall simultan durch Lösung von Gleichungssystemen [Gl. (34)].

$$\frac{c_i' - c_i}{\Delta t} = \frac{D}{2\Delta x^2} (c_{i+1}' - 2c_i' + c_{i-1}' + c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}) \quad (34)$$

$i=0, 1, 2 \dots N$

Abgesehen von einem erhöhten Programmieraufwand ist die Crank-Nicolson-Methode für sämtliche Parameterkombinationen bedingungslos stabil bei hoher Genauigkeit. Es kommt hinzu, daß sich die Rechenzeiten bei der Simulation schneller Reaktionen gegenüber den expliziten Varianten erheblich verkürzen.

7. Ausblick

Die Cyclovoltammetrie hat sich in den vergangenen Jahren zu einer effizienten Methode zur Charakterisierung der Mechanismen heterogener und homogener Elektronentransferreaktionen entwickelt.

In diesem Beitrag konnten nur wenige ausgewählte Beispiele vorgestellt werden, die die Möglichkeiten der Methode verdeutlichen. Da zahlreiche bisher rein chemisch interpretierte Reaktionsabläufe ebenfalls mit Elektronentransferprozessen gekoppelt sind oder durch sie katalysiert werden, ist abzusehen, daß die Anwendungsbreite weiter wachsen wird. Zudem wird in naher Zukunft die Quantifizierung der Meßergebnisse routinemäßig möglich sein – sobald leistungsfähige Simulationsprogramme und Auswertungsmethoden zur Verfügung stehen, die auch dem mathematisch wenig geschulten Benutzer verständlich sind.

Zwei Leitlinien zeichnen sich bei der experimentellen Weiterentwicklung der Methode ab. Durch den verstärkten Einsatz schneller Datenerfassungssysteme können andere Darstellungsformen des voltammetrischen Experimentes, z. B. die Konvolutions- oder Semiintegraltechnik^[178-180] oder die Ableitungsvoltammetrie^[181], gewählt werden. Diese Verfahren bieten in der vereinfachten Auswertung und Bestimmungsmöglichkeit kinetischer Daten erhebliche Vorteile gegenüber der konventionellen Voltammetrie. Eine prinzipielle Erweiterung der Meßmöglichkeiten ist mit der sich anbahnenden Einführung von Ultramikroelektroden verbunden^[52, 182]. Hierdurch wird zum einen das „Zeitfenster“ der Voltammetrie für schnelle Reaktionen um ca. zwei bis drei Größenordnungen erweitert, zum anderen werden Experimente in schlecht leitenden Lösungsmitteln und mit kleinen Leitelektrolytkonzentrationen, die eine Untersuchung des Elektronentransfers in nahezu elektrolytfreier Umgebung ermöglichen, durch die extrem kleinen Meßströme komplikationslos möglich sein^[65].

Meinen Mitarbeitern, deren Namen in den Literaturzitationen genannt sind, gilt mein besonderer Dank für die erfolgreiche Zusammenarbeit. Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert, wofür ich an dieser Stelle nochmals danken möchte.

Eingegangen am 27. August 1984 [A 512]

- [1] S. L. Lippard: *Progress in Inorganic Chemistry. An Appreciation of Henry Taube, Bd. 30*, Interscience, New York 1983; H. Taube, *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329.
- [2] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworth, London 1981.
- [3] L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1981) 79.
- [4] K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961.
- [5] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 679.
- [6] N. S. Hush: *Reactions of Molecules at Electrodes*, Wiley-Interscience, London 1971.
- [7] M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1.
- [8] N. S. Isaacs: *Reaktionszwischenstufen der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [9] J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 323.
- [10] In der angelsächsischen Fachliteratur hat sich allgemein der Begriff cyclic voltammetry eingebürgert. Im deutschen Sprachbereich werden neben dem korrekten Begriff Cyclovoltammetrie synonym cyclische Voltammetrie und potentiodynamische Dreieckspannungsmethode verwendet.
- [11] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 327.
- [12] A. Sevcik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 13 (1948) 349.
- [13] W. H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 6358.
- [14] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 494.
- [15] A. Y. Gokhstein, Y. P. Gokhstein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 131 (1960) 601.
- [16] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [17] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 37 (1965) 178.
- [18] D. S. Polcyn, I. Shain, *Anal. Chem.* 38 (1966) 370.
- [19] S. W. Feldberg in A. Bard: *Electroanalytical Chemistry, Bd. 3*, Marcel Dekker, New York 1969, S. 199 ff.
- [20] D. Britz: *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer, Berlin 1981.
- [21] E. R. Brown, R. F. Large in A. Weissberger, B. W. Rossiter: *Techniques of Chemistry, Bd. I, Teil IIa*, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 423 ff.
- [22] R. N. Adams: *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York 1971.
- [23] A. J. Bard, L. Faulkner: *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980.
- [24] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 355, 395.
- [25] P. N. Ross, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 67.
- [26] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* 66 (1982) 303.
- [27] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* 159 (1983) 267.
- [28] S. R. Morrison: *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, New York 1980.
- [29] P. A. Kohl, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1980) 603.
- [30] J. Koryta, P. Vanysek, *Adv. Electrochem. Elektrochem. Eng.* 12 (1981) 113.
- [31] L. Meites: *Polarographic Techniques*, 2. Auflage, Wiley-Interscience, New York 1958.
- [32] M. Geißler: *Polarographische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- [33] A. Bond: *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1980.
- [34] J. A. von Fraunhofer, C. H. Bank: *Potentiostats and its Applications*, Butterworth, London 1972.
- [35] D. T. Sawyer, J. L. Roberts: *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, New York 1974.
- [36] Bank, Göttingen; Amel, Mailand; PAR (EG & G), München; Metrohm, Herisau.
- [37] C. K. Man in A. Bard: *Electroanalytical Chemistry, Bd. 3*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [38] J. A. Riddick, W. B. Bunger: *Organic Solvents, Bd. II*, 3. Auflage, Wiley, New York 1970.
- [39] J. Juillard, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 885.
- [40] J. F. Coetzee, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 211.

- [41] H. Kiese, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2230.
- [42] J. F. Coetzee: *Recommended Methods for Purification of Solvents*, Pergamon, Oxford 1982.
- [43] T. Osa, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* 22 (1969) 389.
- [44] J. T. Maloy, K. B. Prater, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5959.
- [45] J. Mills, R. Nelson, S. G. Shore, L. B. Anderson, *Anal. Chem.* 43 (1971) 157.
- [46] O. Hammerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 5.
- [47] R. Lines, B. Svensmark, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 32 (1978) 510.
- [48] a) C. Heyne, Dissertation, Universität Freiburg 1979; b) J. Heinze, C. Heyne, 7th Int. Conf. on Nonaqueous Solvents, Regensburg 1980.
- [49] H. Kiese, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1952.
- [50] Die Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionsmechanismen wird durch Verwendung der Symbole E und C wesentlich vereinfacht: E kennzeichnet eine reine (heterogene) Elektronentransferreaktion, C bezieht sich auf eine angekoppelte homogene chemische Reaktion. Eine weitere Präzisierung ermöglichen Indices, die z. B. die Reaktionsordnung und die Irreversibilität einer Reaktion kennzeichnen: C_{2irr}.
- [51] P. Delahay: *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York 1954.
- [52] J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 1096.
- [53] H. Beyerlein, R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1647.
- [54] A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Electroanal. Chem.* 4 (1970) 129.
- [55] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 38 (1966) 150.
- [56] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1406.
- [57] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351.
- [58] B. E. Conway, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* 3 (1961) 340.
- [59] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 148 (1983) 1.
- [60] A. Demortier, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3495.
- [61] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2316.
- [62] M. D. Ryans, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 547.
- [63] B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 367.
- [64] B. S. Jensen, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5211.
- [65] J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* 56 (1984) 524.
- [66] F. Ammar, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 47 (1973) 215.
- [67] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4248.
- [68] T. Troll, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 1311.
- [69] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 875.
- [70] D. G. Lovering, *J. Electroanal. Chem.* 50 (1974) 91.
- [71] H. Verplaetse, P. Kiekens, E. Temmerman, F. Verbeck, *J. Electroanal. Chem.* 115 (1980) 235.
- [72] W. H. Smith, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 76 (1977) 19.
- [73] S. Roffia, M. Ciano, *J. Electroanal. Chem.* 77 (1977) 349.
- [74] J. Heinze, *Angew. Chem.* 93 (1981) 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 202.
- [75] J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 333.
- [76] J. Mortensen, J. Heinze, unveröffentlicht.
- [77] a) K. M. Kadish: *Electrochemical and Spectrochemical Studies of Biological Redox Components*, ACS Adv. Chem. Ser. 201, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1982; b) G. Dryhurst, K. M. Kadish, F. Scheller, R. Renneberg: *Biological Electrochemistry*, Academic Press, New York 1982.
- [78] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 115.
- [79] W. F. Sokol, D. H. Evans, K. Niki, T. Yagi, *J. Electroanal. Chem.* 108 (1980) 107.
- [80] E. Laviron in A. J. Bard: *Electroanalytical Chemistry*, Bd. 12, Marcel Dekker, New York 1982, S. 53.
- [81] P. J. Pearce, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 114 (1980) 89.
- [82] F. C. Anson, J. M. Savéant, K. Shigehara, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 214.
- [83] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 112 (1980) 1.
- [84] A. H. Schroeder, F. B. Kaufmann, V. Patel, E. M. Engler, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980) 193.
- [85] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 950.
- [86] D. B. Macdonald: *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York 1977.
- [87] D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 313.
- [88] V. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* 19 (1983) 131.
- [89] M. Baizer, H. Lund: *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1983.
- [90] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 62.
- [91] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 290.
- [92] H. Kiese, Habilitationsschrift, Universität Konstanz 1981.
- [93] K. M. O'Connell, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1473.
- [94] G. J. Gores, C. E. Koeppel, D. E. Bartak, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 380.
- [95] J. Heinze, J. Schwart, *J. Electroanal. Chem.* 126 (1981) 283.
- [96] J. M. Savéant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 629, 1545.
- [97] C. P. Andrieux, L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970) 147.
- [98] M. L. Olmstead, R. G. Hamilton, R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 41 (1969) 260.
- [99] M. S. Shuman, *Anal. Chem.* 42 (1970) 521.
- [100] D. H. Evans, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 1160.
- [101] J. M. Savéant, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 999.
- [102] J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 37 (1983) 365.
- [103] S. Wohnhaas, J. Heinze, unveröffentlicht.
- [104] W. V. Childs, J. T. Maloy, C. P. Keszthelyi, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 874.
- [105] E. Lamy, L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 189; 50 (1974) 141.
- [106] a) R. D. Grypa, J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 377, 509; b) B. M. Bezilla, J. T. Maloy, *ibid.* 126 (1979) 579.
- [107] M. D. Ryan, D. H. Evans, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 881.
- [108] R. Guidelli, R. Piccardi, M. R. Moncelli, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 145.
- [109] J. A. Richards, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 171.
- [110] D. H. Evans, P. J. Jimencz, M. J. Kelly, *J. Electroanal. Chem.* 163 (1984) 145.
- [111] F. Pragst, R. Ziedig, V. Seydewitz, G. Driesel, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 41.
- [112] P. Bruno, M. Caselli, A. Traini, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980) 89.
- [113] A. Yildiz, H. Baumgärtel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1981) 341.
- [114] O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 341; B37 (1983) 379.
- [115] a) C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 137 (1982) 143; b) J. M. Savéant, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 37 (1983) 365.
- [116] B. Aalstad, A. Ronlan, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 649.
- [117] C. Amatore, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 144 (1983) 59.
- [118] C. P. Andrieux, L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 42 (1973) 223.
- [119] P. Carsky, R. Zahradnik, *Theor. Chim. Acta* 20 (1971) 343.
- [120] E. Dormann, *Phys. Bl.* 39 (1983) 220.
- [121] H. J. Keller, D. Nothe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62 (1980) 181.
- [122] R. Wilkens, H. P. Geserich, W. Ruppel, P. Koch, D. Schweitzer, H. J. Keller, *Solid State Commun.* 41 (1982) 615.
- [123] J. Mortensen, J. Heinze, unveröffentlicht.
- [124] M. Mastrogostino, L. Nadjo, J. M. Savéant, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 721, 751.
- [125] L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 48 (1973) 113.
- [126] L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 33 (1971) 419.
- [127] S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2377.
- [128] R. F. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* 18 (1968) 329.
- [129] G. Alberts, I. Shain, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1859.
- [130] H. B. Hermann, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 396.
- [131] R. N. Adams, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 175.
- [132] R. L. Hand, R. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 850.
- [133] R. F. Nelson in A. Weissberger, N. L. Weinberg: *Techniques of Chemistry*, Bd. 5, Teil 1, Kapitel 5, Wiley, New York 1974.
- [134] V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 2757, 2775, 3171.
- [135] V. Svanholm, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1454.
- [136] A. J. Fry, A. Schuettenberg, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2452.
- [137] H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 911.
- [138] H. Wendt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 256.
- [139] F. Beck: *Electroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [140] P. J. Elving, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 3392.
- [141] F. M'Halla, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4120.
- [142] V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 349, 583.
- [143] S. Feldberg, L. Jetic, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2439.
- [144] G. A. Russel, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5663.
- [145] J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 413.
- [146] C. Amatore, J. Chaussard, J. Pinson, J. M. Savéant, A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6012.
- [147] C. Amatore, J. Pinson, K. M. Savéant, A. Thiébault, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 75.
- [148] G. Mabon, G. Le Guillanton, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* 130 (1981) 387.
- [149] J. Delany, A. Lebouc, A. Tallec, J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 387.
- [150] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3034.
- [151] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.
- [152] L. Ebersson, L. Jönsson, L. G. Wistrand, *Tetrahedron* 38 (1982) 1087.
- [153] J. M. Savéant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* 8 (1963) 905; 12 (1967) 629, 1545.
- [154] D. N. Bailey, D. M. Hercules, D. K. Roe, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 190.

- [155] S. F. Nelsen, L. Echegoyen, E. L. Clennan, D. H. Evans, D. A. Corrigan, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1130.
- [156] J. Heinze, J. Schwartz, C. Heyne, 10. Sandbjerg Meeting, Dänemark 1981.
- [157] A. J. Bard, A. Merz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2959.
- [158] L. Byrd, L. L. Miller, D. Pletcher, *Tetrahedron Lett.* 24 (1972) 2419.
- [159] R. P. Van Duyne, C. R. Reilly, *Anal. Chem.* 44 (1972) 142, 152, 158.
- [160] M. S. Shuman, I. Shain, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1818.
- [161] A. J. Klein, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 757.
- [162] K. M. O'Connell, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1373.
- [163] A. A. Frost, R. G. Pearson: *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [164] O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 37 (1983) 851.
- [165] M. Szwarc: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Bd. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [166] W. F. Ames: *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 2. Auflage, Academic Press, New York 1977.
- [167] S. Pons in A. J. Bard: *Electroanalytical Chemistry*, Bd. 13, Marcel Dekker, New York 1984, S. 115ff.
- [168] B. Speiser, A. Rieker, *J. Electroanal. Chem.* 102 (1979) 1.
- [169] M. Penczek, Z. Stojek, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* 170 (1984) 99.
- [170] A. R. Mitchell, R. Wait: *The Finite Element Method in Partial Differential Equations*, Wiley, New York 1977.
- [171] S. W. Feldberg in J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., H. C. MacDonald: *Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York 1972.
- [172] T. Joslin, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 49 (1974) 178.
- [173] I. Ruzic, S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.* 50 (1974) 153.
- [174] R. Seeber, S. Stefani, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1011.
- [175] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.* 127 (1981) 1.
- [176] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 146 (1983) 397.
- [177] J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.* 165 (1984) 61.
- [178] K. B. Oldham, J. Spanier, *J. Electroanal. Chem.* 26 (1970) 331.
- [179] K. B. Oldham, *Anal. Chem.* 44 (1972) 196; 45 (1973) 39.
- [180] J. C. Imbeaux, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 1969.
- [181] E. Ahlberg, V. D. Parker, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 57, 73.
- [182] A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* 168 (1984) 299; 172 (1984) 11.

Asymmetrische Diels-Alder- und En-Reaktionen in der Organischen Synthese

Von Wolfgang Oppolzer*

**Neue synthetische
Methoden (48)**

Eine rasch wachsende Fülle von Ergebnissen bezeugt die Leistungsfähigkeit asymmetrischer Diels-Alder- und En-Reaktionen zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen. Der vorliegende Aufsatz erfaßt systematisch und kritisch eine Auswahl stereoseitendifferenzierender Prinzipien unter Einbeziehung neuester, spektakulärer Fortschritte. Die „chirale Information“ entstammt im allgemeinen kovalent gebundenen Hilfsgruppen; einige Hilfsstoffe sind kristallin, preiswert und bequem aus natürlichen Quellen (Monoterpenen, Hydroxysäuren, Aminosäuren, Steroiden und Zuckern) zugänglich. Durch nicht-destruktive Chiralitätsübertragung entstehen bis zu vier Asymmetriezentren mit voraussagbarer relativer und absoluter Konfiguration. Abspaltung der Hilfsgruppe (teils unter effizienter Rückgewinnung des Hilfsstoffs) von den diastereomerenreinen Addukten ergibt eine Reihe polyfunktioneller, enantiomerenreiner Synthesebausteine. Ihr Potential zeigt sich bei Synthesen von physiologisch interessanten chiralen Naturstoffen wie Prostaglandinen, Antibiotica, Terpenoiden, Shikimisäure und α -Allokaininsäure.

1. Einleitung

Der effiziente Aufbau enantiomerenreiner Verbindungen mit komplizierter Struktur ist für den Chemiker eine faszinierende Herausforderung^[1]. Erst kürzlich entfaltete sich eine breite und intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der asymmetrischen Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Unter diesen Reaktionstypen verdient die Diels-Alder-Addition besondere Aufmerksamkeit. Der vorliegende Fortschrittsbericht widmet sich einem aktuellen Thema: der Steuerung der absoluten Konfiguration bei dieser Reaktion. Dabei werden grundlegende Prinzipien erläutert und deren strategische Anwendungen zur Synthese von Naturstoffen vorgestellt. Überdies

kommt die Gültigkeit analoger Konzepte für asymmetrische En-Reaktionen zur Sprache. Als Kriterien für die Auswahl repräsentativer Beispiele gelten hohe Stereodifferenzierung sowie gute Abspaltbarkeit der chiralen Hilfsgruppen. Mechanistische Diskussionen setzen kinetisch kontrollierte Reaktionen voraus und sollten die dreidimensionale Natur rivalisierender Übergangszustände veranschaulichen.

2. Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen – Allgemeines

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1928 wurde die Diels-Alder-Reaktion zu einer der leistungsfähigsten Methoden der Organischen Synthese ausgebaut^[2]. Eine Schlüsselrolle spielt die konzertierte, regioselektive Knüpfung von zwei Bindungen, bei der bis zu vier Chiralitätszentren entstehen.

[*] Prof. Dr. W. Oppolzer
Département de Chimie Organique, Université de Genève
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)