

**Cyclische Voltammetrie und Spektroelektrochemie
an Porphyrinato-Kobalt-Verbindungen
sowie Digitale Simulationen
von Adsorptionsphänomenen**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1990

vorgelegt von
Andreas Leverenz

OEP	Octaethylporphyrin
OTTLE	Optical transparent thin layer electrode
p	para
Pc	Phthalocyaninato-
py	Pyridin
pyz	Pyrazin
R	allgemeine Gaskonstante
RE	Referenzelektrode
RR	Resonanz Raman
scan-rate	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode
SEC	Spektroelektrochemie
t	Zeit
TBA	Tetrabutylammonium-
TBP	Tetrabenzoporphyrin
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TEAP	Tetraethylammoniumperchlorat
TG / DTA	Thermogravimetrie / Differentialthermoanalyse
TMTSF	Tetramethylselenafulvalen
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	Tetrazin
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
z.B.	zum Beispiel
x	Weg
X	Gegenion

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil	1
1. Einleitung	1
2. Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern	2
3. Organische Leiter	4
3.1. Organische Leiter auf der Basis makro- cyclischer Übergangsmetallkomplexe	5
4. Phthalocyanine und verwandte Systeme	9
4.1. Cyanid-koordinierte Makrocyclen	11
4.1.1. $[\text{PcCo}(\text{CN})]_n$	12
II. Grundlagen der Cyclischen Voltammetrie	14
1. Allgemeines	14
2. Meßmethode	14
3. Theoretische Grundlagen	15
4. Versuchsaufbau	19
4.1. Kalibrierung der Messung	20
5. Spektroelektrochemie	20
III. Aufgabenstellung	22
IV. Ergebnisse	23
<u>A. Festkörper-CV</u>	23
1. Einleitung	23
2. Theorie	24
3. Elektrodenpräparation	26
4. Festkörper-CV an Phthalocyaninen und polymeren Makrocyclen	26
4.1. Präparation von $[\text{PcCo}(\text{CN})]_n$	28
4.2. Festkörper-CV an $[\text{PcCo}(\text{CN})]_n$ und $\text{Na}[\text{PcCo}(\text{CN})_2]$	29
4.2.1. $[\text{PcCo}(\text{CN})]_n$	29
4.2.2. $\text{Na}[\text{PcCo}(\text{CN})_2]$	31
5. Fazit	33

B. Cyclische Voltammetrie und Spektroelektrochemie		34
1.	Einleitung	34
2.	Octaethylporphyrinato-Kobalt Komplexe	34
2.1.	Vorbemerkungen	34
2.2.	Untersuchungen in CH_2Cl_2	35
2.2.1.	OEPCo	35
	a) Cyclische Voltammetrie	35
	b) Spektroelektrochemie	38
2.2.2.	$\text{Na}[\text{OEPCo}(\text{CN})_2]$	41
	a) Vorbemerkung	41
	b) Cyclische Voltammetrie	41
	c) Spektroelektrochemie	42
2.2.3.	$[\text{OEPCo}(\text{CN})]_n$	44
	a) Cyclische Voltammetrie	44
	b) Spektroelektrochemie	44
2.3.	Untersuchungen in CH_3CN	46
2.3.1.	Vorbemerkung	46
2.3.2.	$\text{Na}[\text{OEPCo}(\text{CN})_2]$	47
	a) Vorbemerkung	47
	b) Cyclische Voltammetrie	48
	c) Spektroelektrochemie	49
2.3.3.	$[\text{OEPCo}(\text{CN})]_n$	50
	a) Cyclische Voltammetrie	50
	b) Spektroelektrochemie	50
2.4.	Fazit	52
3.	Tetraaminophthalocyaninato-Kobalt Verbindungen	53
3.1.	Einleitung	53
3.2.	$(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}$	55
3.2.1.	Cyclische Voltammetrie	55
3.2.2.	Spektroelektrochemie	56
3.3.	$\text{Na}[(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}(\text{CN})_2]$ und $[(\text{NH}_2)_4\text{PcCo}(\text{CN})]_n$	60
3.3.1.	Cyclische Voltammetrie	60
3.3.2.	Spektroelektrochemie	63
3.4.	Fazit	65

C. Digitale Simulation		66
1.	Einleitung	66
2.	Ableitung der Modelle	69
2.1.	Der reversible Elektronenübergang mit Adsorption E_{Ads}	69
2.2.	Das Modell ECE_{Ads}	76
3.	Anwendung des Modells ECE_{Ads}	79
3.1.	Vorbemerkungen	79
3.2.	Bestimmung von E_1^0	79
3.3.	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1	79
3.4.	Bestimmung der Adsorptionsgrößen sowie von E_2^0	81
4.	Fazit	87
V. Zusammenfassung		88
VI. Experimenteller Teil		90
1.	Elektrochemische Ausrüstung	90
1.1.	Cyclische Voltammetrie	90
1.2.	Elektrolyse und Coulometrie	90
1.3.	Spektroelektrochemie	90
1.4.	Simulationsrechnungen	91
2.	Ausgangsverbindungen	91
3.	Cyclische Voltammetrie	92
4.	Festkörper-CV	92
4.1.	Korrektur mit Hilfe des Ferrocen Mittelwerts	93
4.2.	Meßbereich und Eichwerte	94
5.	Spektroelektrochemie	95
VII. Literatur		95