

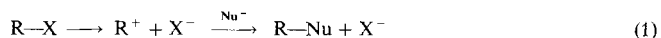
# Elektronentransfer und chemische Reaktion: schrittweise oder konzertiert? – zur Konkurrenz von nucleophiler Substitution und Elektronenübertragung\*\*

Bernd Speiser\*

Professor Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

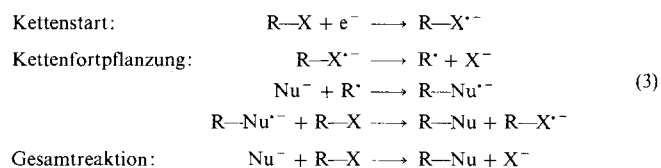
Reaktionsmechanismen sind wichtige Bausteine unserer Vorstellung von chemischen Umsetzungen: Sie ermöglichen nicht nur deren anschauliche Beschreibung, sondern auch deren Klassifizierung in grundlegende Typen. Immer wieder stellen sich in diesem Zusammenhang allerdings Fragen, z.B. ob die Mechanismen zur Erklärung experimenteller Daten ausreichen, ob die Vorstellungen über einen Mechanismus korrekt sind oder wie man zwischen ähnlichen Mechanismen unterscheiden kann.

So wird seit geraumer Zeit diskutiert, ob für die nucleophile Substitution einer Abgangsgruppe  $X^-$  durch ein Nucleophil  $Nu^-$  neben den lehrbuchbekannten<sup>[1]</sup>  $S_N1$ - [zwei Elementarschritte, Reaktion (1)] und  $S_N2$ -Varianten [ein Elementarschritt, Reaktion (2)] auch alternative Wege in Frage kommen.



Dabei werden insbesondere Elektronentransfer(ET)-Reaktionen diskutiert<sup>[2]</sup>, bei denen  $Nu^-$  als Eielektronendonator fungiert. Dies steht im Gegensatz zur klassischen Charakterisierung des Nucleophils  $Nu^-$  als Elektronenpaardonator.

Ist die Elektronenübertragung von der Folgereaktion (monomolekulare Spaltung der Bindung zur Abgangsgruppe) durch eine Substratradikalanion-Zwischenstufe getrennt (Outer-sphere-ET, zur Definition vgl. Lit.<sup>[3]</sup>), läßt sich in vielen Beispielen eine  $S_{RN}1$ -Kettenreaktion (3) nachweisen<sup>[4, 5]</sup> (Kettenstart photochemisch, elektrochemisch, durch ein Reduktionsmittel oder „thermisch“ durch  $Nu^-$  selbst; Abbruchreaktionen nicht angegeben).



[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser

Institut für Organische Chemie der Universität

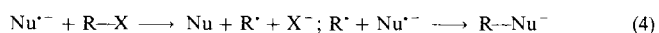
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Telefax: Int. + 7071/29-6205

E-mail: bs@chem3.orgchemie.chemie.uni-tuebingen.de

[\*\*] Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Heisenberg-Stipendium, J.-M. Savéant, Paris, und H. Lund, Aarhus, für die freundliche Übersendung von Vorab- und Sonderdrucken sowie U. Bee für technische Hilfe bei der Erstellung von Abbildung 2.

Ein Inner-sphere-Prozeß (zur Definition vgl. Lit.<sup>[3]</sup>), bei dem ET, Bindungsbruch und -bildung in einem einzigen Schritt konzertiert verlaufen, entspricht dem klassischen  $S_N2$ -Mechanismus [Gl. (2)]. In einer hypothetischen dritten Variante [dissoziativer Outer-sphere-ET<sup>[5]</sup>; Reaktionen (4) oder (5)] erfolgen ET und Bruch der  $R-X$ -Bindung konzertiert; die Bildung des Produkts (Bindungsknüpfung) ist ein zweiter Elementarschritt. Im Unterschied zum  $S_N2$ -Mechanismus bildet das Nucleophil im Übergangszustand keine Bindung zum Reaktionszentrum: Von  $Nu^-$  aus betrachtet handelt es sich um eine Outer-sphere-Reaktion.



Die Alternativen zur klassischen Auffassung der  $S_N$ -Reaktionen sind also eng mit der ET-Theorie (Marcus-Theorie)<sup>[6]</sup> und insbesondere ihrer Erweiterung auf den dissoziativen ET<sup>[7]</sup> durch Savéant verknüpft<sup>[8]</sup>.

Die Marcus- und die Savéant-Theorie gelten sowohl für ET-Reaktionen zwischen Elektronendonator und -acceptor als auch für elektrochemische Reaktionen zwischen Donor oder Acceptor und Elektrode. Bei diesen kann die freie Aktivierungsenthalpie des Elektronentransfers  $\Delta G^{\ddagger}$  durch Cyclovoltammetrie<sup>[7, 9–12]</sup> bestimmt werden. Wichtig sind dabei die Peakverbreiterung in den Voltammogrammen, quantitativ ausgedrückt durch die Halbpeakbreite  $E_p - E_{p/2}$ , und die Peakverschiebung in Abhängigkeit von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$ ,

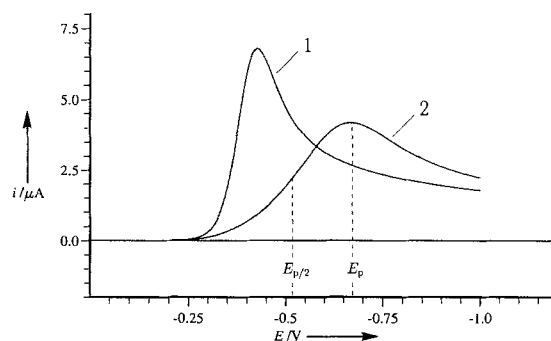
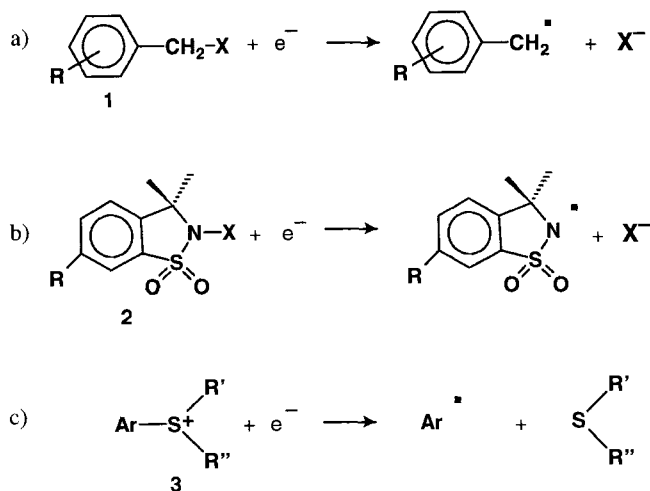


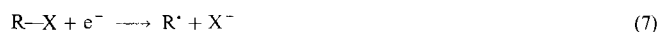
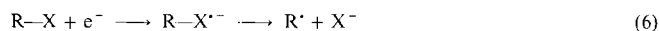
Abb. 1. Cyclovoltammometrische Peaks für einen reversiblen, diffusionskontrollierten (Kurve 1) und einen quasireversiblen, durch Diffusion und den ET kontrollierten (Kurve 2) Prozeß;  $E_p$ : Peakpotential;  $E_{p/2}$ : Potential, bei dem der Strom die Hälfte des Stroms am Peak erreicht, angegeben für Kurve 2;  $E_p - E_{p/2}$ : Halbpeakbreite; simulierte Cyclovoltammogramme mit  $E^0 = -0.4$  V, Konzentration  $c = 10^{-4}$  M, elektroaktive Fläche  $A = 0.08$  cm<sup>2</sup>, Diffusionskoeffizient  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $v = 1.0$  Vs<sup>-1</sup>, bei Kurve 2 zusätzlich: Transferkoeffizient  $\alpha = 0.3$ , Geschwindigkeitskonstante des heterogenen ET  $k_s = 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup>.

$dE_p/d \log v$  (zur Definition der Peakgrößen vgl. Abb. 1). An mehreren Spaltungsreaktionen [beispielsweise Schema 1 a–c] wurden die theoretischen Voraussagen experimentell geprüft und bestätigt.



Schema 1. Reduktive Spaltung von Benzylhalogeniden 1, *N*-Halogensulfonaten 2 und Sulfoniumkationen 3.

Dabei wurden auch die Faktoren bestimmt, die den Übergang von der schrittweisen Reaktion (6) zum konzertierten Ablauf (7) beeinflussen (Abb. 2).



Für die Reduktion der Benzylhalogenide 1, der *N*-Halogensulfonate 2 und der Sulfoniumkationen 3 sind die Energie des  $\pi^*$ -LUMOs, das das Elektron bei der Bildung des Radikalanions aufnimmt, und die Dissoziationsenergie der R-X-Bindung entscheidend (Abb. 2b und 2c). So werden nitrosubstituierte Benzylhalogenide 1 ( $R = NO_2$ ;  $X = Cl, Br$ ) mit niedrigliegendem  $\pi^*$ -LUMO nach Reaktion (6) umgesetzt, da die Reduktion zum Radikalanion sehr leicht abläuft (wenig negatives Formalpotential  $E_{RX/RX^{\bullet-}}^0$ ). Cyano- oder unsubstituierte Benzylhalogenide ( $R = CN, H$ ;  $X = Cl, Br$ ) mit energetisch höher liegendem  $\pi^*$ -LUMO werden dagegen konzertiert gespalten [Reaktion (7)]<sup>[10]</sup>. Bei ähnlicher Lage des LUMOs wie in den Benzylhalogeniden werden die Sulfonate 2 ( $R = NO_2$ ,  $X = Br, Cl$ ) konzertiert nach Reaktion (7) umgesetzt<sup>[11]</sup>, da die N-X-Bindung schwächer ist als die C-X-Bindung. Das Fluorid ( $R = NO_2$ ,  $X = F$ ) mit hoher N-F-Bindungsdissoziationsenergie reagiert dagegen nach Reaktion (6). Analog verläuft die reduktive Spaltung von Alkyl- (schwächere C-X-Bindung: konzertiert) und Arylhalogeniden (stärkere C-X-Bindung: schrittweise)<sup>[7]</sup>. Bei der Reduktion von Dialkyl(aryl)sulfoniumkationen 3<sup>[11]</sup> wurde an zwei Beispielen ( $R' = CH_3$ ,  $R'' = CH_2C_6H_5$  und  $Ar = Phenyl, Naphthyl$ ) deutlich, daß der Mechanismus von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit bei der Cyclovoltammetrie abhängt: Bei niedrigem  $v$  sind die Daten mit einem konzertierten, bei hohem  $v$  dagegen mit einem schrittweisen Ablauf in Einklang. Mit fallendem  $v$  (langsamer werdender Zeitskala) verschieben sich die Peaks im Voltammogramm zu weniger negativen Elektrodenpotentialen  $E$ . Dies ist in Einklang mit der Tat-

sache, daß die Kinetik des Elektronenübergangs kontrollierend wirkt. Verläuft die Reaktion bei positiverem  $E$ , verringert sich die Energie von  $RX + e^-$  und damit die thermodynamische Triebkraft<sup>[8]</sup> der Reaktion. Dies führt zu konzertiertem Ablauf (Abb. 2d).

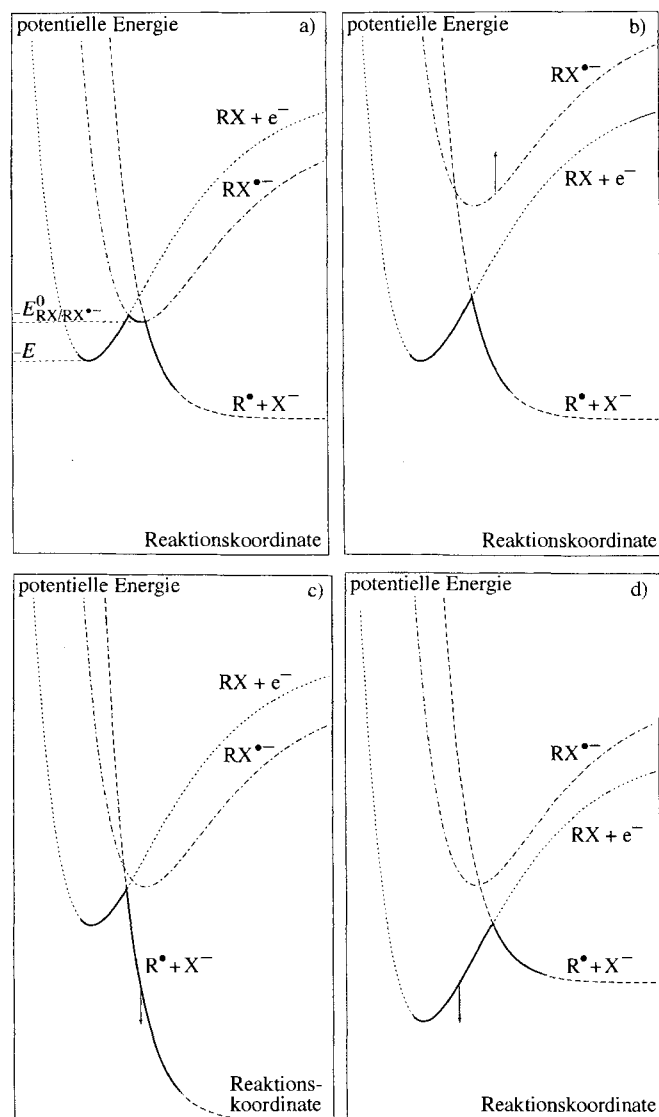


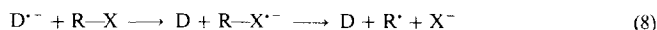
Abb. 2. Einflüsse auf den Ablauf eines ETs mit gekoppeltem Bindungsbruch; die potentielle Energie des Substrats  $R-X$  (---), seines Reduktionsprodukts  $R-X^{\bullet-}$  (---) und der Spaltungsprodukte  $R^{\bullet} + X^-$  (---) sind jeweils als Funktion der Reaktionskoordinate (vereinfacht: Abstand  $R-X$ ) dargestellt, der günstigste Weg für die Reaktion (Energieprofil) folgt der verstärkten Linie. Die Pfeile deuten Veränderungen der jeweiligen Potentialkurve gegenüber der Ausgangssituation a) (schrittweisen Mechanismus, zwei Übergangszustände, Outer-sphere-ET) an: b) Erhöhung der LUMO-Energie von  $R-X^{\bullet-}$ , negativeres  $E_{RX/RX^{\bullet-}}^0$ , c) Verringerung der Dissoziationsenergie, schwächere  $R-X$ -Bindung, d) Verringerung der Triebkraft, positiveres Elektrodenpotential  $E$ . Alle drei Variationen führen zu bevorzugt konzertiertem Verlauf (ein Übergangszustand, dissoziativer Outer-sphere-ET).

Erhöhte Triebkraft liegt dagegen bei pulsradiolytischem ET vor. Die Reduktion von 3-Brommethylbenzonitril in Wasser verläuft unter diesen Bedingungen schrittweise, die elektrochemische Reduktion in  $CH_3CN$  konzertiert<sup>[11]</sup>.

Da auch Solvenseffekte eine Rolle spielen könnten, wurde der Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die reduktive Spal-

tung von  $\text{CF}_3\text{Cl}$  in ab-initio-Rechnungen überprüft<sup>[13]</sup>. Polare Solventien begünstigen demnach den konzertierten Ablauf, das für „Gasphasenrechnungen“ beobachtete Minimum in der Energiehyperfläche für  $\text{CF}_3\text{Cl}^{\cdot-}$  verschwindet.

Lassen sich die elektrochemischen Resultate auf homogene Reaktionen übertragen? Die elektronenspendende Kathode wird dabei durch einen Einelektronendonator  $\text{D}^{\cdot-}$  ersetzt.



Während des ETs nach Reaktion (8) (schrittweise, outer sphere) oder (9) (konzertiert, outer sphere, dissoziativ) geht  $\text{D}^{\cdot-}$  keine Bindung ein; Donormoleküle können beispielsweise Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe oder Heteroarene sein. Diese sind in Solventien wie DMF persistent, ihre Reaktionsmöglichkeiten mit Acceptoren gut untersucht<sup>[14]</sup>.

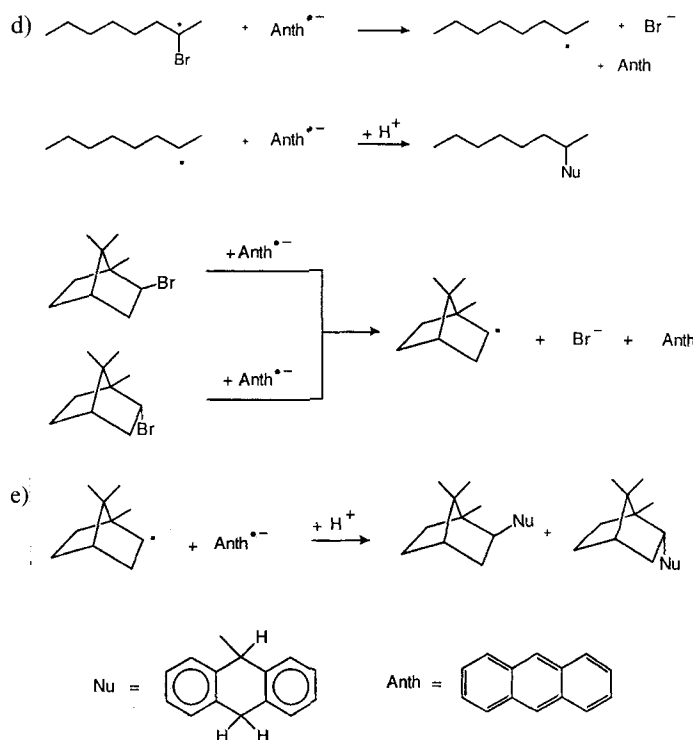
Experimentell läßt sich der Mechanismus cyclovoltammetrisch<sup>[15]</sup>, aber auch durch Messungen an rotierenden Scheiben- oder Ultramikroelektroden verfolgen<sup>[16]</sup>. An der Elektrode wird das Radikalanion  $\text{D}^{\cdot-}$  erzeugt, das mit  $\text{R}-\text{X}$  nach Gleichung (8) oder (9) reagiert<sup>[17]</sup>, wobei der neutrale Donor zurückgebildet wird. Das Redoxpaar  $\text{D}/\text{D}^{\cdot-}$  dient also als Mediator in einer indirekten Elektrolyse<sup>[18]</sup>.

Lund et al. haben Substrate wie Alkyl- und Arylhalogenide, aktivierte Olefine,  $\text{CO}_2$  und Anhydride getestet<sup>[14]</sup>: Durch geeignete Wahl der Donormoleküle kann über deren Redoxpotential die Triebkraft der Reaktion und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gesteuert werden. Schrittweiser [Reaktion (8)] oder konzertierter [Reaktion (9)] Ablauf wird wie beim direkten ET an einer Elektrode festgestellt<sup>[7]</sup>.

Der Übergang zur  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wird erreicht, wenn  $\text{D}^{\cdot-}$  und  $\text{R}$  wechselwirken. Dann entspricht  $\text{D}^{\cdot-}$  einem Nucleophil und ist im Übergangszustand an  $\text{RX}$  gebunden: Der Outer-sphere-wird zum Inner-sphere-ET, Bindungsbildung und -bruch verlaufen konzertiert. Die Varianten dissoziativer Outer-sphere-ET und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion sollten sich in ihrem stereochemischen Verlauf, ihrer Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  und in ihrer Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  unterscheiden.

Eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion (2) an einem Kohlenstoffatom verläuft unter Inversion der Konfiguration (Waldensche Umkehr)<sup>[11]</sup>: Das Nucleophil greift als Elektronenpaardonor das Reaktionszentrum aus räumlichen und elektronischen Gründen von der der Abgangsgruppe abgewandten Seite her an. Die damit verknüpften hohen Anforderungen an die relative Ausrichtung von  $\text{Nu}$ ,  $\text{R}$  und  $\text{X}$  im Übergangszustand führen zu der hohen Aktivierungsentropie (z.B.  $\Delta S^\ddagger = -67.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für die Reaktion zwischen *n*-Butylbromid und dem Anthracenradikalanion)<sup>[19]</sup>. Da Nucleophil und Reaktionszentrum eine bindende Wechselwirkung eingehen, ist  $\Delta H^\ddagger$  mit  $37.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das genannte Beispiel<sup>[19]</sup> relativ niedrig.

Demgegenüber sind eine Reihe bimolekularer nucleophiler Substitutionen bekannt, die zumindest partiell unter Racemisierung verlaufen (Schema 2)<sup>[14, 20]</sup>, was durch intermediäre Bildung eines Radikals  $\text{R}^{\cdot}$  bei dissoziativem ET erklärt werden kann (für weitere Beispiele vgl. Lit.<sup>[15]</sup>). Hierbei muß das Nucleophil nicht notwendigerweise auf der C-X-Achse angreifen. Die Bindungsspaltung könnte auch bei seitlichem Angriff des dann als Einelektronendonor wirkenden Nucleophils ab-



Schema 2. Beispiele für bimolekulare nucleophile Substitutionen, die (partiell) unter Racemisierung verlaufen; d) 92% Racemisierung, e) Isomerenverhältnis etwa 1:1, unabhängig vom eingesetzten Bromid.

laufen, was sich in einem geringeren Betrag von  $\Delta S^\ddagger$  (z.B.  $-36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  für die Reaktion von Bornylbromid mit dem Anthracenradikalanion)<sup>[14]</sup> äußert. Das intermediäre  $\text{R}^{\cdot}$  reagiert mit einem zweiten Molekül  $\text{Nu}^{\cdot-}$  unter Bildung des Produktanions [Gl. (4)], das schließlich protoniert wird<sup>[21]</sup>. Hat das Nucleophil selbst keinen Radikalcharakter, tritt auch direkte Produktbildung ein [Gl. (5)].

Der Einfluß auf  $\Delta G^\ddagger$  wird vergleichend betrachtet<sup>[14, 22]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ET}}$  von ET-Reaktionen eines Substrats mit Donoren unterschiedlichen Redoxpotentials (und damit unterschiedlicher Triebkraft der Reaktion) werden  $k_{\text{SUB}}$  der Substitutionsreaktion am Substrat gegenübergestellt. Hat  $k_{\text{SUB}}$  einen Wert, wie er für eine ET-Reaktion gleicher Triebkraft erwartet wird, schließt man auf einen ET-Ablauf nach Gleichung (9). Für eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit stabilisierender Bindung im Übergangszustand liegt  $k_{\text{SUB}}$  dagegen beträchtlich höher. Dies wird für sterisch wenig anspruchsvolle Alkylhalogenide auch festgestellt, während im Falle des Isobornylbromids  $k_{\text{ET}}/k_{\text{SUB}}$  etwa 1 ist.

Damit ergibt sich folgendes Bild: Ist das Reaktionszentrum für das Nucleophil von der Rückseite her gut zugänglich, ist der konzertierte  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Weg energetisch bevorzugt. Ein sterisch abgeschirmtes Reaktionszentrum kann aber dennoch über einen wenig richtungsspezifischen und daher durch  $\Delta S^\ddagger$  begünstigten ET Produkte bilden.

Kontrovers diskutiert wird, ob ET- und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zwei verschiedene Übergangszustände aufweisen<sup>[2, 5, 14]</sup>. Alternativ könnte ein Spektrum von Reaktionswegen mit variablem ET-Anteil existieren, dessen extreme Ausprägungen die beiden Mechanismen sind<sup>[14]</sup>. Anders formuliert<sup>[23, 24]</sup>: Gibt es einen aktivierten Komplex, der sich vom  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Übergangszustand

unterscheidet, aber zu einer nucleophilen Substitution führt, wobei die Reaktion durch dissoziativen Outer-sphere-ET eingeleitet wird?

Lund und Mitarbeiter argumentieren für ein Spektrum von Mechanismen<sup>[14, 16, 25]</sup>. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit hängt linear von der Triebkraft der Reaktion ab, was einen Wechsel des Übergangszustands unwahrscheinlich macht. Auch andere Ergebnisse (D = Anthracen, R-X = Methylhalogenide<sup>[26]</sup>; D = 1,4-Naphthalindicarbonitril, R-X = Benzylbromide<sup>[27]</sup>) sprechen für eine Konkurrenz zwischen den Mechanismen, im letzteren Fall kontrolliert durch das Solvens (CH<sub>3</sub>CN oder DMF).

Sastry und Shaik versuchten, die unterschiedlichen Übergangszustände für S<sub>N</sub>2- und ET-Reaktionen auf der berechneten Energiehyperfläche der Reaktion von CH<sub>2</sub>=O<sup>•-</sup> mit CH<sub>3</sub>Cl zu lokalisieren, konnten aber nur Inner-sphere-Varianten mit Bindung des Donors feststellen<sup>[24]</sup>. Auch für die Reaktion von CHY=O<sup>•-</sup> mit CH<sub>3</sub>X (Y = H, CH<sub>3</sub>, CN; X = Cl, Br, I) konnte nur ein Übergangszustand festgestellt werden, von dem aus in Abhängigkeit von X und Y entweder Inner-sphere-ET oder Substitution abläuft<sup>[28]</sup> (Spektrum von Mechanismen).

In einer aktuellen Arbeit belegen Savéant und Mitarbeiter<sup>[29]</sup> durch ab-initio-Rechnungen für die Umsetzungen von CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub><sup>•-</sup> mit CH<sub>3</sub>F, daß zwei (S<sub>N</sub>2, ET), für die Reaktionen von CH<sub>2</sub>O<sup>•-</sup> mit CH<sub>3</sub>F oder CH<sub>3</sub>Cl dagegen, daß drei Übergangszustände (S<sub>N</sub>2 über O- oder C-Atom des Formaldehyd-Radikalanions, ET) vorliegen, deren energetische und entropische Verhältnisse in erstaunlich guter Weise mit den obigen Überlegungen in Einklang sind.

Rechnungen an komplexeren Systemen könnten weitere Beiträge zum Verständnis der S<sub>N</sub>2-Reaktion liefern, aber letztlich muß anhand verfeinerter Experimente entschieden werden. Ebersson sagte bereits 1987 voraus, daß die Alternativen zu den klassischen S<sub>N</sub>-Mechanismen „in all likelihood ... will create vigorous discussion in parts of the scientific community, and agreement about their mechanism will be slow to come to“<sup>[30]</sup>. Nahezu zehn Jahre später ist die Frage noch nicht endgültig geklärt. Derzeit muß aber der dissoziative Outer-sphere-ET für S<sub>N</sub>2-Substitutionen trotz Kritik<sup>[2, 24]</sup> als Ergänzung zum klassischen Reaktionsweg angesehen werden, so wie der S<sub>RN</sub>1-Mechanismus für monomolekulare Umsetzungen diskutiert wird. Auch die Standardreaktionsmechanismen der Lehrbuchliteratur sind also nicht vor Ergänzungen gefeit.

**Stichworte:** Cyclovoltammetrie • Elektronentransfer • Nucleophile Substitutionen • Reaktionsmechanismen

- [1] F. A. Carey, R. J. Sundberg (Hrsg.: H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 1995.  
[2] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987.

[3] In einem Outer-sphere-ET werden Bindungen entweder in der Zeitskala des Experiments nicht oder aber in einem vom ET getrennten Elementarschritt geknüpft oder gebrochen [5, 22]. Beim Inner-sphere-ET werden in einem Elementarschritt die Bindungsverhältnisse konzentriert geändert.

- [4] E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414–421.  
[5] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1–130.  
[6] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111–1121.

- [7] J.-M. Savéant, *Adv. Electron Transfer Chem.* **1994**, *4*, 53–116.  
[8] Ausgehend von der Annahme eines harmonischen Oszillators für Edukte und Produkte (potentielle Energie als Funktion der Bindungslänge ist eine Parabel) setzt sich bei Marcus die freie Standardaktivierungsenthalpie  $\Delta G_0^*$  einer ET-Reaktion aus einer inneren ( $\lambda_i$ ) und einer äußeren ( $\lambda_o$ ) Reorganisationsenergie zusammen [Gl. (10)] [6]. Diese Energien resultieren aus Bindungswinkel- und -längenänderungen oder der Umorientierung von Solvensmolekülen.

$$\Delta G_0^* = \frac{\lambda_i + \lambda_o}{4} \quad (10)$$

Savéant [7] ersetzt für den ET mit konzentriertem Bindungsbruch die Parabel des harmonischen Oszillators durch eine Morse-Kurve und erhält Gleichung [11],

$$\Delta G_0^* = \frac{D + \lambda_i + \lambda_o}{4} \quad (11)$$

wobei  $D$  die Dissoziationsenergie der gelösten Bindung ist. In beiden Fällen hängt die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  nach Gleichung (12) quadratisch von der Triebkraft der Reaktion,  $-\Delta G^0$ , ab [31]:

$$\Delta G^* = \Delta G_0^* \left( 1 \pm \frac{\Delta G^0}{4\Delta G_0^*} \right)^2 \quad (12)$$

(+ für Hin-, – für die Rückreaktion; Arbeitsterme zur Bildung von Precursor- und Successor-Komplexen vernachlässigt [31]). Der Standardwert  $\Delta G_0^0$  wird für  $\Delta G^0 = 0$  erhalten.

- [9] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10 595–10 602.  
[10] C. P. Andrieux, E. Differding, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6592–6599.  
[11] C. P. Andrieux, M. Robert, F. D. Saeva, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7864–7871.  
[12] C. P. Andrieux, A. Le Gorand, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6892–6904.  
[13] J. Bertran, I. Gallardo, M. Moreno, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9576–9583.  
[14] H. Lund, K. Daasbjerg, T. Lund, S. U. Pedersen, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 313–319.  
[15] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, in *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions, Vol. 6, 4/E, Part 2* (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley, **1986**, S. 305–390.  
[16] K. Daasbjerg, S. U. Pedersen, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 424–430.  
[17] Liegt das Gleichgewicht  $D^{\bullet-} + RX \rightleftharpoons D + RX^{\bullet-}$  (kontrolliert durch die beiden Potentiale  $E_{D^{\bullet-}}^0$  und  $E_{RX^{\bullet-}}^0$ ) nicht auf der Seite der Produkte, führt die irreversible Spaltung in  $R^{\bullet}$  und  $X^{\bullet-}$  dennoch zum Ablauf der Reaktion.  
[18] E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 681–699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 683–701.  
[19] C. P. Andrieux, G. Delgado, J.-M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 141–154.  
[20] É. Hebert, J.-P. Mazaleyrat, Z. Welvart, L. Nadjo, J.-M. Savéant, *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 75–81.  
[21] Die Radikale  $R^{\bullet}$  können in einer Konkurrenzreaktion weiter zu Anionen reduziert werden [14].  
[22] D. Lexa, J.-M. Savéant, K.-B. Su, D.-L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7617–7625.  
[23] S. 191 in Lit. [2].  
[24] G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3290–3291.  
[25] K. Daasbjerg, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 299–302.  
[26] K. Daasbjerg, T. B. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 128–132.  
[27] Y. Huang, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2157–2158.  
[28] G. N. Sastry, D. Danovich, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1208–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1098–1100.  
[29] J. Bertran, I. Gallardo, M. Moreno, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5737–5744.  
[30] S. 202 in Lit. [2].  
[31] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6788–6795.