

Die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen in polaren Lösungsmitteln

William Ronald Fawcett* und Marcin Opallo

Die in den letzten zehn Jahren für heterogene Elektronentransferreaktionen erhaltenen Befunde werden unter dem Blickwinkel der gegenwärtiger Theorien untersucht. Dabei stehen Reaktionen im Mittelpunkt, deren Geschwindigkeits-

konstanten und Aktivierungsparameter in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur zur Verfügung stehen. Der Einfluß der Struktur des Reaktanten auf die kinetischen Parameter sowie Doppelschichteffekte an unmodifi-

zierten und an modifizierten Elektroden werden ausführlich diskutiert. Ebenso wird ein Überblick über experimentelle Techniken gegeben, besonders über solche, die zur Messung schneller Reaktionen geeignet sind.

1. Einleitung

Seit den frühen achtziger Jahren nimmt das Interesse an Einflüssen des Mediums auf Elektronentransfer(ET)-Reaktionen stark zu und wurde angespornt durch mehrere Veröffentlichungen zur Theorie^[1–4], in denen dynamische Lösungsmittelleffekte bei der Kinetik des ETs vorausgesagt wurden. Den ersten experimentellen Hinweis auf einen dynamischen Effekt in einer heterogenen ET-Reaktion gaben Kapturkiewicz und Behr^[5]. Kurz darauf folgte ein Bericht über ähnliche Effekte bei einer homogenen ET-Reaktion^[6] und in der Folgezeit wurden sehr viele experimentelle Befunde zum Einfluß des Lösungsmittels und des Mediums beschrieben. Diese Experimente konzentrieren sich auf drei Gebiete, den homogenen Selbstaustausch-ET, den heterogenen ET und die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie des intramolekularen ETs. Zur gleichen Zeit wurden bei der Beschreibung der Theorie von ET-Reaktionen bedeutende Fortschritte gemacht.

In mehreren Übersichtsartikeln wird die Entwicklung der Theorie dieser Elementarreaktion und die Anwendung auf experimentelle Ergebnisse aufgezeigt^[7–9]. Heitele^[9] gab eine besonders klare und nützliche Beschreibung der Theorie der dynamischen Lösungsmittelleffekte beim ET. Barbara und Jarzeba^[10] berichteten umfassend über Ergebnisse, die durch zeitaufgelöste Flu-

reszenzspektroskopie erhalten wurden. Weaver^[11] diskutierte die Befunde homogener ET-Reaktionen, insbesondere die in seinem Labor erhaltenen.

Das Thema der vorliegenden Übersicht ist der heterogene ET. Die Diskussion ist auf Redoxreaktionen beschränkt, in denen sowohl die oxidierte als auch die reduzierte Form einer Verbindung in Lösung vorliegt, bei denen nur ein Elektron übertragen wird und bei denen keine chemischen Bindungen gebrochen oder gebildet werden. Seit der Arbeit von Kapturkiewicz und Behr^[5] über dynamische Lösungsmittelleffekte ist eine Vielzahl verwandter Untersuchungen veröffentlicht worden. Unser Ziel ist es, die Ergebnisse nach dem gegenwärtigen Stand der Theorie zu deuten und sie zu denen von Untersuchungen in Beziehung zu setzen, in denen die Einflüsse des Mediums auf den ET beschrieben werden. Ausführliche Diskussionen zur Theorie finden sich an anderer Stelle^[7–9]. Einige theoretische Aspekte, die in vorgegangenen Übersichtsartikeln nicht berücksichtigt wurden und die für die Analyse der experimentellen Befunde besonders relevant sind, werden ebenso behandelt, wie wichtige Ergebnisse sowie Fortschritte bei den experimentellen Techniken. Das verbesserte Verständnis der Bedeutung des Mediums beim ET ist großteils darauf zurückzuführen, daß schnelle Reaktionen in kondensierten Medien nun experimentell sehr genau verfolgt werden können. Der heterogene ET wird üblicherweise in Gegenwart eines inerten Elektrolyten untersucht, so daß die Leitfähigkeit der Lösung erhöht und die Diffusion als Mechanismus des Stofftransports aufrechterhalten wird. Demzufolge umfaßt das Medium für die ET-Reaktion nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch die Elektrolyt-Ionen, die die Doppelschicht auf der Elektrode bilden. Doppelschichteffekte spielen beim heterogenen ET eine wichtige Rolle und werden in dieser Übersicht ebenfalls behandelt.

* Prof. W. R. Fawcett
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
Dr. M. Opallo
Institute of Physical Chemistry
Polish Academy of Sciences
PL-01-224 Warschau (Polen)

2. Theorie

2.1. Berechnung der Aktivierungsparameter

Eines der wichtigen, in den letzten Jahren erörterten Ziele war die verbesserte Berechnung der Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^* und der kinetischen Parameter. ΔG^* wird herkömmlicherweise aus zwei Anteilen zusammengesetzt, dem „Inner-sphere“-Anteil ΔG_{is}^* und dem „Outer-sphere“-Anteil ΔG_{os}^* ^[1,2]. Zur Berechnung von ΔG_{is}^* müssen die Änderungen von Bindungslängen und -winkeln bei der Aktivierung in der Regel aus spektroskopischen Daten ermittelt werden^[1,3]. Der „Outer-sphere“-Anteil, die Arbeit der Reorganisation der Lösungsmittelhülle um den Reaktanten, wurde üblicherweise mit einem auf Borns Ionensolvatationstheorie beruhenden Modell bestimmt^[1,2,13]. Bei einer einfachen heterogenen ET-Reaktion [Gl. (1)] ist dieser Anteil durch Gleichung (2) gegeben, worin N_o die Avogadro-Kon-



$$\Delta G_{os}^* = \frac{N_o e_o^2}{32 \pi \varepsilon_o} \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_c} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_{op}} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad (2)$$

stante, e_o die Elementarladung, r_A der Radius des als Kugel betrachteten Reaktanten A, r_c der Abstand zu seiner Bildladung in der Elektrode, ε_{op} die optische relative und ε_s die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sowie ε_o die Dielektrizitätskonstante im Vakuum sind. Wichtig bei der Anwendung dieser Beziehung ist die Abschätzung von r_A , da die meisten Reaktanten nicht kugelförmig sind. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 6 ausführlicher behandelt. Bei neueren Berechnungen von ΔG_{os}^* wurde $r_c \rightarrow \infty$ angenommen, wobei die Stabilisierung der in der Elektrode gebildeter Bildladungen vernachlässigt wird. Bei ET-Reaktion, bei denen der Reaktant und das Produkt mit der Elektrode nicht wechselwirken, gilt $r_c = 2r_A + 2d_i$, wobei d_i die Dicke der Schicht aus Lösungsmittelmolekülen und den nächsten Gegenionen ist, die sich zwischen dem Reaktanten und der geometrischen Grenzfläche Elektrode/Lösungsmittel befindet. Somit entspricht r_c mindestens drei Moleküldurchmessern: $r_c \approx 6 r_A$. Allerdings wird die Bildladung in der Elektrode wegen der räumlichen Dispersion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und wegen des Eindringens des elektrischen Feldes in die Metallektrode möglicherweise nicht effizient gebildet^[14, 15]. Kornyshev et al.^[14, 15] wendeten die nichtlokale elektrostatische Behandlung zur Bestimmung von ΔG_{os}^* auf heterogene und auf

homogene ET-Reaktionen an und folgerten, daß ΔG_{os}^* , statt nach Gleichung (2) abzunehmen, zunimmt, wenn die Reaktion näher an der Elektrode stattfindet. Das in diesen Berechnungen verwendete Modell scharfer Grenzen („Sharp-boundary“-Modell)^[15] kann angefochten werden, da es dort nicht anwendbar ist, wo sich die dielektrischen Eigenschaften des Systems über kurze Abstände deutlich ändern, d. h. in der Nähe eines Reaktanten während der Reaktion in der Doppelschicht. Durch Vergleich der Aktivierungsenthalpien für dieselbe Reaktion unter homogenen und heterogenen Bedingungen (siehe Abschnitt 5, Tabelle 3) wird deutlich, daß r_c groß ist und $1/r_c$ somit bei der Bestimmung von ΔG_{os}^* für einen heterogenen Prozeß vernachlässigt werden kann. Diese Annahme liegt der nachfolgenden Diskussion zugrunde.

Die Bestimmung von ΔG_{os}^* wurde durch nichtprimitive Modelle für die Ionensolvatation, z.B. durch die Kugelnäherung („mean spherical approximation“, MSA)^[16, 17] weiter verbessert. Nach dem von Marcus beschriebenen^[18], hypothetischen zweistufigen Aufladungsvorgang durch einen thermischen Elektronentransfer ist ΔG_{os}^* die Differenz zwischen den Gibbs-Solvationsenergien bei optischen und bei statischen Frequenzen. Dies wird ersichtlich, wenn Gleichung (2) zu Gleichung (3) um-

$$\Delta G_{os}^* = - \frac{N_o e_o^2}{32 \pi \varepsilon_o r_A} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{op}} \right) + \frac{N_o e_o^2}{32 \pi \varepsilon_o r_A} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \quad (3)$$

geschrieben wird, die das Marcus-Modell zu Borns Kontinuummodell für Ionensolvatation in Beziehung setzt. Früheren Arbeiten von Wolynes^[19] folgend, schrieben McManis und Weaver^[20] für ΔG_{os}^* in der MSA Gleichung (4), worin r_s der

$$\Delta G_{os}^* = - \frac{N_o e_o^2}{32 \pi \varepsilon_o} \left[\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{op}} \right) \frac{1}{(r_A + r_s/\lambda_{op})} - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \frac{1}{(r_A + r_s/\lambda_s)} \right] \quad (4)$$

Radius eines als Kugel behandelten Lösungsmittelmoleküls ist und λ_{op} sowie λ_s Polarisationsparameter sind, die aus ε_{op} und ε_s erhalten werden [Gl. (5) und (6)].

$$16 \varepsilon_{op} = \lambda_{op}^2 (1 + \lambda_{op})^4 \quad (5)$$

$$16 \varepsilon_s = \lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 \quad (6)$$

Bei der Ionensolvatation bei statischen Frequenzen^[21] wird mit λ_s die Polarisierbarkeit, Weichheit und Nichtkugelförmig-



W. Ronald Fawcett wurde 1939 in Chatham, Ontario (Kanada) geboren. Er studierte Physik und Chemie an der University of Toronto, wo er 1964 bei Professor M. J. Dignam in Physikalischer Chemie promovierte. Anschließend verbrachte er zwei Jahre als NATO-Stipendiat bei Professor Roger Parsons an der University of Bristol. 1966 ging er an die University of Guelph (Kanada), wo er 1977 zum Professor ernannt wurde. 1984 wechselte er nach Davis an die University of California. Seine Forschungsinteressen umfassen theoretische und experimentelle Untersuchungen der Struktur von Doppelschichten und deren Rolle bei der Kinetik von Grenzflächenreaktionen. Ein Großteil seiner experimentellen Arbeit beinhaltet die Elektrochemie nichtwässriger Lösungsmittel und deren Anwendung in Batterien hoher Energiedichte sowie die Herstellung von Metallchalkogenid-Halbleitern.

keit des Lösungsmittelmoleküls berücksichtigt, das ansonsten als harte Kugel mit einem zentralen Punktdipol aufgefaßt wird. Für polare Lösungsmittel liegt λ_s im Bereich von 2.0 bis 2.9^[22], so daß der statische Beitrag zu ΔG_{os}^* nach der MSA beträchtlich kleiner ist als der nach dem Born-Modell. Bei der hochfrequenten Solvation ist $\lambda_{op} \approx 1$, so daß der optische Beitrag zu ΔG_{os}^* gegenüber dem Wert des Kontinuummodells betragsmäßig ebenfalls stark verringert ist. Es ist jedoch fraglich, ob die MSA, die für harte Kugeln mit Punktladungen und Punktdipolen bei statischen Frequenzen entwickelt wurde^[19–22], bei optischen Frequenzen, bei denen kein Orientierungspolarisationsanteil auftritt^[23], angewendet werden kann. Somit kann das McManis-Weaver(MW)-Modell^[20] im Zusammenhang mit der MSA in Frage gestellt werden.

Ein anderer Ansatz für die Anwendung der MSA zur Berechnung von ΔG_{os}^* wurde von Fawcett und Blum (FB) gemacht^[23]. Sie nahmen an, daß der optische Beitrag in guter Näherung durch den Born-Wert gegeben ist, und verwendeten den Polarisationsparameter bei statischen Frequenzen statt aus Gleichung (6) aus Berechnungen der Gibbs-Solvationsenergien einfacher monoatomarer, monovalenter Ionen. So wurde ein Ausdruck für ΔG_{os}^* [Gl. (7)] erhalten, worin der Polarisationspa-

$$\Delta G_{os}^* = -\frac{N_0 e^2}{32 \pi \epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_{op}}\right) \frac{1}{r_A} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{(r_A + r_s/\lambda_i)} \right] \quad (7)$$

rameter λ_i davon abhängt, ob das Ion als Kation oder als Anion vorliegt, jedoch nicht von dessen Größe. Nach dem FB-Modell unterscheidet sich also die Gibbs-Aktivierungsenergie zur Bildung eines monovalenten Kations aus einem neutralen Molekül durch elektrochemische Oxidation von der zur Bildung eines monovalenten Anions desselben Reaktanten durch elektrochemische Reduktion, wenn alle anderen Parameter gleich bleiben. Dies folgt aus dem experimentellen Befund, daß das Ausmaß der Solvation von Kationen und Anionen mit selbem Radius in einem gegebenen Lösungsmittel nicht gleich ist^[24].

Ist der Temperaturkoeffizient der Gibbs-Energie gegeben, können die Aktivierungsenthalpie ΔH_{os}^* und die Aktivierungsentropie ΔS_{os}^* berechnet werden. Die für die Bestimmung von ΔS_{os}^* nach dem Born-Modell erforderlichen Temperaturkoeffizienten $d\epsilon_s/dT$ und $d\epsilon_{op}/dT$ [vgl. Gl. (3)] stehen für alle in elektrochemischen Untersuchungen verwendeten polaren Lösungsmittel zur Verfügung^[24, 25]. Beim MW-Modell benötigt

man zudem die Temperaturkoeffizienten $d\lambda_{op}/dT$ und $d\lambda_s/dT$, die aus den experimentellen Koeffizienten $d\epsilon_{op}/dT$ und $d\epsilon_s/dT$ durch Differenzieren der Gleichungen (5) bzw. (6) nach der Temperatur erhalten werden können^[22], und beim FB-Modell die Temperaturkoeffizienten $d\lambda_i/dT$, die aus experimentell bestimmten Solvationsenergien für die Alkalimetall-Kationen und Halogenid-Ionen ermittelt werden^[22]. Hat man ΔS_{os}^* bestimmt, kann die Aktivierungsenthalpie ΔH_{os}^* durch Addition von $T\Delta S_{os}^*$ und ΔG_{os}^* erhalten werden.

ΔG_{os}^* und ΔH_{os}^* , die durch die hier beschriebenen Modelle für eine einfache ET-Reaktion in zwölf polaren Lösungsmitteln bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Parameter für die Reaktantengröße, r_A , wurde gleich 0.37 nm gesetzt, einem Wert, der für die Metallocene^[26] angemessen ist, deren ET-Kinetik sowohl unter homogenen als auch heterogenen Bedingungen umfassend untersucht wurde^[11]. ΔG_{os}^* und ΔH_{os}^* unterscheiden sich höchstens um einige kJ mol^{-1} , was bei der MSA für die meisten Lösungsmittel vernachlässigbar ist. Jedoch unterscheiden sich die Werte nach der MSA abhängig davon, welche Annahmen für den hochfrequenten Anteil und für die Bestimmung der Polarisationsparameter bei niedrigen Frequenzen gemacht werden: Die ΔG_{os}^* -Werte nach dem MW-Modell betragen ungefähr 90 % derer, die mit dem Kontinuum-Marcus-Modell erhalten wurden. Nach dem FB-Modell fällt ΔG_{os}^* für eine Reaktion, an der Kationen beteiligt sind, auf 62 % und bei einer Reaktion, an der Anionen beteiligt sind, auf 80 % des Wertes nach dem Marcus-Modell. Diese Unterschiede sind signifikant, so daß es möglich sein sollte, eines der Modelle experimentell zu verifizieren.

Das Hauptproblem der MSA ist, daß die Ion-Dipol-Wechselwirkung bei hohen Frequenzen noch korrekt abgeschätzt werden muß. Die FB-Annahme wird dadurch gestützt, daß die Werte der MSA für die dielektrischen Eigenschaften eines polaren Lösungsmittels bei optischen Frequenzen mit den Werten, die auf klassischen Modellen beruhen, gut übereinstimmen^[27].

2.2. Berechnung des präexponentiellen Faktors

Über den präexponentiellen Faktor in der Geschwindigkeitskonstanten für ETs wurde, besonders im Hinblick auf dynamische Lösungsmittelleffekte, bereits viel veröffentlicht^[1–4, 7, 9, 11]. Hier wird die Diskussion auf Aspekte des heterogenen ETs und

Tabelle 1. Gibbs-Aktivierungsenergien und -enthalpien für eine einfache Elektronentransferreaktion in polaren Lösungsmitteln gemäß den Modellen von Marcus [12], McManis-Weaver (MW) [20] und Fawcett-Blum (FB) [23]. Der Reaktantenradius r_A wird zu 0.37 nm und der Bildladungsabstand r_c zu ∞ angenommen. ΔG_{os}^* und ΔH_{os}^* sind in kJ mol^{-1} angegeben. Oxidationen zum Kation sind mit (+/0) und Reduktionen zum Anion mit (0/-) gekennzeichnet.

Lösungsmittel	Marcus-Modell		MSA (MW)		MSA (FB)		
	ΔG_{os}^*	ΔH_{os}^*	ΔG_{os}^*	ΔH_{os}^*	$\Delta G_{os}^*(+/0)$	$\Delta H_{os}^*(+/0)$	$\Delta G_{os}^*(0/-)$
Aceton (AC)	23.3	20.8	20.1	20.8	15.3	14.0	18.4
Acetonitril (AN)	24.8	21.2	22.5	21.8	16.1	14.4	20.3
Butyronitril (BuN)	22.5	20.3	19.3	19.8	14.3	13.9	17.6
Benzonitril (BzN)	18.3	16.5	16.5	17.1	9.5	9.0	13.6
Dimethylacetamid (DMA)	21.5	18.3	19.6	20.2	13.9	11.9	16.1
Dimethylformamid (DMF)	21.7	19.2	19.8	20.4	14.0	12.9	16.8
Dimethylsulfoxid (DMSO)	20.5	18.1	19.5	18.7	12.7	12.3	16.1
Hexamethylphosphoramid (HMPA)	20.5	19.5	17.7	20.5	13.1	13.4	14.9
Methanol (MeOH)	25.2	23.2	23.0	24.1	16.9	16.3	22.4
Nitrobenzol (NB)	18.2	16.8	17.0	18.7	8.9	8.8	13.9
Nitromethan (NM)	23.3	20.3	21.4	21.2	14.1	12.8	19.0
Propylencarbonat (PC)	22.5	19.7	21.3	21.0	13.7	12.9	17.8

auf geeignete Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstante beschränkt. Im Formalismus der Theorie des Übergangszustands^[13] ist die heterogene Standard-Geschwindigkeitskonstante durch Gleichung (8) gegeben, worin κ der elektronische Trans-

$$k_s = \kappa K_p v_n \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (8)$$

missionskoeffizient, K_p die Gleichgewichtskonstante für die dem Gleichgewicht vorgelagerte Bildung des Stoßkomplexes und v_n die Kernfrequenz der Überschreitung der Aktivierungsbarriere sind. κ ist für eine adiabatische Reaktion gleich 1 und wird mit zunehmender Diabasie kleiner. Das Ausmaß der Diabasie hängt von dem Grad der Wechselwirkung zwischen den Hyperflächen der freien Energie für den Reaktanten und das Produkt ab und wird durch das koppelnde elektronische Matrixelement H_{ab} bestimmt^[13]. H_{ab} kann v_n ebenfalls beeinflussen: Wenn H_{ab} groß und die Barriere gerundet ist, ist v_n kleiner als wenn H_{ab} klein ist^[4, 28]. Einfache Beziehungen zwischen diesen Größen werden durch das Landau-Zener-Modell hergestellt^[13], nach dem die Tunnelfrequenz v_e des Elektrons durch Gleichung (9) gegeben

$$v_e = \frac{2H_{ab}^2}{N_0 h} \left(\frac{4\pi^3}{\Delta G^*/RT} \right)^{1/2} \quad (9)$$

ist, wobei N_0 die Avogadro- und h die Planck-Konstante sind. Der elektronische Transmissionskoeffizient κ ist durch Gleichung (10) gegeben.

$$\kappa = \frac{2[1 - \exp(-v_e/2v_n)]}{2 - \exp(-v_e/2v_n)} \quad (10)$$

Wenn $v_e \gg v_n$, gilt $\kappa = 1$, und die Reaktion ist adiabatisch. Wenn $v_e \ll v_n$, wird der Ausdruck für κ zu Gleichung (11), d.h.

$$\kappa = v_e/v_n \quad (11)$$

die Tunnelfrequenz des Elektrons bestimmt die Größe des präexponentiellen Faktors. Dieser diabatische Grenzwert tritt auf, wenn die Wechselwirkung zwischen dem Reaktanten und der Elektrode sehr klein ist, beispielsweise in Gegenwart eines blockierenden Films auf der Elektrode. In diesem Fall sind H_{ab} sowie v_e klein und κ ist durch Gleichung (11) gegeben. Offensichtlich ist die Struktur der Grenzfläche Elektrode/Lösung bei der Bestimmung dieser Größen sehr wichtig.

Die Gleichgewichtskonstante K_p wurde beim Modell der dem Gleichgewicht vorgelagerten Bildung des Stoßkomplexes für heterogene ET-Reaktionen definiert^[29] und enthält sämtliche Terme für Doppelschichteffekte sowie für sterische Wechselwirkungen. Ohne Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkungen wurde K_p für einen kugelförmigen Reaktanten auf ca. 60 pm abgeschätzt^[29]. Nach der Korrektur um Doppelschichteffekte beträgt die obere Grenze für das Produkt $\kappa K_p \approx 60$ pm. Niedrigere Werte können auf sterische Wechselwirkungen oder eine Abweichung von der Reaktionsadiabasis zurückgeführt werden. Da es sich bei den Modellen, die für die Einzelbestimmung von κ und K_p verwendet werden, um Näherungen handelt, ist es vorzuziehen, das auf Grundlage der experimentell bestimmten Daten erhaltenen Produkt κK_p anzugeben^[30].

v_n hängt von Schwingungsmoden im Reaktanten sowie im Lösungsmittel ab und wird durch die relative Bedeutung der

„Inner-sphere“- und „Outer-sphere“-Anteile der Aktivierungsbarriere bestimmt. Wenn die Reaktion adiabatisch und der „Inner-sphere“-Anteil von ΔG^* klein ist, ist v_n durch Gleichung (12) gegeben^[1-4], worin τ_L die longitudinale Lösungs-

$$v_n = \tau_L^{-1} \left(\frac{\Delta G^*}{4\pi RT} \right)^{1/2} \quad (12)$$

mittelrelaxationszeit ist. Für Debye-Lösungsmittel ist τ_L in der Kontinuumnäherung durch Gleichung (13) gegeben^[31], worin

$$\tau_L = \frac{\epsilon_\infty \tau_D}{\epsilon_s} \quad (13)$$

ϵ_∞ die hochfrequente relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und τ_D die Debye-Relaxationszeit sind. τ_L wurde für eine große Zahl polarer Lösungsmittel bestimmt^[32], deren Verhalten durch das Debye-Modell in guter Näherung beschrieben wird. Danach hängt der präexponentielle Faktor von den dielektrischen Relaxationseigenschaften des Lösungsmittels ab, also von Parametern, die anderen Ursprungs sind als solche, die die Gibbs-Aktivierungsenergie bestimmen.

Wenn die „Inner-sphere“-Aktivierungsenergie hoch und/oder die Reaktionsadiabasis gering ist, hängt der präexponentielle Faktor weniger vom Lösungsmittel ab. Ein Näherungsausdruck für v_n ist dann Gleichung (14)^[33], worin v_{is} die Frequenz einer

$$v_n = v_{is}^{1-\theta} \tau_L^{-\theta} \quad (14)$$

intramolekularen Schwingung ist. Aus den Gleichungen (8) und (14) folgt Gleichung (15), worin A sämtliche Beiträge zum prä-

$$k_s = A \tau_L^\theta \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (15)$$

exponentiellen Faktor enthält, die in erster Näherung nicht vom Lösungsmittel abhängen, und θ zwischen 0 und 1 liegt. Dieser Ausdruck für die Lösungsmittelabhängigkeit wurde zuerst von McGuire und McLendon^[34] eingeführt und eignet sich besonders für die Diskussion der experimentell bestimmten Lösungsmittelabhängigkeit. Gleichung (15) folgt auch aus der theoretischen Betrachtung von Nadler und Marcus^[35]. Unangenehm an Gleichung (15) ist, daß der präexponentielle Faktor, falls θ ein Bruch ist, eine gebrochene Zeiteinheit aufweist^[33].

Setzt man bekannte v_{is} - und τ_L -Werte ein, liegt v_n zwischen 10^{12} und 10^{14} s^{-1} , so daß die obere Grenze für den präexponentiellen Faktor bei heterogenem ET näherungsweise 6000 cm s^{-1} beträgt. Für eine Reaktion mit einer Gibbs-Aktivierungsenergie von 20 kJ mol^{-1} entspricht dies einer Standard-Geschwindigkeitskonstanten von 2 cm s^{-1} bei 25°C . Dieser Wert liegt hinsichtlich der bis heute gemessenen kinetischen Daten sicherlich in der richtigen Größenordnung.

Lösungsmittel, die das einfache Debye-Modell nicht korrekt beschreibt, sollen nicht unerwähnt bleiben. Die meisten Lösungsmittel weisen eine mehrfache Relaxation auf, wie Messungen der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten über einen ausreichend großen Bereich ergaben^[36]. Die Abschätzung von τ_L ist für diese Lösungsmittel komplexer^[37], kann aber auf der Grundlage der Arbeiten von Hynes^[28] durchgeführt werden. Lösungsmittel, die ein Nicht-Debye-Verhalten

aufweisen, sind z.B. Alkohole und protische Amide^[36]. τ_L ist bei diesen eine Funktion der Zeit^[36], wobei die Werte, die bei sehr kurzen Zeiten (Hochfrequenzgrenze) festgestellt werden, für den hier betrachteten Reaktionstyp relevant sind. Mit den unter Berücksichtigung der Relaxationsmoden bei hohen Frequenzen für die Alkohole bestimmten Werten für τ_L wurden für diese Lösungsmittel kinetische Daten erhalten, die sich in die Abfolge der für einfache Lösungsmittel erhaltenen einreihen^[33].

Warnend sei darauf hingewiesen, daß das Debye-Modell, auf dem die Bestimmung von τ_L beruht, ein Kontinuummodell ist und deshalb die besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels in der Nähe des Reaktanten nicht berücksichtigt werden. Somit kann sich der lokale Wert von τ_L von dem, der mit den Debye-Parametern bestimmt wurde [Gl. (13)], erheblich unterscheiden. Da man allerdings für die Mehrzahl der bis heute untersuchten Redoxsysteme klare Korrelationen von $\ln k_s$ und $\ln \tau_L$ erhält, besteht offensichtlich zwischen der tatsächlichen lokalen Relaxationszeit und der mit dem Debye-Modell abgeschätzten ein einfacher Zusammenhang. Mit ultraschnellen spektroskopischen Relaxationsmethoden sollte dies weiter geklärt werden können^[10].

Unsere Diskussion wurde im Rahmen der Marcus-Theorie geführt, die strenggenommen nur für adiabatische Reaktionen entwickelt wurde^[12]. In dieses Modell werden elektronische Effekte über den elektronischen Transmissionskoeffizienten κ heuristisch einbezogen. Ein alternativer Ansatz ist der von Dogonadze^[38], der eine Vielfalt von Potentialhyperflächen quantenmechanisch beschreibt. Der quantenmechanische Ansatz wurde von Schmickler^[39] erweitert und seine Beziehung zu experimentellen Befunden ausführlich diskutiert.

3. Neue Entwicklungen bei den experimentellen Methoden

Um die durch die gegenwärtigen Theorien gemachten Voraussagen zu überprüfen, muß die Standard-Geschwindigkeitskonstante für schnelle heterogene ET-Reaktionen bestimmt werden können. Dazu werden meist Ultramikroelektroden eingesetzt^[40–42]. Wenn diese als Arbeitselektroden verwendet werden, ist der Stromfluß in der elektrochemischen Zelle typischerweise 100- bis 1000mal kleiner als bei einer herkömmlichen Quecksilbertropfelektrode, so daß Probleme infolge des iR -Abfalls und des kapazitiven Stroms stark verringert werden. Ultramikroelektroden sind oft in Glas eingeschmolzene Metalldrähte mit Durchmessern im Mikrometerbereich, wobei eine Scheibe mit der Elektrolytlösung in Kontakt steht. Die Elektrodenmaterialien wie Platin, Gold und Kohlenstoff müssen vor jedem Experiment sorgfältig poliert werden. Die Gold-Scheibenelektrode kann zu einer Quecksilber-Halbkugelelektrode präpariert werden, indem Quecksilber elektrolytisch abgeschieden^[43, 44] oder die Goldscheibe kurzzeitig in einen hochreinen Quecksilbersee eingetaucht wird^[45]. Es wurden auch Versuche unternommen, Elektroden mit Nanometer-Dimensionen, sogenannte Nanoden, herzustellen^[46]. Infolge von Problemen beim Einschmelzen von Metallfäden mit solch kleinem Durchmesser in Glas ist es jedoch außerordentlich schwierig, die der Lösung ausgesetzte Fläche des leitenden Materials zu bestimmen^[47], und eine Interpretation der Strom-Spannungs-Daten im Hinblick auf kinetische Informationen unmöglich^[47, 48].

Die am weitesten verbreitete Technik zur Bestimmung kinetischer Parameter mit Ultramikroelektroden ist seit jeher die Cyclovoltammetrie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten^[42, 49, 50]. Die Bestimmung der kinetischen Daten ist allerdings nicht einfach und setzt eine sorgfältige Analyse jeglichen unkom pensierten iR -Abfalls voraus^[51].

Eine andere, von Baranski et al.^[43, 44, 52–54] eingeführte Methode ist die Hochfrequenz-Admittanz-Voltammetrie an Ultramikroelektroden. Bei höheren Frequenzen bleibt der Stofftransport an der Arbeitselektrode linear. Darüber hinaus werden der Widerstand und die Grenzflächenkapazität während des Experiments direkt verfolgt, so daß jegliche Probleme mit dem Zustand der Grenzfläche Elektrode/Lösung leicht erkannt werden können. Baranski^[54] führte eine ausführliche Analyse der bei dieser Methode möglichen Fehler durch und zeigte, wie der Frequenzbereich für eine kinetische Untersuchung optimiert werden kann, wenn Elektrodenfläche, Widerstand der Lösung und Kapazität der Doppelschicht gegeben sind. Diese Experimente sind eine recht einfache Erweiterung wohlbekannter Admittanz-Methoden^[55, 56] und bei Frequenzen bis zu 100 kHz leicht durchzuführen. Dadurch können Geschwindigkeitskonstanten bis zu 10 cm s^{-1} mit angemessener Genauigkeit problemlos bestimmt werden^[44, 45, 53, 57].

Bard et al.^[58–61] zeigten, daß durch rasternde elektrochemische Mikroskopie die Kinetik schneller ETs genau gemessen werden kann. In einem solchen Experiment wird eine Ultramikroelektrode mit Abmessungen im Mikrometerbereich, die normalerweise dazu verwendet wird, die Oberfläche eines Substrats zu untersuchen, als Arbeitselektrode eingesetzt, wobei der Reaktant in dem kleinen Lösungsmittelvolumen zwischen der Ultramikroelektrode und dem dicht herangefahrenen Substrat gelöst ist. Es liegen dann Stofftransportbedingungen vor, bei denen die Kinetik schneller ET in wäßrigen^[58, 59] und in nichtwäßrigen Medien mit hohem Widerstand^[60, 61] gemessen werden kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen der elektrochemischen Oxidation von Ferrocen in Acetonitril^[59] und der elektrochemischen Reduktion von Buckminsterfullerenen in Benzonitril^[61] stimmen mit denen, die durch Hochfrequenz-Admittanz-Methoden erhalten wurden^[53, 57], gut überein.

Osteryoung et al.^[62, 63] beschrieben zur Untersuchung schneller heterogener Reaktionen an Ultramikroelektroden eine Kurzzeitpulsvoltammetrie-Methode. Dabei wird die Elektrode auf ein Potential gebracht, bei dem ein Faradayscher Prozeß stattfindet, einige Mikrosekunden auf diesem Potential gehalten und der resultierende Ausgleichsstrom aufgezeichnet^[62]. Die kinetische Information wird aus dem Faradayschen Strom erhalten, der gegen Ende des Pulses gemessen wird. Die Elektrode wird einige Millisekunden auf dem Ausgangspotential gehalten, so daß die Veränderungen durch den Stofftransport nahe der Elektrode durch Diffusion kompensiert werden, bevor der nächste Puls erfolgt. Diese Methode wurde kürzlich angewendet, um die Standard-Geschwindigkeitskonstanten für Ferrocen und Anthracen in Acetonitril und Dichlormethan zu bestimmen^[63].

Zur Untersuchung schneller ET-Reaktionen an einer Pt-Elektrode herkömmlicher Größe in nichtwäßrigen Medien mit hohem Widerstand verwendeten Mahlendorf und Heinze^[64] vor kurzem die Impedanzspektroskopie. Ihr Verfahren zur Datenanalyse unterscheidet sich deutlich von dem, das von Baranski et al.^[44, 54] verwendet wurde; fünf Parametern müssen durch

nichtlineare Regression ermittelt werden. Für die Oxidation von Ferrocen in Dichlormethan erhielten sie eine Standard-Geschwindigkeitskonstante, die unter Berücksichtigung der höheren Temperatur (293 K) geringfügig kleiner ist als die, die durch die Wechselstrom-Admittanz-Methode an Ultramikroelektroden^[53] bestimmt wurde. Für die Oxidation in Acetonitril konnten keine kinetischen Daten erhalten werden^[64].

Ein Gefühl für die experimentellen Probleme, die bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für schnelle heterogene Reaktionen auftreten, kann man beim Vergleich der veröffentlichten Daten für die elektrochemische Oxidation von Ferrocen in Acetonitril entwickeln (Tabelle 2). Acetonitril ist

die elektrochemische Mikroskopie und Hochfrequenz-Admittanz bestimmten Standard-Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion innerhalb des experimentellen Fehlers überein. Im Vergleich mit diesen Werten ist das neuere Ergebnis von Karpinski und Osteryoung^[63] etwas kleiner; zwar sind die Gründe dafür schwierig einzuschätzen, doch liegt vermutlich auch hier ein unkomponierter *iR*-Abfall zugrunde.

Aus den unterschiedlichen Ergebnissen folgt, daß man bei der Messung der Kinetik schneller ETs große Sorgfalt walten lassen muß. Mit den genannten Methoden können für schnelle Reaktionen verlässliche Daten erhalten werden, so daß wichtige, sich aus der Theorie ergebende Fragen experimentell beantwortet werden können.

Tabelle 2. Standard-Geschwindigkeitskonstanten k_s für die elektrochemische Oxidation von Ferrocen an einer Platin-Elektrode in Acetonitril aus neueren experimentellen Untersuchungen.

Methode	k_s [cm s ⁻¹]	Elektrolyt [a]	T [K]	Lit.
Fast-Scan-Cyclovoltammetrie	1.1	0.5 M TBABF ₄	[b]	[65]
Slow-Linear-Sweep-Voltammetrie	0.09	0.1 M TBAP	298	[66]
Fast-Scan-Cyclovoltammetrie	0.95 ± 0.44	0.6 M TBAP	[b]	[49]
Fast-Scan-Cyclovoltammetrie	2.2 ± 0.8	0.5 M TEAP	294	[50]
Slow-Linear-Sweep-Voltammetrie	220 ± 120	0.3 M TBAP	[b]	[46]
Hochfrequenz-Admittanz	2.6 ± 0.3	0.1 M TBAP	285	[53]
Cyclovoltammetrie	0.0194	0.1 M LiClO ₄	298	[67]
Kurzzeitpulsvoltammetrie	1.2 ± 0.3	0.5 M TBAPF ₆	298	[63]
Rasternde elektrochemische Mikroskopie	3.8 ± 0.8	0.52 M TBABF ₄	[b]	[60]

[a] TEAP = Tetraethylammoniumperchlorat, TBAP = Tetrabutylammoniumperchlorat, TBABF₄ = Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, TBAPF₆ = Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. [b] Raumtemperatur.

ein niedrigviskoses Lösungsmittel mit einer kurzen longitudinalen Relaxationszeit (ca. 0.2 ps) und Ferrocen ein Reaktant mit einer niedrigen „Inner-sphere“-Reorganisationsenergie. Die Kombination dieser Faktoren führt zu einem schnellen ET. Die in den letzten sieben Jahren veröffentlichten Geschwindigkeitskonstanten decken einen unannehmbaren großen Bereich von 2×10^{-2} bis 220 cm s⁻¹ ab, d.h. von vier Größenordnungen! Wenn die zwei niedrigsten Werte^[66, 67] und der höchste^[46] nicht berücksichtigt werden, wird ein akzeptabler Bereich von 1 bis 4 cm s⁻¹ erhalten. Durch Unterschiede in den Eigenschaften und der Konzentration der Elektrolyten sowie in der Temperatur kann die Streuung der Werte zum Teil erklärt werden. Der sehr hohe Wert von Penner et al.^[46] ist wahrscheinlich auf Schwierigkeiten zurückzuführen, die Größe der Elektrodenfläche zu bestimmen, die dem Lösungsmittel ausgesetzt ist, da hier Elektroden mit Durchmessern von deutlich weniger als 1 µm verwendet wurden^[47, 48, 60]. Dieselbe Erklärung kann für den niedrigen Wert von Russell et al.^[66] gegeben werden, die eine Ringmikroelektrode verwendeten. Der niedrige, von Abbott et al.^[67] berichtete Wert an einer Elektrode mit herkömmlichen Dimensionen wird auf einen unkomponierten *iR*-Abfall zurückgeführt. Die durch Cyclovoltammetrie mit hohen Vorschubgeschwindigkeiten an Ultramikroelektroden erhaltenen Werte^[49, 50, 65] sind etwas kleiner als das neueste Ergebnis von Mirkin et al.^[60], vermutlich infolge eines unkomponierten *iR*-Abfalls^[51] und nichtlinearer Diffusion^[60, 68]. Die aus den Befunden von Baranski et al.^[53] mit verfügbaren Temperaturkoefizienten^[53, 69, 70] abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante beträgt 3.8 cm s⁻¹ bei 298 K. Somit stimmen die durch rastern-

4. Einflüsse des Lösungsmittels

Die experimentellen Arbeiten der letzten zehn Jahre konzentrierten sich hauptsächlich darauf, die Rolle des Lösungsmittels zu verstehen^[71, 72]. Durch diese Untersuchungen wurde ein dynamischer Lösungsmittelleffekt eindeutig festgestellt, besonders dann, wenn die „Inner-sphere“-Reorganisationsenergie klein ist. Der dynamische Effekt wird am einfachsten nachgewiesen, indem die in mehreren Lösungsmitteln gemessenen Standard-Geschwindigkeitskonstanten doppeltlogarithmisch gegen die longitudinalen Relaxationszeiten der Lösungsmittel aufgetragen werden. Die Ergebnisse für die elektrochemische Oxidation von Ferrocen^[53] und von 1,4-Diaminobenzol^[73] sind in Abbildung 1 dargestellt. Es werden recht gute lineare Zusammenhänge

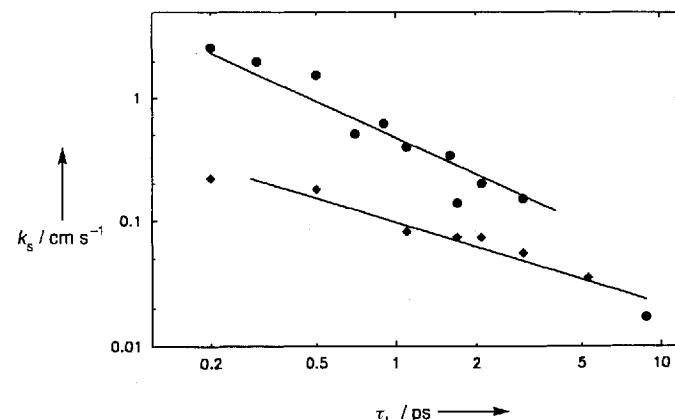


Abb. 1. Doppeltlogarithmische Auftragung der Standard-Geschwindigkeitskonstanten für die elektrochemische Oxidation von Ferrocen (●) [53] und von 1,4-Diaminobenzol (◆) [73] in aprotischen Lösungsmitteln gegen die longitudinale Relaxationszeit des Lösungsmittels.

erhalten, wobei die Steigung beim 1,4-Diaminobenzol kleiner ist als die beim Ferrocen. Die Streuung der Werte ist darauf zurückzuführen, daß bei einer solchen Auftragung die Änderung von ΔG_{os}^* mit dem Lösungsmittel unberücksichtigt bleibt. Aus Gleichung (15) folgt die exakte Beziehung zwischen $\ln k_s$ und $\ln \tau_L$ [Gl. (16)]. Aus den für viele Redoxsysteme erhaltenen Ergebnissen

$$\ln k_s = \ln A - \theta \ln \tau_L - \Delta G_{\text{is}}^*/RT - \Delta G_{\text{os}}^*/RT \quad (16)$$

sen^[5, 45, 53, 69, 73–79] folgt, daß die Änderung von $\ln \tau_L$ für typische polare Lösungsmittel deutlich größer ist als die Änderung von $\Delta G_{os}^*/RT$. In frühen Arbeiten^[5] wurde bereits darauf hingewiesen, daß auch $\ln k_s$ und der Logarithmus der Lösungsmittelviskosität korreliert sind.

Die Diskussion^[11, 31, 33, 40] hat sich im wesentlichen darauf konzentriert, den Lösungsmittleffekt, der auf den präexponentiellen Faktor zurückzuführen ist, von dem zu trennen, der auf der Gibbs-Aktivierungsenergie beruht. Wenn τ_L und ΔG_{os}^* bekannt sind, können die Parameter A und θ mit linearen Regressionsverfahren leicht bestimmt werden. In den meisten Fällen ist ΔG_{os}^* allerdings unbekannt oder schwer abzuschätzen. Nach dem Marcus-Modell^[12] ist ΔG_{os}^* proportional zum Pekar-Faktor γ des Lösungsmittels ($\gamma = 1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s$). Ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen ΔG_{os}^* und γ besteht auch, wenn ΔG_{os}^* mit dem FB-Modell abgeschätzt wird^[22]. Somit kann Gleichung (16) in der Näherungsform (17) geschrieben werden, in

$$\ln k_s \cong K - \theta \ln \tau_L - g\gamma \quad (17)$$

der K eine lösungsmittelunabhängige Konstante und g die Proportionalitätskonstante zwischen ΔG_{os}^* und dem Pekar-Faktor sind. Die Parameter θ , g und K können danach durch eine Zweiparameter-Regression mit $\ln \tau_L$ und dem Pekar-Faktor als unabhängigen Variablen bestimmt werden^[30]. Dazu müssen $\ln \tau_L$ und $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$ voneinander unabhängig sein und Daten für mindestens vier Lösungsmittel zur Verfügung stehen. Diese Analyse wurde auf die kinetischen Daten mehrerer heterogener ET-Reaktionen erfolgreich angewendet^[30, 45, 77] und ist besonders nützlich, um einen Wert für θ zu erhalten.

Weaver^[11] hat dieses Vorgehen scharf kritisiert, indem er darauf hinwies, daß zwischen $\ln \tau_L$ und $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$ eine geringe Abhängigkeit besteht. Dies wird in Abbildung 2 anhand von

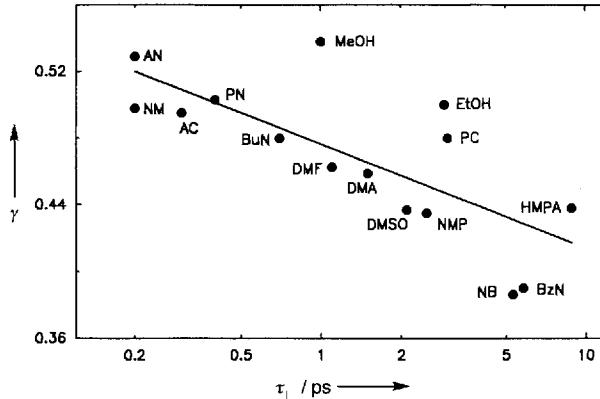


Abb. 2. Auftragung des Pekar-Faktors γ gegen den Logarithmus der longitudinalen Relaxationszeit τ_L für polare Lösungsmittel. Die Abkürzungen für die Lösungsmittel sind außer für Ethanol (EtOH), *N*-Methylpyrrolidon (NMP) und Propionitril (PN) in Tabelle 1 gegeben.

Parametern für 15 polare Lösungsmittel veranschaulicht. Für diese Lösungsmittel besteht eine sehr schwache Korrelation ($r = 0.733$), wobei γ mit zunehmendem $\ln \tau_L$ kleiner wird. Für eine korrekte statistische Analyse muß diese Korrelation berücksich-

tigt werden. Allerdings schließt der für die 15 ausgewählten Lösungsmittel festgestellte, niedrige Korrelationskoeffizient eine Analyse der kinetischen Daten unter der Voraussetzung nicht aus, daß der experimentelle Fehler der Standard-Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen ETs klein ist. Experimentelle Untersuchungen von Lösungsmittleffekten müssen also unter sorgfältiger Berücksichtigung des Korrelationsgrads zwischen $\ln \tau_L$ und γ konzipiert werden. Beispielsweise berichteten Phelps et al.^[80] vor kurzem über Lösungsmittleffekte bei der elektrochemischen Oxidation von sesquibicyclischen Hydrazinen in sieben polaren Lösungsmitteln, AC, AN, NM, DMF, DMSO, NB und MeOH. Die Korrelation zwischen $\ln \tau_L$ und γ ist für diese Lösungsmittel ausgeprägter ($r = 0.895$), so daß die vom präexponentiellen Faktor und von der Aktivierungsbarriere herrührenden Anteile nicht im Sinne von Gleichung (17) getrennt werden können und zur Auswertung dieser Daten weniger objektive Methoden herangezogen werden müssen. Bei einer sorgfältigen Auswahl der Lösungsmittel wären zuverlässigere Aussagen über die Rolle des Lösungsmittels bei diesen Redoxsystemen möglich gewesen.

Bei anderen Methoden zur Analyse des Lösungsmittleffekts wird angenommen, daß einer der lösungsmittelabhängigen Terme bekannt ist, die gemessene Geschwindigkeitskonstante bezüglich dieses Terms korrigiert und anschließend der unbekannte lösungsmittelabhängige Term mit der korrigierten Geschwindigkeitskonstante bestimmt^[11]. Nimmt man z.B. Werte für ΔG_{os}^* an, kann Gleichung (16) in Form der Gleichung (18) geschrieben werden. Eine Auflösung der linken Seite der Gleichung (18) gegen $\ln \tau_L$ liefert dann den Parameter θ . In zwei

$$\ln k_s + \Delta G_{os}^*/RT = \ln A - \Delta G_{is}^*/RT - \theta \ln \tau_L \quad (18)$$

Untersuchungen^[80, 81] wurden dazu unter Annahme eines Abstands zur Bildladung von $r_c \rightarrow \infty$ Kontinuumswerte für ΔG_{os}^* [Gl. (2)] erhalten. Diese sind, je nach Art der Reaktion, 1 bis 4 RT zu hoch, so daß diese Analysen nicht sinnvoll sind. Eine interessanter Methode zur Bestimmung von ΔG_{os}^* ist die Verwendung der optischen Energien für intramolekularen ET z.B. beim Bis(ferrocenyl)acetylen-Kation und bei verwandten Verbindungen^[11, 82, 83]. Die Energie eines ETs von einer Ferrocengruppe auf die andere über eine Acetylenbrücke entspricht dabei in einem gegebenen Lösungsmittel ΔG_{os}^* für einen homogenen ET zwischen dem Ferrocenmolekül und dem Ferrocenium-Ion. Die so abgeschätzten ΔG_{os}^* -Werte betragen etwa 85% von denen, die durch das Kontinuummodell erhalten wurden, und liegen deshalb näher an den Werten, die auf der MSA beruhen (Tabelle 1). Sie wurden hauptsächlich in der Analyse der Ergebnisse für homogene ETs verwendet, an denen Metallocene beteiligt waren^[11]. Auf diese Methode der Abschätzung von ΔG_{os}^* wird in Abschnitt 6 ausführlicher eingegangen.

Eine Methode, die bei adiabatischen Reaktionen ($\theta = 1$) angewendet wurde, beruht auf den Gleichungen (2) und (12), wobei die Standard-Geschwindigkeitskonstante um die Lösungsmittelabhängigkeit des präexponentiellen Faktors korrigiert wurde^[84, 85]. (In Lit.^[85] wurde die Methode inkorrektweise auf Reaktionen angewendet, die nicht vollkommen adiabatisch sind ($\theta < 1$.) Diese Methode ist von keinem großen Interesse mehr, wenn man die Fülle an Befunden berücksichtigt, nach

denen die mit Gleichung (2) erhaltenen Werte für ΔG_{os}^* zu groß sind (vgl. Abschnitt 2.1).

Ein Modell für Lösungsmittleinflüsse auf Geschwindigkeitskonstanten heterogener ETs wurde von Abbott et al.^[67] auf der Grundlage von Ergebnissen für die Oxidation von Ferrocen in 16 nichtwässrigen Lösungsmitteln vorgeschlagen. Diese Autoren ließen die mögliche Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors der Geschwindigkeitskonstanten von der Lösungsmittelrelaxation unbeachtet und führten die Lösungsmittelabhängigkeit der Änderung von ΔG_{os}^* auf die Basizität, Acidität, Polarität und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels zurück. Die thermodynamischen Eigenschaften der Ionensolvatation können in der Tat bei Kationen mit der Lösungsmittelbasizität und bei Anionen mit der Lösungsmittelacidität korreliert werden^[134], jedoch wird bei der Diskussion der Modelle die Ionsolvatation bei optischen Frequenzen nicht berücksichtigt. Da die meisten der von Abbott et al.^[67] berichteten Korrelationen unbefriedigend und ihre kinetischen Befunde durch iR -Absall wahrscheinlich stark verfälscht sind, können die Folgerungen dieser Untersuchung kaum akzeptiert werden.

Es hat sich in letzter Zeit herausgestellt, daß sich der Lösungsmittelbeitrag zum präexponentiellen Faktor über einen breiten Bereich von θ erstrecken kann. Die verfügbaren Daten wurden von den Autoren dieser Übersicht überprüft^[33], die zeigten, daß θ mit der in einem gegebenen Lösungsmittel gemessenen Geschwindigkeitskonstanten verknüpft ist: θ nimmt ab, wenn die Reaktion langsamer wird (siehe Abb. 1). Dies wird einem größeren Beitrag von inneren Schwingungsmoden zur Aktivierungsenergie und/oder einer geringeren Reaktionsadiabasis zugeschrieben. Wenn θ klein genug ist, sind $\ln k_s$ und γ linear korreliert, wie von Weaver et al.^[86] für [Tris(hexafluoracetylacetato)ruthenium(III)] festgestellt wurde.

Obwohl nun viele Lösungsmittleffekte untersucht und ein dynamischer Lösungsmittleffekt eindeutig nachgewiesen wurde, kann die Rolle des Lösungsmittels allein auf der Grundlage dieser Ergebnisse nicht beurteilt werden, weil man keine gute Methode besitzt, die Aktivierungsenergie, außer für die einfachsten Systeme, abzuschätzen. Über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für heterogene ETs kann allerdings die Aktivierungsenthalpie bestimmt werden, was im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

5. Die experimentelle Aktivierungsenthalpie

Die Temperaturabhängigkeit der Standard-Geschwindigkeitskonstanten für heterogene ETs ist besonders dann von Nutzen, wenn sie für homogene sowie heterogene Reaktionen in unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln bestimmt wurde. Mit Gleichung (15) ist die experimentelle Aktivierungsenthalpie durch Gleichung (19) gegeben, worin ΔH_{is}^* die „Inner-sphere“-Akti-

$$\Delta H_{\text{ex}}^* = -R \frac{\partial \ln k_s}{\partial (1/T)} = \Delta H_{\text{is}}^* + \Delta H_{\text{os}}^* + \theta \Delta H_L \quad (19)$$

vierungsenthalpie ist und ΔH_L die Enthalpie, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit ergibt. ΔH_L hängt von der Temperaturabhängigkeit der Debye-Relaxationszeit τ_D sowie den Hochfrequenz- und statischen Di-

elektrizitätskonstanten ϵ_∞ bzw. ϵ_s ab [Gl. (13)]. Die Temperaturkoeffizienten von τ_D und ϵ_s stehen für die meisten polaren Lösungsmittel zur Verfügung^[87], und der für ϵ_∞ kann aus dem Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex des jeweiligen Lösungsmittels abgeschätzt werden^[88]. ΔH_L beträgt ca. 4 kJ mol⁻¹ in Lösungsmitteln, die schnell, und ca. 13 kJ mol⁻¹ in solchen, die langsam relaxieren.

Lösungsmittelabhängige Werte für ΔH_{ex}^* wurden für einige heterogene ET-Reaktionen bestimmt, z.B. für die elektrochemische Reduktion des Cobaltocinium-Ions^[69], von Cobaltocen^[88], der Acetylacetonatkomplexe von Mn^{III} und Fe^{III}^[77], des Benzophenons^[45] und eines Porphyrinnmangan(II)-Komplexes^[79] sowie für die Elektrooxidation von Ferrocen^[53, 70] und von Tetrathiafulvalen^[78]. Im allgemeinen nimmt ΔH_{ex}^* mit steigender Lösungsmittelsekosität zu, d.h. der durch $\theta \Delta H_L$ in Gleichung (19) ausgedrückte dynamische Lösungsmittleffekt spiegelt sich in diesen Daten wider. Der heterogene ET beim Cobaltocen ist besonders interessant, da dieses Molekül sowohl zum Kation oxidiert als auch zum Anion reduziert werden kann. Nach dem FB-Modell sollten die Aktivierungsparameter für diese Reaktionen nicht, wie es das Marcus-Modell vorher sagt, gleich groß sein. Da außerdem für den homogenen ET zwischen dem Cobaltocenium-Ion und dem Cobaltocenmolekül Aktivierungsenthalpien zur Verfügung stehen^[89] wurde dieses Redoxsystem hier für eine ausführlichere Betrachtung ausgewählt.

Die Ergebnisse für die Redoxreaktionen von Cobaltocen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. ΔH_{ex}^* ist bei homogenen Oxidatio-

Tabelle 3. Experimentelle Aktivierungsenthalpie ΔH_{ex}^* für Redoxreaktionen von Cobaltocen in aprotischen Lösungsmitteln und longitudinale Relaxationsenthalpie ΔH_L des Lösungsmittels. Oxidationen sind mit (+/0) und Reduktionen mit (0/-) gekennzeichnet.

Lösungsmittel	ΔH_L [kJ mol ⁻¹]	ΔH_{ex}^* [kJ mol ⁻¹]		heterogen (0/-) [88]
		homogen (+/-) [89]	heterogen (+/-) [69]	
AC	3.7	18.4	20.9	—
AN	5.6	18.0	18.8	24.4
BuN	6.5	—	—	24.6
BzN	11.9	19.7	—	—
DMA	8.0	—	—	24.6
DMF	6.9	—	20.9	—
DMSO	10.7	20.1	23.0	25.1
HMPA	11.5	23.4	—	—
PC	13.4	—	—	28.0

nen kleiner als bei heterogenen und bei heterogenen Reduktionen größer als bei Oxidationen^[88]. Die experimentellen Werte liegen oft unterhalb der Kontinuumswerte für ΔH_{os}^* (siehe Tabelle 1). Da die „Inner-sphere“-Aktivierungsenthalpie und die longitudinale Relaxationsenthalpie zu ΔH_{ex}^* beitragen, ist ersichtlich, daß die Kontinuumswerte für ΔH_{os}^* zu groß sind. Um die hier betrachteten Modelle zu überprüfen, wurde $(\Delta H_{\text{ex}}^* - \Delta H_{\text{os}}^*)$ gegen ΔH_L aufgetragen und θ aus der Steigung sowie ΔH_{is}^* aus dem Ordinatenabschnitt entnommen^[88]. In Abbildung 3 sind die FB-Werte für ΔH_{os}^* für die Ergebnisse der homogenen und der heterogenen ETs aufgetragen. In beiden Fällen ist der Zusammenhang linear, wobei die Steigung bei den homogenen Reaktionen größer ist. Es scheint, daß mit dem FB-Modell die Aktivierungsparameter der homogenen Reaktion zu hoch abge-

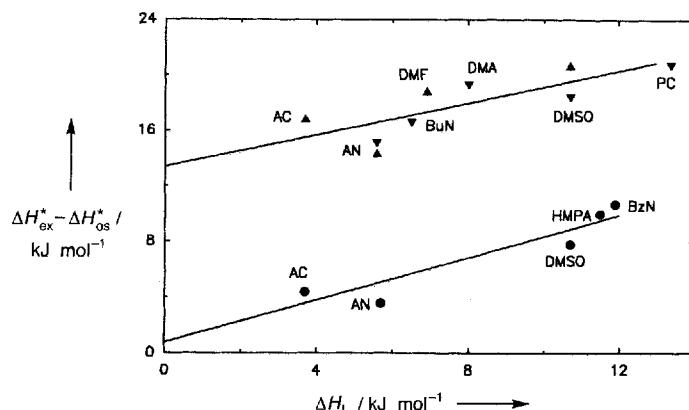


Abb. 3. Auftragung der Differenz zwischen den experimentellen Aktivierungsenthalpien ΔH_{ex}^* und dem „Outer-sphere“-Anteil ΔH_{is}^* nach dem FB-Modell für Redoxreaktionen von Cobaltocen gegen die Aktivierungsenthalpie ΔH_L für die longitudinale Relaxation des Lösungsmittels. Die homogene Reaktion besteht in der Oxidation von Cobaltocen (●), die heterogen sowohl in der Oxidation (▲) als auch in der Reduktion (▼). Die durchgezogenen Linien wurden jeweils durch lineare Regression unter Verwendung aller entsprechender Daten erhalten. Die Ordinaten Skala für die Daten der heterogenen Reaktion wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit um 10 kJ mol^{-1} vertikal verschoben. Die Abkürzungen für die Lösungsmittel sind in Tabelle 1 gegeben.

schätzt werden, vielleicht weil die zwei Reaktanten einander im Übergangszustand sehr nahe kommen. Diese Folgerung wird dadurch gestützt, daß der Achsenabschnitt, der ΔH_{is}^* entspricht, bedeutend kleiner ist als ΔH_{is}^* aus unabhängigen Berechnungen (2.1 kJ mol^{-1})^[89]. Für die heterogenen ETs werden mit dem FB-Modell sehr beeindruckende Ergebnisse erhalten, da die Werte für die elektrochemische Reduktion von Cobaltocen auf der gleichen Korrelationsgeraden liegen wie die für die elektrochemische Oxidation derselben Verbindung. Diese Ergebnisse stützen den Vorschlag, daß bei der Abschätzung der Aktivierungsparameter für ET-Reaktionen Unterschiede in der Solvation von Kationen und Anionen bei statischen Frequenzen berücksichtigt werden müssen^[23].

Der Vergleich der ΔH_{ex}^* -Werte für homogene und heterogene ET-Reaktionen anderer Redoxsysteme liefert weitere Erkenntnisse: Bei 1,4-Diaminobenzol sind die für die heterogene Reaktion in AN und DMF bestimmten ΔH_{ex}^* -Werte^[90] viel größer als die für die homogene Reaktion^[91]. Dies ist sicherlich zum Teil darauf zurückzuführen, daß bei der heterogenen Reaktion anders als bei der homogenen^[30, 92] ein dynamischer Lösungsmittelleffekt auftritt^[73]. Eine ausführlichere Analyse ist nicht möglich, da nur für zwei Lösungsmittel Daten zur Verfügung stehen. Ähnliches gilt für das Tetrathiafulvalen-Redoxsystem^[78].

Besonders interessante Ergebnisse wurden kürzlich von Mu und Schultz^[79] beschrieben, die auf der Grundlage von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenthalpien für die Reduktion eines Porphyrinmangan(III)-Komplexes in sechs aprotischen Lösungsmitteln zeigten, daß infolge einer sehr großen Energie für die innere Reorganisation ($\Delta G_{\text{is}}^* = \Delta H_{\text{is}}^* \approx 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) ein dynamischer Lösungsmittelleffekt auftritt. Daraus sind bei der Bestimmung des Grades der Reaktionsadiabasie und somit auch der Größe des dynamischen Lösungsmittelleffekts andere als die üblicherweise betrachteten Faktoren^[1–4, 9, 11, 28] von Bedeutung. Der Reaktant in dieser Untersuchung ist offensichtlich nicht kugelförmig, und die Autoren dieser Übersicht schätzten einen effektiven Radius mit Werten für den Diffusionskoeffizienten ab. Jedoch basieren ihre Werte

für ΔG_{os}^* und ΔH_{os}^* auf dem Kontinuummodell und sind deshalb wahrscheinlich zu groß. Daher unterscheidet sich der auf dem Lösungsmittelleffekt bei 25°C beruhende Wert für θ von dem, der aus der Aktivierungsenthalpie erhalten wurde^[79]. Wenn zur Abschätzung dieser Größen das FB-Modell verwendet wird, sind die auf beide Weisen erhaltenen θ gleich groß (ca. 0.7).

Die Temperaturabhängigkeit der Standard-Geschwindigkeitskonstanten für ETs in polaren Lösungsmitteln ist eine zusätzliche aussagekräftige Größe. So kann der Grad der Reaktionsadiabasie beurteilt werden, vorausgesetzt der effektive Radius des Reaktanten kann abgeschätzt werden. Dieses Thema wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

6. Einflüsse des Reaktanten

Aus den verfügbaren Daten folgt, daß sich die Standard-Geschwindigkeitskonstante in einem gegebenen Lösungsmittel mit der Art des Reaktanten über vier Größenordnungen ändert^[33]. Diese Änderung wird üblicherweise auf die Änderung von ΔG_{is}^* mit dem Reaktanten und zum Teil auf Änderungen von ΔG_{os}^* zurückgeführt. Um letztere abzuschätzen, muß der effektive Radius des Reaktanten bestimmt werden. So wurden mit großem experimentellem Aufwand die Metallocene untersucht, die insoweit einfach sind, als daß sie in guter Näherung als Kugeln betrachtet werden können^[26]. Ähnliches gilt für Buckminsterfulleren, dessen heterogene ET-Kinetik in jüngerer Vergangenheit untersucht wurde^[57, 61, 93]. Hier wurden mit dem FB-Modell und unter der Annahme, daß der effektive Reaktantenradius der Summe aus kristallographischem Radius (360 nm) und dem van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff (70 nm) entspricht, gute Werte für ΔG_{os}^* und ΔH_{os}^* berechnet^[93].

Die meisten Reaktanten sind jedoch nicht kugelförmig, und andere Methoden müssen angewendet werden, um die Form des Moleküls und seine Ladungsverteilung zu beschreiben. Frühe Arbeiten von Peover und Powell^[94] zur Kinetik der elektrochemischen Reduktion von Nitroverbindungen ergaben, daß bei starker Delokalisierung der Ladung des gebildeten Radikalanions, z.B. in einem Benzolring, die Geschwindigkeit der Reaktion hoch ist. Ähnliches tritt bei der elektrochemischen Reduktion von Chinonen auf, wobei die Standard-Geschwindigkeitskonstante mit steigender Zahl von Benzolringen in der Reihe Benzochinon < Naphthochinon < Anthrachinon zunimmt^[95].

Fawcett und Kharkats^[96] erweiterten das von Peover und Powell^[94] vorgeschlagene Modell, indem sie den Reaktanten als zwei aneinandergrenzende, leitende Kugeln betrachteten und Volumenkorrekturterme einführten. Unter Vernachlässigung der Bildladungen lautet der Ausdruck für den effektiven Radius r_e dann gemäß Gleichung (20), wobei $F(r_x, r_i)$ nach Gleichung (21) definiert wird, f_1 sowie f_2 die jeweiligen Bruchteile

$$r_e = \left[\frac{f_1^2}{a} + \frac{f_2^2}{b} + 2 \frac{f_1 f_2}{c} - f_1^2 F(c, b) - f_2^2 F(c, a) \right]^{-1} \quad (20)$$

$$F(r_x, r_i) = \frac{r_x}{2(r_x^2 - r_i^2)} \left[\frac{r_i}{r_x} - \left(1 - \frac{r_i^2}{r_x^2} \right) \ln \frac{r_x + r_i}{(r_x^2 - r_i^2)^{1/2}} \right] \quad (21)$$

der Gesamtladung auf den Kugeln 1 bzw. 2 sind, a der Radius der Kugel 1, b der Radius der Kugel 2 und c der Abstand zw.

schen den Kugelmittelpunkten ist. Für aneinandergrenzende Kugeln gilt $c = a + b$. Durch die ersten drei Terme wird der Einfluß der Ladungen auf den Kugeln berücksichtigt, wobei allerdings nicht einfließt, daß ein Teil der Solvationsumgebung der einen Kugel wegen der Nähe der anderen ausgeschlossen wird. Der vierte und der fünfte Term spiegeln das endliche Volumen jeder Kugel wider. Die Terme des ausgeschlossenen Volumens führen zu einer Erhöhung des effektiven Radius des Reaktanten und somit zu einer Abnahme von ΔG_{os}^* . Wenn die Radien der beiden Kugeln gleich groß sind, ist dieser Effekt klein, ansonsten groß^[96]. Der effektive Radius kann in der MSA verwendet werden, um einen besseren Wert für ΔG_{os}^* zu erhalten, indem in Gleichung (7) r_A durch r_e ersetzt wird.

Fawcett und Fedurco^[45] beschrieben Benzophenon als aus drei aneinandergrenzenden Kugeln bestehend, wobei jede Kugel die beiden anderen berührt. Zwei gleichgroße Kugeln schließen dabei jeden der Phenylringe und eine kleinere die Carbonylgruppe ein. Das ausgeschlossene Volumen gewinnt in diesem Fall an Gewicht. Wenn die Durchmesser der aneinandergrenzenden Kugeln durch die Molekülstruktur definiert werden, wird wegen der für jeden Molekülteil gewählten Kugelform möglicherweise das Ausmaß der Solvation unterschätzt. Eine bessere Beschreibung erhielt man mit aneinandergrenzenden Ellipsoiden, die sich jeweils etwas über die äußersten Teile des Moleküls hinaus erstrecken. Ein Modell mit Ellipsoiden würde allerdings zusätzliche anzupassende Parameter enthalten und wäre deshalb experimentell weniger leicht zu verifizieren.

Mit dem ausgeschlossenen Volumen kann auch erklärt werden, daß beim Redoxsystem Cobaltocen/Cobaltocenium die Aktivierungsenthalpie für den homogenen ET geringfügig kleiner ist als die für den heterogenen (siehe Tabelle 3). Nach den Arbeiten von Kharkats^[97] ist ΔG_{os}^* für den heterogenen Transfer eines Elektrons zwischen einem kugelförmigen Reaktanten mit dem Radius a und einem anderen mit dem Radius b im Rahmen der Marcus-Kontinuum-Theorie durch die Gleichungen (22) und (23) gegeben. c und $F(r_s, r_i)$ haben dieselbe Bedeutung wie

$$\Delta G_{\text{os}}^* = \frac{N_0 e_o^2}{16 \pi \epsilon_o r_e} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{op}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (22)$$

$$r_e = \left[\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - \frac{2}{c} - F(c, a) - F(c, b) \right]^{-1} \quad (23)$$

in Gleichung (20). Wenn die Kugeln gleiche Radien haben und sich berühren, ist ΔG_{os}^* 6% kleiner, als wenn die Terme des ausgeschlossenen Volumens vernachlässigt werden. Diese Korrektur kann auch im Rahmen der MSA durchgeführt werden, wonach die Beziehung (24) resultiert.

$$\Delta G_{\text{os}}^* = - \frac{N_0 e_o^2}{16 \pi \epsilon_o} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\text{op}}} \right) \frac{1}{r_e} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{(r_e + r_s/\lambda_i)} \right] \quad (24)$$

Ein anderer Ansatz, um die Molekülgestalt zu berücksichtigen, wurde von Grampp et al. angewendet^[78, 91, 92, 98]: Das Molekül wird dabei als Ellipsoid mit den Halbachsen a , b und c beschrieben. Dieser Ansatz wurde besonders auf homogene Selbsttausch-Reaktionen, an denen organische Verbindungen wie 1,4-Diaminobenzol und dessen Derivate, Tetracyanethylen, Tetracyan-p-chinodimethan und Tetraphiafulvalen beteiligt

sind^[98], aber auch auf heterogene ET-Reaktionen angewendet^[78]. Dabei sind mehr Parameter erforderlich als beim Modell der zwei aneinandergrenzenden Kugeln. Bei einem diabatischen Redoxsystem, bei dem Daten sowohl in Abhängigkeit vom Lösungsmittel als auch von der Temperatur zur Verfügung stehen^[91, 92], wird so eine detaillierte Beschreibung der gegenseitigen Orientierung der Reaktanten im Übergangszustand möglich^[98]. Bis heute war dieser Ansatz auf das Marcus-Kontinuummodell für ΔG_{os}^* beschränkt; er könnte jedoch leicht auf ein nichtprimitives Modell wie die MSA erweitert werden.

In den bisher genannten Modellen werden die Reaktanten als Leiter behandelt. Wie von German und Kuznetsov^[99, 100] diskutiert, ist diese Voraussetzung unter Umständen nicht gegeben. Diese Autoren betrachteten den Einfluß der Polarisierbarkeit auf ΔG_{os}^* und entwickelten Modelle, in denen der Reaktant als ein dielektrischer Hohlraum gegebener Form mit eingelagerten Punktladungen beschrieben wird. Hupp et al.^[101] zeigten, daß das Modell des dielektrischen Hohlraums bei der Erklärung der Lösungsmittelabhängigkeit optischer Intervalenz-Charge-Transfer-Absorptionsfrequenzen für symmetrische Verbindungen mit zwei Kernen unterschiedlicher Valenz erfolgreich ist. Der Charge-Transfer von $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-(4,4'\text{-bipyridin})-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ wurde als Dipolinversion innerhalb eines Hohlraums mit niedriger Dielektrizität behandelt, wobei die Länge des Dipols (0.51 nm) durch Messungen des Intervalenz-Stark-Effekts bestimmt wurde^[102]. Ein Modell, das auf leitenden, durch einen festen Abstand getrennten Kugeln beruht [Gl. (22)], führt zu keiner vernünftigen Beschreibung der experimentellen Befunde. Hupp et al. erhielten ihre spektroskopischen Daten durch Messungen in sehr verdünnten Lösungen, in denen die Bildung von Ionenpaaren und damit deren Einfluß auf das spektrale Verhalten unterdrückt werden. Nach dem Modell der zwei leitenden Kugeln sollte sich die Frequenz der Absorption mit dem Pekar-Faktor γ der Lösungsmittel linear ändern, wobei die Steigung der Korrelationsgeraden durch die geometrischen Parameter festgelegt wird [Gl. (23)]. Zwar ist der Zusammenhang linear^[101], doch ist die Steigung viel kleiner als die, die man für sinnvolle Werte für die Abmessungsparameter erwarten würde. Ein ähnliches Ergebnis wurde für das Bis(ferrocenyl)acetylen-Kation erhalten^[11, 82, 83]. Die von Hupp et al.^[10] durchgeführte Analyse ist sehr bedeutend, da sie vermuten läßt, daß durch eine nichtleitende Brücke verbundene Redoxpaare ungeeignet sind, um die Gibbs-Aktivierungsenergie für einen homogenen ET dieser Paare abzuschätzen.

Andere Verbindungen, für die bei ETs interessante Einflüsse der Struktur festgestellt wurden, sind Metallporphyrine^[79, 134–137] und Oligodecker-Sandwichverbindungen^[138]. Eine wichtige Frage in der Metallporphyrin-Redoxchemie ist, ob ein ET zum/vom Metall-Ion oder zum Porphyrinring stattfindet. Mu und Schultz^[135] zeigten, daß die Oxidation des Porphyrins in (Tetraphenylporphyrinato)mangan(III)-chlorid schneller ist als die Reduktion des Metalls. Dies wurde damit erklärt, daß der effektive Radius des Reaktanten bei der Oxidation, bei der die Ladung über den Porphyrinring verteilt ist, viel größer und ΔG_{os}^* deshalb entsprechend kleiner ist.

Anxolabéhère et al.^[136] schlossen aus kinetischen Daten, die sie für die Reduktion einiger Tetraphenylporphyrine und verwandter Verbindungen komplexerer Struktur in DMF erhielten, daß in diesen schnellen heterogenen ET-Reaktionen die Lö-

sungsmittel-Reorganisation eine wichtige Rolle spielt. Fawcett et al.^[137] untersuchten die Redoxchemie eines stabilen (Isoporphyrinato)zink-Komplexes und folgerten aus den kinetischen Parametern und dem Vergleich mit denen für (Octaethylporphyrinato)zink, daß der ET eher zum Ring als zum zentralen Metall-Ion stattfindet. Die Interpretation der Befunde wird durch experimentelle Aktivierungsparameter erheblich erleichtert^[79, 137].

Michels und Schmickler^[138] berichteten über einen heterogenen ET bei Oligodecker-Sandwichverbindungen, die sich von Metallocenen mit 2,3-Dihydro-1,3-diborol als Brückenligand, z.B. 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolylbis(cyclopentadienyl)eisen (BIFc), ableiten. Viele dieser Verbindungen können sowohl oxidiert als auch reduziert werden und unterliegen teilweise einer „Inner-sphere“-Reorganisation^[138]. Für BIFc war die Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation 20mal größer als die für die Reduktion (Au-Elektrode, Dichlormethan). Die Aktivierungsenthalpien für die Oxidation und die Reduktion betrugen 13.5 bzw. 18.3 kJ mol⁻¹. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die „Inner-sphere“-Reorganisation bei BIFc nicht von Bedeutung ist, und stützen die allgemeine Folgerung des FB-Modells, daß ΔG_{as}^* für die Bildung eines Kations durch Oxidation eines Moleküls kleiner sein sollte als für die Bildung eines Anions durch Reduktion. Weitere Untersuchungen mit diesen Redoxsystemen hinsichtlich dieser und anderer in dieser Übersicht diskutierten Fragen wären interessant.

Bei der Entwicklung zuverlässiger Verfahren zur Abschätzung der effektiven Größe des beim heterogenen ET beteiligten Reaktanten wurden in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte erzielt. So wie sich die Theorie der Ionensolvatation entwickelt, um auf der Grundlage nichtprimitiver Modelle nichtkugelförmige Ionen zu behandeln, kann man bei der Bestimmung von ET-Parametern eine entsprechende Verbesserung des Verständnisses für die Bedeutung der Form der Reaktanten erwarten.

7. Einflüsse der Doppelschicht

In den meisten neueren Untersuchungen des heterogenen ETs werden Redoxpaare verwendet, bei denen die am höchsten geladene Spezies ein einwertiges Kation oder Anion ist. Häufig werden organische oder metallorganische Verbindungen ausgewählt, um Einflüsse der Doppelschicht und solche infolge von Ionenpaarbildung im Volumen der Elektrolytlösung zu minimieren. Daher wurden Redoxpaare von Übergangsmetallkomplexen höherer Ladung nur selten untersucht, obwohl die Einflüsse ihrer Struktur oft einfach beschrieben werden können.

Die Wahl des Elektrolyten ist für die Festlegung elektrostatischer Bedingungen an der Grenzfläche Elektrode/Lösung ebenfalls von Bedeutung. In organischen Lösungen ist der Elektrolyt meistens ein Tetraalkylammonium(TAA⁺)-Salz mit einem harten Anion wie Perchlorat, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat. Diese Salze werden gewählt, um Probleme durch Ionenpaarbildung, die bei kleineren Ionen auftritt, oder durch Ionenadsorption an der Elektrode zu umgehen. Beispielsweise bilden Radikalanionen aus Nitroverbindungen stabile Assoziate mit Alkalimetall-Kationen^[103, 104]. Darüber hinaus wird bei Anwesenheit von Halogenid-Ionen im Elektrolyten die Interpretation der kinetischen Daten, die bei bezüglich des Nulla-

dungspotentials positiven Potentialen erhalten wurden, sehr schwierig, da diese Ionen in allen bekannten polaren Lösungsmitteln an polarisierbare Metalle stark adsorbiert werden^[105]. TAA⁺-Ionen adsorbieren ebenfalls an der Elektrode, wobei die Adsorption eher elektrostatisch als chemisch zu sein scheint und Solvophobie eine Rolle spielt. Diese Ionen bilden auch Aggregate mit einigen Radikalanionen, beispielsweise die starken Ionenassoziate aus C₆₀⁻ sowie C₆₀²⁻ und TAA⁺-Ionen^[57].

Findet der heterogene ET bei bezüglich des Nulladungspunkts negativen Potentialen in Gegenwart von TAA⁺-Ionen statt, nimmt die Standard-Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Größe der Alkylgruppen ab^[106–113]. Die Aktivierungsenthalpie ist hingegen von der Größe des Kations relativ unabhängig^[45, 106, 108, 112, 113]. Die relative Größe dieses inhibierenden Effekts nimmt mit negativerem Elektrodenpotential zu^[111]. Diese Ergebnisse können damit erklärt werden, daß die TAA⁺-Ionen auf der Elektrode adsorbiert sind, wobei sich eine Monolage bildet, deren Dicke und Ausbreitung von der Größe des Ions und vom Elektrodenpotential abhängen^[111–113]. Auf der Grundlage von Kapazitätsdaten wurde vorgeschlagen^[113], daß die Alkylketten der Kationen gebogen sind, wenn die Kette aus mehr als drei Kohlenstoffatomen besteht, so daß der Abstand zwischen Stickstoffatom und Elektrode bei größter Annäherung für die größeren Kationen annähernd konstant ist. Damit war es möglich, die Abnahme der Standard-Geschwindigkeitskonstanten mit dem Elektronentunneln durch eine Schicht von TAA⁺-Ionen zu erklären^[114–116]. Da die Aktivierungsenthalpie nur vom Lösungsmittel und nicht von der Größe des TAA⁺-Ions abhängt, muß der ET außerhalb der adsorbierten Ionenschicht in einem Bereich stattfinden, in dem der Reaktant und das Produkt hauptsächlich mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen wechselwirken^[111, 113].

In anderen neueren Arbeiten über Elektronentunneln durch Barriereschichten werden selbstorganisierte Monolagen verwendet. Miller et al.^[117, 118] stellten eine selbstorganisierte Monolage auf einer Gold-Elektrode mit ω -Hydroxythiolen her. Die Thiolgruppe an einem Ende der Kohlenwasserstoffkette reagiert mit Gold zu einem Thiolat, so daß das Molekül auf der Oberfläche verankert wird. Durch Wechselwirkungen zwischen den Hydroxygruppen am anderen Ende der Moleküle und Wasser wird die Monolage kompakt. Miller et al.^[117, 118] zeigten, daß das Elektronentunneln der Hauptmechanismus für den ET zu einem Redoxsystem außerhalb der Monolage in Lösung ist. Durch Variation der Kettenlänge der Moleküle, die die selbstorganisierte Monolage bilden, konnte nachgewiesen werden, daß der Tunnelstrom exponentiell von der Schichtdicke abhängt. Dies entspricht einem exponentiellen Abfall des elektronischen Transmissionskoeffizienten κ in Gleichung (8)^[115, 116].

Chidsey^[119] verwendete eine selbstorganisierte Monolage auf Gold, deren Moleküle zum Teil eine endständige elektroaktive Gruppe aufweisen, und untersuchte damit ETs durch Schichten unterschiedlicher Dicke. Die elektroaktive Gruppe war Ferrocen, das durch einen schnellen ET zum Ferrocenium-Ion oxidiert wird. Durch Monolagen aus Kohlenstoffketten mit 15 Methylengruppen wurde die Reaktion ausreichend verlangsamt, so daß kinetische ET-Daten über einen Spannungsbereich von nahezu 2 V erhalten wurden. Die Analyse der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Potential ergab, daß die Gibbs-Aktivierungsenergie tatsächlich, wie durch die Marcus-

Theorie vorausgesagt^[12], eine quadratische Funktion des Potentials ist und der experimentelle Wert für ΔG^* beim Ferrocen/Ferrocium-Paar in Wasser 20.5 kJ mol⁻¹ beträgt. Dieser Wert ist bedeutend niedriger als der durch die Kontinuumstheorie bestimmte Wert für ΔG_{os}^* in Wasser (25.8 kJ mol⁻¹). Nach dem FB-Modell ergibt sich ein Wert von 17.4 kJ mol⁻¹. Da ein kleiner Beitrag infolge der „Inner-sphere“-Reorganisation hinzugefügt werden muß (ca. 1 kJ mol⁻¹), liegt das experimentelle Ergebnis sehr dicht an dem durch die MSA vorausgesagten Wert.

Finklea und Hanshew^[120] stellten mit Pentaammin(pyridin)ruthenium(2+) als Redoxgruppe eine gewisse Schwankung der experimentellen Werte für ΔG^* fest, je nach Länge der Kohlenwasserstoffkette und abhängig davon, ob in der selbstorganisierten Monolage Spacerketten vorhanden waren. Die Rolle der Monolage mit niedriger Dielektrizitätskonstante bei der Bestimmung von ΔG_{os}^* scheint sich also bei den untersuchten Redoxsystemen zu ändern. Darüber hinaus folgt, daß ΔG_{os}^* durch das Kontinuummodell [Gl. (2)] überschätzt wird.

Smith und White^[121] diskutierten Einflüsse der Doppelschicht auf die thermodynamischen und die kinetischen Eigenschaften einer mit einem Redoxpaar modifizierten selbstorganisierten Monolage. Da das Redoxpaar im Volumen der Lösung nicht vorhanden ist, hängt das Gleichgewichtspotential für das an der Oberfläche befestigte Redoxpaar von den lokalen (Mikro)potentialen der oxidierten und reduzierten Form ab, wenn sich diese vom mittleren Potential im Volumen der Lösung deutlich unterscheiden. Diese Autoren^[121] schätzen das mittlere Potential ϕ^p auf der Ebene durch die Mitten der Redoxspezies mit meßbaren thermodynamischen Größen ab und zeigten, daß, wenn dieses Potential als Näherung für das lokale Potential verwendet wird, die Änderung im Gleichgewichtspotential des Redoxpaars mit den dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche sinnvoll beschrieben werden kann. Darüber hinaus beeinflußt die Ladung des Redoxpaars den bei der Linear-Sweep-Voltammetrie gemessenen Strom. Die Strom-Spannungs-Kurve hängt von den dielektrischen Eigenschaften des Grenzflächenbereichs, deren Potentialabhängigkeit und dem Nullladungspotential ab, wie die Rechnungen nach der klassischen Frumkin-Theorie^[122, 123] für Doppelschichteffekte in der Elektrodenkinetik ergaben. Creager und Weber^[124] erweiterten diese Arbeit, indem sie die Einflüsse der Doppelschicht auf die Strom-Zeit-Transienten berücksichtigten, die in Potentialsprungexperimenten an einer mit einem Redoxpaar modifizierten selbstorganisierten Monolage gemessen wurden.

Der um den Doppelschichteffekt korrigierte Logarithmus der Vorwärts-Geschwindigkeitskonstanten des Redoxpaars [vgl. Gl. (1)] wird üblicherweise durch die Frumkin-Gleichung (25)

$$\ln k_f + z_A f \phi^d = \ln k_s + \alpha_a f (\phi^d - E - E_s) \quad (25)$$

ausgedrückt, worin k_f die Vorwärts-Geschwindigkeitskonstante, ϕ^d der mittlere Potentialabfall über die diffuse Schicht, z_A die Ladung des Reaktanten A, E das Elektrodenpotential, E_s das Standard-Elektrodenpotential, α_a der scheinbare Transferkoeffizient und $f = F/RT$ ist. Der Transferkoeffizient wird scheinbar genannt, da das tatsächlich auf den Reaktanten wirkende Potential wegen der diskontinuierlichen Ladungsverteilung von ϕ^d abweichen kann^[125–127]. Die diskontinuierliche Ladungsverteilung tritt besonders dann hervor, wenn diskrete Ladungen an ei-

ner dielektrischen Diskontinuität fixiert sind^[128], wie der Grenzfläche Elektrode/Lösung bei einer nichtmodifizierten Elektrode oder der Grenzfläche Kohlenwasserstoff/Lösung in den von Chidsey^[119] sowie von Finklea und Hanshew^[120] untersuchten Systemen. Demzufolge kann bei verankerten Redoxspezies das lokale Potential Ψ^p deutlich von dem mittleren Potential ϕ^p auf der durch ihre Mitten verlaufende Ebene abweichen. Wenn dies zutrifft, sollte der Potentialabfall ϕ^d in Gleichung (25) durch das lokale Potential Ψ^p ersetzt werden^[127].

Becka und Miller^[129] untersuchten Doppelschichteffekte an ungeladenen selbstorganisierten Monolagen und zeigten, daß die Kinetik heterogener ETs an der Grenzfläche Monolage/Lösung von der Ladung des Reaktanten und von der Zusammensetzung der Monolage abhängt. Die Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ war bei bezüglich des Nullladungspotentials negativen Potentialen an einer ω -Hydroxydodecanthiol-Monolage beträchtlich schneller als an einer Dodecanthiol-Monolage. Die Autoren schrieben den Unterschied der Tatsache zu, daß die selbstorganisierte Monolage mit der endständigen Hydroxygruppe weniger hydrophob ist, so daß der Reaktant näher an die isolierende Schicht herankommen kann. Mit $[\text{Fe}(\text{bipyridin})\text{CN}_4]^-$ ist hingegen die Reaktion an der Monolage aus Molekülen mit endständiger Methylgruppe schneller, da dieser Reaktant hydrophober und nur einfach geladen ist. Die Ergebnisse können teilweise auch der Ladungsdiskontinuität zugeschrieben werden. Wegen der großen Änderung der Dielektrizitätskonstanten von einem niedrigen Wert in der lipophilen Monolage (ca. 2) zu einem hohen Wert in der wässrigen Lösung (ca. 78) wird der Reaktant an der Grenzfläche Monolage/Lösung stark abgestoßen. Der elektrostatische Effekt^[128] ist von größerer Bedeutung für das mehrwertige $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion.

Ladungsdiskontinuitätseffekte wurden auch für heterogene ET-Reaktionen, die an Quecksilberelektroden in Gegenwart spezifisch adsorbierter, nicht reagierender Ionen stattfinden, diskutiert^[130–133]. Drei der untersuchten Redoxsysteme^[131–133] waren Übergangsmetallkomplexe, in denen das Metall-Ion in Gegenwart spezifisch adsorbierter Anionen von der Oxidationsstufe +3 zu +2 reduziert wird. Indem man diese Experimente bei hohen Ionenstärken durchführt und die Änderungen des korrigierten Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten, $y = \ln k_f + z_A f \phi^d$, mit der adsorbierten Ladungsdichte σ_a bei konstantem Potentialabfall $E - E_s - \phi^d$ über die innere Schicht untersucht, können die elektrostatischen Wirkungen der adsorbierten Ionen bei minimaler Änderung anderer Doppelschicht-eigenschaften bestimmt werden [siehe Gl. (25)]. Da sich die adsorbierten Ionen an der Grenzfläche Metall/Lösung befinden, ist ihre elektrostatische, beschleunigende Wirkung infolge der Abschirmung durch das Metall deutlich verringert. Wenn die einfache Frumkin-Gleichung richtig wäre, wäre der kinetische Parameter y bei Änderungen in der Oberflächenbedeckung durch adsorbierte Anionen unabhängig von $E - E_s - \phi^d$. Bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{F}]^{2+}$ nimmt y mit zunehmendem σ_a ab, wie wegen der diskontinuierlichen Ladungsverteilung qualitativ erwartet wurde^[133]. Bei der Reduktion eines Anions wie Tetraphthionat in Gegenwart adsorbierter Iodid-Ionen wird die verlangsamende Wirkung der adsorbierten Ladung überbewertet, wenn Ladungsdiskontinuitätseffekte nicht berücksichtigt werden, und y nimmt mit zunehmendem σ_a zu^[130]. Die weitere Analyse dieser Befunde^[130–133] führte zu einer ausführlicheren Beschreibung

des Doppelschichteffekts, einschließlich der Lage des Reaktionsortes hinsichtlich absorbiertener Ionen und Gegenionen.

Einflüsse der Doppelschicht können in heterogenen ET-Reaktionen, besonders wenn die Reaktanten hoch geladen sind, sehr wichtig sein. Für eine Analyse dieser Einflüsse müssen grenzflächenthermodynamische Daten für den Elektrolyten zur Verfügung stehen. Ohne diese können Doppelschichteffekte nicht ausführlich untersucht werden. Durch moderne experimentelle Methoden, vor allem durch Impedanz-Messungen, konnten diese Daten verhältnismäßig leicht erhalten werden. Die Doppelschichteffekte von selbstorganisierten Monolagen, an denen die entwickelten Theorien ausgezeichnet überprüft werden können, werden zur Zeit untersucht.

8. Zusammenfassung

Viele Untersuchungen der Lösungsmittelleffekte für heterogene ET-Reaktionen wurden durchgeführt, um grundlegende Aspekte dieser elementaren chemischen Reaktionen besser zu verstehen. Wurden dabei die kinetischen Daten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur gemessen, konnte die Änderung der Aktivierungsenthalpie bestimmt werden. Die Untersuchungen der Redoxreaktionen der Metallocene^[44, 53, 69, 70, 74, 88, 89, 110] waren besonders wichtig, da die Reaktanten nahezu kugelförmig sind und beim ET eine sehr kleine innere Reorganisation auftritt.

Neuere experimentelle Arbeiten ergaben, daß die Aktivierungsparameter für die „Outer-sphere“-Reorganisation nach der ursprünglichen Marcus-Theorie^[12] zu hoch eingeschätzt werden. Da aus Gleichgewichtssolvatationsdaten für einfache Ionen bekannt ist, daß das Born-Modell für die Gibbs-Solvatationsenergie und -enthalpie unrealistisch hohe Werte liefert, ist dies nicht überraschend. Wichtig bei jeder Verbesserung des Born-Modells ist, daß Unterschiede in der Solvation von Kationen und Anionen erkannt werden. Entsprechend erwartet man, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung eines Kations aus einem Molekül größer ist als die für die Bildung eines Anions, wenn alle anderen Faktoren konstant gehalten werden. Dies ist für Cobaltocen^[88, 110] und verwandte Verbindungen^[138] der Fall. Diese Voraussage sollte für andere Verbindungen, für die diese Reaktionen durchgeführt werden können, geprüft werden.

Der heterogene ET kann wegen der neueren Ergebnisse mindestens genauso detailliert wie der homogene ET verstanden werden. Zwar müssen beim heterogenen ET Doppelschichteffekte berücksichtigt werden, doch kann deren Bedeutung durch sorgfältige Auswahl des Elektrolyten verringert werden. Die Kinetik des homogenen ETs wird dadurch zusätzlich erschwert, daß die Reaktanten im Übergangszustand eine besondere Anordnung relativ zueinander einnehmen können^[98]. Solche sterischen Effekte müssen noch ausführlich untersucht werden, allerdings sollten sie in heterogenen ET-Reaktionen, in denen das elektrische Feld infolge der Ladung auf der Elektrode eine bedeutende Rolle spielt, einfacher sein^[106]. Änderungen in der Art des sterischen Effekts mit dem ET-Reaktionstyp können der Grund für die in homogenen und heterogenen Reaktionen unterschiedlichen Abfolgen der Geschwindigkeitskonstanten für Metallocene sein^[11].

Selbstorganisierte Monolagen mit verankerten Redoxgruppen^[119, 120] haben einen interessanten neuen Weg bei der Untersuchung des heterogenen ETs eröffnet. Dabei unterscheidet sich die Umgebung am Ort dieser Redoxreaktion von der einer Reaktion an der Grenzfläche Elektrode/Lösung vollkommen. So mit wird der Vergleich der für die beiden Reaktionen erhaltenen Daten wertvolle Informationen über Umgebungseffekte bei heterogenem ET liefern.

Das Verständnis des ETs wurde in den letzten zehn Jahren beträchtlich vertieft und ist grundlegend für theoretische sowie experimentelle Arbeiten. Viele Fragen bleiben allerdings noch offen, so daß die Arbeit auf diesem Gebiet auch weiterhin eine Herausforderung sein wird.

Neuere Arbeiten aus unserem Labor, die in dieser Übersicht diskutiert wurden, wurden vom Office of Naval Research, Washington, und von der National Science Foundation, Washington (Grant CHE 9008171) gefördert.

Eingegangen am 17. September 1993 [A 26]
Übersetzt von Dr. Manuela Reichert, Tübingen

- [1] L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 295; *ibid.* **1983**, *80*, 29.
- [2] I. V. Alexandrov, *Chem. Phys.* **1980**, *51*, 449.
- [3] M. Y. Ovchinnikova, *Theor. Exp. Chem. Engl. Transl.* **1981**, *17*, 651.
- [4] D. F. Calef, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3387.
- [5] A. Kapturkiewicz, B. Behr, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *179*, 187.
- [6] W. Harrer, G. Grampp, W. Jaenicke, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 263.
- [7] B. Bagchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115.
- [8] M. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767.
- [9] H. Heitele, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 359.
- [10] P. Barbara, W. Jarzeba, *Adv. Photochem.* **1990**, *15*, 1.
- [11] M. J. Weaver, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 463; siehe auch M. J. Weaver, G. E. McManis, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 294.
- [12] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679.
- [13] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441.
- [14] P. G. Dzhavakhidze, A. A. Kornyshev, L. I. Krishtalik, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *228*, 329.
- [15] D. K. Phelps, A. A. Kornyshev, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1454.
- [16] L. Blum, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 200; *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1556.
- [17] S. A. Adelman, J. M. Deutch, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3935.
- [18] R. A. Marcus in *Special Topics in Electrochemistry* (Hrsg.: P. A. Rock), Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [19] P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5133.
- [20] G. E. McManis, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1720.
- [21] L. Blum, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 408.
- [22] W. R. Fawcett, L. Blum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3339.
- [23] W. R. Fawcett, L. Blum, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 173.
- [24] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley-Interscience, New York, 1985.
- [25] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [26] L. I. Krishtalik, N. M. Alpatova, E. V. Ovsyannikova, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 435.
- [27] L. Blum, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7185.
- [28] J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3701.
- [29] J. T. Hupp, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *152*, 1; J. T. Hupp, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1463.
- [30] W. R. Fawcett, C. A. Foss, Jr., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *270*, 103.
- [31] H. L. Friedman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1983**, *79*, 1465.
- [32] W. R. Fawcett, C. A. Foss, Jr., *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1767; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *306*, 71.
- [33] W. R. Fawcett, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *349*, 273.
- [34] M. McGuire, G. McLendon, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1549.
- [35] W. Nadler, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3906.
- [36] J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, H. Hetzenauer, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 369; J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, J. B. Gill, M. Kleebauer, *ibid.* **1990**, *167*, 62.
- [37] W. R. Fawcett, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 153.
- [38] R. R. Dogonadze in *Reactions of Molecules at Electrodes* (Hrsg.: N. S. Hush) Wiley-Interscience, New York, 1971, Kap. 3.

- [39] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *204*, 31.
- [40] M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolison, P. P. Schmidt, *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems, Morgantown, NC, USA, **1987**.
- [41] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Saveant, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 723.
- [42] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268; *ibid.* **1991**, *103*, 175 bzw. **1991**, *31*, 170.
- [43] W. Lu, A. S. Baranski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1992**, *335*, 105.
- [44] K. Winkler, A. S. Baranski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *346*, 197.
- [45] W. R. Fawcett, M. Fedurco, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7075.
- [46] R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science* **1990**, *250*, 1118.
- [47] A. S. Baranski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *307*, 287.
- [48] K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 646.
- [49] D. O. Wipf, E. W. Kristensen, D. R. Deakin, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 306.
- [50] A. M. Bond, T. L. E. Henderson, D. R. Mann, T. F. Mann, W. Thormann, C. G. Zoski, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1878.
- [51] L. K. Safford, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *312*, 69.
- [52] A. S. Baranski, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 93.
- [53] A. S. Baranski, K. Winkler, W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *313*, 367.
- [54] A. S. Baranski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *300*, 309.
- [55] M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters, *Compr. Treatise Electrochem. 1980–1985* **1984**, *9*, Kap. 4.
- [56] D. D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York, **1977**, Kap. 7.
- [57] W. R. Fawcett, M. Opallo, M. Fedurco, J. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 196.
- [58] A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Univin, D. O. Wipf, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1861.
- [59] M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3535.
- [60] M. V. Mirkin, T. C. Richards, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7672.
- [61] M. V. Mirkin, L. O. S. Bulhoes, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 201.
- [62] M. A. M. Noel, J. J. O'Dea, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1231.
- [63] Z. J. Karpinski, R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *349*, 285.
- [64] F. Mahlendorf, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *352*, 119.
- [65] M. I. Montenegro, D. Fletcher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *200*, 371.
- [66] A. Russell, K. Repka, T. Dibble, J. Ghoroghchian, J. J. Smith, M. Fleischmann, C. H. Pitt, S. Pons, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2961.
- [67] A. P. Abbott, C. L. Miaw, J. F. Rusling, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1992**, *327*, 31.
- [68] J. Lavagnini, P. Pastore, F. Magno, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1992**, *333*, 1.
- [69] T. Gennett, D. F. Milner, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2787.
- [70] L. K. Safford, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1992**, *331*, 857.
- [71] W. R. Fawcett, *Langmuir* **1989**, *5*, 661.
- [72] Z. Galus, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1705.
- [73] M. Opallo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1986**, *89*, 2287.
- [74] G. E. McManis, M. N. Golovin, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6563.
- [75] M. Opallo, A. Kapturkiewicz, *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1301.
- [76] D. A. Corrigan, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *233*, 161.
- [77] W. R. Fawcett, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1992**, *331*, 815.
- [78] G. Gramp, A. Kapturkiewicz, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 439.
- [79] X. H. Mu, F. A. Schultz, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *353*, 349.
- [80] D. K. Phelps, M. T. Ramm, Y. Wang, S. F. Nelson, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 181.
- [81] R. M. Nielson, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *260*, 15.
- [82] G. E. McManis, A. Gochev, R. M. Nielson, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7733.
- [83] M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4393.
- [84] W. Harrer, G. Gramp, W. Jaenicke, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *209*, 23.
- [85] W. R. Fawcett, C. A. Foss, Jr., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *252*, 221.
- [86] M. J. Weaver, D. K. Phelps, R. M. Nielson, M. N. Golovin, G. E. McManis, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2949.
- [87] W. R. Fawcett, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 167.
- [88] W. R. Fawcett, M. Opallo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2920.
- [89] R. M. Nielson, G. E. McManis, M. N. Golovin, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3441.
- [90] A. Kapturkiewicz, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1987**, *83*, 2727.
- [91] G. Gramp, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 335.
- [92] G. Gramp, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 325.
- [93] W. R. Fawcett, M. Opallo, M. Fedurco, J. W. Lee, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *344*, 375.
- [94] M. E. Peover, J. S. Powell, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1969**, *20*, 427.
- [95] J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 524.
- [96] W. R. Fawcett, Y. I. Kharkats, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *47*, 413.
- [97] Y. I. Kharkats, *Elektrokhimiya* **1973**, *9*, 881.
- [98] G. Gramp, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 904.
- [99] E. D. German, A. M. Kuznetsov, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 1595.
- [100] E. D. German, A. M. Kuznetsov, *Elektrokhimiya* **1990**, *26*, 931.
- [101] J. T. Hupp, Y. Dong, R. L. Blackbourn, H. Lee, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3278.
- [102] D. H. Oh, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8161.
- [103] B. G. Chauhan, W. R. Fawcett, A. Lasia, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1476.
- [104] W. R. Fawcett, A. Lasia, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1114.
- [105] M. D. Levi, A. V. Shlepakov, B. B. Damaskin, I. A. Bagotskaya, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *138*, 1.
- [106] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *100*, 287.
- [107] D. A. Corrigan, D. C. Evans, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, *106*, 287.
- [108] C. Russel, W. Jaenicke, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *180*, 205.
- [109] A. Kapturkiewicz, M. Opallo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *185*, 15.
- [110] T. Gennett, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *186*, 179.
- [111] R. A. Petersen, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *222*, 129.
- [112] D. H. Evans, A. G. Gilicinski, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2528.
- [113] W. R. Fawcett, M. Fedurco, M. Opallo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9959.
- [114] J. W. Schultze, K. J. Vetter, *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 889.
- [115] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *82*, 65.
- [116] J. Lipkowski, C. Buess-Hermann, J. P. Lambert, L. Gierst, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**, *202*, 169.
- [117] C. Miller, P. Cuendet, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877.
- [118] C. Miller, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5225.
- [119] C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, *251*, 919.
- [120] H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3173.
- [121] C. P. Smith, H. S. White, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2396.
- [122] A. N. Frumkin, *Potensialy Nulevogo Zariada*, Izdatel'stvo Nauka, Moskau, **1979**, Kap. 9.
- [123] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, **1965**, Kap. 9.
- [124] S. E. Creager, K. Weber, *Langmuir* **1993**, *9*, 844.
- [125] W. R. Fawcett, S. Levine, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *43*, 175.
- [126] W. R. Fawcett, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 3842.
- [127] W. R. Fawcett, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 1844.
- [128] S. Levine, J. Mingins, G. M. Bell, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1967**, *13*, 280.
- [129] A. M. Becka, C. J. Miller, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6233.
- [130] W. R. Fawcett, K. Markušova, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2038.
- [131] W. R. Fawcett, K. Markušova, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2821.
- [132] W. R. Fawcett, K. Markušova, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1497.
- [133] W. R. Fawcett, P. H. Solomon, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *251*, 183.
- [134] W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9540.
- [135] X. H. Mu, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2877.
- [136] E. Anxolabéhère, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1266.
- [137] W. R. Fawcett, M. Fedurco, K. M. Smith, H. Xie, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *354*, 281.
- [138] L. Michels, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *295*, 139.