

ster ist aber ladungsunabhängig und nicht auf die erhöhte kinetische Energie der Kationen zurückzuführen. Als weiterer Beweis für die besondere Reaktivität der Bismutoxidcluster-Ionen bei der Propenoxidation wurde die vorgestellte Reaktion auch mit Antimonoxidcluster-Ionen durchgeführt. Sie bilden den Bismutoxidclustern ähnelnde stabile Polyoxide der Serie $\text{SbO}^+(\text{Sb}_2\text{O}_3)_n$.^[11] Auch hier wurden Versuche sowohl mit Propen als auch mit Argon durchgeführt. In beiden Fällen konnte dabei allerdings nur eine deutliche Verringerung der Intensität aller auftretenden Peaks mit steigendem Partialdruck des Stoßgases detektiert werden. Diese Resultate sind auch ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Reaktivität der Bismutoxidcluster-Kationen nicht darauf zurückzuführen ist, daß sie infolge Ionisierung und Sublimation energiereicher sind als der Festkörper.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde erstmals nachgewiesen, daß massenselektierte Bismutoxidcluster-Ionen durch Propen, genauso wie für festes Bismutoxid bekannt, reduziert werden. Weiterhin konnte erstmals gezeigt werden, daß das vermeintlich unreaktive, verbrückende Sauerstoffatom aktiv an der Oxidation beteiligt sein kann. Unserer Meinung nach bieten sich die Bismutoxidcluster als mögliche Modellsysteme für Bismutoxid-Katalysatoren an.

Eingegangen am 28. Oktober 1997,
veränderte Fassung am 3. März 1998 [Z11094]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Alkene • Cluster • Heterogene Katalyse • Oxidationen

- [1] A. W. Castleman, Jr., K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **1996**, *101*, 12911–12944.
- [2] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 511–522.
- [3] a) D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3742–3749; b) P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 633–635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 636–638; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1995.
- [4] a) P. J. Ziemann, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4271–4276; b) M. Anderson, J. L. Persson, A. Rosen, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12222–12234.
- [5] a) M. Kinne, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Int. J. Mass. Ion. Proc.* **1997**, *167/168*, 161; b) M. R. France, J. W. Buchanan, J. C. Robinson, S. H. Pullins, J. L. Tucker, R. B. King, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6214–6221.
- [6] Für die Ab-initio-Geometrieoptimierungen auf dem MP2-Niveau (Gaussian 94) wurde ein Valenz-Doppel-Zeta (VDZ)-Basissatz verwendet, bei dem alle Elektronen der inneren Schalen durch relativistische Pseudopotentiale ersetzt sind.^[6a] Der VDZ-Basissatz wurde durch je einen Satz d-Funktionen an Bismut und Sauerstoff mit Gauß-Exponenten von 0.202^[6b] bzw. 1.33^[6c] ergänzt. Für alle optimierten Strukturen wurden die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet. a) W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026; W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; b) A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237; c) A. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, G. Hirsch, Y. Li, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8956.
- [7] D. Chelliah, G. W. Keulks, *J. Catal.* **1972**, *24*, 529–535.
- [8] E. Swift, J. E. Bozik, J. A. Ondrey, *J. Catal.* **1971**, *21*, 212–224.
- [9] a) B. Zhou, T. Machej, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.* **1991**, *132*, 183–199; b) B. Delmon, *Heterog. Chem. Rev.* **1994**, *1*, 219–230.
- [10] M. Kinne, K. Rademann, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *284*, 363.
- [11] a) M. Kinne, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann, *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 105–107.

Elektrochemische Synthese von Polypyrrol-Nanodrähten**

Christine Jérôme und Robert Jérôme*

In den letzten Jahrzehnten haben sich im Bereich der Halbleiterschaltungen spektakuläre Entwicklungen vollzogen. Davon zeugen bereits die beeindruckende Anordnungs-dichte der elektronischen Komponenten und die sehr hohen Datenverarbeitungsgeschwindigkeiten. Heutzutage sind viele Forschungsaktivitäten auf das Gebiet der Mikro- und Molekularelektronik ausgerichtet, so daß molekulare Leiter mit Abmessungen im Nanometerbereich benötigt werden. Als Antwort auf diese Herausforderung befinden sich zur Zeit molekulare Drähte in Entwicklung. In diesem Zusammenhang interessieren sich viele Forschungsgruppen für dotierte leitende Polymere, wie Polyacetylen, Polyanilin, Polypyrrol und andere Polyheterocyclen, und versuchen, diese Polymere in geeignete poröse Materialien einzuschließen.^[1]

Beispielsweise wurden bereits Polypyrrol, Polythiophen und Polyanilin in Materialien mit Schichtstruktur, wie FeOCl und V_2O_5 , polymerisiert.^[2] Molekularsiebe auf Zeolithgrundlage bieten aufgrund ihrer gut definierten Kanalstrukturen mit Größen im Nanometerbereich ebenfalls gute Voraussetzungen für den Einschluß von Verbindungen. Es gibt mehrere Untersuchungen über den Einschluß von molekularen Leitern in die Kanäle von Zeolith-Wirten, und molekulare Drähte wurden durch die chemische Polymerisation von Pyrrol in Zeolithkanälen in Gegenwart von Eisen(III)-Ionen gebildet.^[3] Andere Beispiele sind die von Martin beschriebene Bildung von Filamenten aus leitfähigen Polymeren (Durchmesser ca. 50–1000 nm) in den transversalen Poren von Nucleopore- und Anopore-Membranen.^[4] Seine Arbeitsgruppe synthetisierte 10 µm lange Polypyrrol- und Poly(3-methylthiophen)-Fasern mit Durchmessern im Bereich von 0.03 bis 1 µm in Nucleopore-Membranen.^[5] Vor kurzem wurden in ähnlichen Wirtmembranen auf elektrochemischem Weg Fasern und Röhren aus leitfähigen Polymeren sowie Röhren und Stäbe aus Metall synthetisiert.^[6] Bemerkenswert ist, daß in einer Matrizie synthetisiertes Polypyrrol eine höhere Leitfähigkeit aufweist als die frei polymerisierte Verbindung, was mit der besseren Packung und Ausrichtung der Polymerketten erklärt wird.^[7]

Wir berichten hier über ein neues elektrochemisches Verfahren zur Synthese von leitfähigen Polypyrrol-Nanodrähten. In den letzten Jahren haben wir daran gearbeitet, Polymerfilme mit Isolatoreigenschaften elektrochemisch auf Metallsubstraten (Ni, Fe) abzuscheiden.^[8] Diese Filme werden als „gepfropfte Filme“ bezeichnet, da sie die einzigartige

[*] Prof. R. Jérôme, C. Jérôme
Center for Education and Research on Macromolecules
University of Liège
Sart-Tilman, B6, B-4000 Liège (Belgien)
Fax: (+32)04-3663497
E-mail: rjerome@ulg.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde von den Services Fédéraux des Affaires Scientifiques, Techniques et Culturelles im Rahmen der Poles d'Attraction Interuniversitaires: Supramolecular Catalysis and Supramolecular Chemistry gefördert. C.J. dankt dem Fonds de la Recherche pour l'Industrie et l'Agriculture für ein Stipendium.

Eigenschaft haben, auf der Elektrodenoberfläche haften zu bleiben, auch wenn sie in einem Lösungsmittel hergestellt und aufbewahrt werden, in dem das Polymer gut löslich ist. Diese elektrochemische Pfropfreaktion wurde in geeigneten Lösungsmitteln mit einigen Monomeren von Acrylsäurederivaten wie Acrylnitril und Ethylacrylat (EA) erfolgreich durchgeführt.^[9] In der vorliegenden Arbeit verwendeten wir diese Methode zur Herstellung einer neuen Matrizie für die Elektropolymerisation von Pyrrol zu Nanodrähten. Das in Abbildung 1 gezeigte Cyclovoltammogramm ist typisch für das

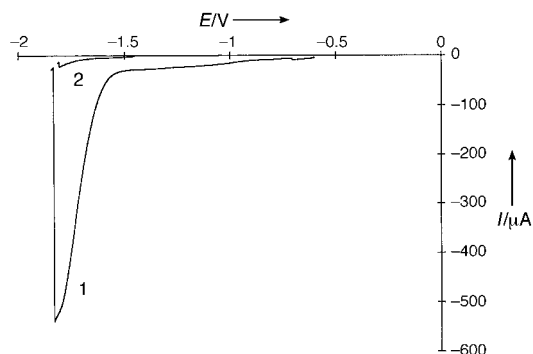


Abb. 1. Cyclovoltammogramm einer Lösung von Ethylacrylat (2.5 M in 0.05 M TEAP/DMF) beim Pfropfen auf eine Glaskohlenstoffelektrode. Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s^{-1} ; 1: erster Durchlauf; 2: zweiter Durchlauf.

elektrochemische Pfropfen eines Films aus Poly(ethylacrylat) (PEA) auf eine Glaskohlenstoffelektrode in einer Lösung, die 0.05 M Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP) und 2.5 M Ethylacrylat in Dimethylformamid (DMF) enthält. Das Potential wurde bis zum Maximum der ersten Reduktionswelle durchlaufen ($E = -1.8 \text{ V}$ (Pt-Elektrode), Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s^{-1} , Kurve 1) und auf diesem Wert gehalten, bis der Stromfluß als Folge des Wachstums eines isolierenden Polymerfilms abnahm. Ein zweiter, kathodischer Durchlauf (Abb. 1, Kurve 2) vervollständigt die Passivierung der Elektrode. Dieser PEA-Film wird sorgfältig mit reinem DMF gewaschen, um nicht umgesetzte Monomere und jegliche lösliche Verunreinigungen zu entfernen. Dann wird er in eine Lösung aus 0.05 M TEAP und 0.005 M Ferrocen in DMF eingetaucht, um festzustellen, ob diese modifizierte Elektrode für weitere Experimente als Anode verwendet werden kann. Das dementsprechend aufgenommene Cyclovoltammogramm (Kurve B) ist in Abbildung 2 zusammen mit demjenigen wiedergegeben, das bei Verwendung einer reinen Glaskohlenstoffanode erhalten wird (Kurve A). Die größere Potentialdifferenz, die bei Kurve B zwischen den Oxidations- und Reduktionsmaxima der $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Paare auftritt, weist auf eine geringe Zunahme des Widerstands der beschichteten Elektrode infolge des aufgepfropften PEA-Films hin. Diese Beschichtung ist daher nicht vollständig isolierend, wahrscheinlich deshalb, weil das durch DMF bewirkte Quellen die Diffusion des Ferrocens an die Oberfläche der Kohlenstoffelektrode und seine quasi-reversible Reaktion ermöglicht.

Die Elektropolymerisation von Pyrrol wurde in einer DMF-Lösung (0.05 M TEAP und 0.1 M Pyrrol) bei einer

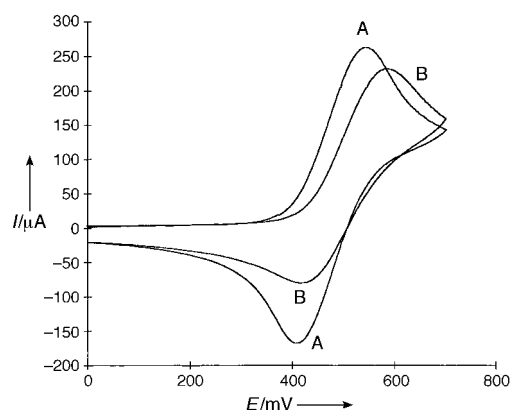


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von Ferrocen (0.005 M in 0.05 M TEAP/DMF). Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s^{-1} ; Anode aus reinem Glaskohlenstoff (A) oder aus mit PEA gepfropftem Kohlenstoff.

konstanten Stromstärke von 0.5 mA durchgeführt. Das Chronopotentiogramm, das mit der PEA-beschichteten Glaskohlenstoffelektrode aufgenommen wurde, weist das in Abbildung 3 gezeigte typische Verhalten auf: eine Überspannung, der eine deutliche Potentialabnahme folgt (Kurve A). Bei

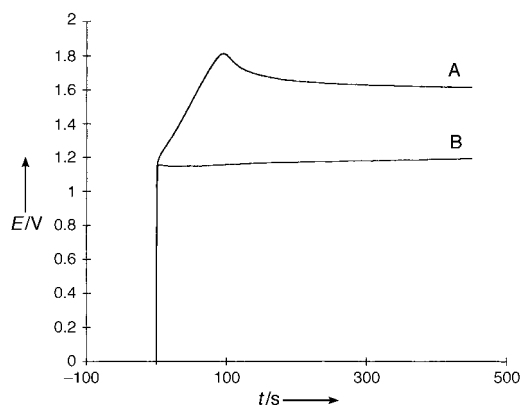


Abb. 3. Chronopotentiogramm von Pyrrol (0.1 M in 0.05 M TEAP/DMF). $I = 0.5 \text{ mA}$; Elektrode aus mit PEA gepfropftem Kohlenstoff (A) oder aus reinem Kohlenstoff (B).

Verwendung einer reinen Kohlenstoffanode wird eine monotone Kurve bei niedrigerem Potential erhalten (Kurve B). Offensichtlich kann Polypyrrol (PPY) auf einer mit PEA beschichteten Kohlenstoffelektrode synthetisiert werden, obwohl ein höheres Potential erforderlich ist, insbesondere um die Polymerisation von Pyrrol auszulösen, während die Stromdichte dieselbe ist wie bei Verwendung der reinen Kohlenstoffanode. Die Analyse der mit PEA gepfropften Elektrode durch Röntgenstrahl-angeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) nach der anodischen Polarisierung ergibt die Zusammensetzung C 71 %, N 1.25 %, O 27.5 %, Cl 0.23 %, was das gleichzeitige Vorliegen von PEA und PPY auf der Elektrode bestätigt. Daraus wurde ein PPY/PEA-Gewichtsverhältnis von 0.33 und ein PPY-Dotierungsgrad von 0.2 bestimmt.

Die PPY/PEA-Verbundelektrode wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM), gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDAX) untersucht. In Abbildung 4

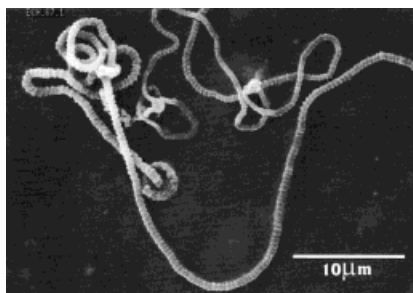


Abb. 4. SEM-Aufnahme eines PPY-Drahtes auf einer mit PEA gefropften Kohlenstoffanode.

ist deutlich die Bildung eines Nanodrahtes zu erkennen, der von der Elektrodenoberfläche aus durch ein Loch in der PEA-Beschichtung wächst. Der EDAX-Analyse zufolge befindet sich eine große Menge an Cl auf dem Draht, was mit der Perchlorat-Dotierung von PPY in Einklang ist. Der gefropfte PEA-Film ist außerdem sehr einheitlich; Fehlstellen und Löcher in der Oberfläche sind nicht zu erkennen. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, daß der PEA-Film vor der SEM-Aufnahme getrocknet wurde, während die Pyrrolpolymerisation mit dem in DMF gequollenen PEA-Film durchgeführt wurde. Die Diffusion von Pyrrol durch den gequollenen Film hindurch ermöglicht so den Beginn der Elektropolymerisation an der Oberfläche der Glaskohlenstoffelektrode nach dem Mechanismus, der von Andrieux et al. beschrieben wurde.^[10] Asavapiryanont et al.^[11] untersuchten darüber hinaus die weiteren Stadien der Pyrrolpolymerisation, die einen unmittelbar einsetzenden Nucleationsprozeß mit dreidimensionalem Wachstum auf der leitenden Oberfläche beinhalten. Diesem Nucleationsprozeß zufolge würde die Zunahme des Potentials E im ersten Teil des Chronopotentiogramms daher der Bildung und dem Wachstum der Polymerisationskeime entsprechen, das jedoch durch die gefropften PEA-Ketten gestört ist. Als Folge davon wäre das Wachstum der PPY-Keime der für die Potentialzunahme verantwortliche geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da die angeknüpften PEA-Ketten in DMF jedoch etwas beweglich sind, können sie vom wachsenden PPY seitlich verschoben werden und dadurch kleine Kanäle freimachen, so daß PPY mit einem bestimmten Durchmesser aus dem PEA-Film heraustreten kann. Von diesem Zeitpunkt an nimmt das Potential ab, bis ein konstanter Wert erreicht wird, der von der Diffusion des Monomers durch die PEA-Schicht bestimmt wird.

Die einzige mögliche Erklärung für die Drahtbildung ist die, daß die Polymerisation an der Elektrodenoberfläche und damit unter dem PEA-Film fortschreitet (Abb. 5). Pyrrolmoleküle müssen deshalb zwischen die Oberfläche der Kohlenstoffelektrode und den Fuß des wachsenden PPY-Drahts diffundieren, so daß das bereits gebildete PPY bei der weiteren Polymerisation von der Elektrode weggeschoben wird. Nach dieser Hypothese würde auf der Oberfläche des PPY-Drahtes keine Oxidation von Monomeren stattfinden; die horizontalen Dimensionen, die von dem durch die PEA-Schicht hindurchführenden Kanal vorgegeben werden, blieben dadurch erhalten. Diese Erklärung ist mit grundlegenden Betrachtungen zum Potential an der Drahtoberfläche in

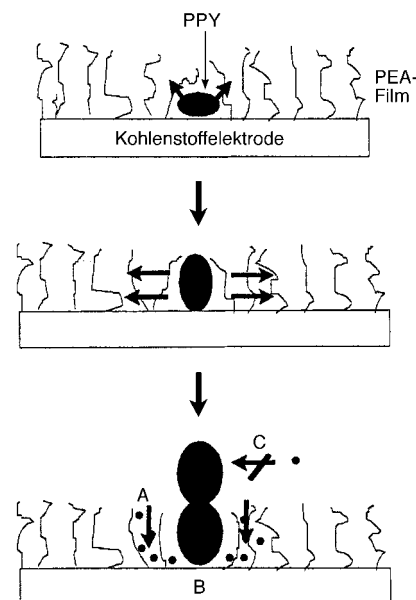


Abb. 5. Schematische Darstellung des Wachstums eines PPY-Drahts. 1) PPY-Nucleation auf der Kohlenstoffelektrode in einer Öffnung der PEA-Schicht. 2) Kanalbildung im PEA-Film. 3) Drahtbildung. A = Diffusion des Monomers; B = PPY-Wachstum vom Fuß des Drahtes aus; C = keine Polymerisation an der PPY-Spitze; • = Pyrrol-Monomer.

Einklang. So berichteten Li et al.,^[12] daß die Leitfähigkeit von PPY-Filmen, die aus Lösungsmitteln mit hoher Donorzahl, z.B. DMF, elektrochemisch synthetisiert wurden, nur etwa 10^{-6} Scm^{-1} beträgt. Die Abnahme des Potentials entlang des PPY-Drahts kann damit zu 500 Vcm^{-1} bestimmt werden. Nimmt man für die Dicke der PEA-Schicht einen Wert von $0.5 \mu\text{m}$ an, beträgt der elektrische Widerstand für den PPY-Draht innerhalb dieser Schicht 100Ω , und das tatsächliche Potential am aus dem PEA-Film heraustretenden PPY-Draht könnte für die Oxidation des Monomers zu klein sein.

Die von uns gemachten Beobachtungen unterscheiden sich vollkommen von denen bei der matrizengesteuerten Synthese von Nanodrähten durch Elektropolymerisation in nanoporösen Membranen.^[6] Bei der matrizengesteuerten Synthese beginnt PPY von der Elektrodenoberfläche aus zu wachsen, also vom Boden der Poren aus. Das wachsende PPY folgt dann der Porenwand und bildet dabei Röhren, die als kontinuierliche Deckschicht weiterwachsen, sobald sie aus den Poren austreten. Dieser Wachstumsmechanismus ist möglich, da die Leitfähigkeit des in Wasser synthetisierten Polypyrrols hoch genug ist. Außerdem ist die Membran im Reaktionsmedium unlöslich, so daß das Monomer nicht durch sie hindurch zur Elektrodenoberfläche diffundieren kann. Es kann nur in die Poren eindringen, bis diese vollkommen verstopft sind. Dieser Mechanismus unterscheidet sich deshalb grundlegend von dem, der unseren Experimenten zugrundeliegt.

Aus den SEM-Aufnahmen ergibt sich für den PPY-Draht ein Durchmesser von ca. 600 nm und eine Länge von ca. $300 \mu\text{m}$. Außerdem haben alle Drähte eine ringförmige Gestalt, die ein Abdruck des PEA-Kanals sein könnte, durch den das PPY hindurchwächst. Abbildung 6 zeigt eine Gruppe von Drähten, die von der Elektrodenoberfläche aus gewach-

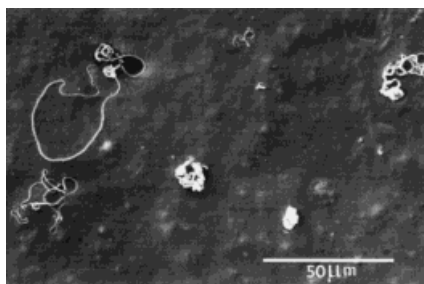


Abb. 6. SEM-Aufnahme von PPY-Drähten auf mit PEA gepfropftem Kohlenstoff.

sen sind. Die PPY-Drähte sind auf der gesamten Elektrodenoberfläche statistisch verteilt; ihr Durchmesser liegt zwischen 400 nm und 1 µm.

Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus für das PPY-Wachstum gäbe es keine intrinsische Obergrenze für die Länge des Drahtes; ein limitierender Faktor wäre lediglich die Polarisationsdauer. Solange die Bildung von Kanälen im PEA-Film nicht erklärt werden kann, kann der Drahtdurchmesser und die Belegungsdichte der Drähte auf der Elektrodenoberfläche nicht vorhergesagt werden. Die Drahtbildung wird in der Tat durch das mehr oder weniger komplexe Zusammenwirken verschiedener Parameter, wie der Leitfähigkeit von PPY, der Stromdichte, der Diffusionsgeschwindigkeit von PPY und Pyrrol durch die gequollene gepfropfte Polymerschicht und somit durch die Art, Dicke und Pfropfdichte der isolierenden Polymerketten, kontrolliert.

Experimentelles

Monomere, Lösungsmittel und Leitsalz wurden vor der Verwendung getrocknet. Elektrochemische Experimente wurden in einer Ein-Kammer-Zelle mit einer Platin-Pseudoreferenzelektrode und einer Platin-Gegenelektrode mit einem PAR-Potentiostaten (EG&G, Modell 273 A) durchgeführt; die Versuchsanordnung befand sich in einem Handschuhkasten mit trockener Inertgas-Atmosphäre. Diese Technik wurde bereits ausführlich beschrieben.^[8, 9]

Eingegangen am 19. März 1998 [Z11608]

Stichwörter: Elektrochemie • Leitfähige Materialien • Nanostrukturen • Polymerisationen

- [1] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- [2] M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3797; M. G. Kanatzidis, C. G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4139.
- [3] T. Bein, P. Enzel, F. Beuneu, L. Zuppiroli, *Adv. Chem. Ser.* **1990**, 226, 433.
- [4] C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 61.
- [5] Z. Cai, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4138.
- [6] S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, R. Legras, C. Jérôme, R. Jérôme, *Eur. Polym. J.* **1998**, im Druck.
- [7] R. V. Parthasarathy, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1627.
- [8] R. Jérôme, M. Mertens, L. Martinot, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 807.
- [9] N. Baute, P. Dubois, L. Martinot, M. Mertens, P. Teyssié, R. Jérôme, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [10] C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J. M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10158.
- [11] S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 177, 229.
- [12] J. Ouyang, Y. Li, *Polymer* **1997**, 38, 1971.

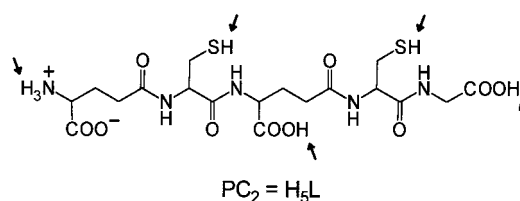
Eine komplexchemische Basis für die biologische Funktion der Phytochelatine**

Jens Johanning und Henry Strasdeit*

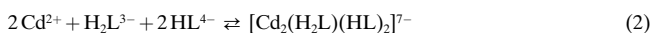
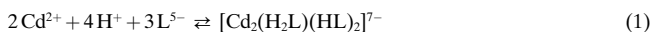
Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Organismen reagieren unter Schwermetallstress, hervorgerufen durch toxische Metalle, mit unterschiedlichen Entgiftungsstrategien.^[1] Pflanzen synthetisieren dabei kurze Peptide der Zusammensetzung $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{-Gly}$ ($n = 2 - 11$), die Phytochelatine (PC_n),^[2] die Metallionen komplexieren und dadurch deren Toxizität herabsetzen.^[3] Am besten charakterisiert sind die Phytochelatinkomplexe des Cadmiums.^[4] Die Bioanorganik hat allerdings hier noch ein recht grobes Bild, unter anderem wegen des heterogenen Charakters der nativen Komplexe. Zudem fehlen Daten der thermodynamischen Stabilitäten, die für ein tiefergehendes Verständnis der biologischen Funktion der PC_n unerlässlich sind.

Wir haben dazu das System $\text{Cd}^{II}/\text{PC}_2$ mit potentiometrischer Titration^[5] untersucht, um unter definierten Bedingungen (siehe *Experimentelles*) Informationen über die darin auftretenden Komplexe zu gewinnen. PC_2 , das einfachste Phytochelatin, ist eine fünfprotonige Säure (H_5L). Für den



freien Liganden ergaben sich, ausgehend von der vollständig protonierten Form HPC_2^+ (H_6L^+), die Protonierungskonstanten $\text{p}K_1 = 2.39(5)$, $\text{p}K_2 = 3.18(3)$, $\text{p}K_3 = 4.01(7)$, $\text{p}K_4 = 8.75(9)$, $\text{p}K_5 = 9.03(3)$ und $\text{p}K_6 = 10.04(12)$.^[6] Die gefundenen Komplexspezies sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die dort angegebenen $\lg\beta$ -Werte beziehen die Protonierungsgleichgewichte der Liganden [Gl. (1)] ein. Sie sind die in den Verfeinerungen direkt ermittelten Größen. Für komplexchemische Betrachtungen sind jedoch die daraus berechneten $\lg K$ -Werte nützlicher, mit denen Gleichgewichte wie das in Gleichung (2) quantitativ erfasst werden.



Die Speziesmodelle wurden nach allgemeinen Kriterien entwickelt und bewertet.^[5] Zusätzlich standen einige spezielle Anhaltspunkte zur Verfügung:

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Strasdeit, Dipl.-Chem. J. Johanning
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26129 Oldenburg
Fax: (+49) 441-798-3329
E-mail: strasdeit@chemie.uni-oldenburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. M. H. Zenk für die Überlassung des Phytochelatin-Trifluoracetats.