

4.3 BESTIMMUNG DER REDOXPOTENTIALE

4.3.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

4.3.1.1 Abhängigkeit der Stromkurve von Redoxpotential und Konzentration

Bei der Cyclovoltammetrie mit linearem Spannungsvorschub wird, ausgehend von einem möglichst stromlosen Startpotential, eine Dreiecksspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt. Die maximale Ober- und Untergrenze dieser Dreiecksspannung wird dabei von der Stabilität des verwendeten Lösungsmittels bestimmt. Der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen.

Beim Überfahren eines Redoxpotentials findet ein Ladungstransfer zwischen Elektrode und redoxaktiver Spezies statt. Die Anwesenheit einer oxidierbaren Spezies macht sich wie in Polarographie durch das Auftreten eines Anodenstroms an der Arbeitselektrode bemerkbar, sobald die angelegte Spannung das Redoxpotential erreicht und übersteigt. Umgekehrt verraten sich reduzierbare Spezies durch das Auftreten eines Kathodenstroms bei Erreichen und Unterschreiten des Redoxpotentials:



An der Arbeitselektrode läßt sich ein Strom messen, dessen Stärke von der Konzentration der redoxaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche abhängt.

Während das an der Elektrode angelegte Potential E das polarographische Halbstufenpotential des Edukts $E_{1/2}$ überschreitet, sinkt das Konzentrationsverhältnis von Edukt zu Produkt gemäß der NERNSTSCHE Gleichung ab, so daß beispielsweise bei einer anodischen Oxidation die Konzentration der reduzierten Spezies (Red) mit steigendem Potential sinkt. Unter der Annahme, daß die Aktivitätskoeffizienten der oxidierten und der reduzierten Form gleich groß sind, gilt das NERNSTSCHE Gesetz in folgender Form:

$$\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)_{x=0} = \exp\left(\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right) \quad \text{Gl. 4-17}$$

In ruhender Lösung bildet sich an der Elektrodenoberfläche durch die Umsetzung des Edukts gemäß dem 2. FICKSCHEN Gesetz ein Konzentrationsgradient aus. Der Transport nicht umgesetzten Edukts an die Elektrodenoberfläche erfolgt über diesen Konzentrationsgradienten. Gemäß dem 1. FICKSCHEN Gesetz ist der Stofftransport zur Elektrode proportional dem

Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche, so daß auch die Stromdichte i diesem Gradienten proportional ist:

$$-i = n \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Gl. 4-18}$$

Bei höherem Spannungsvorschub v kann sich die Diffusionsschicht im Gegensatz zum Polarographie-Experiment nicht schnell genug neu einstellen, so daß der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche mit steigendem Spannungsvorschub ansteigt. Dies macht sich beim Ermitteln der Strom/Spannungskurve in einem höheren Grenzstrom als bei der Polarographie und einem Anstieg des gemessenen Stroms bei größerem Spannungsvorschub bemerkbar.

Wenn mit fortschreitender Spannung die Oberflächenkonzentration des Edukts Null wird, erreicht der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche seinen Maximalwert. Bei weiterem Spannungsvorschub dehnt sich nur noch die Diffusionsschicht aus, so daß der Konzentrationsgradient an der Oberfläche wieder kleiner wird. Man erhält also eine Strom/Spannungskurve, die nicht wie bei der Polarographie ein Plateau aufweist, sondern ein Ansteigen bis auf einen Maximalwert mit anschließendem Abfallen zeigt. Die theoretische Verlauf dieser Strom/Spannungskurve wurde von RANDES und ŠEVČIČ in zwei voneinander unabhängigen Arbeiten berechnet.^{1,2}

Die numerische Berechnung von reversiblen, irreversiblen und teilreversiblen Cyclovoltamogrammen mit vorgelagerten Reaktionen beziehungsweise Folgereaktionen wurde von NICOLSON und SHAIN beschrieben.³ Anhand dieser Berechnungen lassen sich Kriterien für die Erkennung der Reversibilität aus der Form des Cyclovoltamogramms ableiten.

Bei den elektrochemischen Untersuchungen an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Diaden muß zwischen reversiblen, irreversiblen und quasi-reversiblen Verlauf der zweiten Oxidationsstufe des Porphyrin- und Chlorin-Donors unterschieden werden. Die folgenden Kapitel beschreiben den Verlauf der Strom/Spannungskurven für die drei verschiedenen Fälle.

¹ A. Ševčič, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **13**, 349 (1948).

² J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 327 (1948).

³ R. S. Nicolson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).

4.3.1.2 Reversibler Verlauf der Strom/Spannungs-Kurve

Die Peakstromdichten i_p ergibt sich nach RANDES und ŠEVČIČ für die reversible, anodische Oxidation einer reduzierten Spezies (Red) beziehungsweise für die kathodische Reduktion einer oxidierten Spezies (Ox) an einer planaren Elektrode durch die Formeln:

$$i_p^a = 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{Red}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Red}} \quad \text{Gl. 4-19}$$

$$i_p^c = - 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Ox}} \quad \text{Gl. 4-20}$$

i_p bezeichnet hierbei die Peakstromdichte in A cm^{-2} , n die Anzahl der im Redoxschritt pro Teilchen umgesetzten Elektronen, D_{Ox} und D_{Red} den Diffusionskoeffizienten des Edukts in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, v den Spannungsvorschub in V cm^{-1} und C die Konzentration des Edukts außerhalb der Diffusionsschicht. Durch Zusammenfassen des Terms $n \cdot F \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2}$ für $T = 25 \text{ °C}$ ergibt sich die in der Literatur häufiger verwendete Form der RANDES-Ševčič-Gleichung:

$$i_p = - 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Ox}} \quad \text{Gl. 4-21}$$

Man erkennt, daß die Stromdichte i_p proportional zur Konzentration des Edukts, der Quadratwurzel des Diffusionskoeffizienten sowie der Quadratwurzel des Spannungsvorschubs ist.

Im Fall einer reversiblen Oxidation ist das Peakpotential E_p bei der Hinreaktion um $28.5/n$ mV höher als das polarographische Halbstufenpotential $E_{1/2}$. Gleichzeitig ist das Potential $E_{p/2}$, bei dem der Peak gerade seine halbe Höhe erreicht hat, bei einer Oxidation um $28/n$ mV niedriger als das polarographische Halbstufenpotential. Diese beiden Umstände ermöglichen eine Bestimmung von $E_{1/2}$ bereits aus dem Peak der Hinreaktion.

Im weiteren Verlauf erreicht die Spannung das vorgegebene Umschaltpotential E_s , bei dem sich der Vorschub umkehrt. Bei einer reversiblen, ungehinderten Redoxreaktion erhält man beim Zurückfahren der Spannung einen Strompeak mit umgekehrtem Vorzeichen und gleicher Intensität, der aus der Rückreaktion des Produkts resultiert. Bei ausreichend hoher Differenz zwischen Halbstufenpotential und Umschaltpotential besitzen die Peakpotentiale einen Abstand von $58/n$ mV zueinander; das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ergibt sich praktisch aus dem Mittelwert der beiden Peakpotentiale (**Abbildung 4-40**).

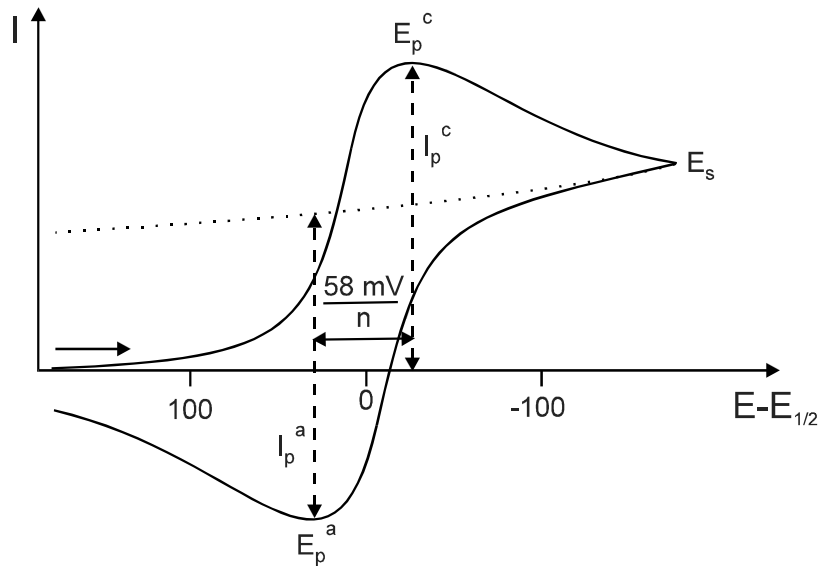


Abbildung 4-40: Cyclovoltammetrische Kurve für eine reversible kathodische Reduktion des Edukts mit anschließender anodischer Oxidation des Produkts

Bei geringer Differenz zwischen dem Umschaltpotential E_s und dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ ist die Lage des Peaks für die Rückreaktion von dem Umschaltpotential abhängig (**Abbildung 4-41**), da am Umschaltpotential noch Edukt an der Elektrodenoberfläche vorliegt.

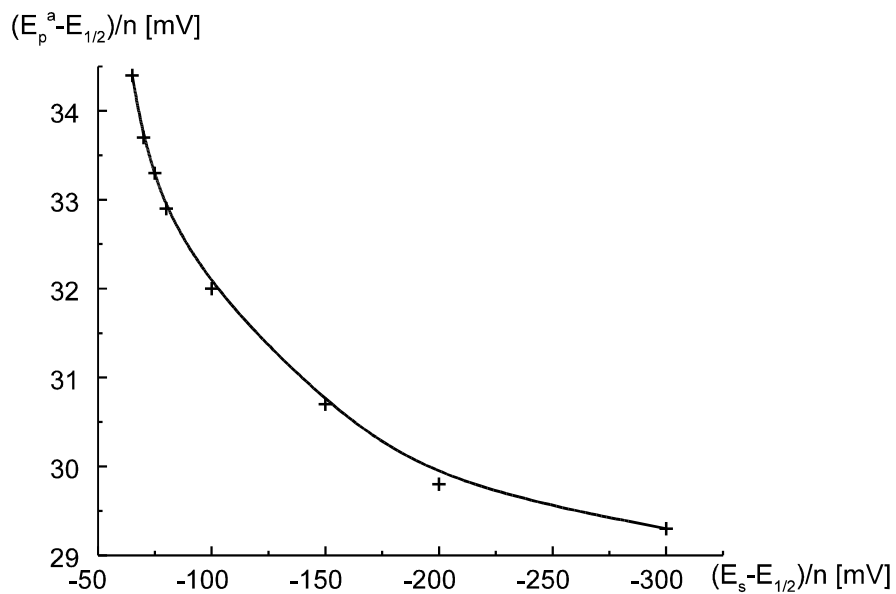


Abbildung 4-41: Theoretische Lage des anodischen Peakpotentials E_p^a nach kathodischer Reduktion in Abhängigkeit vom Umschaltpotential E_s . Zahlen aus Ref. 1)

¹ R. S. Nicolson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).

4.3.1.3 Quasi-reversibler und irreversibler Verlauf der Strom/Spannungs-Kurve

Im irreversiblen Fall macht sich das Fehlen der Rückreaktion des Produkts bereits in der Kurvenform der Hinreaktion bemerkbar. Das Peakpotential für die Hinreaktion ist nun zusätzlich abhängig von der Scanrate v , dem Durchtrittsfaktor α_C und der Gesamtzahl aller transferierten Elektronen bis zum ratenbestimmenden Schritt n_α , die sich bei vorgelagerten Reaktionen von n unterscheidet. Es gilt für eine kathodische Reduktion ($Ox + e^- \rightarrow Red$):

$$E_p^C = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha_C n_\alpha F} \left(0.78 - \frac{2.303}{2} \lg \left(\frac{\alpha_C n_\alpha F D}{k_0^2 RT} \right) \right) - \frac{2.303 \cdot RT}{2 \alpha_C n_\alpha F} \lg v \quad \text{Gl. 4-22}$$

Aus dem letzten Term dieser Gleichung ergibt sich bei 25 °C, daß E_p^C bei einer Erhöhung der Scanrate um den Faktor 10 um $-30/\alpha_C n_\alpha$ mV verschiebt (im Fall einer Oxidation: $+30/\alpha_C n_\alpha$ mV). Dies entspricht bei $\alpha = 0.5$ und $n = 1$ einer Verschiebung um -60 mV pro Verzehnfachung der Scanrate. Die Potentialdifferenz $E_p - E_{p/2}$ beträgt bei 25 °C, anders als im reversiblen Fall, nicht mehr $59/n$ mV, sondern $48/\alpha_C n_\alpha$ mV.

Die Peakstromdichte wird ebenfalls von α_C abhängig; die RANDLES-ŠEVČIĆ-Gleichung für den reversiblen Fall wird für eine irreversible Reduktion wie folgt abgeändert:

$$i_p = -2.99 \cdot 10^5 n (\alpha_C n_\alpha)^{1/2} D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} C_{Ox} \quad \text{Gl. 4-23}$$

Ein weiteres, auffälliges Kriterium für eine irreversible Reaktion ist das Fehlen des Peaks für die Rückreaktion. Diese Beobachtung ist jedoch, für sich alleine genommen, nicht signifikant für Irreversibilität, da das Fehlen dieses Peaks auch durch reversible Folgereaktionen hervorgerufen werden kann. Vor dem Ladungstransfer zwischen redoxaktiver Spezies und Elektrode kann eine chemische Reaktion auftreten, die den Ladungstransfer verzögert (reversible Reaktion) oder verhindert (irreversible Reaktion). Dies kann sowohl für den Ladungsintransfer zwischen Edukt und Elektrode als auch für den Rücktransfer zwischen Produkt und Elektrode gelten.

Folgereaktionen sind vor allem in einem Potentialbereich zu erwarten, in dem sich das Lösungsmittel zu zersetzen beginnt und reaktive Spezies bildet. Daher muß das Umschaltpotential für die Auswertung des Strompeaks der Rückreaktion außerhalb des Zersetzungsbereichs des Lösungsmittels liegen. Ist die Folgereaktion reversibel, kann man durch Absenken der Scanrate einen reversiblen Verlauf der Strom/Spannungskurve erhalten. Im quasi-reversiblen Fall beobachtet man bei niedriger Scanrate und reversibler Folgereaktion

eine Kurvenform, die dem reversiblen Fall entspricht (**Abbildung 4-42 a**). Bei steigender Scanrate ist die Geschwindigkeit des Ladungstransfers hingegen nicht mehr ausreichend, um die Einstellung des Massengleichgewichts zu gewährleisten. Die Kurvenform entspricht dadurch immer mehr dem irreversiblen Fall (**Abbildung 4-42 c**). Ein solches Verhalten wurde auch bei Messungen an Porphyrinen beobachtet, weshalb es sich für die Bestimmung der Redoxpotentiale empfiehlt, die Scanrate soweit abzusenken, bis ein reversibles Verhalten vorliegt.¹

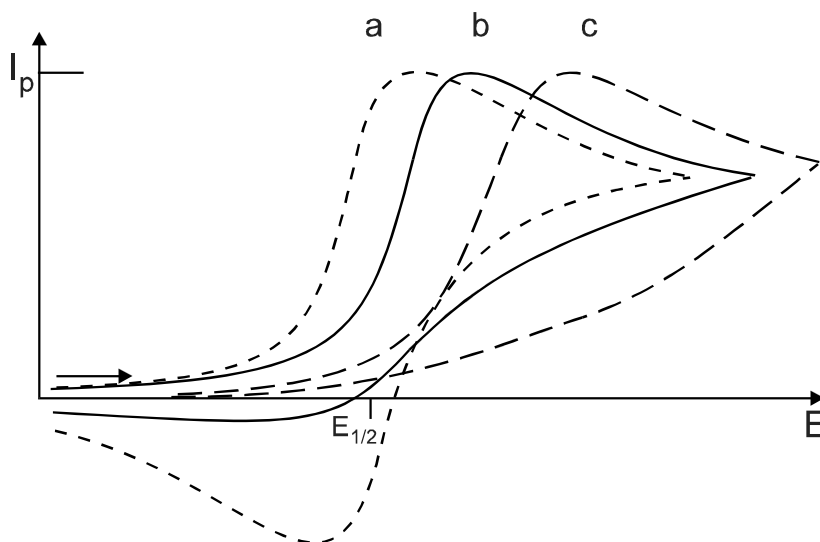


Abbildung 4-42: Normierter Strom/Spannungsverlauf bei quasi-reversiblem Ladungstransfer mit Folgereaktion des Oxidationsprodukts; die Scangeschwindigkeit steigt von a nach c

Der Übergang von scheinbar reversiblen zu irreversiblen Verhalten ist in einem Bereich zu beobachten, in dem Hin- und Rückreaktion zum beobachteten Strom beitragen. Dies ist generell bei einem Verhältnis zwischen Reaktionsrate k_0 und Scanrate v von $0.13 v^{1/2} \geq k_0 \geq 2 \cdot 10^{-5} v^{1/2}$ der Fall. Der Wechsel von scheinbar reversiblen zu scheinbar irreversiblen Verhalten in einem quasi-reversiblen System kann durch die Auftragung von i_p gegen $v^{1/2}$ nachgewiesen werden. Während man im reversiblen Fall eine Gerade mit konstanter Steigung erhält, verringert sich die Steigung im quasi-reversiblen Fall signifikant mit zunehmender Scanrate. Gleichzeitig vergrößert sich dabei die Differenz zwischen den Peakpotentialen E_p^c und E_p^a . Eine Berechnung der Peakseparation in Abhängigkeit von Reaktionsrate und Scanrate wurde von NICOLSON durchgeführt.²

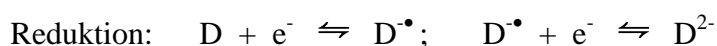
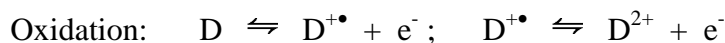
¹ D. G. Davis, in "The Porphyrins", Bd. 5, Kap. 4; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York (1978).

² R. S. Nicolson, *Anal. Chem.* **37**, 1351 (1965).

4.3.2 Cyclovoltammetrie an den synthetisierten Diaden

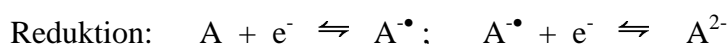
4.3.2.1 Redoxreaktionen der Diaden

Die Oxidation des Chlorin- beziehungsweise Bacteriochlorin-Donors (D) erfolgt in aprotischen Lösungsmitteln in zwei reversiblen Eielektronenschritten über das Kationradikal zum Dikation, die Reduktion über das Monoanionradikal zum Dianion:



Die Redoxpotentiale für die als Modellverbindungen fungierenden Tetraphenylverbindungen **TPC**, **ZnTPC** und **TPB** sind literaturbekannt und variieren in aprotischen Lösungsmitteln nur geringfügig.^{1,2} Ein direkter Vergleich mit den analogen Porphyrinen zeigt, daß Chlorine und Bacteriochlorine allgemein leichter zu oxidieren und schwerer zu reduzieren sind, wobei die Differenz zwischen erstem Oxidations- und erstem Reduktionspotential durchweg bei etwa 2.25 ± 0.15 V liegt.^{3,4} Die zweite Reduktionsstufe von Porphyrinen liegt mit etwa -2 V (SCE) in einem Bereich, in dem die Reduktion von Dichlormethan einzusetzen beginnt.

Die als Akzeptor (A) eingesetzten *p*-Benzoquinone lassen sich in aprotischen Lösungsmitteln in zwei reversiblen Eielektronenschritten über das Monoanion zum Dianion reduzieren:



Da die Reduktionspotentiale der Benzoquinon-Akzeptoren aller untersuchten Diaden ausreichend weit von dem ersten Reduktionspotential des Lösungsmittels entfernt sind, wird deren Bestimmung nicht durch Nebenreaktionen des Lösungsmittels beeinträchtigt. Auch das erste Reduktionspotential des Donors liegt in jedem Fall deutlich darunter.

¹ R. H. Felton, in "The Porphyrins", Bd. 5, Kap. 3; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York (1978).

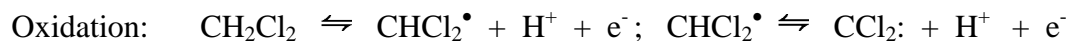
² R. F. X. Williams, P. Hambright, *Bioinorg. Chem.* **9**, 537 (1978).

³ D. G. Davis, in "The Porphyrins", Bd. 5, Kap. 4; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York (1978).

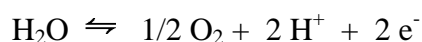
⁴ J.-H. Fuhrhop, in: "Porphyrins and Metalloporphyrins"; K. M. Smith (Hrsg.), Elsevier (1975).

4.3.2.2 Quasi-Reversibilität des 2. Donor-Oxidationspotentials

Der theoretische Scanbereich wird durch die anodische Oxidation sowie die kathodische Reduktion des Lösungsmittels Dichlormethan begrenzt:^{1, 2, 3}



Auch Wasserspuren, die synthesebedingt bei einer unvollständigen Trocknung der zu untersuchenden Verbindungen auftreten (siehe **Abschnitt 3.5.5**), können anodisch oxidiert werden:



Folgereaktionen des Donors mit den Oxidationsprodukten des Lösungsmittels, insbesondere mit H^+ -Ionen, sind daher bei der Bestimmung des 2. Oxidationspotentials des Donors nicht auszuschließen.

Bei Scanraten von 20 mV und darüber läßt sich an den freien Basen der untersuchten Porphyrin- und Chlorin-Chinone eine vergrößerte Peakseparation ΔE_p beobachten. Besonders die Peakpotentiale für die Reaktion vom Monokation zum Dikation des Donors (D^+/D^{2+}) sind davon betroffen, soweit sie oberhalb von + 0.5 V (gegen Ferrocen) liegen.

Gleichzeitig ist für diese Redoxsysteme eine Verringerung des Peakhöhenverhältnisses i_p^c/i_p^a bei steigender Scanrate erkennbar, was auf eine Folgereaktion des Dikations schließen läßt. Die Umsetzung des Dikations in dieser Folgereaktion macht sich bei höheren Scanraten auch in einer Verringerung des Rückreaktionspeaks vom Monokation zum neutralen Donor $i_p^c(\text{D}/\text{D}^+)$ bemerkbar, da nun für diese Rückreaktion das Edukt D^+ fehlt.

Wird das Umschaltpotential geringer als das Oxidationspotential $E(\text{D}^+/\text{D}^{2+})$ gewählt, so tritt keine sichtbare Verzögerung der Reduktion des Monokations zum neutralen Donor mehr auf.

¹ A. J. Bard, "Encyclopedia of electrochemistry of the elements", M. Dekker, New York (1973).

² S. Wawzonek, R. C. Duty, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1135 (1961).

³ F. L. Lambert, B. L. Hasslinger, R. N. Franz, III, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 737 (1975).

Bei einer Verringerung der Scanrate tritt der Reduktionspeak i_p^c (D/D^+) ebenfalls wieder deutlicher hervor. Bei mehrfach aufeinanderfolgenden Scans derselben Probe ist außerdem in keinem Fall eine Abnahme der Eduktkonzentrationen zu erkennen, was für eine reversible Folgereaktion nach Bildung von D^{2+} mit langsamer Rückreaktionsrate spricht. Unter diesen Meßbedingungen entspricht die CV-Kurve einem reversiblen Redoxsystem.

Die Strom-Spannungskurve für das Redoxsystem D/D^+ ist also bei einem Umschaltpotential unterhalb von $E(D^+/D^{2+})$ reversibel, für das Redoxsystem D^+/D^{2+} dagegen quasi-reversibel (siehe **Abbildung 4-43**). Wegen dieser Quasi-Reversibilität kann $E(D^+/D^{2+})$ nicht aus dem Mittelwert der beiden Peakpotentiale $E_p^a(D^+/D^{2+})$ und $E_p^c(D^+/D^{2+})$ ermittelt werden.

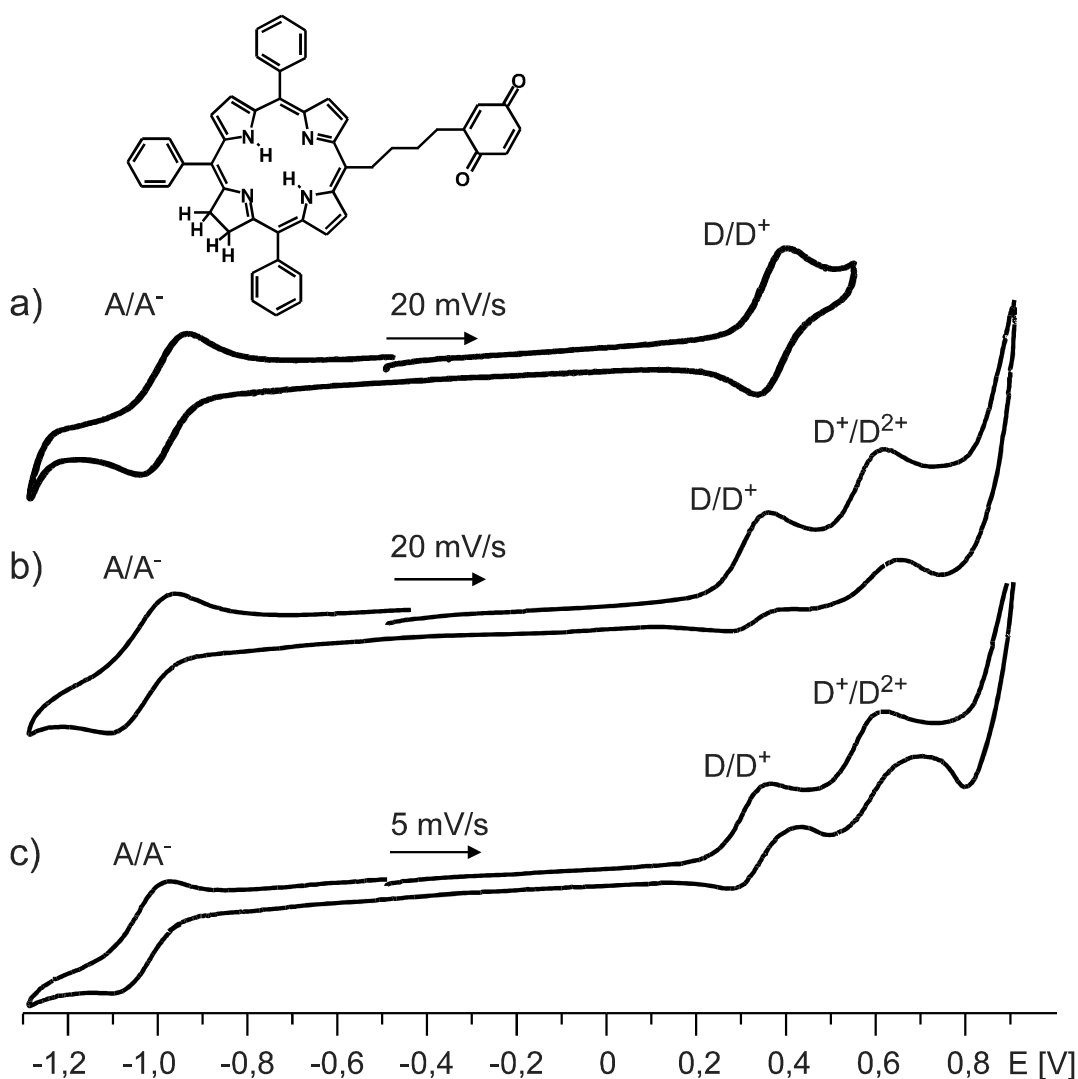


Abbildung 4-43: Einfluß des Umschaltpotentials (a und b) und der Scanrate (b und c) auf das Peakverhältnis i_p^a/i_p^c (D/D^+) bei Hin- und Rückreaktion am Beispiel der Diade **C-Bu-Q 10**. Der Nullpunkt der Potentialachse bezieht sich auf $E(Fe/Fe^+)$ in Dichlormethan. ($c = 10^{-4}$ M)

Der Grund für die verzögerte Rückreduktion des Dikations zum Monokation konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Denkbare Folgereaktion sind die Protonierung des Porphyrin- bzw. Chlorin-Donors oder eine intramolekulare Komplexierung des Porphyrin-Dikations durch ein Chinon.

4.3.2.3 Bestimmung des 1. Oxidations- und des 1. Reduktionspotentials

Die zur Ermittlung von ΔG_{ET} wichtigen Potentiale für die Oxidation des neutralen Donors zum Monokation (D/D^+) sowie für die Reduktion des Chinon-Akzeptors zum Monoanion (A/A^-) sind bei allen untersuchten Verbindungen, im Gegensatz zum 2. Oxidationspotential des Donors $E(D^+/D^{2+})$, im Bereich zwischen 5 bis 20 mV/s konstant, so daß hier der Mittelwert der Peakpotentiale zur Bestimmung des Standardpotentials verwendet werden kann. Zur Bestimmung von $E(D/D^+)$ wurde der Scanbereich so gewählt, daß die zweite Oxidationsstufe nicht erfaßt wurde.

Die Hydrierung eines Porphyrin-Makrozyklus zum Chlorin bewirkt sowohl bei den freien Basen als auch bei den Zink(II)-Komplexen eine Absenkung des 1. Oxidationspotentials $E(D/D^+)$ um 0.2 V, eine Hydrierung zum Bacteriochlorin sogar um 0.5 V. Der Einbau von Zn(II)-Ionen in den Makrozyklus des Donors führt generell zu einer Verschiebung von $E(D/D^+)$ zwischen -0.20 und -0.28 V. Direkt verknüpfte Chinone als elektronenziehende (-I) Substituenten bewirken eine Verringerung der Elektronendichte und somit eine Erhöhung des 1. und des 2. Oxidationspotentials, während elektronenschiebende (+I) Butylen- und Cyclohexylenbrücken zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Donor und zu einer geringfügigen Absenkung beider Oxidationspotentiale führen.

Das 1. Reduktionspotential des Chinons $E(A/A^-)$ erhöht sich nach Einbau von Zink(II) in geringem Maße, wobei der Effekt in den direkt verknüpften Diaden am größten und in den Diaden mit Cyclohexylenbrücke am geringsten ist. Das leicht erhöhte Reduktionspotential des Chinons in alkyilverbrückten Diaden wurde von Staab et al. mit einer intermolekularen Komplexierung des Zn(II)-Ions durch das Semichinon-Anionradikal erklärt.¹ **Abbildung 4-44** zeigt die unterschiedlichen Redoxpotentiale der verschiedenen Donortypen am Beispiel der direkt verknüpften Diaden.

¹ H. A. Staab, G. Voigt, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **125**, 2303 (1992).

Die ermittelten Redoxpotentiale sind in **Tabelle 4-13** gegen das 1. Oxidationspotential von Ferrocen in Dichlormethan $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ angegeben. Zum Vergleich mit Literaturwerten gegen SCE muß zu den tabellierten Potentialen der Literaturwert von $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ in Dichlormethan addiert werden (+ 0.53 V). Der Meß-/Ablesefehler beträgt ± 0.02 V.

	$E(\text{A}/\text{A}^-)$	$E(\text{D}/\text{D}^+)$	$E(\text{D}^+/\text{D}^{2+})$
Chlorin-Chinone			
C(5)-Q	- 0.91	0.42	a)
ZnC(5)-Q	- 0.81	0.14	0.43
C(10)-Q	- 0.90	0.42	a)
ZnC(10)-Q	- 0.85	0.13	0.45
C(5)-Bu-Q	- 1.04	0.33	a)
ZnC(5)-Bu-Q	- 0.94	0.06	0.34
C(10)-Bu-Q	- 1.04	0.32	a)
ZnC(10)-Bu-Q	- 0.93	0.07	0.34
C(5)-Cy-Q	- 1.04	0.31	a)
ZnC(5)-Cy-Q	- 0.99	0.06	0.31
C(10)-Cy-Q	- 1.04	0.32	a)
ZnC(10)-Cy-Q	- 0.97	0.07	0.32
Bacteriochlorin-Chinone			
B-Q	- 0.93	0.05	a)
B-Cy-Q	- 1.03	- 0.04	0.35
Porphyrin-Chinone			
P-Q	- 0.88	0.62	a)
ZnP-Q	-0.82	0.37	0.65
Referenzverbindungen			
TPC		0.36	0.61
ZnTPC		0.08	0.37
TPB		- 0.03	0.46

Tabelle 4-13: Redoxpotentiale der synthetisierten Diaden sowie der Tetraphenyl-Referenzverbindungen in CH_2Cl_2 ; alle Potentialangaben in Volt, relativ zu $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = E(\text{SCE}) + 0.53$ V; a) Quasi-reversibler Verlauf

4.3.3 Berechnung der ΔG_{ET} -Werte für die cyclohexylenverknüpften Diaden

Die Bestimmung der Parameter der REHM-WELLER-Gleichung erfolgt nach den in **Abschnitt 2.1.3.1** beschriebenen Methoden. Bei der Angabe von ΔG_{ET} sind zwei Einschränkungen zu beachten: Erstens darf zwischen Donor und Akzeptor keine elektronische Kopplung bestehen, zweitens muß Abstand zwischen den Zentren von Donor und Akzeptor r_{DA} einen festen Wert besitzen. Diaden mit einer starren Cyclohexylenbrücke erfüllen beide Kriterien, so daß sich eindeutige ΔG_{ET} -Werte errechnen lassen (**Tabelle 4-14**).¹ In Toluol sind etwas höhere Werte für ΔG_{ET} zu erwarten, die sich nach der BORN-Theorie um maximal + 0.48 eV von den Werten in Dichlormethan unterscheiden können (siehe dazu **Abschnitt 2.1.3.2**).

	$E_{\text{Ox}}(\text{D/D}^+) - E_{\text{Red}}(\text{A/A}^-)$	$E(\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1)$	ΔG_{ET}
Porphyrin-Chinone			
P-Cy-Q	1.52	1.90	- 0.52
ZnP-Cy-Q	1.21	2.05	- 0.98
Chlorin-Chinone			
C(5)-Cy-Q	1.35	1.89	- 0.68
ZnC(5)-Cy-Q	1.05	1.98	- 1.07
C(10)-Cy-Q	1.36	1.90	- 0.68
ZnC(10)-Cy-Q	1.04	1.99	- 1.08
Bacteriochlorin-Chinon			
B-Cy-Q	1.07	1.67	- 0.74

Tabelle 4-14: Terme der Rehm-Weller-Gleichung für cyclohexylenverknüpfte Diaden in Dichlormethan bei Raumtemperatur; alle Angaben in eV; der Coulomb-Term wird für alle Verbindungen mit -0.146 eV angenommen ($r_{\text{DA}} = 10.8 \text{ \AA}$; MM⁺ Kraftfeldrechnung, Hyperchem 3.0, Hypercube Inc.)

¹ Bei direkt verknüpften Diaden ist die Angabe von ΔG_{ET} wegen der elektronischen Kopplung der π -Systeme nicht sinnvoll, bei butylenverbrückten Diaden wegen die Flexibilität der Brücke zumindest unsicher.