

Elektrodendesign**Eine chemisch modifizierte Platinelktrode als zweizähniger Diaminligand zur Bildung wohldefinierter immobilisierter Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe****

Filip Novak, Bernd Speiser,* Ekkehard Lindner,
Zhong-Lin Lu und Hermann A. Mayer

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 60. Geburtstag gewidmet

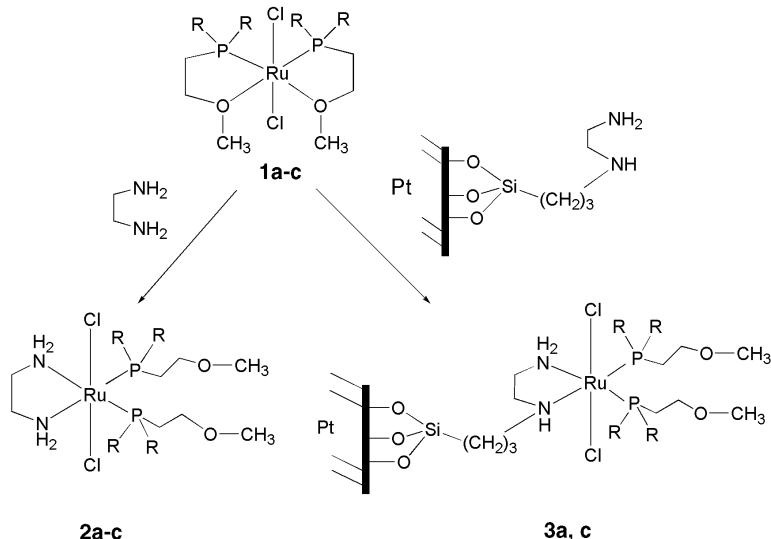
Die Bindung von katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexen an inerte Festkörper oder Polymerträger wird mit zunehmendem Interesse erforscht.^[1,2] Ausgehend von der Sol-Gel-Chemie der Alkoxy silane wurde kürzlich das Konzept einer „Chemie in Interphasen“ vorgeschlagen,^[3,4] um homogene Katalysatoren besonders effizient zu immobilisieren.^[5] Für eine Interphase, in der sich das Lösungsmittel mit dem Substrat sowie mit dem Polymer, das die reaktiven Zentren trägt, intensiv durchdringt, erwartet man sowohl Vorteile der homogenen Katalyse (hohe Aktivität, Selektivität und Reproduzierbarkeit) als auch der heterogenen Katalyse (einfache Aufarbeitung). Kürzlich wurde zudem beschrieben, dass Synergien bei der Kombination solcher Aggregate in dreidimensionalen Architekturen mit elektrochemischen Systemen möglich sein könnten.^[6]

Chemisch modifizierte Elektroden (CMEs)^[7] mit gebundenen aktiven Zentren sind eine besondere Art von Interphasen. Sie werden in verschiedenen Bereichen wie der Katalyse,^[8] bei analytischen Anwendungen^[9] und in der Sensorik^[10] eingesetzt. Neben anderen Methoden^[7] wurde für die Immobilisierung metallorganischer Verbindungen^[11] die kovalente Verankerung auf einer metallischen Elektrode über Siloxan-Spacer eingesetzt.^[12]

Kürzlich^[13–16] haben wir mehrere Reihen von Bis(η^2 -O,P-ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexen **1** sowie deren Diaminderivate **2** synthetisiert. Die Komplexe hydrieren erfolgreich Carbonylverbindungen^[17] und wurden auch in Interphasensysteme überführt.^[13] In Abhängigkeit von den Substituenten an den Phosphor-

atomen sind ihre Stabilitäten und Reaktivitäten hoch variabel. So sind beispielsweise die Dimethylphosphan-Derivate **1c** im Gegensatz zum Bis(η^2 -O,P-ether-diphenylphosphan)-dichlororuthenium(II) **1a** äußerst empfindlich und konnten nicht isoliert werden.^[15] Jedoch katalysieren Bis(η^1 -P-ether-diphenylphosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe wie **2a** die direkte Hydrierung von Carbonylverbindungen,^[16] während die entsprechenden Dimethyl- und Diisopropyl-Derivate als effiziente Transferhydriertkatalysatoren wirken.^[14]

Da die Komplexe **1** und **2** redoxaktiv sind, sollte es möglich sein, ihre Eigenschaften und ihre Wechselwirkungen mit der Umgebung mithilfe elektrochemischer Techniken zu untersuchen. Zudem können Redoxprozesse verwendet werden, um die katalytische Aktivität von Übergangsmetallkomplexen zu kontrollieren.^[18] Hier berichten wir über die Wechselwirkung zwischen einer Platinelktrode, die mit [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan („en-Silan“^[19]) modifiziert wurde, und den Komplexen **1a–c**. Die elektrochemischen Eigenschaften der resultierenden an die Elek-



Schema 1. Bildung von Diaminderivaten (in Lösung: **2**; immobilisiert: **3**) aus Bis(η^2 -O,P-ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexen **1**; **a**: R = Ph, **b**: R = iPr, **c**: R = Me; die Bindung des Siloxanspacers an die Pt-Oberfläche ist möglicherweise komplexer als hier angegeben.^[28]

trodenoberfläche gebundenen Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe **3a,c** (Schema 1) werden mit denen von **2a-c** in Lösung verglichen.

Cyclovoltammetrische Daten der Komplexe **1a,b** – aufgrund der Labilität konnte von **1c** kein Cyclovoltammogramm erhalten werden – sowie der Derivate **2a-c** in einem CH₂Cl₂-Elektrolyten bilden die Grundlage zur Identifizierung der immobilisierten Spezies. Die Komplexe **1a,b** unterliegen einer schnellen, chemisch reversiblen Oxidation mit Formalpotentialen ähnlich dem der Standardsubstanz Ferrocen (Fc; Abbildung 1a, Tabelle 1). Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p deutet auf einen diffusionskontrollierten Einelektronenprozess hin, in dem die entsprechenden Ru^{III}-Spezies gebildet werden.

[*] F. Novak, Prof. Dr. B. Speiser

Universität Tübingen

Institut für Organische Chemie

Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

Fax: (+49) 7071-295518

E-mail: bernd.speiser@uni-tuebingen.de

Prof. Dr. E. Lindner, Dr. Z.-L. Lu, Prof. Dr. H. A. Mayer

Universität Tübingen

Institut für Anorganische Chemie

Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

[**] Elektrochemie von Übergangsmetallkatalysatoren, Teil 11. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“ sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung. Z.-L. L. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. – Teil 10: Lit. [18].

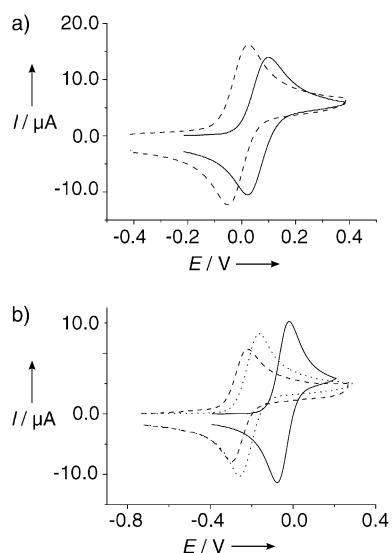


Abbildung 1. Cyclovoltammogramme an einer Pt-Scheibenelektrode in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ bei $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$. a) Bis(η^2 -O,P-ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexe: ausgezogene Kurve **1a** ($c = 6.2 \times 10^{-4} \text{ M}$), gestrichelte Kurve **1b** ($c = 5.8 \times 10^{-4} \text{ M}$). b) Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe: ausgezogene Kurve **2a** ($c = 6.1 \times 10^{-4} \text{ M}$), gestrichelte Kurve **2b** ($c = 4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$), gepunktete Kurve **2c** ($c = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Tabelle 1: Cyclovoltammetrische Potentialmerkmale von **1a,b** und **2**.

Komplex	$E^\circ [\text{V}]^{[a]}$	$\Delta E_p [\text{V}]$	Komplex	$E^\circ [\text{V}]^{[a]}$	$\Delta E_p [\text{V}]$
1a	+0.061	0.078	2a	-0.047	0.060
1b	-0.015	0.071	2b	-0.238	0.056
			2c	-0.219	0.073

[a] Relativ zum Fc/Fc^+ -Standardredoxpotential.^[26]

Die Diaminkomplexe **2a–c** werden ebenfalls in einem reversiblen Einelektronenübertragungsschritt oxidiert. Auch in diesem Fall wurde keine chemische Reaktion im Anschluss an den Elektronentransfer beobachtet (Abbildung 1b). Voltammetrische Untersuchungen mussten mit frischen Lösungen von **2b** sehr schnell durchgeführt werden, da sich der Komplex im verwendeten CH_2Cl_2 -Elektrolyten zersetzt. Die Werte der Formalpotentiale der Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe (Tabelle 1) entsprach in der Reihenfolge **2a** > **2c** > **2b** der chemischen Stabilität der Substanzen. Details zum Zusammenhang von Formalpotentialen, Elektronenstruktur und Stabilität der Komplexe werden wir in einer anderen Publikation beschreiben.^[20]

Für die Herstellung der mit der Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Gruppe modifizierten Elektroden (**3a,c**, Schema 1) nutzten wir den

hemilabilen Charakter des η^2 -O,P-Ether-Phosphanliganden^[13–16] in einer Reaktion mit Diaminen. Die in homogener Lösung bekannte Reaktion wurde hier mit dem auf der Elektrode verankerten Diamin en-Silan durchgeführt.^[21] Die erfolgreiche Modifizierung der polykristallinen Pt-Elektroden wird durch Redoxsignale für die CMEs **3a,c** in komplexfreiem Elektrolyten bewiesen (Abbildung 2, Tabelle 2). Der Redoxprozess der immobilisierten Komplexe ist chemisch reversibel, was das nahe 1 liegende Ladungsverhältnis $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ zeigt (Tabelle 2). Nach Reaktion von **1b** mit der silanisierten Elektrode konnte keine elektroaktive Spezies beobachtet werden. Das instabile **1c** reagierte mit der silanisierten Elektrode unter Bildung der persistenten CME **3c**, deren Charakterisierung möglich war. Die Redoxsignale für **3c** zeigen eine höhere Potentialseparation als die für **3a**, was auf einen verlangsamten Elektronentransfer hindeutet.^[22] Die oberflächengebundenen Spezies wurden durch Vergleich ihrer Redoxpotentiale mit denen der entsprechenden Komplexe **1** und **2** in homogener Lösung identifiziert. Die Formalpotentiale unterscheiden sich um nur +7 mV (**3a/2a**) und +40 mV (**3c/2c**) (Potentialverschiebung ΔE_{CME} aufgrund der Immobilisierung, Tabelle 2). Für Fc-modifizierte Elektroden wurden ähnliche Potentialverschiebungen beobachtet.^[23] Im Fall der Diphenylphosphankomplexe, bei denen alle drei Spezies **1a/2a/3a** untersucht werden konnten, ist die Potentialdifferenz zwischen dem gebundenen Redoxpaar und **1a** viel größer (Abbildung 2). Wir schließen daraus, dass in **3** ein ähnlicher Ligandensatz vorliegt wie in **2**. Die Kurvenform im Voltammogramm von **3a** ist typisch für ein immobilisiertes Redoxsystem, während das Voltammogramm von **3c** auf die Beteiligung eines langsamen Transportschritts hindeutet. Die lineare Abhängigkeit des Oxidationspeakstroms I_p^{ox} von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v

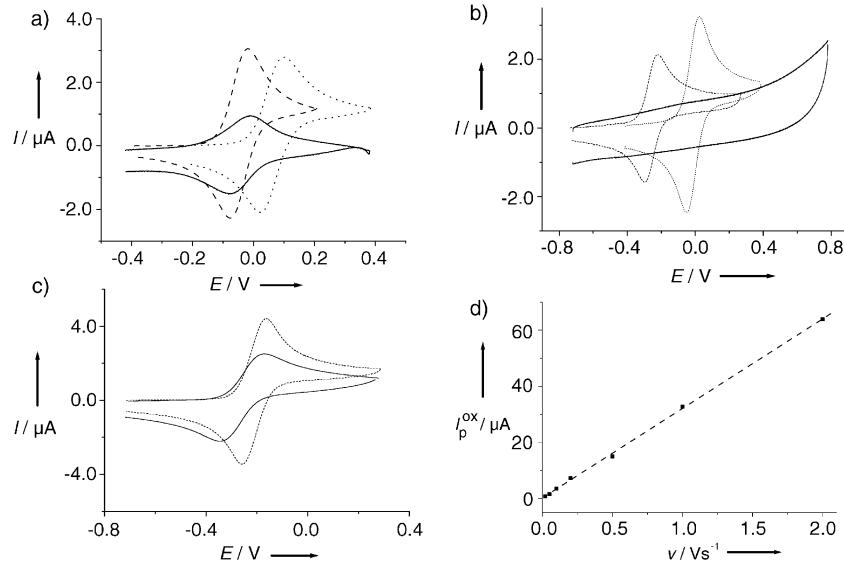


Abbildung 2. Cyclovoltammogramme (erster Zyklus; grundstromkorrigiert) der CMEs **3** mit Ru^{II}-Komplexen in CH_2Cl_2 bei $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ (ausgezogene Kurven). a) $R = \text{Ph}$, b) $R = \text{iPr}$, c) $R = \text{Me}$; gepunktete Kurven **1**, gestrichelte Kurven **2**; alle Cyclovoltammogramme der diffundierenden Spezies wurden so skaliert, dass mit denen der entsprechenden immobilisierten Komplexe vergleichbare Ströme erhalten wurden. d) Abhängigkeit des Peakstroms I_p^{ox} für CME **3a** von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v .

Tabelle 2: Parameter der chemisch modifizierten Elektroden **3a,c**.

Parameter	3a	3c
E^0 [V]	-0.040	-0.179
ΔE_p [mV] ^[a]	0.076	0.178
ΔE_{CME} [mV] ^[b]	0.007	0.040
Δ [$\times 10^{-10}$ mol cm $^{-2}$] ^[c]	0.48	0.71
Q_{ox}/Q_{red} ^[d]	1.05	1.08
$n^{[e]}$	1250	575

[a] Bestimmt bei $v=0.2$ Vs $^{-1}$. [b] $\Delta E_{CME} = E_{CME}^0 - E^0(2)$, wobei $E^0(2)$ das Formalpotential des entsprechenden Komplexes **2** in homogener Lösung ist (Tabelle 1). [c] Oberflächenkonzentration von Ru II , bestimmt aus der Fläche unter der Kurve des Potentialscans in positive Richtung.^[23] [d] Verhältnis der Oxidations- und der Reduktionsladung, aus der Fläche unter den beiden Kurvenzweigen. [e] Zahl der Potentialzyklen bis zum vollständigen Verschwinden der Oberflächenredoxaktivität.

(Abbildung 2 d) bestätigt, dass die Redoxzentren in **3a** oberflächengebunden sind. Für eine diffundierende Spezies würde man hingegen eine lineare Variation zwischen I_p^{ox} und $v^{1/2}$ erwarten.^[24]

Die Oberflächenkonzentration (Tabelle 2) entspricht bei **3a,c** maximal einer Monolage der Komplexe. Überraschenderweise erhalten wir bei der Modifizierung der silanisierten Pt-Elektrode mit **1a,c**, bereits nach 2 Stunden ungefähr denselben Bedeckungsgrad wie bei Immobilisierung von Ferrocenmonocarbonsäure nach 24 Stunden.^[23] Dies liegt vermutlich daran, dass die Ligandensubstitution schneller verläuft als die Bildung einer Amidbindung im Fc-Modell. Tatsächlich ist die schnelle Reaktion von Diaminen mit Ru II -Bis(etherphosphan)-Komplexen wohlbekannt.^[13–16] So ändert sich die Farbe einer Lösung von **1a** in CH₂Cl₂ sofort von Rot nach Gelb, wenn man einen geringen Überschuss an en-Silan zugibt.^[25] Der Peakstrom in Cyclovoltammogrammen von **3** nimmt bei aufeinander folgenden Zyklen kontinuierlich bis auf den Grundstrom ab (Abbildung 3). Dies gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass die redoxaktive Spezies auf der Elektrodenoberfläche immobilisiert ist. Die Stabilität der CMEs^[23] wurde aus der Zahl n an Potentialzyklen abgeschätzt, die vor dem Verschwinden der Oberflächenredoxaktivität durchgeführt werden konnten. Während **3a** mehr als 1200 Zyklen überdauerte, verlor **3c** seine Aktivität bereits nach 500 Zyklen. Die geringere Persistenz von **3c** ist im Einklang mit der Stabilität der Diaminkomplexe **2a,c** in Lösung.^[14–16,20]

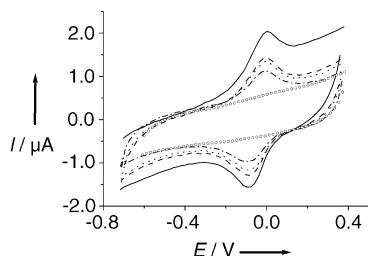
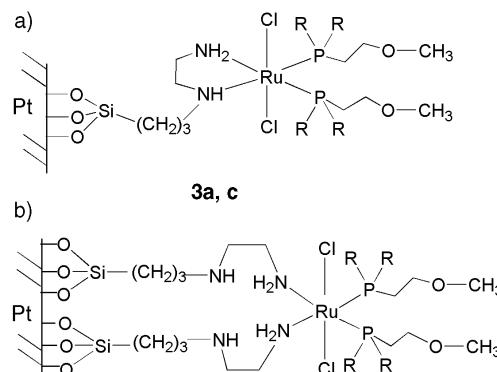


Abbildung 3. Multi-Cyclovoltammogramme von **3a** in CH₂Cl₂/NBu₄PF₆ bei $v=0.2$ Vs $^{-1}$; ausgezogene Kurve 1. Zyklus, gestrichelte Kurve 100. Zyklus, gepunktete Kurve 200. Zyklus, strichpunktierter Kurve 400. Zyklus, Kurve mit kreisförmigen Symbolen 1250. Zyklus; die Kurven sind nicht grundstromkorrigiert.

In struktureller Hinsicht betrachten wir zwei mögliche chemische Wechselwirkungen zwischen dem Ru-Zentralatom der Komplexe und dem immobilisierten en-Silan (Schema 2). In beiden Fällen verhält sich die Elektrode bei der Bildung



Schema 2. Modelle für die Einzelketten- (a) und die Doppelketten-Anbindung (b) der Ru-Komplexe an eine en-Silan-modifizierte Pt-Oberfläche.

des N₂P₂Cl₂-Ligandensatzes wie ein zweizähniger Ligand. Im Einzelketten-Modell der zweizähnigen CME reagiert **1** mit beiden Aminofunktionen einer Siloxangruppe und bildet dabei den Bis(η^1 -P-ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplex (Schema 2a). Eine zweite Möglichkeit könnte die Wechselwirkung von **1** mit den endständigen NH₂-Gruppen zweier Siloxanketten sein (Schema 2b, Doppelketten-Modell). Um zwischen diesen beiden Modellen zu unterscheiden, haben wir einen Siloxan-Spacer mit nur einer NH₂-Gruppe (3-Aminopropyltrimethoxysilan, APS) verwendet, bei dem naturgemäß nur das Doppelketten-Modell möglich ist. Bei Verwendung von APS wurde aber nach Modifizierung mit keinem der Ru II -Komplexe eine Oberflächenredoxaktivität beobachtet. Wir schließen daher, dass **3** durch die Koordination eines Komplexes **1** mit einer Siloxan-Kette gebildet wird. Dies ist konsistent mit der wohlbekannten Präferenz für fünfgliedrige Chelatringe.

Die Herstellung und Charakterisierung dieser Systeme, die auf einer Elektrode immobilisiert sind, ist ein elektrochemischer Beweis für die Fähigkeit einer modifizierten Metallocerfläche, als zweizähniger Chelatligand für ein Übergangsmetallatom zu wirken. Das metallorganische Interphasen-System wird direkt auf der Elektrodenoberfläche zusammengesetzt. Folglich eröffnen diese Experimente den Weg, Konzepte aus verschiedenen Forschungsgebieten zu kombinieren, die unabhängig voneinander als „Interphasen“ bezeichnet wurden. Diese sind heterogenisierte Katalysatoren einerseits und Elektrodenoberflächen andererseits. Dies wurde kürzlich im Kontext katalytisch wirksamer Nanoarchitekturen diskutiert.^[6] Schließlich könnte die Wechselwirkung von CMEs wie **3** mit Carbonylsubstraten in künftigen katalytischen Experimenten genutzt werden. Dabei könnte es möglich sein, eine katalytischen Reaktion in einer Interphase elektrochemisch zu verfolgen und sogar zu kontrollieren.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Ar mit Schlenk-Techniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden getrocknet, destilliert, entgast und unter Ar aufbewahrt. Die Komplexe **1a–c** und **2a–c** wurden nach bereits beschriebenen Prozeduren hergestellt.^[14–16]

Voltammetrische Messungen wurden mit einer BAS-100-B/W-Electrochemical-Workstation (Bioanalytical Systems) durchgeführt. Für alle elektrochemischen Experimente wurde bei Raumtemperatur unter Argon eine gasdichte Vollglaszelle mit Dreielektrodenanordnung verwendet. Die Arbeitselektrode bestand aus einer polierten oder modifizierten Pt-Scheibenelektrode ($A = 0.064\text{--}0.07\text{ cm}^2$). Als Gegenelektrode wurde eine Pt-Drahtspirale (Drahtdurchmesser $\approx 1\text{ mm}$) eingesetzt. Eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode ($\text{Ag}/0.01\text{ M Ag}^+$) diente als Referenzelektrode. Alle Potentiale in dieser Veröffentlichung wurden auf einen externen Fc/Fc^+ -Standard^[26] umgerechnet. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M in CH_2Cl_2) wurde als Leitsalz verwendet.

Eingegangen am 25. November 2003 [Z53399]

Stichwörter: Cyclovoltammetrie · Elektrochemie · Heterogene Katalyse · Hydrierungen · Oberflächenchemie

- [1] D. Astruc, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 461–481.
- [2] R. Shenthal, V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 549–561.
- [3] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2288–2309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154–2174.
- [4] Z.-l. Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543–3578.
- [5] Im katalytischen Kontext auch als „heterogenisieren“ bezeichnet.
- [6] D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701.
- [7] *Molecular Design of Electrode Surfaces* (Hrsg.: R. W. Murray (Tech. Chem. (N.Y.)) **1992**, 22).
- [8] A. Jarzębińska, P. Rowiński, I. Zawisza, R. Bilewicz, L. Siegfried, T. Kaden, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *396*, 1–12.
- [9] M.-S. Won, Y.-J. Bae, S.-S. Lee, Y.-B. Shim, *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1003–1007.
- [10] C.-C. Hsueh, Y. Liu, M. Henry, M. S. Freund, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *397*, 135–144.
- [11] K. D. Snell, A. G. Keenan, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, 259–282.
- [12] R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 135–141.
- [13] E. Lindner, S. Al-Gharabli, I. Warad, H. A. Mayer, S. Steinbrecher, E. Plies, M. Seiler, H. Bertagnoli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 161–171.
- [14] Z.-L. Lu, K. Eichele, E. Lindner, H. A. Mayer, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 365–369.
- [15] Z.-L. Lu, K. Eichele, I. Warad, H. A. Mayer, E. Lindner, Z.-j. Jiang, V. Schurig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1308–1315.
- [16] E. Lindner, I. Warad, K. Eichele, H. A. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 49–56.
- [17] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40–75; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73.
- [18] F. Novak, B. Speiser, H. A. Y. Mohammad, H. A. Mayer, *Electrochim. Acta*, im Druck.
- [19] J. R. Lenhard, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 195–201.
- [20] F. Novak, B. Speiser, C. Tittel, noch unveröffentlicht.
- [21] Die Elektrode ($A = 0.064\text{ cm}^2$) wurde in einem Ultraschallbad 30 min gereinigt, mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Buehler) zum Spiegelglanz poliert und in $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ oxidiert bis eine charakteristische voltammetrische Welle^[27] zu beobachten war. Ähnlich wie in Lit. [19] wurde die Oberfläche dann ca. 1 h bei RT einer 15-proz. Lösung von en-Silan in Toluol ausgesetzt. Schließlich wurden –

abhängig von der Stabilität des jeweiligen Komplexes **1** – zwei Prozeduren benutzt, um durch Wechselwirkung mit Bis(etherphosphan)-Vorstufen eine modifizierte Elektrode zu erhalten. Zur Immobilisierung des stabileren **1a** wurde die silanierte Elektrode 2 h in eine Lösung des Komplexes (2 mM in CH_2Cl_2) getaucht. GEgenüber dem Prozess in Lit. [19] wurde damit die Reaktionszeit verkürzt, um Zersetzung zu vermeiden. Wegen der geringen Stabilität von **1b,c** wurde die Elektrode in diesen Fällen ebenfalls 2 h direkt mit Lösungen der frisch hergestellten Komplexe in $i\text{PrOH}$ behandelt, um deren Isolierung zu umgehen. Nach Abspülen mit CH_2Cl_2 (10 min) wurden die CMEs durch Cyclovoltammetrie in komplexfreier NBu_4PF_6 -Lösung (0.1 M in CH_2Cl_2) charakterisiert.

- [22] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 263–270.
- [23] J. R. Lenhard, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7870–7875.
- [24] B. Speiser in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: A. J. Bard, M. Stratmann, P. Unwin), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 2.1, S. 81–104.
- [25] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein AB-Muster bei $\delta = 35.9$ und 39.0 ppm ($J_{\text{PP}} = 36.41\text{ Hz}$). Diese Beobachtung ist mit einem asymmetrischen Diaminliganden konsistent, der in *trans*-Stellung zu den beiden Phosphoratomen koordiniert ist.
- [26] G. Gritzner, J. Kúta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [27] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *43*, 9–36.
- [28] P. R. Moses, L. M. Wier, J. C. Lennox, H. O. Finklea, J. R. Lenhard, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 576–585.