

# **Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an übergangsmetallporphyrinmodifizierten Graphitelektroden**

von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt  
der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz

von Dipl. Chem. Michael Stelter

geboren am 6.5.1973 in Stollberg

eingereicht am 09.01.2001

Gutachter: Prof. Dr. Rudolf Holze  
Prof. Dr. Werner R. Thiel  
Prof. Dr. Klaus Wiesener

Tag der Verteidigung: 18.05.2001

## **Bibliografische Beschreibung**

Michael Stelter

„Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an Übergangsmetallporphyrinmodifizierten Graphitelektroden“

Dissertation, Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, 2001

148 Seiten

Die Arbeit befaßt sich mit Modellsystemen zur elektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff in wäßriger saurer Elektrolytlösung. Ziel ist es, zum Verständnis des Reduktionsmechanismus an makrozyklischen Elektrokatalysatoren beizutragen, da diese Stoffklasse ein Potential zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen besitzt. Untersucht wurden meso-arylsubstituierte Fe-, Co- und Ni-Metalloporphyrine auf einem graphitischen Träger. Die Moleküle wurden in systematischer Weise modifiziert, um Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen zu finden. Synthese, spektroskopische Charakterisierung (UV-vis, IR, Raman) und Applikation sind beschrieben. Die Reduktion wurde mit klassischer Elektroanalytik (CV, RDE, RRDE, Impedanzmessung) und in situ-Ramanspektroskopie untersucht. Die Aktivität der Modellkatalysatoren ist abhängig vom Zentralion und den Arylsubstituenten und läßt sich teilweise mit den Hammett-Konstanten von Substituenten korrelieren. Aussagen zum Mechanismus lassen sich aus klassischer Elektroanalytik ableiten, es wurde jedoch ausschließlich 2-Elektronen-Reduktion beobachtet. Mit der in situ-Ramanspektroskopie läßt sich unter Ausnutzung des Resonanzeffekts der elektronische Zustand der Komplexe unter elektrochemischen Bedingungen beobachten. Aussagen zum Elektronentransfer und zur Redoxkatalyse werden gewonnen. Weiterhin lassen sich sowohl die geometrische Orientierung und Koordination der Chelate an die Kohlenstoffunterlage als auch die Art der Koordination des Sauerstoffmoleküls an den Katalysator untersuchen. Die untersuchten Moleküle waren parallel zur Kohlenstoffoberfläche orientiert, mit sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen als axialem Ligand am Zentralion. Für Fe-Porphyrine wurde eine gewinkelt lineare Koordination des Sauerstoffmoleküls an das Metallzentrum gefunden.

### **Schlagwörter:**

Sauerstoffreduktion, Porphyrine, Metalloporphyrine, Elektrokatalyse, Graphitelektroden, Spektroelektrochemie, in situ-Resonanz-Ramanspektroskopie, rotierende Scheibenelektrode, Impedanzmessung, Zyklische Voltammetrie

*Für Jana.*

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>EINLEITUNG.....</b>  | <b>3</b>  |
| 1.1      | PORPHYRINE.....   | 5         |
| 1.2      | FORSCHUNGSSCHWERPUNKTE AN PORPHYRINEN.....  | 5         |
| 1.3      | ZIELSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ARBEIT.....   | 6         |
| <b>2</b> | <b>THEORETISCHER TEIL.....</b>  | <b>8</b>  |
| 2.1      | PORPHYRINE - HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN.....                                   | 8         |
| 2.1.1    | <i>Einführung, Nomenklatur.....</i>   | 8         |
| 2.1.2    | <i>Herstellung von Porphyrinen.....</i>   | 9         |
| 2.1.3    | <i>Orbitalaufbau, elektronisches Spektrum.....</i>                                | 13        |
| 2.1.4    | <i>Verhalten der Zentralionen bei Ligation.....</i>                               | 18        |
| 2.1.5    | <i>Substituenten am Porphyrinring.....</i>  | 21        |
| 2.2      | SPEKTROSKOPIE AN PORPHYRINEN.....   | 21        |
| 2.2.1    | <i>Elektronische Spektroskopie an Porphyrinen.....</i>                            | 21        |
| 2.2.2    | <i>Schwingungsspektroskopie an Porphyrinen: IR-Spektroskopie.....</i>             | 22        |
| 2.2.3    | <i>Schwingungsspektroskopie an Porphyrinen: Raman-Spektroskopie.....</i>          | 23        |
| 2.2.4    | <i>Der Resonanz-Raman-Effekt an Porphyrinen.....</i>                              | 25        |
| 2.3      | PORPHYRINE ALS ELEKTROKATALYSATOREN ZUR SAUERSTOFFREDUKTION.....                  | 28        |
| 2.3.1    | <i>Elektrokatalyse – Begriffsdefinition.....</i>                                  | 28        |
| 2.3.2    | <i>Das Sauerstoffmolekül im freien und koordinierten Zustand.....</i>             | 29        |
| 2.3.3    | <i>Porphyrine als Elektrokatalysatoren.....</i>                                   | 31        |
| 2.3.4    | <i>Thermisch behandelte Makrozyklen.....</i>                                      | 31        |
| 2.3.5    | <i>Fixierung hoch optimierter Makrozyklen.....</i>                                | 33        |
| 2.4      | ELEKTROKATALYTISCHE SAUERSTOFFREDUKTION: MECHANISMUS, ELEKTRODEN.....             | 34        |
| 2.4.1    | <i>Thermodynamische Grundlagen.....</i>   | 34        |
| 2.4.2    | <i>Hemmungen der Reduktion – Kinetik.....</i>                                     | 37        |
| 2.4.3    | <i>Redoxkatalyse.....</i>   | 39        |
| 2.4.4    | <i>Koordinationsgeometrie des gebundenen Sauerstoffs.....</i>                     | 40        |
| 2.4.5    | <i>Modifizierte Graphitelektroden zur Sauerstoffreduktion.....</i>                | 43        |
| <b>3</b> | <b>EXPERIMENTELLER TEIL - ERGEBNISSE, DISKUSSION.....</b>                         | <b>47</b> |
| 3.1      | GERÄTE UND CHEMIKALIEN.....   | 47        |
| 3.1.1    | <i>UV-vis-Spektroskopie.....</i>  | 47        |
| 3.1.2    | <i>IR-Spektroskopie.....</i>  | 47        |
| 3.1.3    | <i>Zyklische Voltammetrie / CV.....</i>   | 47        |
| 3.1.4    | <i>Rotierende Elektroden: RDE, RRDE.....</i>                                      | 49        |
| 3.1.5    | <i>Elektrochemischer Impedanzmeßplatz.....</i>                                    | 51        |
| 3.1.6    | <i>Meßaufbau für die Ramanspektroskopie.....</i>                                  | 51        |
| 3.2      | ELEKTROANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN.....  | 53        |
| 3.2.1    | <i>Charakterisierung der Kohlenstoffoberfläche.....</i>                           | 53        |
| 3.2.2    | <i>Ermittlung geeigneter Beschichtungsparameter.....</i>                          | 55        |
| 3.2.3    | <i>CV-Screening in sauerstofffreier Elektrolytlösung.....</i>                     | 61        |
| 3.2.4    | <i>CV-Screening in sauerstoffhaltiger Elektrolytlösung.....</i>                   | 64        |
| 3.2.5    | <i>Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode / RDE.....</i>                 | 66        |
| 3.2.6    | <i>Messungen mit der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode / RRDE.....</i>           | 70        |
| 3.2.7    | <i>Elektrochemische Impedanzmessung.....</i>                                      | 71        |
| 3.2.8    | <i>Diskussion des Substituenteneinfluß auf elektroanalytische Ergebnisse.....</i> | 76        |
| 3.3      | RAMANSPEKTROSKOPIE.....   | 79        |
| 3.3.1    | <i>Auflösung.....</i>   | 79        |
| 3.3.2    | <i>Reinstoffspektren in KBr.....</i>  | 80        |
| 3.3.3    | <i>ex situ-Ramanspektroskopie auf Graphit.....</i>                                | 81        |
| 3.3.4    | <i>in situ-Ramanspektroskopie, sauerstofffreie Elektrolytlösung.....</i>          | 86        |
| 3.3.5    | <i>in situ-Ramanspektroskopie, sauerstoffgesättigte Elektrolytlösung.....</i>     | 92        |
| 3.3.6    | <i>Koordinationsgeometrie des Sauerstoffmoleküls.....</i>                         | 93        |
| 3.4      | ABSCHLIEßENDE DISKUSSION DER MEßERGEBNISSE.....                                   | 95        |
| 3.4.1    | <i>Einfluß der Arylsubstituenten.....</i>   | 95        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.4.2    | <i>Einfluß des Zentralions</i> .....                         | 96         |
| 3.4.3    | <i>Informationen zum Mechanismus</i> .....                   | 97         |
| 3.4.4    | <i>Informationen zu den Koordinationsgeometrien</i> .....    | 99         |
| 3.4.5    | <i>Folgerungen aus der Rolle des Chelatliganden</i> .....    | 99         |
| <b>4</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG, AUSBLICK</b> .....                       | <b>102</b> |
| 4.1      | ZUSAMMENFASSUNG.....   | 102        |
| 4.2      | AUSBLICK, VORSCHLÄGE FÜR ANSCHLIEBENDE UNTERSUCHUNGEN.....   | 106        |
| <b>5</b> | <b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....                            | <b>109</b> |
| <b>6</b> | <b>THESEN</b> .....  | <b>125</b> |
| <b>7</b> | <b>ANHANG</b> .....  | <b>127</b> |
| 7.1      | ANHANG A: BANDENZUORDNUNGEN.....                             | 127        |
| 7.2      | ANHANG B: PRÄPARATION DER SUBSTANZEN.....                    | 134        |
| 7.3      | ANHANG C: UV-VIS-DATEN DER EINGESETZTEN PORPHYRINE.....      | 140        |
| 7.4      | ANHANG D: LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN..... | 142        |
| <b>8</b> | <b>LEBENS LAUF</b> .....                                     | <b>145</b> |
| <b>9</b> | <b>DANK</b> .....  | <b>146</b> |

## 1 Einleitung

*"Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert ..., dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur, wie ... sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Ruß, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr ... Bis diese Aufgabe einmal ernst in Angriff genommen wird, wird noch einige Zeit vergehen. Aber dass es sich hier nicht um eine unpraktische Gelehrtenidee handelt, glaube ich allerdings annehmen zu dürfen."*

Wilhelm Ostwald, 1894 [1]

Eine der Kernfragen des einundzwanzigsten Jahrhunderts wird die Bereitstellung von nachhaltig ressourcenschonenden Energiequellen sein. Mit der Brennstoffzellentechnologie kann und wird die Elektrochemie einen entscheidenden Beitrag dazu liefern. Obwohl schon 1839 von Sir William Grove beschrieben, haben einige hartnäckige Probleme eine breite Einführung dieser Technologie bis heute behindert oder auf Spezialgebiete beschränkt.

In einer Niedertemperaturbrennstoffzelle mit saurem Elektrolyten findet die katalytische Oxidation eines Brennstoffs (meist Wasserstoff) mit Sauerstoff an zwei getrennten elektrochemischen Elektroden statt. Während die anodische Wasserstoffoxidation zu Protonen zumeist problemlos verläuft, ist die kathodische Sauerstoffreduktion zu Wasser Quelle zahlreicher Schwierigkeiten: Die Reduktion verläuft auch an relativ guten Katalysatoren fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht, das heißt es gibt unvermeidbare Verluste bei der Zellspannung. Es ist der zeitnahe Übertritt von 4 Elektronen notwendig, um ein Sauerstoffmolekül zu reduzieren. Damit werden hohe Ansprüche an den Katalysator gestellt. Nicht zuletzt seien die oftmals auftretenden unerwünschten Zwischenprodukte wie Wasserstoffperoxid genannt, die die Elektrode selbst angreifen und zu Verlusten in der Effizienz führen.

Stand der Technik in der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion sind heutzutage platinbasierte rußgeträgerte Edelmetallkatalysatoren. Unter beachtlichem Forschungsaufwand ist es bisher gelungen, den Edelmetallgehalt in den Gasdiffusionselektroden soweit zu reduzieren, daß eine Kommerzialisierung der Niedertemperaturbrennstoffzelle in greifbare Nähe rückt. Trotzdem ist der hohe Edelmetallpreis nach wie vor das Haupthindernis einer weiten Verbreitung dieser Technik. Hinzu kommt die allgemein recht hohe, unspezifische katalytische Aktivität des Platins, die zum Beispiel beim Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zu Problemen führt [2].

Schon recht bald nach den ersten ernstzunehmenden Versuchen mit Brennstoffzellen im Rahmen des amerikanischen Raumflugprogramms in den 1950er Jahren wurde daher nach alternativen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion gesucht, die zum einen preiswert sein sollten, zum anderen substratspezifischer. Neben anorganischen Oxid- und Chalkogenidsystemen [3, 4] kamen dafür vor allem makrozyklische Komplexe in Betracht. Offenbar angeregt von biologischen Systemen zur Sauerstoffaktivierung und -reduktion (Chlorophyll, Hämoglobin) machte Jasinski [5,6] erfolgreich erste Versuche mit Porphyrinen. Aufgegriffen wurden diese Resultate durch Binder und Sandstede [7], die die Bedeutung der Kohlenstoffunterlage für katalytische Anwendung erkannten, als auch Beck [8] und Savy [9]. Einen deutlichen Impuls bekam die Porphyrinforschung in der Elektrokatalyse durch die Erkenntnis von Jahnke [10], daß sich sowohl Stabilität als auch Aktivität von makrozyklischen Katalysatoren erheblich steigern lassen, wenn die kohlenstoffgeträgerten Komplexe einer thermischen Behandlung im Inertgasstrom unterzogen werden. Seitdem wird mit unterschiedlichsten empirischen und halbempirischen Ansätzen versucht, sowohl die grundlegenden Mechanismen der Sauerstoffreduktion an Porphyrinen und Derivaten zu verstehen, als auch möglichst hoch optimierte Systeme vorzustellen. Von Vorteil dabei ist, daß viele Porphyrine mit erträglichem Aufwand synthetisiert werden können. Im Gegenzug führte dies in der Vergangenheit jedoch auch zu einer nahezu unüberschaubaren Vielzahl von unterschiedlichen Ansätzen, einen geeigneten Elektrokatalysator herzustellen. Übersichten finden sich in [11,12].

### **1.1 Porphyrine**

Als Katalysatoren sind Porphyrine ein recht junges Thema. Das Forschungsinteresse an Porphyrinen und Derivaten lag bisher hauptsächlich in ihrer biologischen Relevanz begründet. Viele biologische Systeme sind porphyrinbasiert; ein Fakt, der bereits sehr früh entdeckt wurde. Die Erklärung dafür ist die ausgesprochene Farbigkeit dieser Moleküle, die sie einer UV-vis-spektroskopischen Untersuchung leicht zugänglich machte [13,14]. Das bekannte Cytochrom P450 (ein oxidationsaktives Enzym) etwa hat seinen Namen von der Lage einer seiner Hauptabsorptionsbanden des zugrundeliegenden Porphyrinsystems. Die charakteristischen elektronischen Absorptionseigenschaften des Porphyrinkerns haben auch die Anwendung einer Methode möglich gemacht, durch die ein Großteil des heute vorhandenen Wissens über diese Molekülklasse erhalten wurde: Die Resonanz-Ramanspektroskopie. Durch die Pionierarbeit von Spiro [15,16] und Nakamoto [17-19] konnte eine Reihe Charakteristika der Schwingungsspektren von Porphyrinen aufgeklärt und theoretische Voraussagen bestätigt werden.

Gemeinsam mit der Spektroskopie hat sich das theoretische Verständnis von Porphyrinen entwickelt. Zum heutigen Zeitpunkt ist es möglich, mit quantenchemischen Rechenverfahren nichttriviale Porphyrine im Gaszustand hinsichtlich ihrer Geometrie und elektronischen Konfiguration zu berechnen [20-22]. Damit konnten Hypothesen bestätigt werden, die Gouterman schon um 1950 aufstellte [23]. Die große Zeitspanne illustriert die Schwierigkeiten, die eine Kombination aus einem  $18-\pi$ -Elektronen-System und einem Übergangsmetall heute einem vollständigen theoretischen Verständnis immer noch entgegen stellt.

### **1.2 Forschungsschwerpunkte an Porphyrinen**

Es ist an dieser Stelle angebracht, auf andere Anwendungen und Forschungen im Zusammenhang mit Porphyrinen hinzuweisen. Trotz des großen Echos, das Brennstoffzellen derzeit erfahren, gibt es weitere elektrochemische und analytische Einsatzgebiete: In der Sensortechnik als aktive

Komponente [24-31] (Review in [32]), als Katalysator für die CO<sub>2</sub>-Reduktion [33-35] oder als Epoxidierungskatalysator [36,37] in elektroorganischen Synthesen.

Im nicht elektrochemischen Bereich ist auf die photodynamische Krebstherapie hinzuweisen, das heißt auf die gezielte, optisch induzierte lokale Aktivierung von Krebsmedikamenten [38]. Ein weiterer Bereich, der wirtschaftlich sehr große Bedeutung hat, ist die Datenspeicherung. Hier wird das Porphyrinderivat Phthalocyanin in großen Mengen in beschreibbaren CD-ROMs eingesetzt [32,39]. In der Photovoltaik findet man Porphyrine in organischen Solarzellen [40,41] oder zur katalytischen solaren Wasserzerlegung [32]. Evolutionsbiologisch sind Porphyrine von einigem Interesse, da sie bereits in den primitivsten Archebakterien gefunden wurden und damit einen Weg zur späteren Entwicklung zur Photosynthese aufzeigen können [42-44]. Dieses Vorhandensein in frühen Lebensformen führte auch zu den Porphyrinvorkommen im Rohöl [45,46]. Die Fähigkeit einiger Porphyrine zur Sauerstoffaktivierung und -übertragung spielt eine Rolle in der Herstellung von Feinchemikalien [47] und auch in porphyrinhaltigen Wasch- und Reinigungsmittelzusätzen [48,49]. Nicht zuletzt die Grundlagenforschung ist an Porphyrinen interessiert, wenn es um biomimetische Modellsysteme zum Beispiel zur Nachbildung der Photosynthese geht [41,50].

### **1.3 Zielstellung der vorliegenden Arbeit**

Aus den einleitenden Bemerkungen und Gedanken leitete sich folgende Zielstellung für die vorliegende Arbeit ab: Den überwiegend empirischen Ansätzen verschiedenster Arbeitsgruppen zur Aufklärung des Mechanismus und zur Optimierung der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion an Porphyrinen sollten weitgehend systematische Untersuchungen entgegengesetzt werden. Es sollte nicht darum gehen, ein möglichst hoch optimiertes, auf 4-Elektronen-Reduktion spezialisiertes System zu finden. Vielmehr sollte zum grundlegenden Verständnis der Sauerstoffkoordination, -aktivierung und -reduktion durch Porphyrine unter elektrochemischen Bedingungen beigetragen werden, unter Einbeziehung struktureller Parameter des Porphyrinrings. Dazu erschienen folgende Teilschritte sinnvoll:

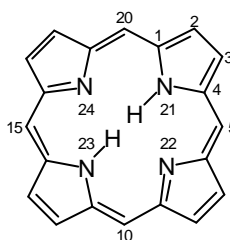
- Es sollte eine möglichst große Anzahl in systematischer Weise modifizierter Porphyrine synthetisiert werden, um den Einfluß von Strukturparametern auf die Reaktivität zu untersuchen. Aufgrund der Literaturlage bot es sich an, die Porphyrine mit unterschiedlichen Metallzentren auszustatten. Dafür kamen die Übergangsmetalle Fe, Co und Ni in Frage, da sich bei diesen der synthetische Aufwand in Grenzen hält und ungewöhnliche Koordinationsgeometrien nicht zu erwarten waren. Als weitere Modifikation sollten verschiedene *meso*-tetra-Arylsubstituenten symmetrisch an den Porphyrinringen angebunden werden, um den Einfluß der elektronischen Struktur des Chelats auf die Aktivierung und Reduktion des Sauerstoffs zu studieren.
- Diese größere Anzahl an Katalysatoren sollte mit der zyklischen Voltammetrie untersucht werden, um eine grobe Einordnung hinsichtlich der katalytischen Aktivität zu ermöglichen. Geeignete Methoden, dies schnell und effektiv durchzuführen, waren zu entwickeln.
- Aussagekräftigere Methoden der Elektroanalytik, wie die verschiedenen Techniken mit rotierenden Elektroden und die elektrochemische Impedanzmessung, sollten an ausgewählten Porphyrinen weitergehende kinetische Aussagen ermöglichen.
- Parallel sollte geprüft werden, inwieweit spektroelektrochemische *in situ*-Messungen mit schwingungsspektroskopischen Verfahren, namentlich der Ramanspektroskopie, möglich sind. Es wurden Aussagen zur Art der Sauerstoffkoordination und -reduktion erwartet.
- Aus den gesammelten Daten sollte ein weitgehend konsistentes Bild zusammengesetzt werden, das beschreibt, wie die Faktoren Zentralion und elektronische Umgebung die Sauerstoffreduktion in ihren Teilschritten beeinflussen. Eine Reihe offener Fragen hinsichtlich der Koordinationsgeometrie von Katalysator und Substrat sollte geklärt werden. Die Aussagen sollten die Entwicklung zukünftiger makrozyklischer Reduktionskatalysatoren auf eine theoretisch besser fundierte Basis stellen, als dies heute der Fall ist.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Porphyrine - Herstellung und Eigenschaften

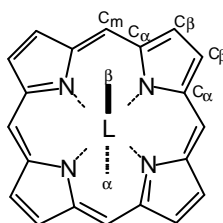
#### 2.1.1 Einführung, Nomenklatur

Bild 1 zeigt den Grundkörper aller Porphyrine, das Porphin. Es handelt sich um einen heterozyklischen Ring, bei dem 4 Pyrroleinheiten durch Methinbrücken verknüpft sind.



**Abbildung 1:** Porphin mit Numerierung

Da die Zählweise nach Atomnummern rasch unübersichtlich wird, sind folgende Abkürzungen üblich: Die Kohlenstoffatome in den Pyrroleinheiten werden vom Stickstoff ausgehend mit  $C_\alpha$  und  $C_\beta$  bezeichnet, die Brückenatome als *meso*-Positionen oder  $C_m$  (Bild 2). Den Grundkörper mit beiden Wasserstoffatomen an 21 und 23 bezeichnet man als freie Porphyrinbase. Fungiert das Porphyrin als Chelatligand, gibt es nur eine mögliche Koordinationsstelle in der Mitte. Bei unsymmetrischer Substitution am Porphyrinring kann die IUPAC-Nomenklatur für Komplexverbindungen die Geometrie nicht mehr eindeutig beschreiben. Zusätzliche axiale Liganden am Zentralion werden daher mit  $\alpha$  und  $\beta$  unterschieden.



**Abbildung 2:** Bezeichnung der verschiedenen Positionen am Porphin

Generell gilt, daß eine Bezeichnung von Porphyrinkomplexen nach IUPAC-Nomenklatur recht unüblich ist, da die systematisch eindeutige Bezeichnung meist ein hohes Maß an Redundanz erzeugt. In dieser Arbeit werden ausschließlich symmetrisch *para*-aryl-substituierte Porphyrine beschrieben, die das Metall in seiner jeweils stabilsten Oxidationsstufe enthalten. Wenn keine widersprüchlichen Interpretationen möglich sind, werden deshalb wo immer möglich die Kurzbezeichnungen für die Porphyrine verwendet, das heißt Cobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin anstelle von [Tetrakis-5,10,15,20-(4-methoxyphenyl)porphyrinato]Cobalt(II).

Folgende Abkürzungen werden weiterhin verwendet:

TPP: Tetrakis-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin

TMPP: Tetrakis-5,10,15,20-(4-methoxyphenyl)porphyrin

TPyP: Tetrakis-5,10,15,20-(4-pyridyl)porphyrin

TCPP: Tetrakis-5,10,15,20-(4-chlor)porphyrin

Werden die Kürzel ohne zusätzliches Metallion verwendet, ist immer die freie Porphyrinbase gemeint (TPP = „H<sub>2</sub>TPP“). Metallionen werden als zweiwertig betrachtet. Sollten dreiwertige Fe-Ionen vorkommen, wird der zusätzliche axiale Ligand Cl ans Ende gestellt (FeTPPCL).

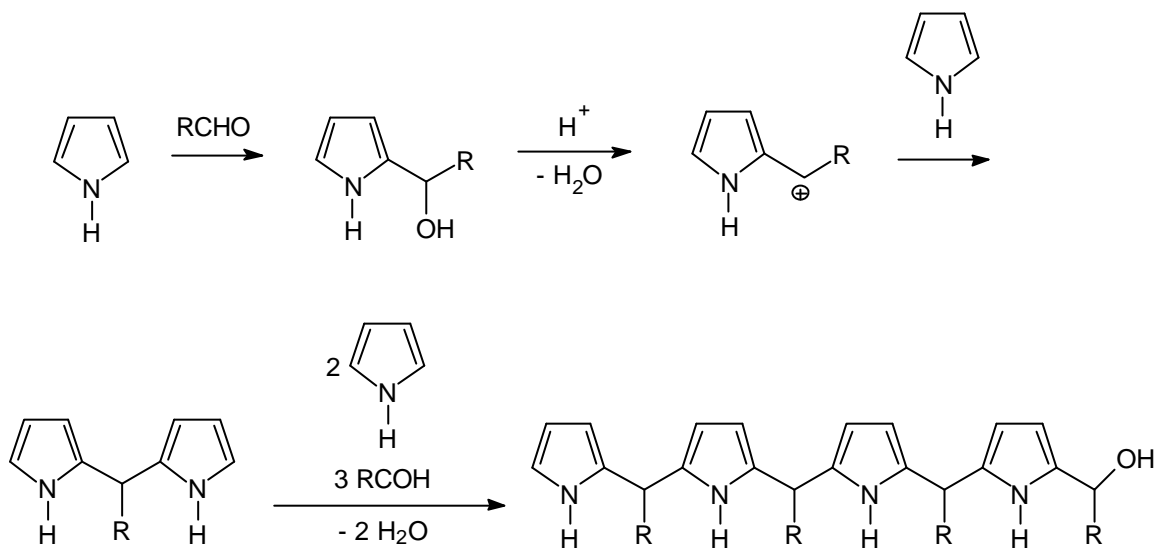
### 2.1.2 Herstellung von Porphyrinen

#### *A. Synthese der freien Porphyrinbasen*

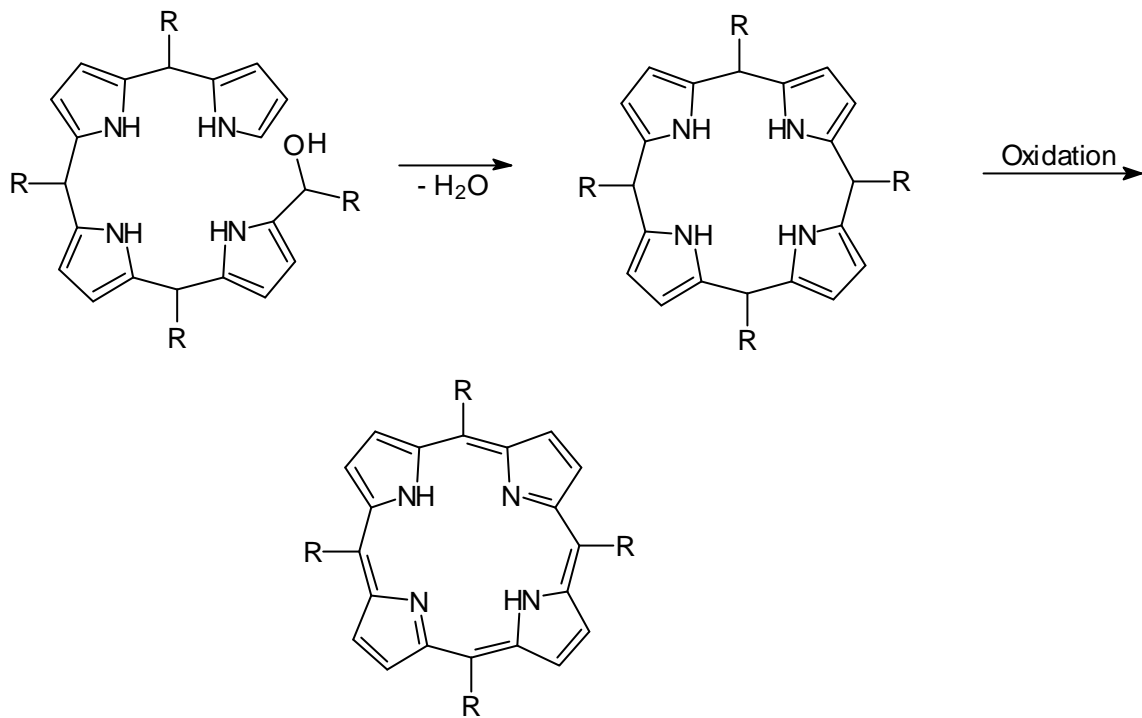
Die einfachste Synthese für *meso*-substituierte Porphyrine ist die Kondensation aus Pyrrol und den entsprechend substituierten Benzaldehyden in saurer Lösung, erstmals beschrieben von Rothmund 1935 [51] und später weiterentwickelt [52- 59]. Sie wurde in dieser Arbeit anstelle einer Templat-Synthese [60] verwendet, um auch die unmetallierten Porphyrine in Substanz

untersuchen zu können. Eine kurios anmutende Variante der Synthese ist in [61] beschrieben. Sie könnte für eine kommerzielle Herstellung größerer Mengen Porphyrine interessant sein.

Die Reaktion wird gestartet durch einen elektrophilen Angriff des Aldehyds an der Pyrrol- $\alpha$ -Position. Das entstehende Hydroxyalkylpyrrol reagiert mit einem weiteren Pyrrol zu einem Dipyrrylmethan. Wiederholter Angriff an diesem Reaktionsprodukt führt zur Bildung eines Tetrapyrrolderivats:



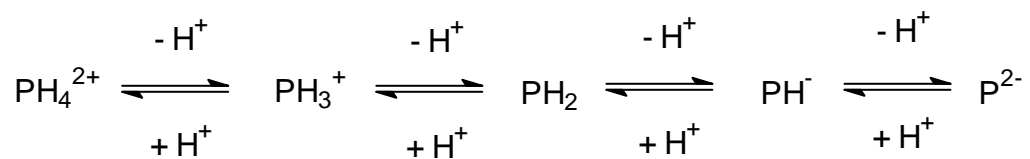
Aus entropischen Gründen bildet dieses Tetrapyrrol einen Ring, welcher zu einem Porphyrinogen zyklisiert. Dieses wird bereits durch Luftsauerstoff zur freien Porphyrinbase oxidiert:



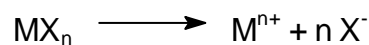
### B. Synthese der Metalloporphyrine

Die Metallierung der freien Porphyrinbasen läuft in 5 Stufen ab [62-64]:

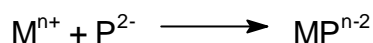
1. Deprotonierung der freien Base – Die Deprotonierung der freien Base PH<sub>2</sub> zum Porphyrin-Dianion P<sup>2-</sup> ist eine Gleichgewichtsreaktion. Zu starke Säuren im Reaktionsmedium können deshalb die Deprotonierung verhindern oder sogar das Porphyrin zusätzlich protonieren.



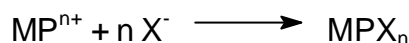
2. Dissoziation des Metallträgers – Die Metallverbindung, meist ein Salz einer schwachen Säure, muß aufgespalten werden, um ein freies Metallion zu liefern, welches dann vom Porphyrinliganden koordiniert werden kann.



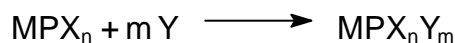
3. Koordination des Liganden an das Metallkation – Hat das Metallion die passende Größe, erfolgt die Komplexbildung. In Konkurrenz stehen andere Reaktionen, z.B. die Komplexbildung des Metallions mit dem Lösungsmittel.



4. Einstellung der Elektroneutralität – Wenn kein zweiwertiges Metallion eingesetzt wurde, muß der Komplex z.B. durch Aufnahme zusätzlicher geladener Liganden die Elektroneutralität herstellen.



5. Vervollständigung der Koordinationssphäre – Falls das Metallion andere als quadratisch planare Koordination bevorzugt, muß es durch Aufnahme weiterer Liganden, ggf. in Verbindung mit Schritt 4, seine Koordinationssphäre vervollständigen.



Folgerungen aus dem Mechanismus für die Durchführung

1. Die Metallierung sollte in einem bestenfalls leicht sauren, nichtkoordinierenden Lösungsmittel erfolgen, in dem das Porphyrin gut löslich ist.
2. Die metalltragende Verbindung muß ebenfalls im Reaktionsmedium löslich sein und gut dissoziieren.

Werden Fe(III)-Porphyrine mit axialen Liganden wie Cl in wäßrigen Lösungen gehandhabt die zu schwach sauer sind, dimerisieren sie zu  $\mu$ -oxo-Dimeren [65].

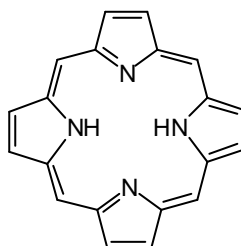
### 2.1.3 Orbitalaufbau, elektronisches Spektrum

Für die Interpretation spektroskopischer und vieler chemischer Phänomene an Porphyrinen ist es notwendig, den Orbitalaufbau und das resultierende elektronische Absorptionsspektrum von Metalloporphyrinen zu verstehen.

Das UV-vis-Spektrum von Porphyrinderivaten wird dominiert von einer sehr intensiven Bande im nahen UV-Bereich (um 400 nm), die nach ihrem Entdecker Soret-Bande oder auch B-Bande genannt wird. Weiterhin findet man im Bereich von 500 bis 600 nm die sogenannten Q-Banden und bei Metalloporphyrinen im UV um 330 nm die schwachen N- und M-Banden.

Erste Versuche, die elektronische Struktur großer konjugierter Moleküle im Zusammenhang mit ihren Absorptionseigenschaften zu verstehen, stammen aus den 1950er Jahren, hauptsächlich von Longuet-Higgins, Rector und Platt [66,67] sowie Simpson [68]. Aufgrund relativ simpler LCAO-MO-Berechnungen oder der Betrachtung eines Rings aus freien Elektronen [68] wurden die Bindungsordnungen in der freien Porphinbase bestimmt und die beiden intensivsten UV-vis-Absorptionsbanden zumindest hinsichtlich der Größenordnung richtig vorausberechnet.

Diese frühen Berechnungen gingen von einem 18-gliedrigen zyklischen Polyen als prinzipieller Resonanzstruktur aus (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Prinzipielle Resonanzstruktur von Porphyrinen

Die einfachen Hückel-Berechnungen daran ergaben zwei HOMOs  $3a_{2u}(\pi)$  und  $1a_{1u}(\pi)$  sowie ein Paar entartete LUMOs  $4e_g(\pi^*)$ . Somit waren zwei erlaubte  $(\pi-\pi^*)$ -Übergänge möglich: ( $3a_{2u} \rightarrow 4e_g$ ) für die niederenergetischere Q-Bande und ( $1a_{1u} \rightarrow 4e_g$ ) für die B-Bande. Die Lage



semiempirischen Verfahren konnte eine Vielzahl elektronischer Zustände von einfachen und substituierten Porphyrinen und Porphyrinfragmenten erfaßt werden. Damit wurde es möglich, detaillierte Berechnungen des elektronischen Spektrums anzustellen [74-76], Ladungsverteilung, Bindungslängen, Ionisationspotentiale und geometrische Details zu ermitteln [21,77-84] und Porphyrinkomplexe mit anderen Molekülen zu erfassen [85]. Weiterhin wurden auf dieser Basis Normalschwingungsanalysen ermöglicht, die eine bessere Bandenzuordnung in schwingungsspektroskopischen Verfahren ermöglichten [82,86-89].

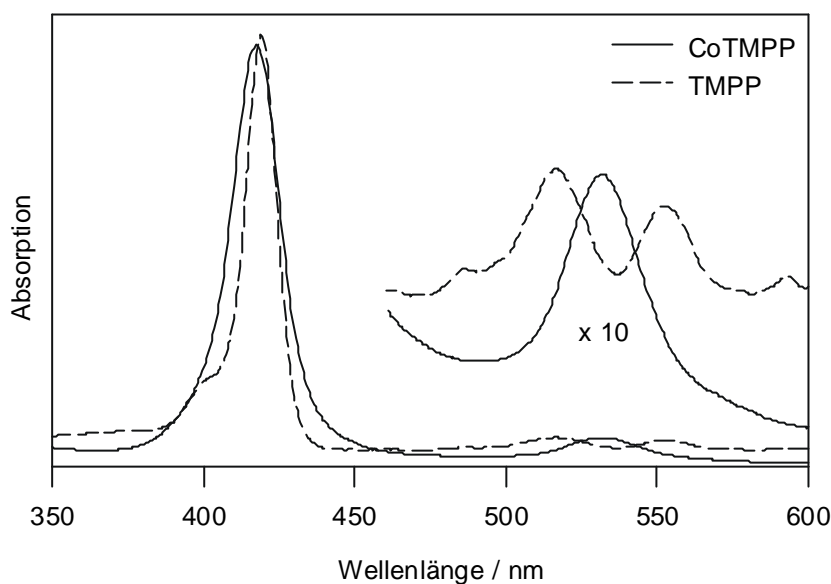
Wenn auch heute der Rechenaufwand immer noch so hoch ist, daß diese Studien auf ausgewählte Derivate beschränkt bleiben und auch teilweise noch deutliche Abweichungen zwischen Meßwerten und berechneten Werten auftreten, so haben sich doch einige Schlüsselfakten bestätigt, die für diese Arbeit relevant sind:

- Das Goutermansche 4-Orbital-Modell hat sich als sehr zutreffend erwiesen und kann deshalb als Diskussionsgrundlage für die meisten elektronischen Effekte dienen.
- Röntgenbeugungs- und Rechenverfahren stimmen darin überein, daß Arylsubstituenten an den *meso*-Positionen nicht koplanar mit der Porphyrinebene sind, sondern um einen erheblichen Betrag aus der Ebene gedreht vorliegen. Damit nehmen sie nicht an der Ringaromatizität teil und der Porphinring bleibt das einzige Chromophor [90].
- Wichtige Bandenzuordnungen im Schwingungsspektrum können mit vollständigen Normalschwingungsanalysen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen verglichen werden und bleiben nicht auf herkömmliche Ausschluß- und Identifikationsverfahren beschränkt.

Eine vollständige Betrachtung der elektronischen Struktur in Metalloporphyrinen muß selbstverständlich auch die Zentralionen einbeziehen, denn im elektronischen Spektrum findet man ausgeprägte Veränderungen beim Übergang von der freien Base zum Metallokomplex.

Ein deutlicher Unterschied besteht in der Anzahl der Q-Banden. Metalloporphyrine haben generell weniger Q-Banden als freie Basen (Abbildung 5). Genauere Betrachtung der Bandenpositionen in hochauflösenden UV-vis-Spektren zeigten, daß die Q-Banden äquidistant sind, unabhängig davon, an welcher Position sich die Ursprungsbande Q(0,0) befindet. Diese

Banden im Spektrum der freien Base rühren daher von vibronischen Übergängen her, nicht von elektronischen. Dies wurde unter anderem durch resonanz-ramanspektroskopische Messungen bestätigt [91-93]. Da sich beim Übergang von der freien Base zum Metalloporphyrin die Symmetrie von  $D_{2h}$  zu  $D_{4h}$  ändert, ist offenbar die Bedingung für mögliche vibronische Übergänge nicht mehr erfüllt [94].

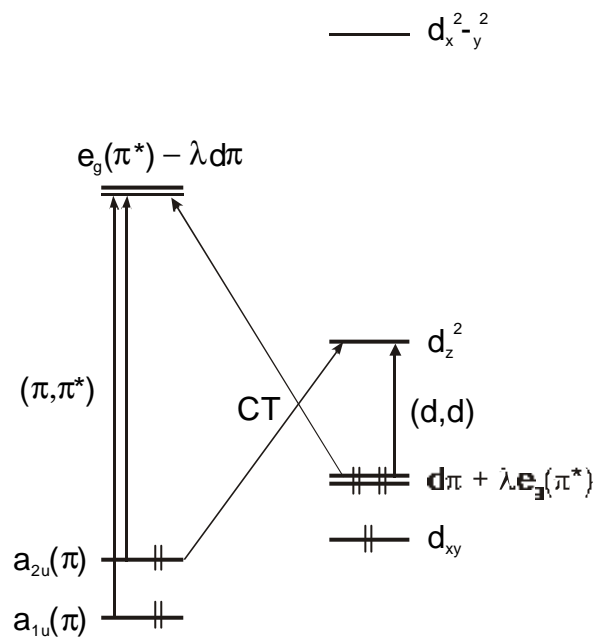


**Abbildung 5:** Änderung des UV-vis-Spektrums eines Porphyrins bei Metallierung. CoTMPP und TMPP in  $C_6H_6$ . Das Maximum der Soret-Bande ist beim metallierten Derivat leicht blauverschoben. Das Metalloporphyrin hat nur noch eine Q-Bande.

Ein weniger auffälliges Merkmal ist die Verschiebung der Soret-Bande durch die Metallierung. Bei Metallen der VIII. Nebengruppe mit 6 bis 9 d-Elektronen, die  $d_{\pi}(e_g)$ -Orbitale besetzt haben, ist dies eine Blauverschiebung, deshalb gehören diese Derivate zu den *hypso*-Porphyrinen. Diese Verschiebung wird durch eine Interaktion von  $\pi$ -Elektronen des Porphyrinrings mit Metallelektronen in den äußeren d-, s- und p-Orbitalen des Zentralions verursacht. Für eine genauere Analyse sind auch die zentralen  $N(p\sigma)$ -Elektronen und  $\sigma$ -Elektronen in möglichen axialen Liganden am Zentralion zu betrachten.

Hauptsächlich sind es jedoch die d-Elektronen des Metalls, die das Porphyrinsystem modifizieren. Die Kombination von leeren  $e_g$ -Orbitalen (LUMOs) des Rings mit gefüllten  $d_{\pi}$ -Orbitalen des Metalls erhöht die Energie der  $e_g$ -Orbitale und vergrößert damit die Energie für

einen Übergang von  $a_{2u}$  oder  $a_{1u}(\pi)$  auf  $e_g(\pi^*)$ . Dieser Vorgang wird oft als Metall-Ring-Rückbindung bezeichnet und erklärt die Blauverschiebung der Soret-Bande in *hypso*-Porphyrinen. In diesem Zusammenhang steht die unterschiedliche Aufspaltung  $\Delta$  zwischen besetzten und unbesetzten d-Niveaus im Ligandenfeld. Aufgrund der um Größenordnungen niedrigeren Übergangsmomente hat dies zwar kaum Auswirkungen auf das UV-vis-Spektrum, wohl aber auf die für externe Koordination wichtigen Orbitalenergien.



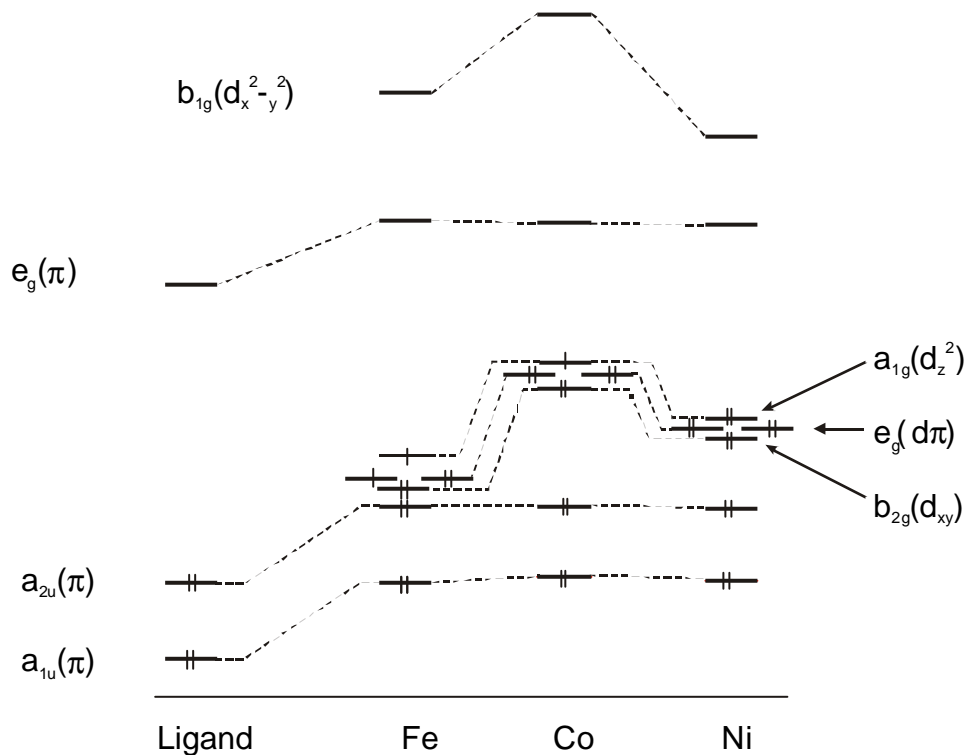
**Abbildung 6:** Prinzipielle Orbitalstruktur im Metalloporphyrin. Folgende Effekte sind dargestellt:

- 1: Mischen (Faktor  $\lambda$ ) des der leeren  $e_g(\pi^*)$ -Orbitale des Rings mit  $d_p$ -Orbitalen des Metalls führt zur Erhöhung der Energielücke zwischen LUMO und höchsten gefüllten Orbitalen des Rings, dadurch Blauverschiebung der Soret-Bande (Metall-Ring-Rückbindung)
- 2: verschiedene (d,d)-Übergänge, abhängig von der jeweiligen Orbitalstruktur am Metall
- 3: CT-Übergänge Ring  $\leftrightarrow$  Metall und umgekehrt.

In der Summe ergibt sich folgendes Bild für die elektronischen Verhältnisse im Metalloporphyrin:

- Die wesentlichen Eigenschaften des Komplexes werden vom Porphyrin- $\pi$ -System bestimmt. Es gibt hauptsächlich zwei erlaubte elektronische Übergänge zwischen zwei energetisch ähnlichen HOMOs und einem Paar energetisch entarteter LUMOs.

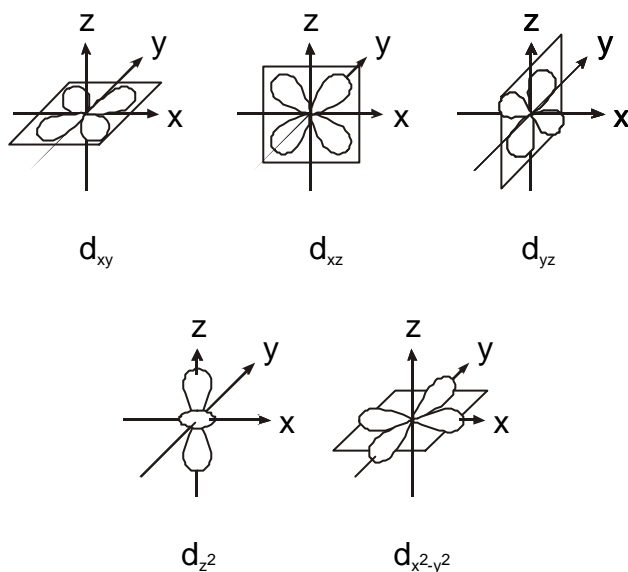
- Die Substituenten am Ring nehmen nicht an der Ringdelokalisierung teil.
- Eine passende Orbitalüberlagerung zwischen den beiden entarteten LUMOs des Rings und äußeren d-Elektronen des Zentralions erhöht die Energie der LUMOs und die Ligandenfeldaufspaltung (Metall-Ring-Rückbindung)
- CT-Übergänge zwischen Metall und Ring sind bei passender Orbitalüberlagerung ebenfalls möglich und führen zu einem veränderten Fluoreszenzverhalten der Metalloporphyrine gegenüber den freien Basen..
- Die terminalen Stickstoffatome und axiale Liganden bei Fe(III) können in die elektronischen Verhältnisse eingreifen.



**Abbildung 7:** Prinzipielle Orbitalstruktur und Staffelnung nach IEH-Berechnungen (iterative extended Hückel). Einbezogen wurden alle Valenzorbitale des Rings und der Metalle im divalenten Zustand, jedoch keine zusätzlichen Liganden. Die Methode umfaßt explizit keine interelektronischen Wechselwirkungen und liefert deshalb nur qualitative Ergebnisse. Nach [94].

#### 2.1.4 Verhalten der Zentralionen bei Ligandation

Innerhalb der ersten Periode der Gruppe VIII erfolgt der Übergang von einer  $d^6$ - zu einer  $d^8$ -Konfiguration. Porphyrin als Ligand ist ein Dianion, welches quadratisch planar koordiniert. Werden die resultierenden Komplexe betrachtet, sind also sowohl symmetrische bzw. sterische Restriktionen durch den starren Porphyrinring zu beachten, als auch die Möglichkeit zusätzlicher axialer Koordination.



**Abbildung 8:** Skizzen der prinzipiellen Geometrie der relevanten Übergangsmetall-d-Orbitale

Die zweifellos reichste Chemie liefert dabei das Eisen. Im einfachsten, aber auch unwahrscheinlichsten Fall liegt in einem Fe-Metalloporphyrin Eisen als Fe(II) ( $d^6$ ) ohne axiale Liganden vor. Ist das Fe(II)-Ion dabei nahe an der Porphyrinebene, liegen die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  sowie  $d_z^2$  dicht beieinander. Der zugehörige Spinzustand  $S = 1$  wird als „intermediate spin“ (i.s.) bezeichnet.

Die Annäherung eines axialen Liganden in z-Richtung bewirkt zweierlei: Zum ersten wird die Energie des  $d_z^2$ -Orbitals erhöht, abhängig von der Stärke des Liganden. Zum zweiten wird das Fe aus der Porphyrinebene herausgezogen. Dadurch wird die Abstoßung der Elektronen im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital durch die direkt gegenüberliegenden N-Orbitale vermindert, wodurch das hochliegende  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital stark in der Energie absinkt. Je nach Stärke der axialen Liganden und der Porphyrinverformung wird nun entweder das hochliegende  $d_z^2$ -Orbital zu einem low spin-Zustand

besetzt, oder das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist soweit abgesenkt, daß seine Besetzung möglich wird, was einem high spin-Zustand entspricht.

Der Fe(III)-Zustand benötigt prinzipiell einen axialen Liganden zur Ladungsneutralität. Damit ist in jedem Fall das  $d_z^2$ -Orbital erhöht. Da der Ionenradius des Fe(III)-Ions jedoch kleiner ist, paßt dieses besser in den Porphyrinring. Der Einfluß der  $d_{x^2-y^2}$ -Abstoßung ist deshalb etwas kleiner, das Orbital liegt etwas tiefer als bei Fe(II). Wiederum sind je nach Ligandenstärke unterschiedliche Spinzustände denkbar.

Noch unübersichtlicher wird die Situation, wenn zusätzliche sechste Liganden wie Imidazol beim Häm oder sauerstoffhaltige Gruppen einer Kohlenstoffoberfläche eingeführt werden. Die resultierenden Elektronenverteilungen und damit Spinzustände sind oftmals nur noch durch Gleichgewichte zu beschreiben [95-97].

Weniger reichhaltig ist die Chemie der Co-Komplexe. In Porphyrinen und ähnlichen quadratisch planaren N-Donorliganden liegt Co in Substanz ausschließlich als low spin- $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) mit einem ungepaarten Elektron vor [98]. Die Effekte bei Annäherung axialer Liganden sind im Prinzip die gleichen wie bei Fe. Das zusätzliche Elektron vermindert dabei jedoch die Freiheitsgrade des Systems hinsichtlich verschiedener Spinzustände. Das Co-Atom ist etwas kleiner als das Fe-Atom, deshalb haben Größenänderungen bei Änderung des Oxidationszustandes einen weniger starken Einfluß auf die Geometrie des Chelats [99].

Nickel mit der  $d^8$ -Konfiguration hat mit Ni(II) und quadratisch planarer Koordinationsgeometrie den stabilsten Zustand. Die resultierenden Porphyrinkomplexe sollten demnach stabil, aber auch chemisch weitgehend indifferent sein.

### 2.1.5 Substituenten am Porphyrinring

Für eine Substitution am Porphin kommen die vier *meso*-Positionen und die acht  $\beta$ -Pyrrol-Positionen in Frage. Während biologische Porphyrinderivate hauptsächlich  $\beta$ -Pyrrol-substituiert sind wie z.B. das Häm, stammt ein Großteil der Ergebnisse an künstlichen Porphyrinen von *meso*-substituierten Derivaten. Der Grund ist die leichtere Synthese und Trennung der letzteren. Da in dieser Arbeit ausschließlich *meso*-substituierte Porphyrine eingesetzt wurden, soll die Diskussion auf diese beschränkt bleiben.

*meso*-Aryl-Substituenten können unterschiedlichen Zwecken dienen. Ein großer Vorteil sind die vielfältigen Möglichkeiten der Funktionalisierung am Arylrest. Dies wurde beispielsweise ausgenutzt, um Porphyrine als Bausteine für größere funktionalisierte Netzwerke einzusetzen [27,32,100-107] oder katalytisch aktive Porphyrine an Polymerfilme kovalent anzubinden [9,40,108-115]. An Arylsubstituenten kann ein „Lattenzaun“ errichtet werden, um eine Bindungstasche für koordinierte Substrate wie Sauerstoff zu schaffen (picket fence porphyrins, [116,117]). Weiterhin wurde der Einfluß der Substituenten auf den Porphyrinring selbst untersucht. Zu nennen sind hier die Interaktion von *ortho*-Aryl-Substituenten mit dem Ring [20,118,119] und die Auswirkungen induktiver Effekte der Substituenten auf die elektronische Struktur und damit unter anderem auf das Redoxverhalten und das Schwingungsspektrum [36,75,83,86,120-132]. Der Substituenteneinfluß auf die katalytische Aktivität wird in den Abschnitten 2.3.4 und 2.3.5 diskutiert.

## 2.2 Spektroskopie an Porphyrinen

### 2.2.1 Elektronische Spektroskopie an Porphyrinen

Die elektronische Struktur und die daraus resultierenden UV-vis-Spektren von Porphyrinen wurden bereits im Abschnitt 2.1.3 eingehend diskutiert. Für die spektroskopische Untersuchung von Porphyrinen sind folgende Punkte von praktischer Bedeutung:

- Unmetallierte Tetraarylporphyrine zeigen eine intensive rote Fluoreszenz unter langwelligem UV-Licht (ca. 360 nm). Mit der Metallierung werden zusätzliche elektronische Übergänge zwischen Ring und d-Orbitalen möglich, so daß die Fluoreszenz verschwindet. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um bei der Synthese die Vollständigkeit der Metallierung zu überprüfen. Im Gegenzug stört die Fluoreszenz ganz erheblich bei der Ramanspektroskopie an unmetallierten Porphyrinen, oder wenn diese als Spuren im metallierten Produkt zugegen sind.
- Porphyrine zeigen einen ausgeprägten Solvatochromieeffekt. Da nicht alle Porphyrine in allen Lösungsmitteln gleichermaßen löslich sind, muß beim Vergleich von Bandenpositionen immer auf das verwendete Lösungsmittel geachtet werden. Dies gilt besonders für protonierbare Porphyrine wie Pyridylporphyrine, die nur in extrem starken Säuren löslich sind.

### 2.2.2 Schwingungsspektroskopie an Porphyrinen: IR-Spektroskopie

Obwohl IR-Spektroskopie an Porphyrinen schon sehr früh durchgeführt wurde, mußten Bandenzuordnungen aufgrund der Komplexität des Moleküls immer empirisch und vorläufig bleiben [133]. Erst 1972 konnte von Ogoshi et al. eine vollständige Normalkoordinatenanalyse durchgeführt werden [17]. Ein unsubstituiertes Metalloporphyrin hat  $D_{4h}$ -Symmetrie und  $(3 \cdot 37 - 6) = 105$  Normalschwingungen.

Eine Normalschwingung wird zu einer IR-Absorptionsbande führen, wenn ihr Übergangsdipolmoment  $Q$  ungleich null ist. Für eine kartesische Raumrichtung  $x$  heißt das:

$$Q_x = \int \Psi_n^g \mathbf{m}_x \Psi_n^e d\mathbf{t} \neq 0 \quad (2-1)$$

mit  $\Psi_n^g$ ,  $\Psi_n^e$  = Schwingungswellenfunktionen des Grund- und angeregten Zustandes,  $\mathbf{m}_x$  = Komponente des Übergangsdipolmoments in Richtung  $x$  und  $\mathbf{t}$  = Koordinate der Normalschwingung. Für die anderen kartesischen Koordinaten gilt entsprechendes.

Die Komponenten des elektrischen Dipolmomentes gehören denselben irreduziblen Darstellungen an wie die linearen Funktionen  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Nach der Charaktertafel der Punktgruppe  $D_{4h}$  sind also Normalschwingungen der Symmetrie  $A_{2u}$  und  $E_u$  IR-aktiv.

## 2.2.3 Schwingungsspektroskopie an Porphyrinen: Raman-Spektroskopie

Der (Stokes-)Raman-Streuprozess wird klassisch so beschrieben, daß ein Laserstrahl der Wellenlänge  $\mathbf{n}_0$  und Intensität  $I_0$  auf ein Molekül trifft, das sich im Schwingungszustand  $\mathbf{v} = m$  und im elektronischen Grundzustand befindet. Die Absorption des Quants der Energie  $\mathbf{n}_0$  führt zu einer Anregung des Moleküls in ein virtuelles elektronisch angeregtes Niveau  $e$ , das heißt  $\mathbf{n}_0 = \mathbf{n}_{em}$ . Aus diesem virtuellen Niveau fällt das Molekül in einen angeregten Schwingungszustand  $\mathbf{v} = n$  zurück. Dabei wird ein Lichtquant der Energie  $\mathbf{n}_{en} = \mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_{mn}$  emittiert. Die Differenz  $\mathbf{n}_{mn}$  zur eingestrahlten Energie  $\mathbf{n}_0$  entspricht der angeregten Schwingung (n,m) und wird als Ramanbande registriert. Die Intensität dieser Bande berechnet sich zu

$$I_{mn} = const \cdot I_0 \cdot (\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_{mn})^4 \sum_{xyz} \left| (\mathbf{a}_{xyz})_{mn} \right|^2 \quad (2-2)$$

mit  $(\mathbf{a}_{xyz})_{mn}$  = Änderung der Polarisierbarkeit  $\mathbf{a}$  des Moleküls beim Übergang  $m \rightarrow e \rightarrow n$ . Ramanaktive Banden werden also nur beobachtet, wenn sich während einer Normalschwingung die Polarisierbarkeit eines Moleküls ändert. Die Polarisierbarkeit gibt an, wie leicht ein Dipol induziert werden kann. Einfallende Feldstärke  $\mathbf{E}$  und induziertes Dipolmoment  $\mathbf{m}_{nd}$  sind über den Tensor der Polarisierbarkeit  $\mathbf{a}$  verknüpft:

$$\mathbf{m}_{nd} = \mathbf{aE} \quad (2-3)$$

Das Übergangsmoment  $Q$  berechnet sich analog zu IR:

$$Q = \int \Psi_n^g \mathbf{a} \Psi_n^e dt \quad (2-4)$$

Für den Tensor der Polarisierbarkeit gilt, daß seine Komponenten denselben Rassen angehören wie die quadratischen Funktionen  $x^2, y^2, z^2, xy, xz$  und  $yz$ . Wiederum auf Porphyrine bezogen heißt das, daß Normalschwingungen mit der Symmetrie  $A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}$ , und  $E_g$  Raman-aktiv sind (Tabelle 1).

| $D_{4h}$ | E  | $2C_4(z)$ | $C_2$ | $2C'_2$ | $2C''_2$ | i  | $2S_4$ | $\sigma_h$ | $\sigma_{2v}$ | $2\sigma_d$ | lineare Fkt.,<br>Rotationen | quadrat.<br>Funktionen |
|----------|----|-----------|-------|---------|----------|----|--------|------------|---------------|-------------|-----------------------------|------------------------|
| $A_{1g}$ | +1 | +1        | +1    | +1      | +1       | +1 | +1     | +1         | +1            | +1          |                             | $x^2+y^2, z^2$         |
| $A_{2g}$ | +1 | +1        | +1    | -1      | -1       | +1 | +1     | +1         | -1            | -1          | $R_z$                       |                        |
| $B_{1g}$ | +1 | -1        | +1    | +1      | -1       | +1 | -1     | +1         | +1            | -1          |                             | $x^2-y^2$              |
| $B_{2g}$ | +1 | -1        | +1    | -1      | +1       | +1 | -1     | +1         | -1            | +1          |                             | xy                     |
| $E_g$    | +2 | 0         | -2    | 0       | 0        | +2 | 0      | -2         | 0             | 0           | $(R_x, R_y)$                | $(xz, yz)$             |
| $A_{1u}$ | +1 | +1        | +1    | +1      | +1       | -1 | -1     | -1         | -1            | -1          |                             |                        |
| $A_{2u}$ | +1 | +1        | +1    | -1      | -1       | -1 | -1     | -1         | +1            | +1          | z                           |                        |
| $B_{1u}$ | +1 | -1        | +1    | +1      | -1       | -1 | +1     | -1         | -1            | +1          |                             |                        |
| $B_{2u}$ | +1 | -1        | +1    | -1      | +1       | -1 | +1     | -1         | +1            | -1          |                             |                        |
| $E_u$    | +2 | 0         | -2    | 0       | 0        | -2 | 0      | +2         | 0             | 0           | $(x, y)$                    |                        |

**Tabelle 1:** Charaktertafel der Gruppe  $D_{4h}$ ,  $x$ -Achse =  $C''_2$

Zahlenmäßig teilen sich die Normalschwingungen wie folgt auf [17]:

| in der Ebene  |    | aus der Ebene |    |
|---------------|----|---------------|----|
| $A_{1g}$ (Ra) | 9  | $A_{1u}$      | 3  |
| $A_{2g}$      | 8  | $A_{2u}$ (IR) | 6  |
| $B_{1g}$ (Ra) | 9  | $B_{1u}$      | 5  |
| $B_{2g}$ (Ra) | 9  | $B_{2u}$      | 4  |
| $E_u$ (IR)    | 18 | $E_g$ (Ra)    | 8  |
| gesamt        | 71 | gesamt        | 34 |

**Tabelle 2:** Aufteilung der Normalschwingungen des Porphins

In der Praxis gestaltet sich eine eindeutige Bandenzuordnung trotzdem recht schwierig. Folgende Gründe kommen dafür in Frage:

- Viele Schwingungen mischen untereinander, was zu Bandenüberlagerungen und Verschiebungen führt. Dies gilt besonders für die niederfrequenten Bereiche unter  $1000\text{ cm}^{-1}$ , in denen Gerüstschwingungen des Porphyrinringes und N-Metall-Schwingungen zu finden sind.

- Durch Modifikationen am Porphyrin selbst oder dessen Umgebung (Solvatation, Adsorption) kann die strenge  $D_{4h}$ -Symmetrie und somit das Inversionszentrum aufgehoben werden. Damit können Raman-Banden IR-aktiv werden und umgekehrt.
- Substituenten-Banden müssen zumindest bei der IR-Spektroskopie und zum Teil auch bei der Ramanspektroskopie in die Betrachtung einbezogen werden,
- Aus der Forschung an biologisch relevanten Porphyrin-Derivaten (Hämoglobin, Cytochrom P 450) ist bekannt, daß es eine Reihe Banden gibt, deren Position von bestimmten strukturellen Parametern des Rings und elektronischen Zuständen (Spin, Redoxzustand) des Zentralions abhängt [134].

In vielen Arbeiten wurden deshalb weitergehende Techniken zur Spektrenaufklärung eingesetzt, wie Isotopenexperimente oder die Auswertung von Anregungsprofilen und Depolarisationsgraden bei Ramanspektren.

### 2.2.4 Der Resonanz-Raman-Effekt an Porphyrinen

Wird bei der Aufnahme des Ramanspektrums einer Verbindung die monochromatische Anregungsstrahlung so gewählt, daß ihre Wellenlänge genau oder nahezu mit einem elektronischen Absorptionsmaximum der untersuchten Verbindung zusammenfällt, beobachtet man den Resonanz-Raman-Effekt. Bestimmte Banden werden extrem verstärkt und neue Banden können auftreten.

Die Abhängigkeit des Effektes von elektronisch angeregten Zuständen bedeutet, daß hauptsächlich Banden verstärkt werden, die zum eigentlichen Chromophor gehören. Die Verstärkung dieser Banden kann mehrere Größenordnungen betragen und so die Untersuchung von Chromophoren in großer Verdünnung oder sehr dünnen Schichten ermöglichen. Ein Überblick findet sich in [135,136].

Die Stärke der Resonanz-Ramanstrahlung wird wie die der normalen Ramanstrahlung von der Übergangspolarisierbarkeit bestimmt. Der Effekt wird ersichtlich anhand einer Analyse der Komponenten von  $(\mathbf{a}_{xyz})_{mn}$ :

$$(\mathbf{a}_{xyz})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e (A + B + C + D) \quad (2-5)$$

$$(\mathbf{a}_{xyz})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left( \frac{Q_{me} Q_{en}}{\mathbf{n}_{em} - \mathbf{n}_0 + i\Gamma_e} + \frac{Q_{me} Q_{en}}{\mathbf{n}_{en} + \mathbf{n}_0 + i\Gamma_e} + C + D \right) \quad (2-6)$$

mit  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $\mathbf{n}_{em}$  und  $\mathbf{n}_{en}$  = Energiedifferenzen zwischen den Schwingungsniveaus und dem virtuellen Niveau  $e$ ,  $i\Gamma_e$  = Dämpfungskonstante. Vier Effekte, ausgedrückt durch die Terme A bis D, tragen zur Übergangspolarisierbarkeit bei. C und D sind dabei Terme untergeordneter Bedeutung. Die  $Q_{ik}$  entsprechen den elektrischen Übergangsmomenten analog Gl. (2-4), also z.B.

$$Q_{me,x} = \int \Psi_m \mathbf{m}_x \Psi_e dt \quad (2-7)$$

Bei normaler Ramanspektroskopie ist  $\mathbf{n}_0 \ll \mathbf{n}_{em}$ , das heißt die Energie des einfallenden Lichtes reicht nicht aus für einen elektronischen Übergang. Im Resonanzfall hingegen wird  $\mathbf{n}_0 \cong \mathbf{n}_{em}$  und damit der linke Term (A-Term, „Resonanz-Term“) in der Klammer in Gleichung (2-6) sehr groß. Damit wird auch  $(\mathbf{a}_{xyz})_{mn}$  größer, was die Resonanzverstärkung erklärt.

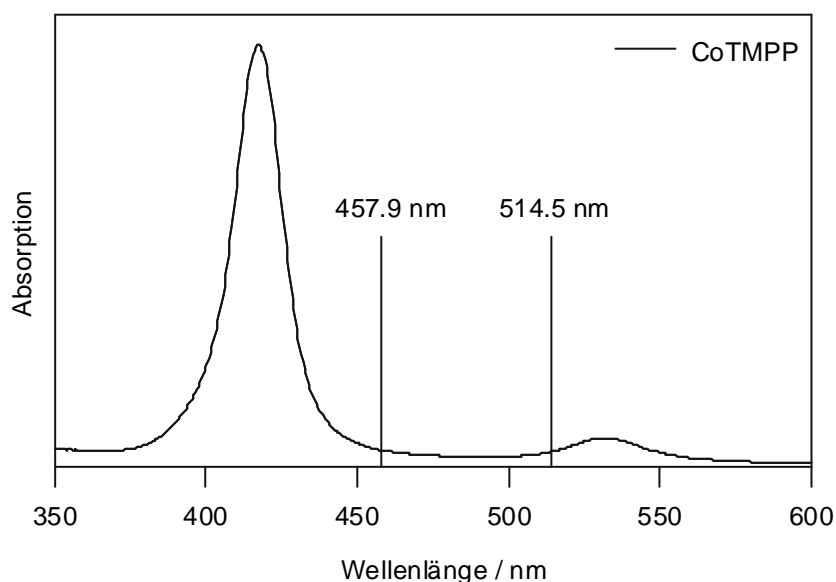
Der A-Term ist dann ungleich null, wenn der resonanzaktive Übergang dipol-erlaubt ist. Hauptkriterium dafür ist bei zentrosymmetrischen Molekülen ein Wechsel der Parität, das heißt der Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion gegenüber dem Inversionszentrum ( $g \leftrightarrow u$ ). Dies gilt für starke CT-Übergänge genauso wie für  $(\pi-\pi^*)$ -Übergänge und nicht für schwache Banden, die beispielsweise aus einem spinverbotenen Übergang herrühren. Die Größe des A-Term-Beitrags hängt weiterhin von den Franck-Condon-Faktoren des angeregten Schwingungsübergangs ab und damit vom Quadrat des Überlappungsintegrals der nicht-

orthogonalen Schwingungswellenfunktionen von Schwingungsgrund- und Endzustand. A-Term-Banden verbinden also die beiden Schwingungszustände über eine Franck-Condon-Überlappung oder ändern die Lage des Energieminimums des angeregten Zustandes. Sie sind daher im allgemeinen totalsymmetrisch.

B-Term-Banden koppeln den bereits elektronisch angeregten Zustand mit Zuständen noch höherer Energie. Ihre Symmetrie kann nur aus relativ aufwendigen gruppentheoretischen Betrachtungen abgeleitet werden.

C- und D-Term-Banden sind von eher theoretischem Interesse und werden kaum diskutiert.

Tetraarylporphyrine haben zwei  $(\pi-\pi^*)$ -Übergänge im Bereich, der mit dem weit verbreiteten  $\text{Ar}^+$ -Gasionenlaser zugänglich ist. Besonders die Linien mit 457,9 nm und 514,5 nm kommen in Frage. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Porphyrine bezogen, bedeutet dies eine Anregung der Soret-Bande mit 457,9 nm und der Q-Bande mit 514,5 nm (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Lage der verwendeten Anregungswellenlängen des  $\text{Ar}^+$ -Lasers relativ zu  $(\mathbf{p-p}^*)$ -Übergängen der Porphyrine

Aufgrund der historischen Entwicklung der Lasertechnik wurden in der Vergangenheit hauptsächlich Q-Banden-angeregte Resonanz-Ramanspektren von Porphyrinen untersucht. In diesen Spektren finden sich hauptsächlich B-Term-Banden. Die Interpretation und Zuordnung solcher Banden gestaltet sich recht schwierig, da die eine große Zahl unterschiedlicher Depolarisationsgrade, Bandenverschiebungen, Kopplungen von Banden und weitere Effekte wie Oberschwingungen zu beachten sind. Beispielsweise werden antisymmetrische, invers polarisierte  $A_{2g}$ -Banden aktiv, die bei klassischer Ramanspektroskopie nicht angeregt werden ([15], siehe Tabelle 2).

Im Gegensatz dazu werden Soret-angeregte Spektren von vollsymmetrischen A-Term-Banden beherrscht, deren Interpretation einfacher ist.

Bei Tetraarylporphyrinen gehören die Substituenten nicht zum Chromophor. Die Arylringe sind aus der Porphyrinebene gedreht und nehmen deshalb nicht an der Ringdelokalisierung teil. Daher sind Substituenten-Banden im Resonanz-Ramanspektrum wenn überhaupt, dann nur schwach zu erwarten.

### **2.3 Porphyrine als Elektrokatalysatoren zur Sauerstoffreduktion**

#### 2.3.1 Elektrokatalyse – Begriffsdefinition

Der Begriff „Elektrokatalyse“ wurde um 1934 in der sowjetischen Literatur geprägt [137, 138]. Populär wurde er 1963 im Zusammenhang mit Brennstoffzellen [139]. Seitdem sind vielfältige theoretische Konzepte darüber erarbeitet worden. Einen Überblick über aktuelle Trends geben Bockris [140] und Appleby [141].

Elektrokatalytische Reaktionen sind durch eine Reihe von Besonderheiten gekennzeichnet:

- Es handelt sich um elektrochemische Reaktionen, deshalb findet in jedem Fall ein Elektronentransfer durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung statt.

- Das Elektrodenpotential ist die hauptsächliche treibende Kraft der Reaktion anstelle von Druck oder Temperatur bei herkömmlichen Reaktionen.

Folgende Teilschritte laufen demnach in einer heterogen elektrokatalytischen Reaktion ab: 1. Antransport der Edukte bis zur Elektrodenoberfläche oder zumindest bis in die Doppelschicht. 2. Austausch von Elektronen zwischen der Elektrode und der elektroaktiven Spezies. Dies kann das Edukt sein oder ein Redoxmediator. 3. Abtransport der Produkte von der Elektrode. Der Elektrokatalysator selbst beschleunigt den zweiten Schritt, indem er den Elektronentransfer begünstigt.

### 2.3.2 Das Sauerstoffmolekül im freien und koordinierten Zustand

Disauerstoff ist im Grundzustand paramagnetisch. Der Grund dafür ist dem MO-Schema in Abbildung 10 zu entnehmen: Die beiden energetisch entarteten antibindenden  $\pi$ -symmetrischen Orbitale  $2p_x(\pi^*)$  und  $2p_y(\pi^*)$  sind jeweils einfach besetzt, so daß sich ein Triplett-Zustand ergibt.

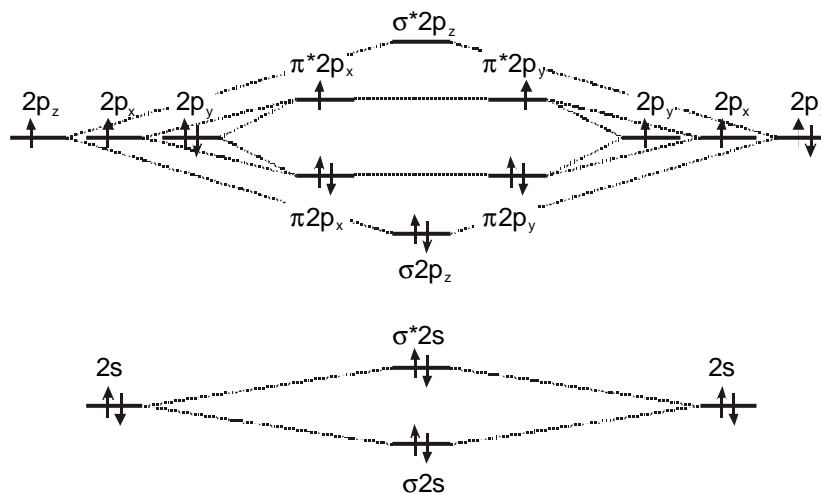
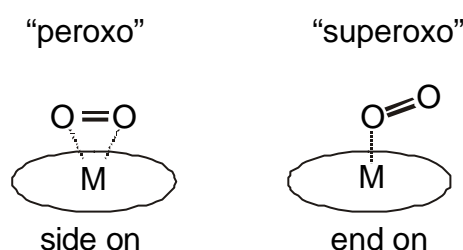


Abbildung 10: Orbitalbesetzung des freien Sauerstoffmoleküls

Koordiniert ein Sauerstoffmolekül an ein Übergangsmetallzentrum, gibt es prinzipiell drei mögliche Geometrien: Lineare und gewinkelte end-on-Koordination („superoxo“) und verbrückte side-on-Koordination („peroxo“), dargestellt in Abbildung 11. Aus Gründen der Orbitalsymmetrie ist von den end-on-Komplexen nur der gewinkelte Typ von praktischer Bedeutung.



**Abbildung 11:** Prinzipiell mögliche Koordinationsgeometrien für Disauerstoff an Übergangsmetallzentren

Die ungewöhnliche Elektronenkonfiguration des Disauerstoffs und die reiche Redoxchemie der Übergangsmetalle führen zu zahlreichen Modellen über die so gebildeten Komplexe. Hinzu kommt, daß speziell die Sauerstoffkomplexe mit Fe- und Co-Chelaten von erheblicher biologischer Relevanz sind und eine große Zahl von Studien ausgelöst haben. Einen Überblick geben Basolo [142] und Collman [143]. Generell wird davon ausgegangen, daß bei der Koordination keine rein dative Bindung vorliegt, sondern ein Teil Elektronendichte vom Metall in das antibindende Disauerstoff-MO zurücktransferiert wird. Damit verringert sich die Bindungsordnung im Sauerstoff, worin der Grund für die Aktivierung des Moleküls bei der Ankoordination liegt. Der Elektronentransfer geht natürlich auch mit einer Änderung der paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs und gegebenenfalls des Metallatoms einher. Auf der einen Seite eröffnet dies die Möglichkeit, die Auswirkungen der Koordination auf die Elektronenverteilung im Komplex ESR-spektroskopisch zu verfolgen. Auf der anderen Seite werden die Verhältnisse besonders beim Fe-Atom sehr schnell unübersichtlich, und weitere spektroskopische Verfahren müssen hinzugezogen werden [144-150]. Auf schwingungsspektroskopische Methoden wurde im Abschnitt 2.2 gesondert eingegangen.

### 2.3.3 Porphyrine als Elektrokatalysatoren

Eine homogene Katalyse der Sauerstoffreduktion mit Porphyrinen ist möglich [151,152].

Aufgrund der erwarteten Einsatzbedingungen in Niedertemperaturbrennstoffzellen und Sauerstoffsensoren wird jedoch fast ausschließlich die heterogene Katalyse mit Kohlenstoff als Träger diskutiert.

Einfache Porphyrine und Derivate können nicht direkt als Reduktionskatalysatoren auf die Oberfläche aufgebracht werden. Sowohl Stabilität als auch Aktivität simpler Kohlenstoff-Porphyrin-Verbunde sind nicht ausreichend. Es werden hauptsächlich zwei Routen verfolgt, diese Probleme zu lösen:

1. Porphyrine und andere  $N_4$ -Chelate werden auf den Kohlenstoffträger aufgebracht und in einer Inertgasatmosphäre thermisch behandelt. Dabei werden die Moleküle teilweise angecrackt.
2. Hoch optimierte Porphyrine und Derivate können keiner thermischen Behandlung unterzogen werden, da diese die teilweise sehr filigranen Molekülstrukturen zerstören würde. Deshalb werden solche Katalysatoren meist in einem Polymerfilm fixiert, der die Elektrode überzieht.

### 2.3.4 Thermisch behandelte Makrozyklen

Jahnke wies bereits 1974 darauf hin, daß sich makrozyklische Komplexe durch thermische Behandlung optimieren lassen [10]. Seither gab es zahlreiche Versuche, die Prozesse aufzuklären, die die Langzeitstabilität und die Aktivität der Chelate verbessern. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Savy über Co-Derivate [9,153-158], van Veen über Spektroskopie am aktiven Zentrum und Ir-Chelate [159-167], Dodelet über alternative Pyrolyse-Precursoren [168-173,296], Tarasevich [174-176], Savinell über Nebenreaktionen und Methanoltoleranz [177-180] sowie Wiesener über Pyrolyseprozesse [181-183]. Darüber hinaus haben sich zahlreiche weitere Autoren der Thematik gewidmet [184-191].

Üblicherweise werden aktive Ruße als Trägermaterialien benutzt. Sie werden mit 3 % bis 25 % Chelat beladen und in einer Inertgasatmosphäre bei 250 °C bis 1000 °C behandelt.

Ein einheitliches Bild der Modifikationen am Makrozyklus durch die Pyrolyse läßt sich bis heute nicht gewinnen [192]. Es hat sich aber herausgestellt, daß das veränderte Verhalten gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der Pyrolyse eine Schlüsselrolle spielt.

Viele anscheinend zur 4-Elektronen-Reduktion befähigte Porphyrine tun dies über einen Konsekutivmechanismus, nach dem im ersten Schritt gebildetes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erneut mit der katalytisch aktiven Oberfläche in Kontakt tritt und dort elektrochemisch unter Aufnahme von zwei weiteren Elektronen umgesetzt wird oder zu H<sub>2</sub>O und  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> zersetzt wird (analog der physiologischen Katalase). Das katalytische Zentrum ist wahrscheinlich vom originalen Porphyrin abgeleitet, muß aber nicht mit diesem identisch sein, sondern kann auch auf einem Pyrolyseprodukt basieren. Die Entfernung von elektrodennahem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist notwendig für den Gesamt-Reaktionsfortschritt und die Verhinderung von Mischpotentialen. Daher scheint die gesteigerte Katalaseaktivität der thermisch behandelten Porphyrine der Schlüsselfaktor für ihre generell bessere Aktivität zu sein.

[159,166,175,179, 193]

Porphyrine können leicht oxidativ zersetzt werden [182,183,194]. Wird gebildetes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht schnell genug weiter umgesetzt, sondern kann sich in der Lösung anreichern, wird es den Porphyrinring in der *meso*-Position angreifen, was zur Ringöffnung und Demetallisierung führt. Die Pyrolyse führt offenbar dazu, daß durch die Ausbildung zusätzlicher Bindungen zur Graphitunterlage das Porphyrin besser gegen diese chemischen Angriffe geschützt wird.

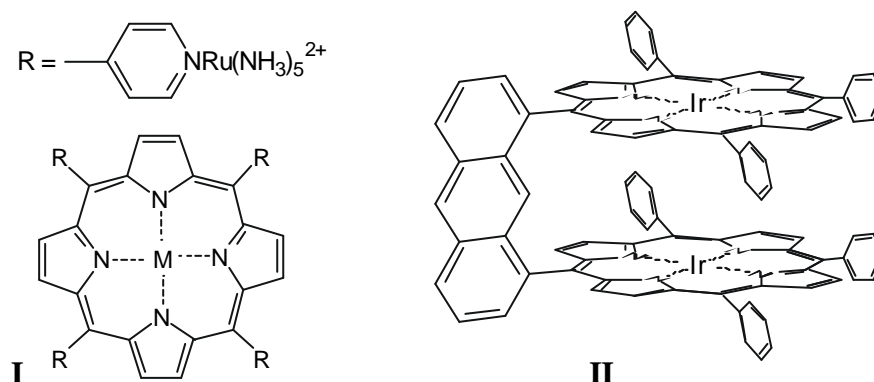
[164,186]

Wird die Pyrolysetemperatur sehr hoch gewählt, kann das Porphyrin zunächst seine Ringsubstituenten verlieren, später komplett abgebaut werden. Auch extrem lange Strombelastungen führen zu einem Abbau der Struktur, hauptsächlich durch Demetallisierung. Trotzdem beobachtete man immer noch eine, wenn auch geringe, Reduktionsaktivität [156,182]. Daraufhin wurde untersucht, welche Faktoren überhaupt zusammenwirken müssen, um katalytische Aktivität hervorzurufen.

Es herrscht heute allgemein Konsens darüber, daß das weitgehend intakte Metall-N<sub>4</sub>-Fragment das aktive Zentrum ist, auch wenn einige Untersuchungen auf den ersten Blick dagegen sprachen [165,172,173]. Ein mehr oder weniger durchkonjugierter Ring umgibt das Metall. Die gesamte elektronische Struktur dieses Fragments bestimmt dann die katalytische Aktivität.

### 2.3.5 Fixierung hoch optimierter Makrozyklen

In einem alternativen Ansatz wird versucht, die elektronische Umgebung am Metallzentrum direkt über Modifikationen am Porphyrinring zu ändern. Insbesondere kommen derivatisierte Arylsubstituenten zum Einsatz, die in *para*-Position funktionalisiert sind. Einige Gruppen, insbesondere Anson et al. berichten zum Beispiel über zusätzliche Ruthenium-Zentren am Arylring [24,26,106,120,128,195-203]. Auch der Einsatz verbrückter, cofacialer Diporphyrine wurde vorgeschlagen, insbesondere von Collman [145,204-211]. Man geht davon aus, daß im letzteren Fall durch die Wahl einer passenden Brücke wie Anthracen eine hydrophile Bindungstasche optimaler Größe hergestellt werden kann. Die gleichzeitige Koordination des Disauerstoffs an beide Metallzentren sollte dann den Übertritt von vier Elektronen begünstigen. Tatsächlich wurden sowohl mit den ruthenierten als auch den cofacialen Porphyrinen (Abb. 12) in Einzelfällen direkte 4-Elektronen-Reduktionen beobachtet [212,213].



**Abbildung 12:** Beispiele für optimierte Porphyrinstrukturen zur Sauerstoffreduktion. I: zusätzliche Ruthenium-Zentren am Arylsubstituenten II: cofaciales Porphyrin mit zwei Iridium-Zentren

Rutheniertes Porphyrin aus [199], cofaciales Diporphyrin aus [204].

Das große Problem dieser Katalysatoren ist, sie auf einer Oberfläche zu fixieren. Man geht davon aus, daß Porphyrine auf der Kantenfläche graphitischer Oberflächen relativ stark spezifisch adsorbieren. Mit der Adsorption geht eine Zunahme der katalytischen Aktivität einher. Aufgrund der unübersichtlichen Oberflächenchemie des Graphits ist jedoch bis heute nicht geklärt, wodurch diese Zunahme hervorgerufen wird. Möglicherweise agieren Chinon- oder Phenolfunktionen auf der Oberfläche als axiale Liganden am Metallzentrum und rufen einen synergetischen Effekt hervor, ähnlich dem Imidazol im Hämoglobin (siehe dazu [205,214-217]). Auch oberflächenaktive Stoffe scheinen die Adsorption zu verbessern [218].

Für eine erste elektroanalytische Untersuchung reicht diese Adsorption auf Graphit aus. Dennoch müssen für technische Anwendungen, wo mehrere tausend bis zehntausend Stunden Standzeit gefordert sind, andere Wege der Fixierung gefunden werden. Eine Möglichkeit bietet sich in der Fixierung in leitfähigen Polymerfilmen, zum Beispiel Polypyrrol [166,184,219,220], oder einer kovalenten Anbindung an einen Polymerfilm [27,40,100,101,105,108,111,114]. Auch der Einsatz von Nafion<sup>®</sup> als Filmbildner wurde berichtet [112,154,190,199,221-225].

### **2.4 Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion: Mechanismus, Elektroden**

#### 2.4.1 Thermodynamische Grundlagen

Die Bruttoreaktion der Reduktion eines Sauerstoffmoleküls lautet



Aus dieser einfachen Formel ergibt sich die Hauptschwierigkeit der vollständigen Sauerstoffreduktion zu Wasser: Es müssen vier Elektronen zeitnah übertragen werden.

Triebkraft der Sauerstoffreduktion ist die Bildungsenthalpie des Wassers aus den Elementen.

Formal laufen folgende Teilreaktionen ab:



bzw. als Bruttoreaktion:



Das Standardelektrodenpotential  $E_{00}$  einer Elektrode hängt von der molaren freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  der Elektrodenreaktion ab:

$$E_{00} = -\frac{\Delta_R G^0}{nF} \quad (2-12)$$

mit:  $n$  = Anzahl der übertragenen Elektronen

$F$  = Faraday-Konstante,  $96494 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}$

Die molare freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  setzt sich additiv aus den molaren freien Enthalpien der Produkte und Edukte zusammen. Molare freie Standardenthalpien von Elementen sind definitionsgemäß null, ebenso die freie Enthalpie des  $\text{H}^+$ -Ions. Für die ideale Sauerstoffkathode ist demnach nur die molare freie Standardbildungsenthalpie des flüssigen Wassers  $\Delta_b G_{\text{H}_2\text{O}(l)} = -237,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  potentialbestimmend (Reaktion 2-11).

$$E_{00} = -\frac{2\Delta_b G_{\text{H}_2\text{O}(l)}}{nF} = -\frac{2 \cdot (-237,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{4 \cdot 96494 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1,229 \text{ V} \quad (2-13)$$

Eine Sauerstoffelektrode in saurer Lösung hat demnach ein maximales Potential von 1,23 V bei Raumtemperatur.

Die Reaktionsenthalpie und damit die resultierende Zellspannung hängen zudem über die Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  von der Temperatur ab:

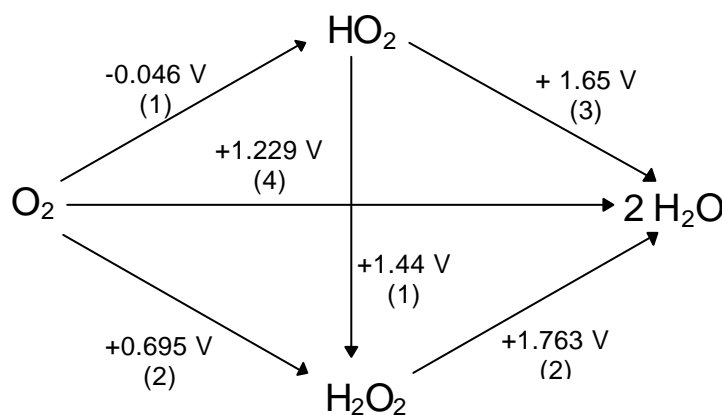
$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad (2-14)$$

Für die Gesamtreaktion einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle



ist die Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S_0 = -163 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Damit wird in der Praxis die Spannung einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur wird  $\Delta G$  positiver, die Zellenspannung sinkt.

Maximale elektrische Nutzarbeit würde demnach von der Reaktion verrichtet, wenn die Sauerstoff-Kathode bei niedrigen Temperaturen und nahe am thermodynamischen Standardpotential von 1229 mV arbeitet. Das Problem dabei ist, daß für diesen Reaktionsweg eine direkte Übertragung von vier Elektronen ohne den Umweg über freie Zwischenprodukte erfolgen muß. Mechanistisch weit weniger anspruchsvoll ist natürlich, zunächst in einem 2-Elektronen-Schritt  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erzeugen und dieses dann in einem folgenden 2-Elektronen-Schritt weiter zu  $\text{H}_2\text{O}$  zu reduzieren. Das thermodynamische Standardpotential der ersten Stufe beträgt allerdings nur 695 mV (siehe Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Standardpotentiale der wichtigsten Reaktionen im Zusammenhang mit der Sauerstoffreduktion in saurer Lösung. Die Anzahl der übertragenen Elektronen ist in Klammern angegeben.

Es würde an der Elektrode zur Ausbildung eines Mischpotentials zwischen den Reaktionen



und



kommen, das natürlich weit unterhalb der favorisierten 1229 mV läge. Neben diesem formal thermodynamischen Argument,  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Zwischenprodukt zu vermeiden, beeinträchtigt freigesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch den Katalysator selbst oder blockiert aktive Zentren.

Der Start des Reaktionszyklus mit einem 1-Elektronen-Schritt ist thermodynamisch noch ungünstiger und soll daher nicht weiter behandelt werden.

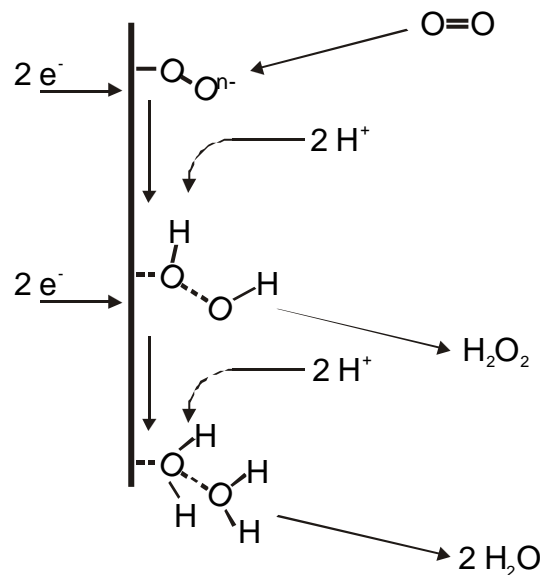
Die leistungsfähigsten platinbasierten technischen Sauerstoffkathoden erreichen heute Ruhepotentiale von etwa 950 bis 1000 mV, die zudem unter Strombelastung stark einbrechen. Man muß also davon ausgehen, daß selbst bei den besten Katalysatoren noch ein beträchtlicher Anteil an 2-Elektronen-Reduktion vorliegt.

### 2.4.2 Hemmungen der Reduktion – Kinetik

Bereits im thermodynamischen Gleichgewicht – also stromlos – wird das theoretische Elektrodenpotential der Sauerstoffkathode kaum erreicht. Im Falle einer Strombelastung bricht das Potential noch weiter ein, es kommt zu Überspannungen.

Um ein Sauerstoffmolekül an einer modifizierten Graphitoberfläche zu reduzieren, das heißt einen Stromfluß zu generieren, muß eine Anzahl Teilschritte durchlaufen werden (siehe auch Abbildung 14):

- Andiffusion des  $O_2$ -Moleküls aus dem Lösungsinernen an die Elektrodenoberfläche
- ggf. Diffusion durch eine poröse Schicht aus Graphitpartikeln und Katalysatorkristalliten
- Adsorption des Moleküls an ein aktives Zentrum unter teilweisem Verlust der Solvathülle, Formierung des sogenannten Disauerstoff-Chemisorbats (chemisorbierte Sauerstoffmolekel mit intakter O–O-Bindung)
- Ladungsdurchtritt aus der Elektrode in Molekülorbitale des Disauerstoffs (zweifacher oder vierfacher Elektronentransfer)
- in saurer Lösung: Sicherstellung eines ausreichenden Protonenflusses (dadurch weitere Diffusionsschritte)
- Formierung von neuen Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen
- Desorption des Produktes (Wasser oder  $H_2O_2$ )
- Abdiffusion des Produktes durch poröse Zwischenschichten ins Lösungsinere



**Abbildung 14:** Prinzipiell mögliche Reaktionswege der Sauerstoffreduktion in saurer Lösung. Gezeigt sind Andiffusion der Edukte, verschiedene gebundene

*Zwischenzustände, Ladungsdurchtritt und Abdiffusion der Produkte. Die Koordinationsgeometrien können variieren.*

Den Hemmungen kann eine Überspannung  $\eta$  zugeordnet werden, die das Ruhepotential  $E_0$  der Elektrode auf das Potential bei Stromfluß  $E_i$  vermindert:

$$E_i = E_0 - \mathbf{h} \quad (2-18)$$

Den einzelnen Prozessen kann jeweils eine eigene Überspannung zugeordnet werden:

- $\mathbf{h}_{\text{diff}}$ : Diffusionsüberspannungen durch Hemmungen im Stofftransport
- $\mathbf{h}_D$ : Durchtrittsüberspannungen durch Hemmungen beim Ladungsdurchtritt
- $\mathbf{h}_{\text{ad}}$ : Adsorptionsüberspannungen durch gehemmte Adsorption
- $\mathbf{h}_R$ : Reaktionsüberspannungen durch langsame vor- oder nachgelagerte chemische Schritte

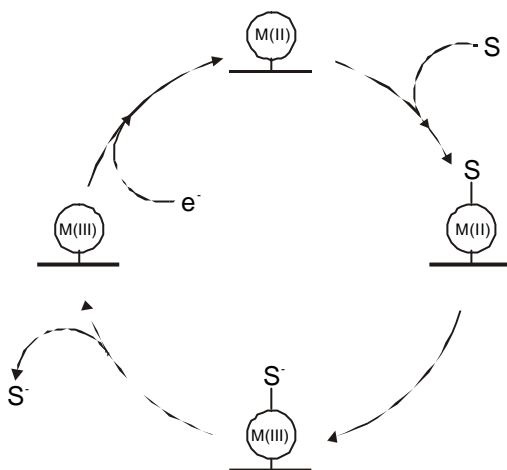
Die Überspannungen ihrerseits leiten sich aus den kinetischen Daten der einzelnen Schritte ab. Die Komplexität und gegenseitige Abhängigkeit der Teilprozesse verhindern bis heute eine vollständige theoretische Beschreibung des Mechanismus der Sauerstoffreduktion. Es ist bestenfalls möglich, mit Methoden, die einen übergreifenden Ansatz verfolgen (zum Beispiel elektrochemische Impedanzmessung) eine quantitative Vorstellung der Beiträge einzelner Hemmungen zu bekommen. Diese Größen werden dann oftmals zu anschaulichen Parametern zusammengefaßt wie der Austauschstromdichte  $j_0$  als Maß für die katalytische Aktivität von Elektroden. Ein Überblick über die Elektrochemie des Sauerstoffs findet sich in [226].

### 2.4.3 Redoxkatalyse

Ein Konzept, das für die Sauerstoffreduktion an Makrozyklen immer wieder diskutiert wird, ist die Redoxkatalyse. Der Begriff wurde 1973 erstmals eingeführt von Beck [8].

Man geht davon aus, das an der Elektrodenoberfläche fixierte Porphyrin nicht als Teil der

Elektrode zu betrachten. Vielmehr wird das Porphyrin in einem vorgelagerten Schritt elektrochemisch reduziert. Diese reduzierte Form überträgt dann ihre Elektronen auf den gebundenen Disauerstoff und wird in einem nachgelagerten elektrochemischen Schritt rezykliert, das heißt wiederum selbst reduziert. Das Porphyrin funktioniert als Redoxmediator (Abb. 15).



**Abbildung 15:** Prinzip der Redoxkatalyse: Ein Elektron wird zunächst auf einen Redoxmediator übertragen. Dieser adsorbiert das Substrat  $S$  und reduziert es, wobei er selbst oxidiert wird. Nach der Desorption des reduzierten Substrats wird der Redoxmediator durch erneute Reduktion rezykliert.

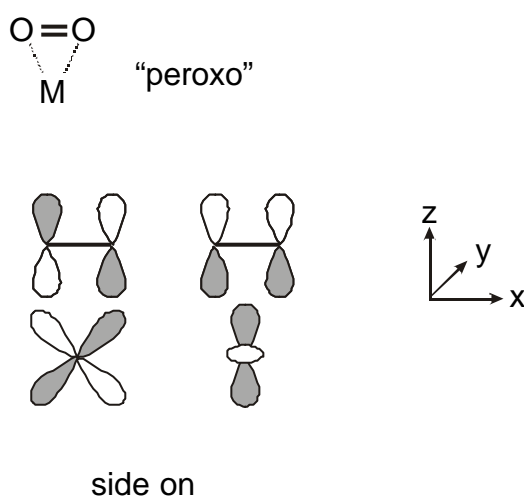
Es lag auf der Hand, diesen Mechanismus hauptsächlich dem Zentralion zuzuschreiben. Deshalb haben sich Forschungen in dieser Richtung auch wesentlich auf das Redoxpotential des Zentralions und seinen Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität des gesamten Chelats konzentriert. Inwieweit dieses Konzept mit einer konzertierten Mehrelektronenreduktion verträglich ist, beziehungsweise inwieweit man das Metallion überhaupt losgelöst vom umgebenden Chelat betrachten kann, ist unklar. Die vorliegende Arbeit soll zu dieser Diskussion beitragen.

#### 2.4.4 Koordinationsgeometrie des gebundenen Sauerstoffs

Damit ein Elektronentransfer in das Disauerstoff-Chemisorbat stattfinden kann, muß es in einer passenden Molekülsymmetrie an das Zentralion koordiniert sein (siehe dazu auch Abschnitte 2.1.3 und 2.1.4) und eine starke Orbitalüberlappung ermöglichen.

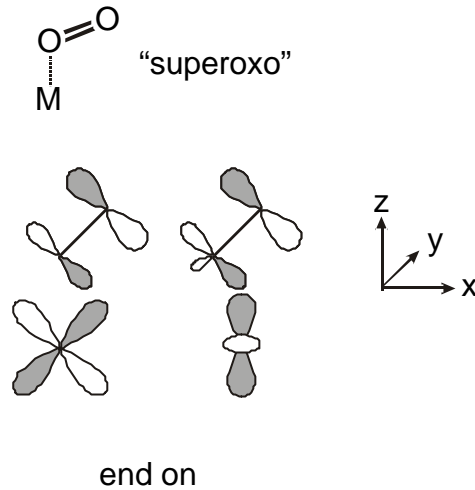
Aus der Orbitalbesetzung des Sauerstoffmoleküls ergeben sich mehrere Möglichkeiten einer Koordination: laterale (side on) Koordination (Griffiths-Modell), axiale (end on) Koordination (Pauling-Modell) und eine Unterart des end on-Modells, die verbrückende Koordination zwischen zwei Metallzentren.

Bei einer side on-Koordination (Abbildung 16) überlappt das  $\pi$ -Orbital des Sauerstoffs mit einem leeren oder halbgefüllten  $d_z^2$ -Orbital des Metallzentrums. Das  $\pi^*$ -Orbital überlappt mit einem zumindest halbgefüllten  $d_{xz}$  oder  $d_{yz}$ . Diese letzte Interaktion kann Elektronendichte in das nichtbindende Sauerstoff-MO transferieren, damit die Bindung lockern und das Sauerstoffmolekül aktivieren. Dieser Mechanismus ist für Vaska-Komplexe beschrieben und nachgewiesen [227].



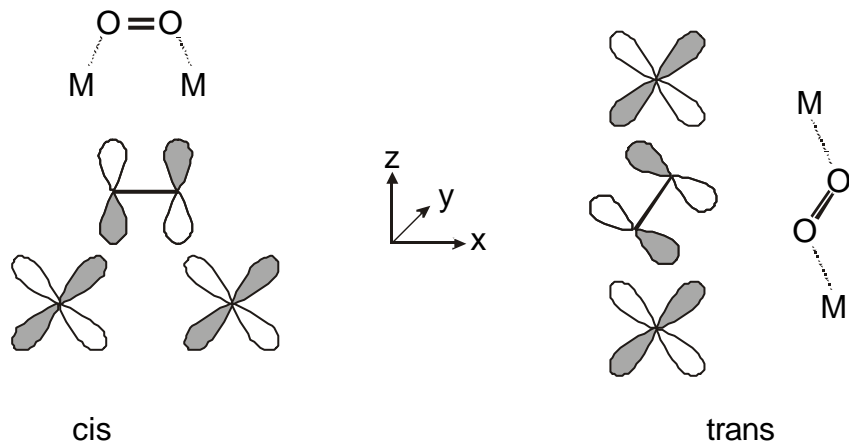
**Abbildung 16:** Interaktion der *p*MOs des Sauerstoffs und der *d*-Elektronen des Metalls bei side on-Koordination

Im Falle einer end on-Koordination (Abbildung 17) kann ebenfalls Elektronendichte in das  $\pi^*$ -MO des Sauerstoffs übertragen werden. Die überlappenden Orbitale sind hier wiederum  $d_{xz}/d_{yz}$ - und  $d_z^2$ -Orbitale des Metallzentrums und antibindende Orbitale des Sauerstoffs, jedoch wird eher eine  $\sigma$ -artige Bindung bevorzugt. Daß eine solche Koordination an Porphyrinen auftreten kann, wurde mit verschiedenen Methoden nachgewiesen.



**Abbildung 17:** Interaktion der *p*MOs des Sauerstoff und der *d*-Elektronen des Metalls bei end on-Koordination

Das verbrückende Koordinationsmodell (Abbildung 18) kann als Spezialfall der end on-Koordination aufgefaßt werden. Vorausgesetzt, es gibt zwei Metallzentren im passenden Abstand, kann das Sauerstoffmolekül eine cis- oder trans-Brücke zwischen diesen Zentren aufbauen.



**Abbildung 18:** Interaktion der *p*MOs des Sauerstoff und der *d*-Elektronen des Metalls bei verbrückter Koordination. Es sind zwei Geometrien möglich.

Die Koordinationsgeometrie ist offensichtlich entscheidend für den Mechanismus der Sauerstoffreduktion. Ein side on gebundenes Sauerstoffmolekül mit geschwächter Bindung ist – ausreichender Protonenfluß vorausgesetzt – einer direkten Bildung zweier H<sub>2</sub>O-Einheiten

offensichtlich viel leichter zugänglich als im Falle einer end on-Bindung, wo die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Intermediat angenommen werden muß. Ein verbrückt gebundenes Molekül hingegen kann aufgrund der Aktivierung von beiden Seiten auch sehr leicht reduziert werden, ohne den Zwischenweg über  $\text{H}_2\text{O}_2$  gehen zu müssen. Dieser Effekt wird in den sogenannten Doppeldecker-Porphyrinen ausgenutzt, bei denen zwei Porphyrineinheiten mit einem Spacer auf passende Distanz gebracht werden, um dem Sauerstoff eine passende Bindungstasche anzubieten (siehe Abbildung 12).

Eine Kenntnis der Koordinationsgeometrie des Sauerstoffs an das Porphyrin unter elektrochemischen *in situ*-Bedingungen ist somit Voraussetzung für ein Verständnis des Reaktionsmechanismus.

### 2.4.5 Modifizierte Graphitelektroden zur Sauerstoffreduktion

Porphyrinmodifizierte Elektroden werden fast ausschließlich auf der Basis von Kohlenstoffträgern hergestellt. Der Grund dafür liegt zunächst darin, daß man mit aktiven Rußen ein preiswertes, elektrisch leitfähiges, stabiles und gut charakterisiertes disperses Medium zur Verfügung hat, mit dem man Gasdiffusionselektroden aufbauen kann.

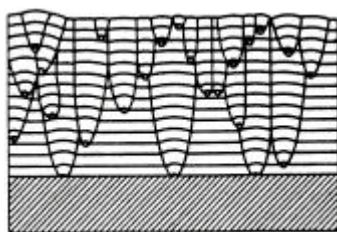
Auf den zweiten Blick ist jedoch auch die vielgestaltige Oberflächenchemie des Kohlenstoffs am katalytischen Effekt von Makrozyklen beteiligt (siehe Abbildung 20).

Grundlage der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffelektroden ist die typische hexagonale Schichtstruktur von Graphit. Das höchste Valenzband überlappt teilweise mit dem Leitungsband, so daß zumindest parallel zu den Schichtebenen eine hohe elektronische Leitfähigkeit auftritt.

Ebenso wie die elektrischen sind auch die mechanischen Eigenschaften im Graphiteinkristall hochgradig anisotrop. Für technische Anwendungen werden deshalb graphitische Materialien eingesetzt, die nur einen lokal begrenzten Anteil an Mikrokristallinität haben, makroskopisch aber

isotrop beziehungsweise amorph sind. Beispiele sind polymergebundene oder verpreßte Graphite sowie der poröse Glaskohlenstoff. Auch die als Katalysatorträger eingesetzten technischen Ruße haben wohldefinierte Anteile von kristalliner Schichtstruktur [298,299].

Eine Sonderrolle spielen Pyrokohlenstoffe, wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt werden. Zu ihrer Herstellung werden kohlenstoffhaltige Precursoren, zumeist Kohlenwasserstoffe, in einem CVD-Prozeß zersetzt und auf einem Substrat abgeschieden. Dabei entstehen in Wachstumsrichtung orientierte, kolumnare Strukturen (Abbildung 19), die jeweils lateral einen hohen Anteil Kristallinität haben.



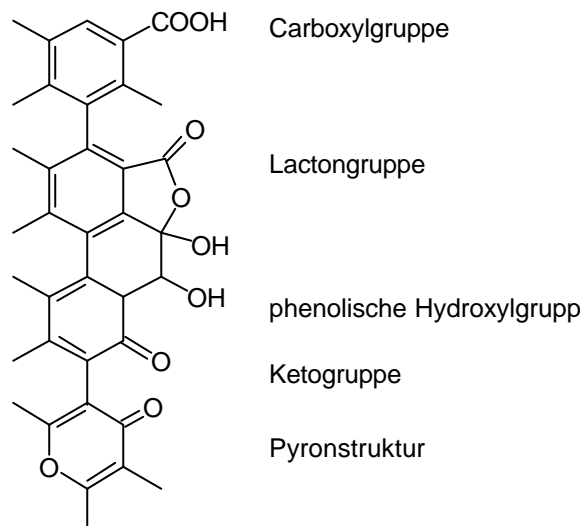
**Abbildung 19:** *Kolumnare Struktur des pyrolytischen Graphit (nach [228])*

Ausreichende Schichtdicke vorausgesetzt, erhält man ein mechanisch stabiles und bearbeitbares graphitisches Material, das keinen Binder oder Reste davon enthält. Die Bezeichnung lautet üblicherweise pyrolytischer Graphit oder PG. Wird ein solches Material unter Druck getempert, verbinden sich die Schichtebenen untereinander, und man erhält einen fast perfekten Graphit-Einkristall, sogenannten hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) [229].

Typischerweise werden Kohlenstoffe chemisch aktiviert, bevor sie zu Katalyse Zwecken eingesetzt werden. Diese Aktivierung geschieht chemisch, indem man Graphite bei 800 bis 1000 °C mit Wasserdampf oder Kohlendioxid oberflächlich teilweise oxidiert. Für Glaskohlenstoff gibt es eine Methode, diese Oberflächenoxidation elektrochemisch bei sehr positiven Potentialen durchzuführen [230]. Ziel ist es in jedem Falle, durch Zerstören der äußersten Kohlenstoffschicht mehr Oberfläche zu schaffen beziehungsweise beim Glaskohlenstoff verschlossene Poren zu öffnen. Ein Nebeneffekt ist jedoch auch, daß die ohnedies schon hohe Anzahl an sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Spezies in der Oberfläche noch erhöht wird.

Diese Gruppen bilden sich spontan auf jeder verletzten Graphitfläche. Besonders hoch ist die Konzentration natürlich, wenn eine Kantenfläche in der Oberfläche liegt. Die Basalfläche ist dagegen weit weniger aktiv, was sich unter anderem in massiv veränderten elektrochemischen Eigenschaften niederschlägt.

Die Untersuchung dieser Oberflächenspezies gestaltet sich extrem schwierig. Es handelt sich um sehr leichte Elemente, die mit Röntgenmethoden schlecht zugänglich sind. Es gibt eine große Vielfalt an möglichen funktionellen Gruppen, die überdies nur in Submonolagen auftreten. Basierend auf spektroskopischen und elektrochemischen Methoden hat sich allerdings die Auffassung durchgesetzt, daß diese Gruppen im wesentlichen saurer Natur sind, das heißt Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, chinoide bzw. Ketonstrukturen. [158,228,231] In wäßriger Lösung verhalten sich graphitische Kohlenstoffe deshalb je nach Sauerstoffgehalt wie feste Säuren.



**Abbildung 20:** Zusammenstellung der wichtigsten sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen, die man auf Graphit findet

Die elektrochemischen Eigenschaften der Kantenfläche von Graphit sind recht attraktiv. Die Wasserstoffüberspannung ist sehr hoch, so daß sich in saurer wäßriger Lösung ein nutzbarer Potentialbereich von etwa  $E_{\text{RHE}} = -400 \text{ mV}$  bis  $+1400 \text{ mV}$  ergibt. Das CV enthält nur ein sehr

breites, kaum auffälliges Peakpaar, das der Redoxreaktion oberflächengebundener chinonartiger Gruppen und der Bildung von Lactonen zugeschrieben wird [232]. Die Doppelschichtkapazität einer sauberen, wenig gestörten Oberfläche ist recht hoch und bewegt sich im Bereich von 20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  bis 100  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [231,233,300]. Je zerstörter die Oberfläche ist, das heißt je mehr Kantenfläche der Elektrolytlösung zugänglich ist, desto höher wird die anscheinende Doppelschichtkapazität. Dieser Effekt wird zwar technisch in Doppelschichtkondensatoren ausgenutzt, erschwert aber im Labormaßstab die Bestimmung der tatsächlichen Doppelschichtkapazität und damit unter anderem die Auswertung von Impedanzmessungen.

## 3 Experimenteller Teil - Ergebnisse, Diskussion

### 3.1 Geräte und Chemikalien

#### 3.1.1 UV-vis-Spektroskopie

Zur Reaktions-Endpunktbestimmung und Reinheitsprüfung während und nach der Herstellung der Porphyrine diente ein Shimadzu UV-2101PC UV-vis-Spektrometer. Proben der Reaktionslösung bzw. des gereinigten und getrockneten Porphyrins wurden in einem Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ , Aceton, Benzen, 0,1 M  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , jeweils p.A.) gelöst und in Küvetten mit 10 mm oder 1 mm optischer Weglänge vermessen.

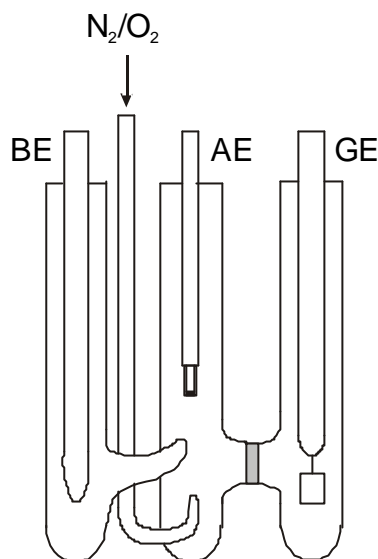
#### 3.1.2 IR-Spektroskopie

Ebenfalls zur Reinheitskontrolle wurden IR-Spektren von KBr-Preßlingen der Porphyrine aufgenommen. Dazu wurden 200 mg KBr mit 2 oder 4 mg Porphyrin in einer Kugelmühle vermahlen und zu 13 mm Preßlingen verarbeitet. Diese wurden in einem BioRad FTS-40 FT-IR-Spektrometer in Transmission vermessen.

#### 3.1.3 Zyklische Voltammetrie / CV

Das erste Screening der elektrokatalytischen Aktivität der Porphyrine wurde mit der CV-Technik durchgeführt. Zum Einsatz kamen entweder ein Bank LB 81 M Potentiostat mit Rampengenerator Bank Wenking MVS 87 und Yokogawa 3022 XY-Recorder oder ein via IEEE488.2 gesteuerter Solartron SI1287 Potentiostat mit PC-Datenerfassung.

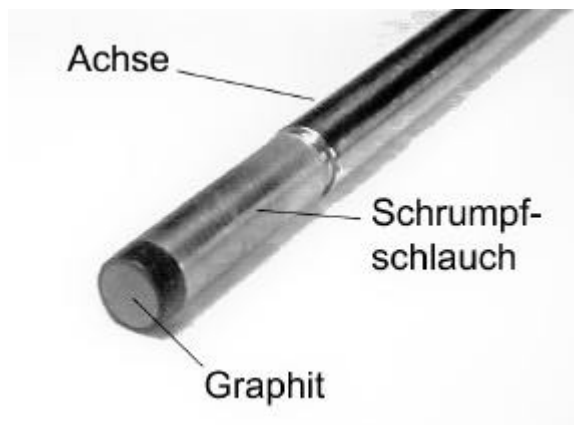
Alle CVs wurden in einer konventionellen H-Zelle (Abb. 21) aufgenommen. Der Elektrolyt konnte mit Stickstoff oder Sauerstoff gespült werden.



**Abbildung 21:** H-Zelle, wie sie für CV-Messungen zum Einsatz kam.  
BE: Bezugselektrode (RHE) mit Luggin-Kapillare, AE: Arbeitselektrode,  
GE: Gegenelektrode (Pt)

Als Referenzelektrode in allen Messungen wurde eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) verwendet. Elektrodenpotentiale  $E_{\text{RHE}}$  bezogen auf eine RHE sind vom pH-Wert der Elektrolytlösung abhängig. Für die Umrechnung in Elektrodenpotentiale  $E_{\text{SHE}}$  (bezogen auf eine Standardwasserstoffelektrode) gilt die Beziehung  $E_{\text{SHE}} = E_{\text{RHE}} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$ . In allen Messungen wurde  $0,1 \text{ M HClO}_4$  als Elektrolytlösung eingesetzt ( $\text{pH} \approx 1$ ). Damit war die RHE etwa  $59 \text{ mV}$  negativer als eine SHE. Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech eingesetzt.

Die Arbeitselektroden waren Scheiben von  $5 \text{ mm}$  Durchmesser aus pyrolytischem Graphit. Sie wurden mit leitfähigem Kohlenstoffkleber (CCC, Plano GmbH, Wetzlar) auf einem Edelstahlschaft befestigt und mit Polyolefin-Schrumpfschlauch (HIS 1/4, Paul Kellermann GmbH, Pinneberg) abgedichtet (Abb. 22). Die Kohlenstoffscheibe wurde vor jeder Messung mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen (Buehler Micropolish  $3 \mu\text{m}$  bis  $0,3 \mu\text{m}$ ) in Wasser poliert, einige min im Ultraschallbad gereinigt und getrocknet.

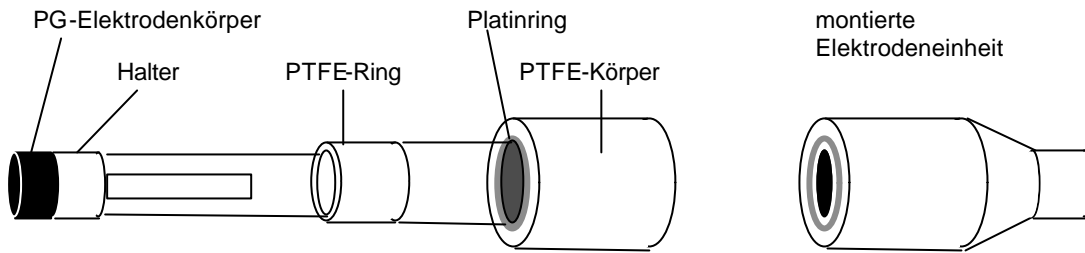


**Abbildung 22:** *Universelle CV/RDE-Elektrode. Schaft aus hochlegiertem Stahl, PG-Scheibe mit Kohlenstoffkleber angeklebt und mechanisch durch Schrumpfschlauch mit dem Schaft dicht und fest verbunden.*

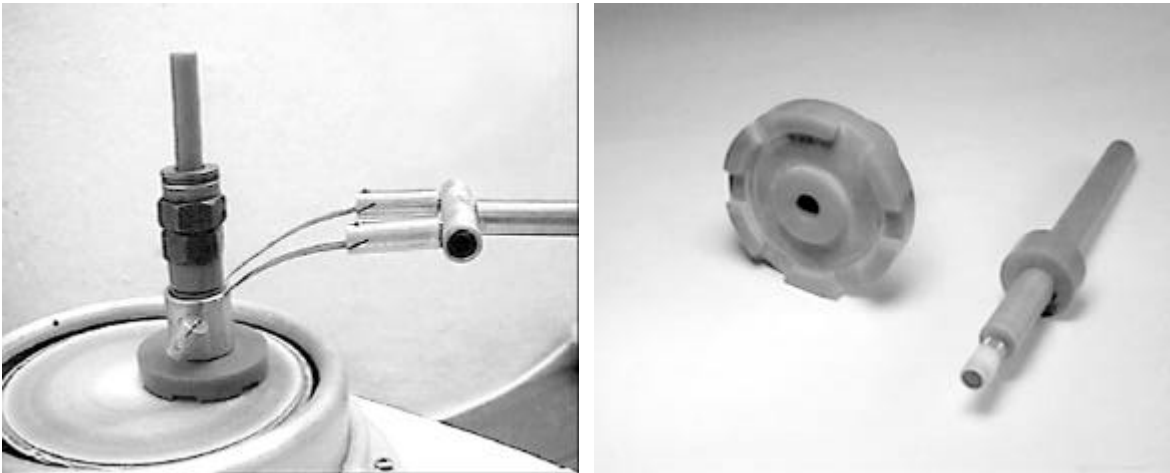
Porphyrine wurden aufgebracht, indem 5  $\mu\text{l}$  einer Lösung des Porphyrins auf die Kohlenstoffoberfläche pipettiert wurden. Die Konzentration betrug dabei, wenn nicht anders angegeben,  $3 \cdot 10^{-4}$  M. Es wurde eine Mikroliterspritze mit aufgesetzter Glaskapillare benutzt. Das Lösungsmittel war  $\text{CHCl}_3$  für Phenyl- und Methoxyphenylporphyrine bzw. 0,1 M  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (jeweils p.A.) für Pyridylporphyrine. Das Lösungsmittel wurde eingetrocknet und die Elektrode eingesetzt.

#### 3.1.4 Rotierende Elektroden: RDE, RRDE

Für Messungen an der Scheibe-Ring-Elektrode wurde ein Pine AFMSRX-Rotator (Modell 636, Pine Instruments) mit RDE0033 Scheibe-Ring-Elektrode verwendet. Einsätze mit Scheiben aus pyrolytischem Graphit (5 mm Durchmesser) und PTFE-Ummantelung wurden neu hergestellt (Abb. 23). Die Politur erfolgte wie bei den CV-Elektroden mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Suspension von 0,3  $\mu\text{m}$  minimaler Körnung und anschließender Reinigung im Ultraschallbad. Die vordere Elektrodenfläche einer Scheibe-Ring-Elektrode mußte so eben wie möglich sein. Um die dazu nötige Planarität und Zentrierung der Graphit-Einsätze zu gewährleisten, wurde die Politur in einer speziell angefertigten Vorrichtung durchgeführt (Abb. 24).



**Abbildung 23:** Prinzip der RRDE: PG-Scheibe mit Messinghalter verklebt, restlicher Elektrodenkörper kommerziell, PTFE



**Abbildung 24:** Polieranordnung für planares Abschleifen der RRDE-Einsätze. Links: im Einsatz. Das exzentrische Aufsetzen des Polierstempels ruft eine Autorotation hervor, wodurch ein gleichmäßiger Abtrag gewährleistet wird. Der vergleichsweise große Stempel wird durch Federkraft auf die Polierscheibe gedrückt, dadurch verläuft die Schleifebene exakt rechtwinklig. Rechts: zerlegter Zustand. Die Kanäle im Boden dienen der Entfernung überschüssiger Schleifsuspension.

Schwankungen in den geometrischen Parametern waren dennoch nicht zu vermeiden. Zum ersten war der Abtrag beim Polieren zwischen dem weichen Graphit und dem relativ harten PTFE unterschiedlich, und auch innerhalb des PTFE-Rings kam es zu einem punktuell unterschiedlichen Abtrag (selbstverstärkende Muldenbildung). Damit wurde der Ring nicht immer optimal und gleich angeströmt. Zum anderen erfolgte die Kontrolle der Planarität zwischen Scheibeneinsatz und Elektrodenkörper nur visuell.

Der für Scheibe-Ring-Messungen nötige Bipotentiostat war ein Pine AFRDE5 (Modell 366A, Pine Instruments). Die Steuerung wurde von einem PC mit AD/DA-Wandlerkarte übernommen. Potentialrampen wurden vom PC generiert und Daten vom PC erfasst.

Als Gegenelektrode kam eine Platinblech zum Einsatz, als Referenzelektrode eine RHE. Der Platinring wurde bei 1300 mV / RHE gehalten, einem Potential, bei dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert wird, aber keine anderen Elektrodenprozesse ablaufen [145,146,219].

Elektrolytlösung war eine 0,1 M  $\text{HClO}_4$ .

#### 3.1.5 Elektrochemischer Impedanzmeßplatz

Für elektrochemische Impedanzmessungen kam ein Impedanzmeßplatz, bestehend aus einem Solartron SI1287 Potentiostat und einem Solartron SI1255 Frequenzganganalysator zum Einsatz. Die Geräte waren über eine IEEE488.2-Schnittstelle untereinander und mit einem PC zur Datenerfassung und Steuerung verbunden.

Es wurde eine konzentrische Impedanzmeßzelle benutzt, die weiteren Parameter entsprachen denen der zyklischen Voltammetrie.

Die Auswertung erfolgte mit der Software „Equivalent Circuit 3.97“ (B.A. Boukamp).

#### 3.1.6 Meßaufbau für die Ramanspektroskopie

Ramanspektren wurden mit einem Instruments S.A. T64000 Raman-Spektrometer in der Konfiguration mit doppelt subtraktivem Premonochromator aufgenommen. Detektor war eine  $\text{LN}_2$ -gekühlte Spectraview 2D CCD-Kamera. Als Anregungslichtquelle diente ein Coherent Innova 70 Argon-Ionenlaser mit einem Spectrolab LaserspecIII Monochromator als Plasmabandenfilter. Ein 80 mm Kameraobjektiv (Nikon) diente als Eintrittsoptik.

Für Reinstoffspektren von Porphyrinen wurden KBr-Preßlinge benutzt, die weniger Porphyrin enthielten als bei der IR-Spektroskopie (2 mg auf 200 mg KBr). Damit konnte die Eigenabsorption der Porphyrine umgangen werden. Der Preßling wurde in einen Probenhalter

eingesetzt und in einer Geometrie vermessen, die der bei der *in situ*-Spektroskopie entsprach (siehe Abb. 26).

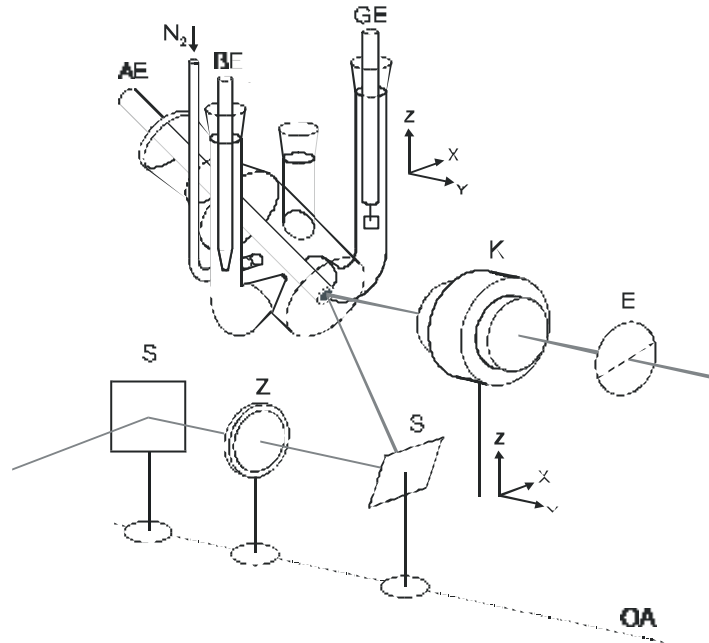
Für die Aufnahme von *ex situ*-Spektren der Porphyrine auf Graphit diente eine Scheibe aus PG, die wie bei den elektrochemischen Messungen vorbereitet wurde. Der Probenhalter bestand aus massivem Aluminium, um die Probe zu kühlen.

Spektroelektrochemische *in situ*-Messungen wurden in einer speziellen Zelle mit einem glatten, geneigten Glasboden und Fritten für die Gasspülung durchgeführt. Die speziell angefertigte Elektrodenhalterung (Abb. 25) erlaubte das Heranführen der Graphitoberfläche bis auf wenige Zehntel mm an den Zellenboden. Die Vorbereitung der Graphitfläche und die Applikation der Porphyrine erfolgte wie bei den anderen elektrochemischen Messungen.



**Abbildung 25:** Elektrode für *in situ*-Ramanspektroskopie. Durch eine Feingewindeschraube am Ende des Acryl-Elektrodenkörpers kann der Abstand zwischen PG-Oberfläche und Zellenboden eingestellt werden.

Für eine optimale Streulichtausbeute erfolgten alle Raman-Messungen in einer festgelegten 60°-Geometrie [234]. Der Primärstrahl wurde über mehrere Spiegel eingekoppelt und mit einer Zylinderlinse horizontal aufgeweitet, um eine möglichst breite Elektrodenfläche abzudecken. Von der untersuchten Oberfläche wurde der Primärstrahl nach oben abgelenkt, während das Streulicht mit dem Kameraobjektiv auf den Eintrittsspalt fokussiert wurde. Eintrittsoptik und Zelle waren über 3D-Mikrometerschrauben verstellbar.



**Abbildung 26:** Prinzipielles Setup bei der in situ-Ramanspektroskopie. Alle optischen Elemente befinden sich in der optischen Achse (OA) des Spektrometers. Der Strahl wird über 2 Spiegel (S) eingekoppelt. Dabei wird er mit einer Zylinderlinse (Z) horizontal aufgeweitet. Die Streustrahlung wird von einem Kameraobjektiv (K) auf den Eintrittsspalt des Spektrometers (S) fokussiert. Die Zelle hat einen planen Glasboden. Zelle und Objektiv sind über Mikrometerschrauben verstellbar. Der Einfallswinkel des Strahls zum Flächennormal der Elektrode beträgt  $60^\circ$ .

## 3.2 Elektroanalytische Untersuchungen

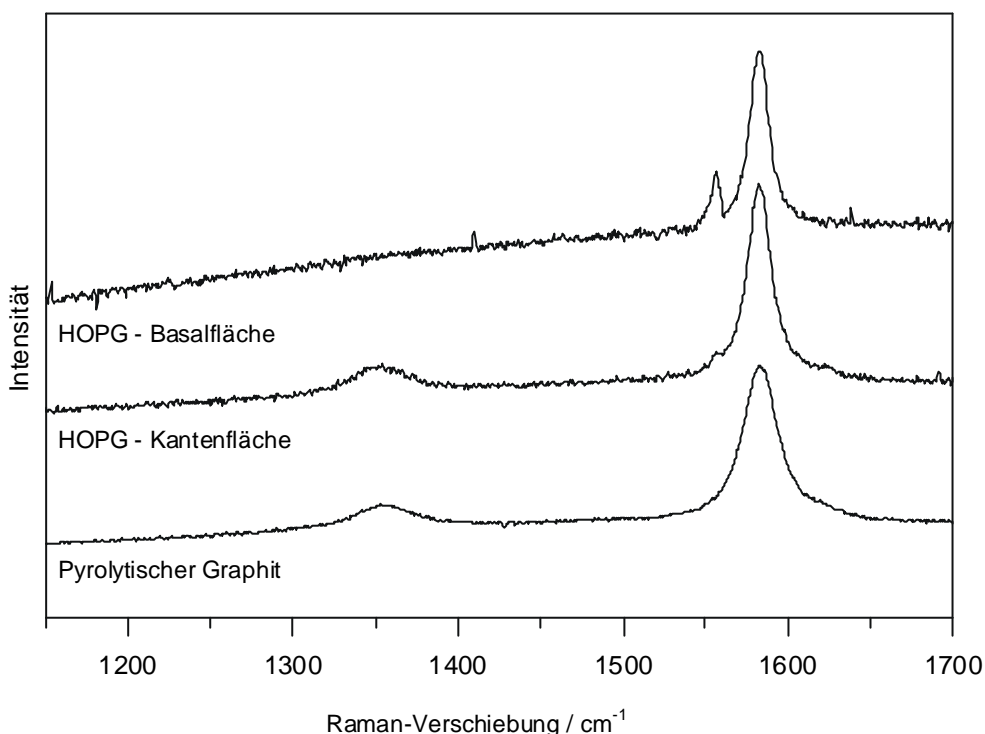
### 3.2.1 Charakterisierung der Kohlenstoffoberfläche

Eine in der Elektrokatalyse benutzte, gut reproduzierbare Kohlenstoffoberfläche ist die Kantenfläche von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG edge plane) [204]. Dieses Material ist aufgrund seiner anisotropen Eigenschaften mechanisch äußerst schlecht zu bearbeiten, da die Ebenen leicht delaminieren. Als Alternativmaterial sollte deshalb normaler pyrolytischer Graphit untersucht werden.

Kriterium war, daß ein ausreichendes Maß an Kantenflächen für die Elektrolytlösung zugänglich sein sollte und daß das Elektrodenmaterial selbst elektrochemisch möglichst inert sein sollte.

Die Kantenfläche kann von der Basalfläche im Schwingungsspektrum unterschieden werden. Erstere zeigt eine zusätzliche Raman-Bande im Bereich  $1351\text{ cm}^{-1}$ , die sogenannte Disorder- oder D-Bande. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden sagt etwas aus über das Verhältnis Kantenfläche zu Basalfläche, das in der untersuchten Ebene zu finden ist [235-239].

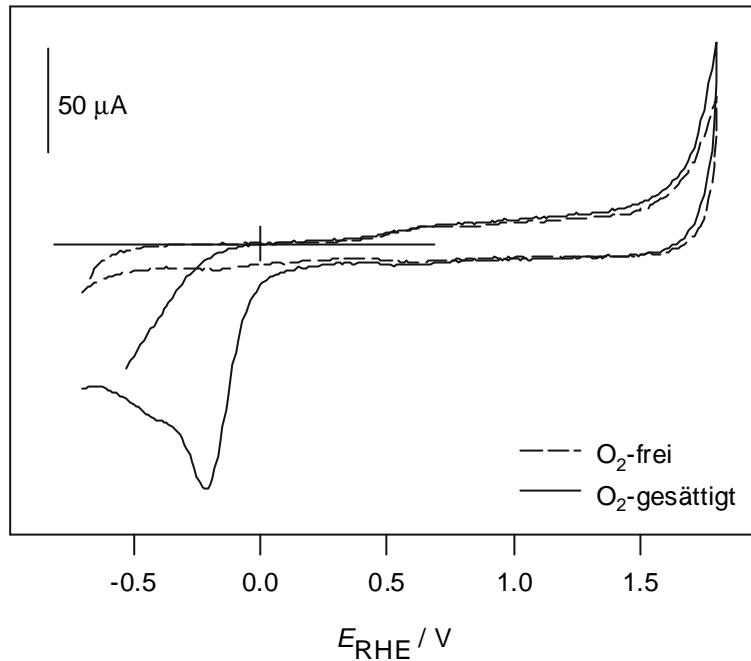
Der Vergleich mit beiden kristallografischen Orientierungen eines HOPG-Einkristalls (Advanced Ceramics ZYH) ergab, daß die eingepolte PG-Oberfläche einen ausreichenden Grad an kristallografischer Unordnung aufwies (Abb. 27).



**Abbildung 27:** Ramanspektren von HOPG (Advanced Ceramics ZYH) in verschiedenen Orientierungen und poliertem pyrolytischen Graphit. Laser:  $457,9\text{ nm} / 200\text{ mW}$  vor Optik

Das elektrochemische Verhalten der polierten Oberflächen stellte sich wie erwartet dar: Ein fast ausschließlich den Doppelschichtstrom enthaltendes CV von der Wasserstoffentwicklung bei  $E_{\text{RHE}} = -650\text{ mV}$  bis zur Sauerstoffentwicklung bei  $E_{\text{RHE}} = 1800\text{ mV}$ . Der konstante Doppelschichtstrom bewies, daß die PG-Scheibe gleichmäßig nach allen Seiten vom Schrumpfschlauch abgedichtet war, es also keine zugänglichen Spalte gab. Im Bereich  $E_{\text{RHE}} =$

600 mV findet man die Redoxreaktion der chinoiden Oberflächengruppen. Die Sauerstoffreduktion an reinem PG erfolgt bei  $E_{\text{RHE}} = -200$  mV.



**Abbildung 28:** CVs von PG in  $\text{O}_2$ -freier/-gesättigter Lösung.  $0,1 \text{ M HClO}_4$ ,  $100 \text{ mV/s}$

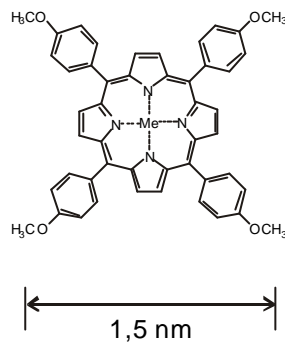
Nach diesen Tests waren Elektrodenmaterial und Herstellungsweise als geeignet einzustufen.

### 3.2.2 Ermittlung geeigneter Beschichtungsparameter

Es waren Parameter zu entwickeln, mit einem drip-coating-Prozess möglichst schnell und einfach eine definierte Menge Porphyrin auf einer Kohlenstoffoberfläche zu verteilen. Drip coating bedeutet, daß das Porphyrin in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und in definierter Menge auf die Oberfläche getropft wird. Nach kurzer Zeit ist das Lösungsmittel verdampft und hinterläßt einen Porphyrinfilm. Die Methode wurde gewählt, weil eine Anbindung über ein Polymernetzwerk zu aufwendig war und aufgedampfte Schichten katalytisch nicht aktiv sind [240,241].

Literaturbekannt sind Oberflächenkonzentrationen von  $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}$  bis  $5,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}$  [189,204,218,219,242,243]. In diesem Rahmen sollte sich auch die vorliegende Untersuchung bewegen.

Die verwendeten Scheiben hatten einen Durchmesser von 5,0 mm und damit eine geometrische Oberfläche von  $19,63 \text{ mm}^2$ . Für eine spätere Abschätzung der Oberflächenbedeckung wurde die Kantenlänge eines Porphyrinmoleküls mit 1,5 nm angenommen (siehe Abb. 29). Bei einer gedachten tetragonalen Packung umfaßt eine Monolage der geometrischen Oberfläche der Scheibe damit  $8,72 \cdot 10^{12}$  Moleküle bzw.  $7,58 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei flacher Orientierung.



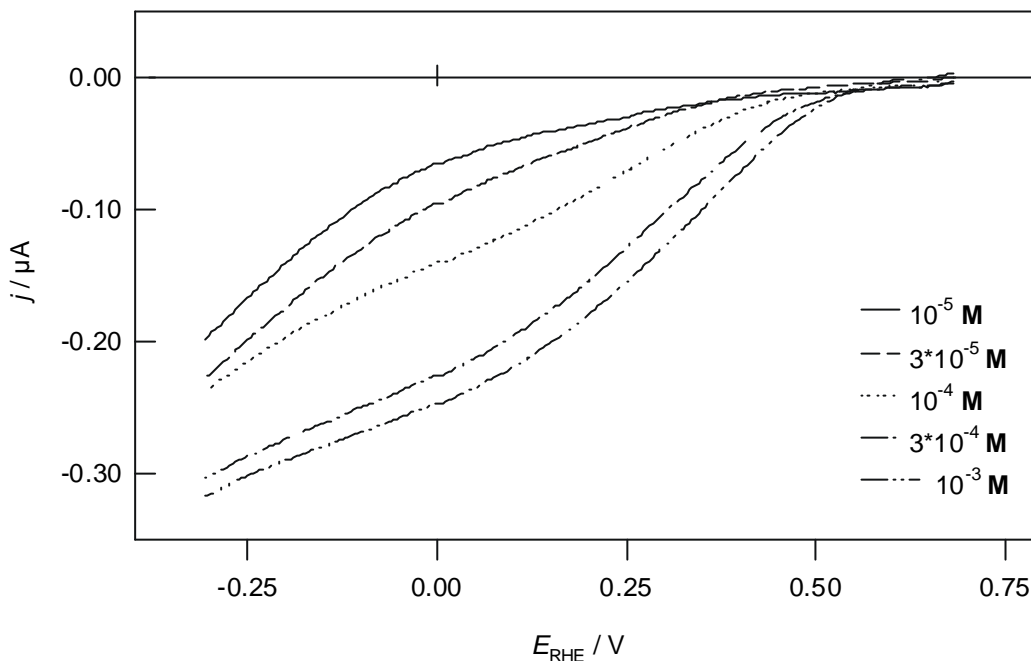
**Abbildung 29:** Typische Abmessung eines Porphyrins

Maßlösungen wurden von CoTMPP in  $\text{CHCl}_3$  hergestellt über einen Konzentrationsbereich von  $10^{-5} \text{ M}$  bis  $10^{-3} \text{ M}$ . Die Tropfen wurden mit einer Mikroliterpipette aufgebracht. Eine Tropfengröße von  $5 \mu\text{l}$  stellte sich als Optimum heraus, bei dem die Oberfläche durch Spreiten völlig benetzt wurde ohne daß überschüssige Lösung an den Seiten überlief. Tabelle 3 zeigt das Erscheinungsbild der so erhaltenen Schichten und die Bedeckung in theoretischen Monolagen, bezogen auf die geometrische Oberfläche.

| Konzentration der Lösung / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | Aussehen der Schicht               | theoretische Monolagen |
|---|------------------------------------|------------------------|
| $1 \cdot 10^{-3}$   | deutlich blauer Belag              | 330                    |
| $3 \cdot 10^{-4}$   | bläulicher Schimmer                | 100                    |
| $1 \cdot 10^{-4}$   | kleine bläuliche Flecken           | 33                     |
| $3 \cdot 10^{-5}$   | nur im direkten Vergleich sichtbar | 10                     |
| $1 \cdot 10^{-5}$   | nicht sichtbar                     | 3,3                    |

**Tabelle 3:** Erscheinungsbild der Beschichtungen aus verschiedenen konzentrierten Lösungen der Porphyrine, jeweils  $5 \mu\text{l}$  auf  $19,63 \text{ mm}^2$

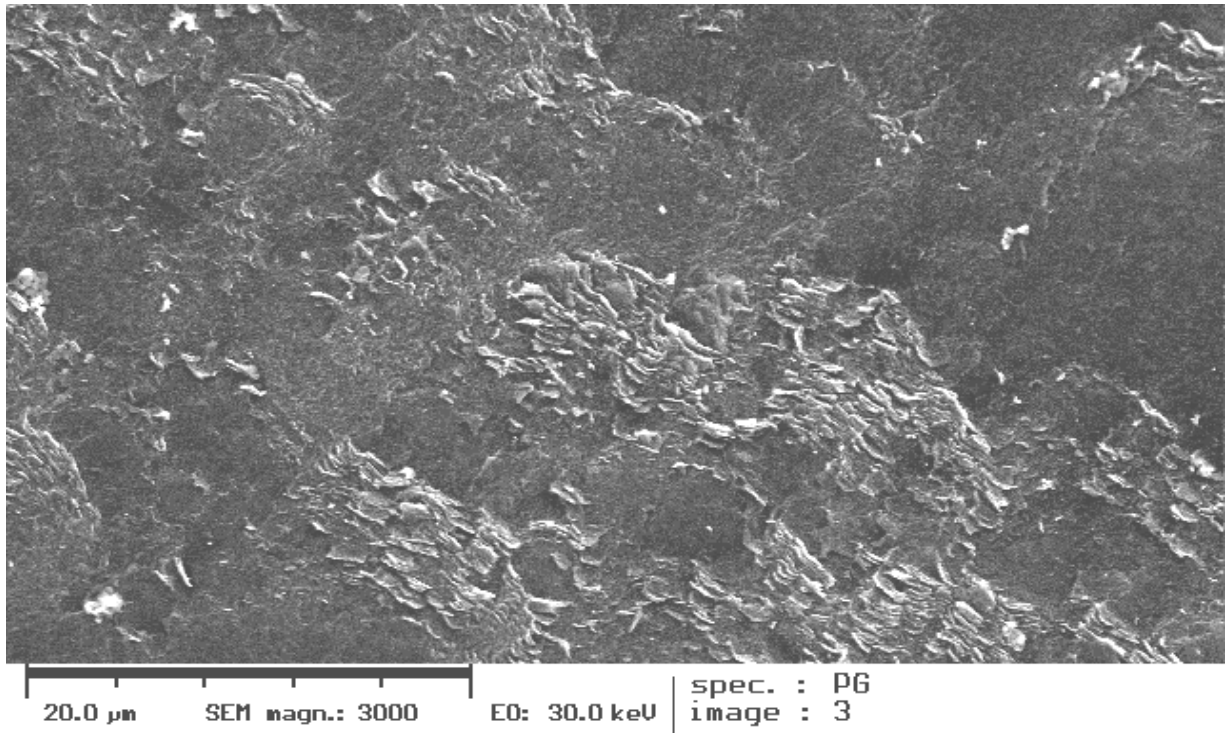
Um die Eignung der Schichten zu testen, wurden die modifizierten Elektroden als rotierende Scheibenelektroden eingesetzt und die Größe und Definiertheit des Diffusionsgrenzstroms der Sauerstoffreduktion als Qualitätskriterium benutzt (Abb. 30).



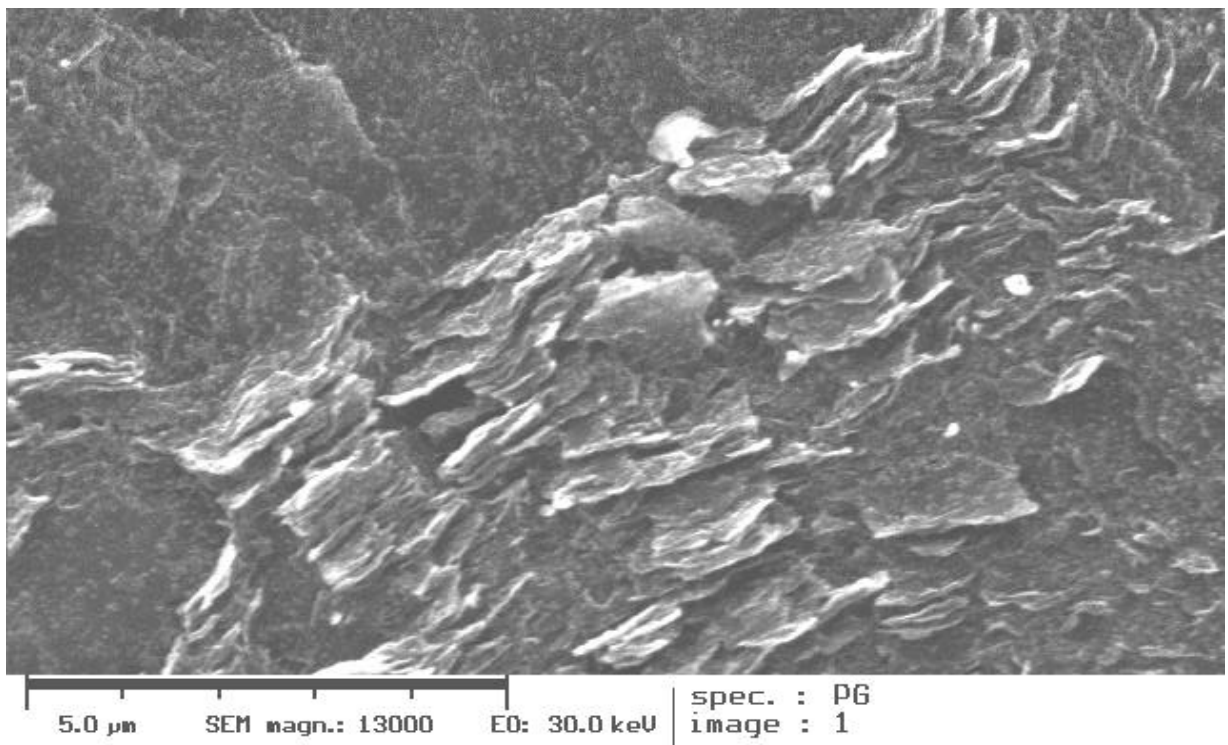
**Abbildung 30:** Vergleich der Stromantwort einer RDE in  $\text{O}_2$ -gesättigter  $0,1 \text{ M HClO}_4$  bei unterschiedlichen Beladungen, Drehzahl  $1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV/s}$

Eine sichtbare Reaktion setzte bei der geringsten Konzentration noch nicht ein. Ein Optimum ergab sich erst bei einer Lösung der Konzentration  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Mit einem Lösungsvolumen von  $5 \mu\text{l}$  entspricht das etwa 100 theoretischen Monolagen des Porphyrins auf der Oberfläche.

REM-Untersuchungen sollten zeigen, inwieweit die Zahl der theoretischen Monolagen durch Oberflächenrauigkeit beeinflusst wird. Bilder 31 und 32 zeigen die Oberfläche des Graphits nach der Standard-Polierprozedur (REM: Philips SEM 515).

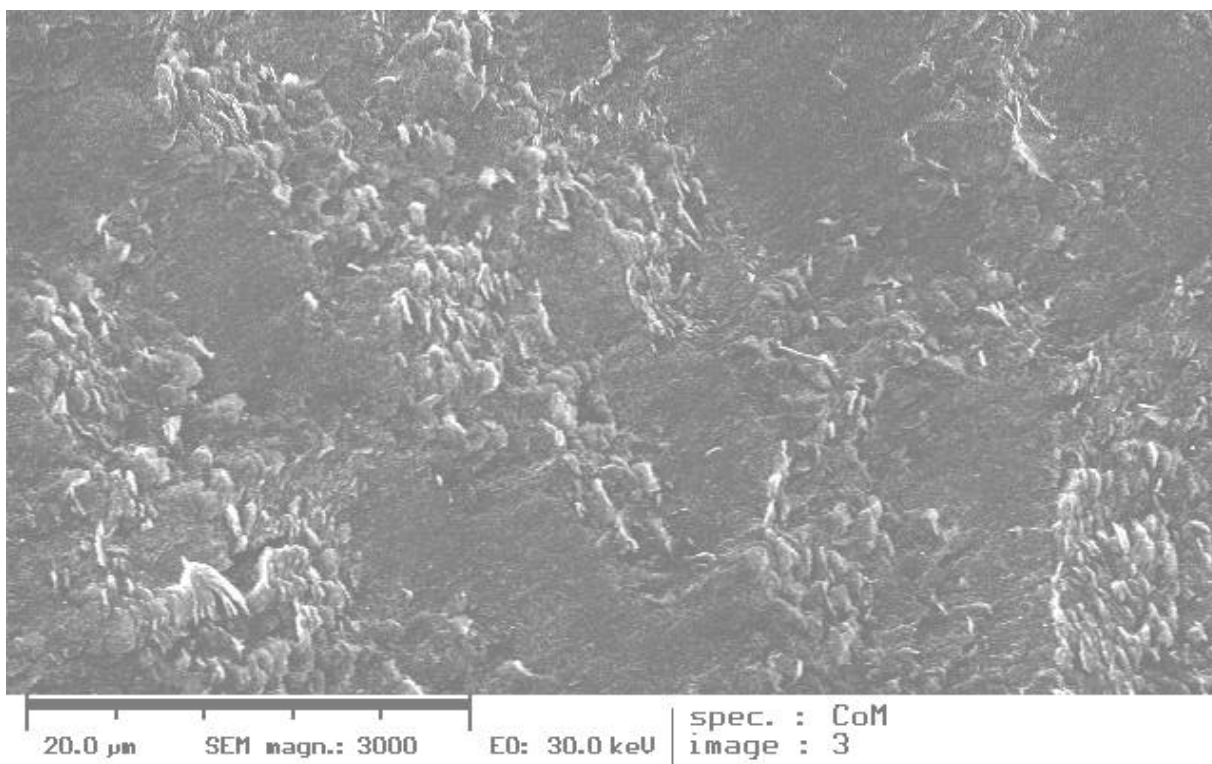


**Abbildung 31:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von poliertem PG, Vergrößerung 3000. Die Schichtung ist deutlich zu erkennen.



**Abbildung 32:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von poliertem PG, Vergrößerung 13000. Herausbrechende Schuppen (Ebenenpakete).

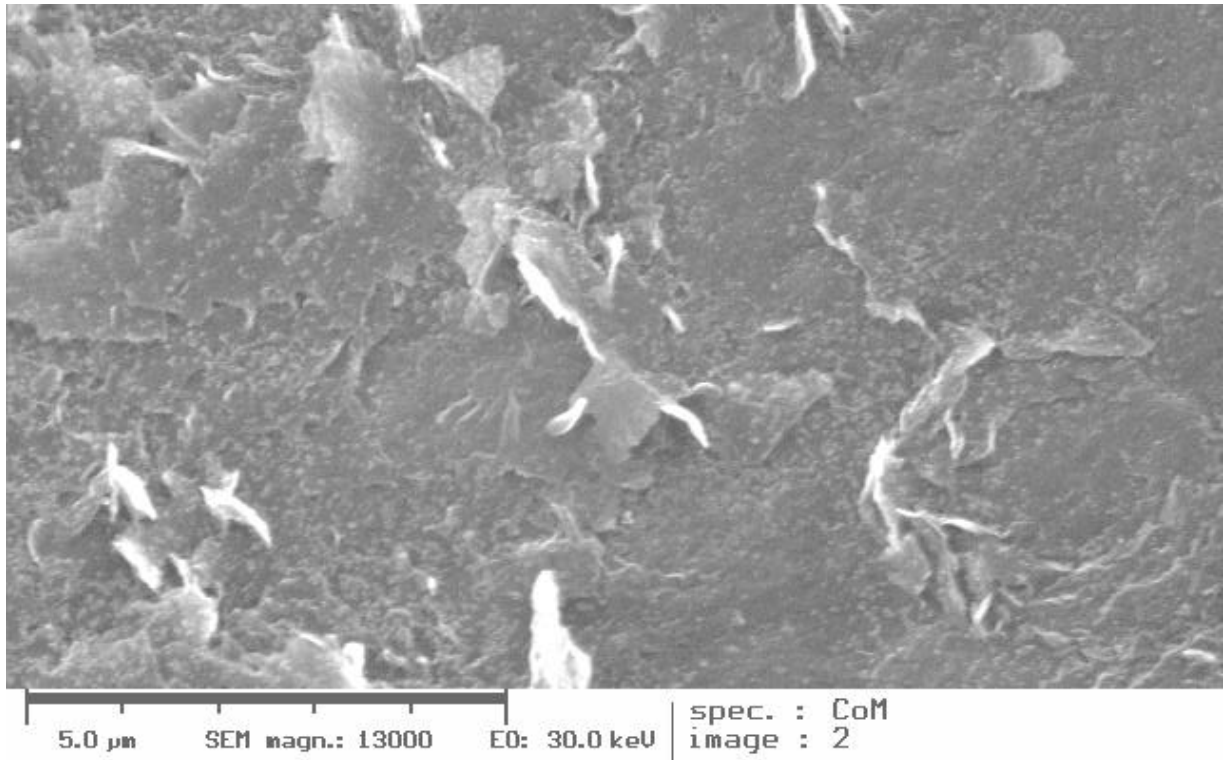
Die Oberfläche war gekennzeichnet durch eine intrinsische Inhomogenität und Rauigkeit, die nicht durch Polieren zu beseitigen war. Ein Restgrad an Ordnung war noch vorhanden, die für Graphit typische Schichtstruktur war jedoch in alle Raumrichtungen orientiert, die sich auf einzelne Domänen verteilten. Beim Polieren kam es aufgrund der mechanischen Anisotropie der Graphitdomänen zum Herausbrechen ganzer Ebenenpakete („Schuppen“), so daß immer neue Rauigkeit entstand. Im Gegenzug war gewährleistet, daß ausreichend viel der katalytisch besonders aktiven Kantenfläche (edge plane) freigelegt wurde. Für die Bedeckung bedeutete diese extreme Oberflächenvergrößerung, daß sich die Zahl der Monolagen in der Praxis stark verringerte. Eine beschichtete Oberfläche zeigt Abbildung 33. Man erkennt, daß die Rauigkeit im beschichteten Fall größtenteils erhalten blieb und wenig Poren zugesetzt wurden.



**Abbildung 33:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von poliertem PG, beschichtet mit Porphyrin. Vergrößerung 3000. Die Rauigkeit bleibt weitestgehend erhalten.

Ein weiterer Effekt, der die Zahl der aktiven Monolagen verringerte, war die Ungleichmäßigkeit der Beschichtungsdicke. Zum Rand der Elektroden hin bildete sich ein kleiner Wall aus Kristallbrei, der für die Gesamtbeschichtung damit verloren ging. Elektronenmikroskopisch stellte

sich der Wall als lokal besonders dicke Beschichtung dar, die zum Teil wieder delaminierte. Bild 34 zeigt diesen Effekt.



**Abbildung 34:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von poliertem PG, beschichtet mit Porphyrin-Randbereich. Vergrößerung 13000. Die dicke Schicht am Rand der Scheibe löst sich partiell ab.

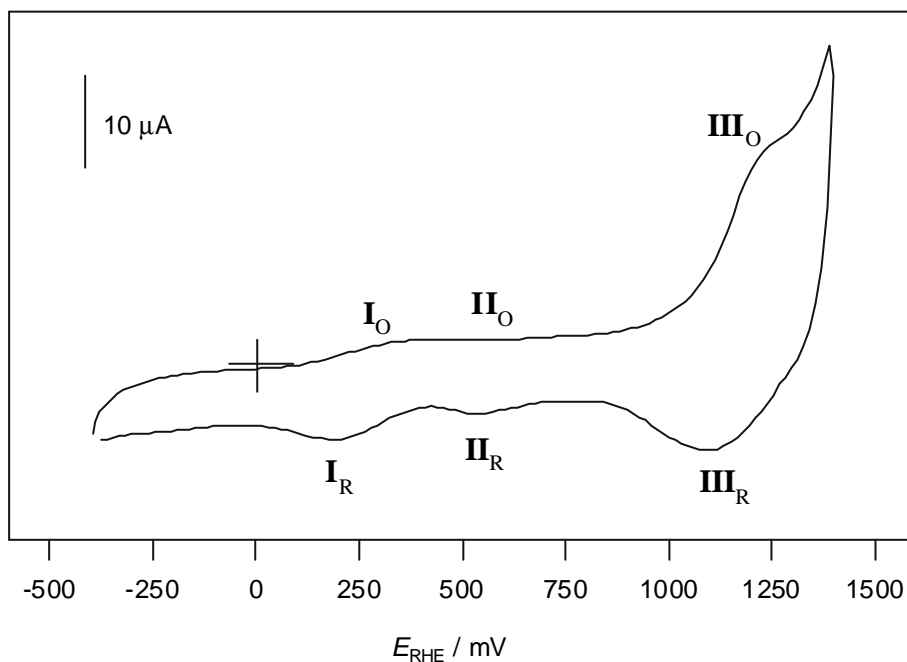
In der Summe konnte folgendes festgehalten werden: optimale Beschichtungen im Sinne von Schnelligkeit der Erzeugung und Reproduzierbarkeit wurden erhalten, indem  $5 \mu\text{l}$  einer  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Lösung aufgebracht wurden. Die Schichtdicke war aufgrund der Oberflächenrauigkeit schlecht zu bestimmen, bewegte sich aber im Bereich von 20 bis 30 Monolagen bezogen auf die tatsächliche Oberfläche.

## 3.2.3 CV-Screening in sauerstofffreier Elektrolytlösung

Um die Redoxaktivität der Metalloporphyrine selbst zu bestimmen und einzelne Peaks im CV zu deuten, wurden die Porphyrine in sauerstofffreier Lösung untersucht.

Im nutzbaren Potentialbereich an PG können Metalloporphyrine sowohl am Zentralion als auch am Ring redoxaktiv sein. Entsprechende Peakpaare wurden gefunden. Änderungen am Zentralion treten im Bereich zwischen  $E_{\text{RHE}} = 200 \dots 700 \text{ mV}$  auf, während Ringkationen zwischen  $E_{\text{RHE}} = 1000 \dots 1300 \text{ mV}$  gebildet werden. Eine Zusammenstellung gibt Tabelle 4.

Ein typisches CV eines Porphyrins in sauerstofffreier Lösung zeigt Abbildung 35.



**Abbildung 35:** CV von FeTMPP in sauerstofffreier Lösung,  $0,1 \text{ M HClO}_4$ ,  $50 \text{ mV/s}$ . **I:** Fe(II)/Fe(III), **II:** Oberflächengruppen des PG, **III:** erste Ringoxidation

| Chelat                  | $E_{\text{RHE}}$ (Ring) | Vergleich         | $E_{\text{RHE}}$ ( $\text{M}^{2+/3+}$ ) | Vergleich          |
|-------------------------|-------------------------|-------------------|---|--------------------|
| FeTPP                   |                         | 1100 <sup>3</sup> |   |                    |
| CoTPP                   | 1250                    | 1160 <sup>4</sup> | 650 <sup>7</sup>                        | 300 <sup>5</sup>   |
| NiTPP                   | 1300                    | 1050 <sup>1</sup> | (640) <sup>6</sup>                      | 750 <sup>8</sup>   |
| H <sub>2</sub> TPP      |                         | 1020 <sup>2</sup> |   |                    |
| FeTMPP                  | 1200                    | 1060 <sup>3</sup> | 270                                     |                    |
| (FeTMPP) <sub>2</sub> O | 1180                    |                   | 270                                     |                    |
| CoTMPP                  | 1220                    | 1210 <sup>4</sup> | (610) <sup>6</sup>                      | 640 <sup>8</sup>   |
| NiTMPP                  | 1250                    | 950 <sup>1</sup>  | (680) <sup>6</sup>                      |                    |
| FeTCPP                  | 1300 <sup>6</sup>       | 1230 <sup>3</sup> |   |                    |
| CoTCPP                  | 1230                    |                   |   |                    |
| (FeTPyP) <sub>2</sub> O | 1150 (Ox.)              |                   | 250                                     |                    |
| CoTPyP                  | 1150 (Ox.)              |                   |   | 550 <sup>8</sup> , |
| NiTPyP                  | 1150 (Ox.)              |                   | 320                                     | 175 <sup>8a</sup>  |

**Tabelle 4:** Redoxpotentiale der ersten Ringkationbildung und des Zentralions, 0,1M HClO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>-gespült, 100 mV/s

1 = in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAP, vs. SCE [126]

2 = in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAP, vs. SCE [123]

3 = in Butyronitril/TBAP, vs. SCE [225]

4 = in Butyronitril/TBAP, vs. SCE [124]

5 = vs. SCE [244]

6 = schlecht definiert

7 = Schulter

8 = „Formalpotential“ vs. SCE [215], adsorbiert auf EP-HOPG, mögliche Verwechslung mit Ring

8a = wie 8, aber auf Glaskohlenstoff

Anmerkung: die Redoxpotentiale sind extrem sensitiv auf Polarität und Koordinationskraft des Solvens [124]

Nicht alle Porphyrine lieferten in wäßriger Lösung auswertbare CVs. Besonders das Redoxpaar des Metallions ( $I_{\text{O/R}}$  in Abb. 35) war oftmals sehr breit und schlecht definiert. Der Grund liegt vermutlich darin, daß insbesondere Co und Fe geladene axiale Liganden benötigen, um den (+3)-Zustand zu erreichen.

Um diesen Effekt zu quantisieren, wurden die beiden definiertesten Peaks in Abbildung 35 integriert:

| Peak             | Reaktion                                       | Ladungsmenge / As     | umgesetzte Stoffmenge / mol | Anteil an Gesamtbelegung |
|------------------|--|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|
| I <sub>R</sub>   | Fe(III) + e <sup>-</sup> → Fe(II)              | 6,45·10 <sup>-6</sup> | 6,68·10 <sup>-11</sup>      | 0,045                    |
| III <sub>R</sub> | [TMPP•] <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → [TMPP] | 2,19·10 <sup>-5</sup> | 2,27·10 <sup>-10</sup>      | 0,151                    |
|                  | Gesamtbelegung                                 | 1,45·10 <sup>-4</sup> | 1,5·10 <sup>-9</sup>        | 1,000                    |

Aus den Werten geht hervor, daß nur etwa ein Drittel der redoxaktiven Moleküle auch Aktivität am Metallzentrum zeigt. Insgesamt sind etwa 15 % der aufgebrauchten Moleküle elektrochemisch aktiv, das heißt einem Elektronentransfer von der Elektrode her zugänglich. Die Zahlenwerte lassen sich auf praktisch alle untersuchten Porphyrinsysteme übertragen, da diese im Rahmen der Reproduzierbarkeit gleiche Peakgrößen lieferten.

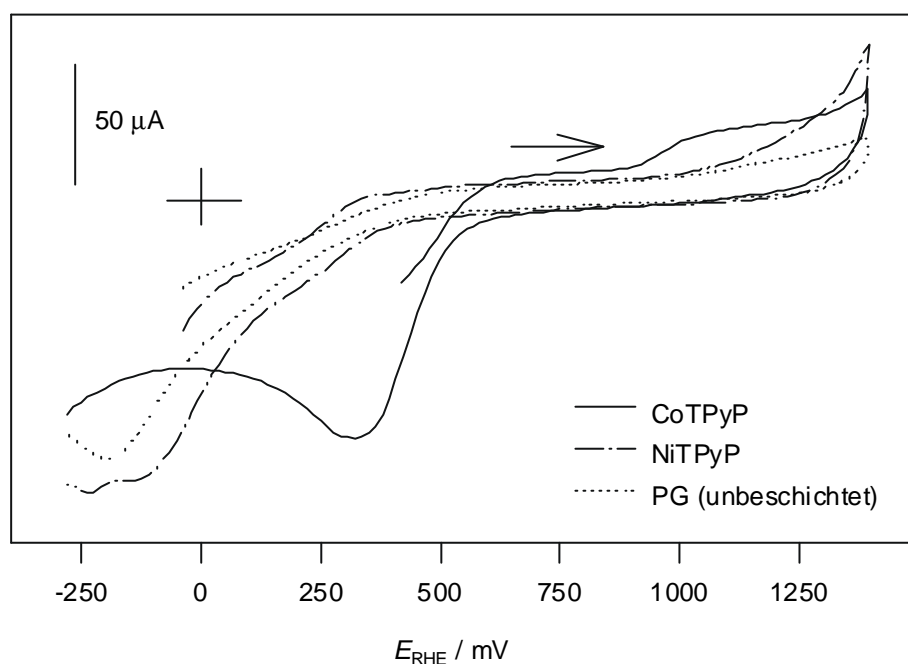
Eine Sensitivität des Metall-Redoxpaars auf axiale Ligation wurde auch anderweitig berichtet [124,245]. Die Bildung des kationischen Ringradikals (III<sub>O/R</sub> in Abb. 35) wurde zu Vergleichszwecken mit aufgezeichnet, aber nicht weiter untersucht.

Auffällig ist die reiche Redoxchemie der Pyridylporphyrine, die eine definierte Zuordnung von Peaks oftmals praktisch unmöglich macht. Die Effekte wurden nicht charakterisierten Porphyrinspezies zugeschrieben, die durch Interaktion mit Oberflächengruppen des Graphits entstanden [244]

## 3.2.4 CV-Screening in sauerstoffhaltiger Elektrolytlösung

Die Potentiallage der Sauerstoffreduktion an den einzelnen Makrozyklen wurde ebenfalls mit der zyklischen Voltammetrie untersucht. Als Elektrolytlösung kam 0,1 M  $\text{HClO}_4$  zum Einsatz. Vor der Messung wurde 15 min mit Sauerstoff gesättigt.

Bereits reiner PG reduziert Sauerstoff, allerdings bei einer Überspannung von über 1000 mV ( $E_{\text{RHE}} = -200$  mV). Bei Beschichtung mit aktiven Makrozyklen verschob sich der Reduktionspeak im CV mehrere hundert mV anodisch (Beispiel in Abb. 36).



**Abbildung 36:** CVs verschiedener Porphyrine in  $\text{O}_2$ -gesättigter 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , 50 mV/s. Das Ni-Derivat zeigt praktisch keinen Unterschied zum reinen Graphit.

Die Reduktion verläuft hochgradig irreversibel. Daher ist es unmöglich, reversible Peakpotentiale zu bestimmen. In Tabelle 5 sind deshalb nur die Potentiale der Reduktionspeaks angegeben.

| Porphyrin               | $E_{\text{RHE}}$ (gemessen) | Vergleich   |
|-------------------------|-----------------------------|---|
| PG                      | -200                        |   |
| FeTPP                   | 120                         | -50 <sup>6</sup>  |
| CoTPP                   | 180                         | 180 <sup>2</sup>  |
| NiTPP                   | -200 <sup>1</sup>           |   |
| FeTMPP                  | 7                           |   |
| (FeTMPP) <sub>2</sub> O | 220                         | 200 <sup>2</sup>  |
| CoTMPP                  | 180                         |   |
| NiTMPP                  | -200 <sup>1</sup>           |   |
| FeTCPP                  | 250                         |   |
| CoTCPP                  | 260                         |   |
| (FeTPyP) <sub>2</sub> O | 260                         | 270 <sup>4</sup> , 250 <sup>5</sup>                     |
| FeTPyPBr                |                             | 120 <sup>6</sup>  |
| CoTPyP                  | 370                         | 200 <sup>2</sup> , 105 <sup>2a</sup> , 120 <sup>5</sup> |
| NiTPyP                  | -200 <sup>1</sup>           |   |

**Tabelle 5:** Peakpotentiale der Sauerstoffreduktion an verschiedenen Porphyrinen, 0,1M HClO<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>-gesättigt, 100 mV/s

1 = keine Aktivität meßbar

2 = vs. SCE, Halbwellenpotential einer RDE-Messung, deshalb im Vergleich zu positiv [215]

2a = als Peakpot, sonst wie 2

3 = auf Glaskohlenstoff [246]

4 = [243]

5 = [247]

6 = vs. SCE [248]

Wie bereits in sauerstofffreier Lösung war die Reproduzierbarkeit der CVs oftmals nicht befriedigend. Folgende Effekte wurden angenommen:

Eine nicht perfekte Schichtbildung führte dazu, daß ein zweiter Peak der Sauerstoffreduktion am reinen PG mit dem Peak des Porphyrins überlagerte. Dadurch wurden anscheinend zu niedrige Peakpotentiale für das Porphyrin bestimmt. Solche Messungen wurden nicht ausgewertet.

Porphyrine in Lösung degradieren offenbar. Lösungen, die über einen Zeitraum länger als 3 Wochen im Kühlschrank aufbewahrt wurden, zeigten eine merkliche Abnahme des Peakpotentials. Messungen wurden daher nur mit frisch angesetzten Lösungen durchgeführt.

Insbesondere Pyridylporphyrine wurden von der Oberfläche abgewaschen, wenn sie über einen längeren Zeitraum der sauren Elektrolytlösung ausgesetzt waren. Der Effekt zeigte sich bereits nach dem ersten Potentialdurchlauf.

Die Oberflächenbehandlung und Vorgeschichte der Graphitelektrode hatte drastische Auswirkungen auf die Potentiallage. Über eine möglichst identische Polierprozedur und Abtrag beträchtlicher Dicke wurde dem Effekt entgegengewirkt.

Aus diesen Gründen war es nötig, Durchschnittswerte aus mehreren Einzelmessungen zu bilden. Die typische Schwankungsbreite zwischen zwei Messungen lag bei etwa 20 mV.

### 3.2.5 Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode / RDE

Mit Messungen an rotierenden Elektroden sollte geprüft werden, inwieweit kinetische Daten und Einblicke in den Mechanismus der Sauerstoffreduktion gewonnen werden konnten.

Für die Gesamtstromdichte  $j$  an einer rotierenden Elektrode gilt:

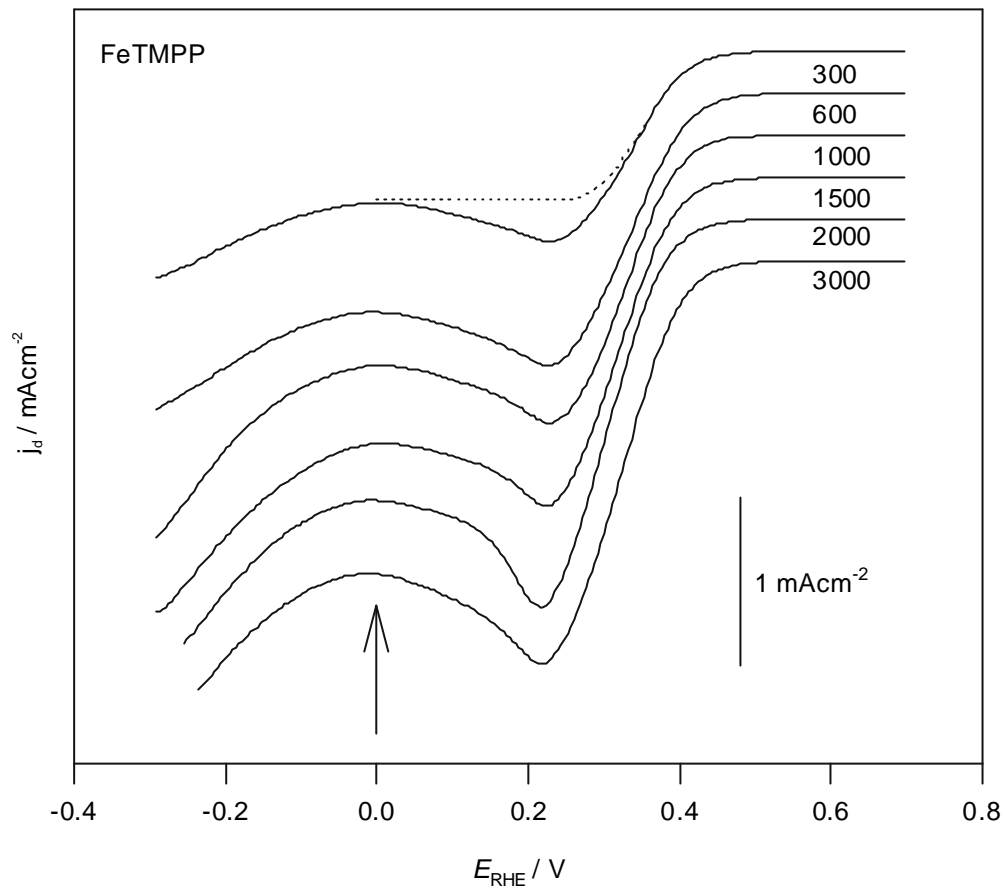
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (3-1)$$

mit  $j_k$  = kinetische Stromdichte einer vor- oder nachgelagerten Reaktion und  $j_d$  = Diffusionsgrenzstromdichte an einer rotierenden Scheibenelektrode, definiert durch die Levich-Gleichung:

$$j_d = n\sqrt{\omega F(D_{O_2})^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} c_{O_2}} \quad (3-2)$$

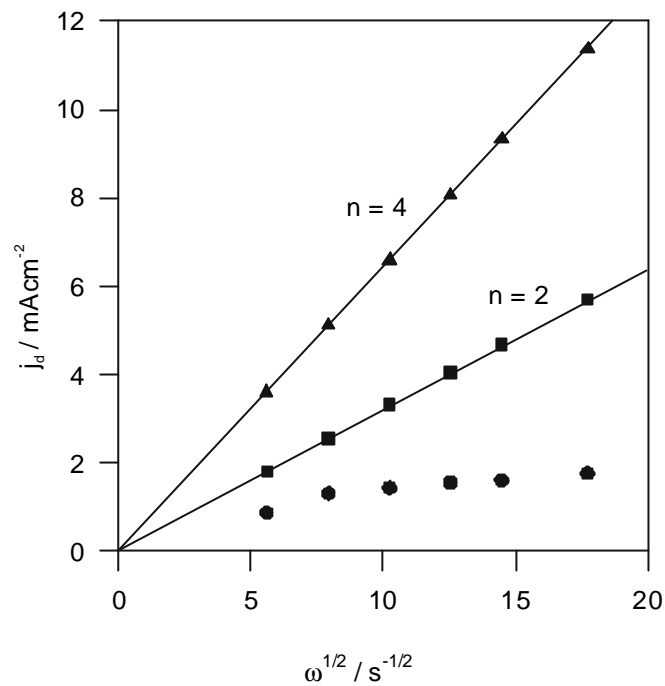
mit  $n$  = Anzahl der übertragenen Elektronen,  $\omega$  = Drehzahl der Scheibenelektrode in  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $F$  = Faraday-Konstante,  $D_{\text{O}_2}$  = Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Lösung ( $2,1\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  = kinematische Viskosität der Lösung ( $1,07\cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) und  $c_{\text{O}_2}$  = Löslichkeit des Sauerstoffs in der Elektrolytlösung ( $1,03\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). [100,249]. Gleichung (3-2) gilt für eine Reaktion erster Ordnung in  $\text{O}_2$  und liefert einen Zusammenhang zwischen Drehzahl und Diffusionsgrenzstrom. Anhand einer Auftragung von  $1/j$  über  $\omega^{1/2}$  kann demnach über den Mechanismus und die Anzahl der übertragenen Elektronen entschieden werden (Koutecky-Levich-Analyse).

Nickel-Porphyrine wurden nicht gemessen, da diese keine katalytische Aktivität zeigten. Bei allen untersuchten Co- und Fe-Porphyrinen war es schwierig, Diffusionsgrenzströme mit der notwendigen Reproduzierbarkeit zu erhalten. Die Schwankungsbreite zwischen den Einzelmessungen bei einer Drehzahl war oftmals größer als die Unterschiede im Diffusionsgrenzstrom bei aufeinanderfolgenden Drehzahlstufen. Nur für FeTMPPCl gelang es, einen vollständigen Satz gut auswertbare Polarisationskurven zu erhalten (Abb. 37). Es war trotzdem notwendig, über eine große Zahl von Einzelmessungen Durchschnittswerte zu bilden. Das Problem ist auch aus anderen Untersuchungen bekannt. Hin und wieder wurde versucht, die Haftung der Schicht mit Nafion<sup>®</sup>-Beschichtungen zu verbessern [169,199,221]. Für die vorliegende Untersuchung wurde dies nicht in Betracht gezogen, da eine Nafionschicht eine neue Diffusionsbarriere für Sauerstoff darstellt und die lokale Protonenkonzentration beeinflusst. Das ferner vorgeschlagene extrem langsame Scannen des Potentials [100] war ebenfalls nicht erfolgreich. Offenbar wurde über den Verlauf der Messung zuviel Porphyrin von der Oberfläche abgewaschen. Eine punktweise Konstruktion der Kurven [248] wurde als zu aufwendig verworfen.



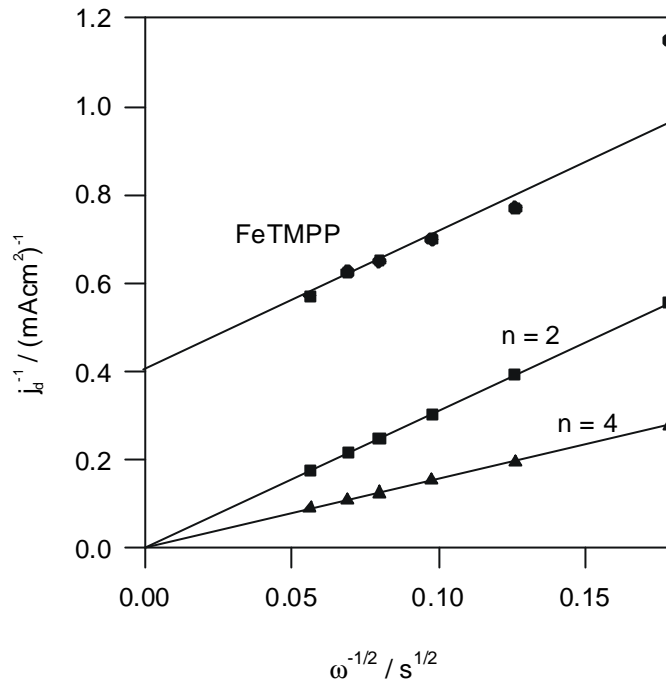
**Abbildung 37:** RDE-Polarisationskurven von FeTMPP bei verschiedenen Drehzahlen,  $O_2$ -gesätt.  $0,1 \text{ M HClO}_4$ , die Ablesung des Diffusionsgrenzstromes erfolgte bei  $E_{RHE} = 0 \text{ V}$ .

Eine Auftragung von  $j$  über  $\omega^{1/2}$  (Abb. 38) zeigte bei allen untersuchten Porphyrinen deutliche Abweichungen vom Levich-Verhalten, das heißt reiner hydrodynamischer Diffusionskontrolle. Vorgelagerte Schritte bzw. Diffusionsbarrieren waren deshalb anzunehmen.



**Abbildung 38:** Levich-Plot der Daten aus Abbildung 37. Es liegt eine deutliche Abweichung vom diffusionskontrollierten Verhalten vor. (•) Meßwerte, ( $n = 2$ ) und ( $n=4$ ): Simulation mit 2 bzw. 4 übertragenen Elektronen

Koutecki-Levich-Plots (Abb. 39) zeigten, daß die Reduktionen offenbar nach einem 2-Elektronen-Mechanismus ablaufen. Ein überlagerter, konstanter Strom  $j_k$  signalisiert zusätzliche Schritte, über deren Natur die Plots keine Auskunft geben konnten.

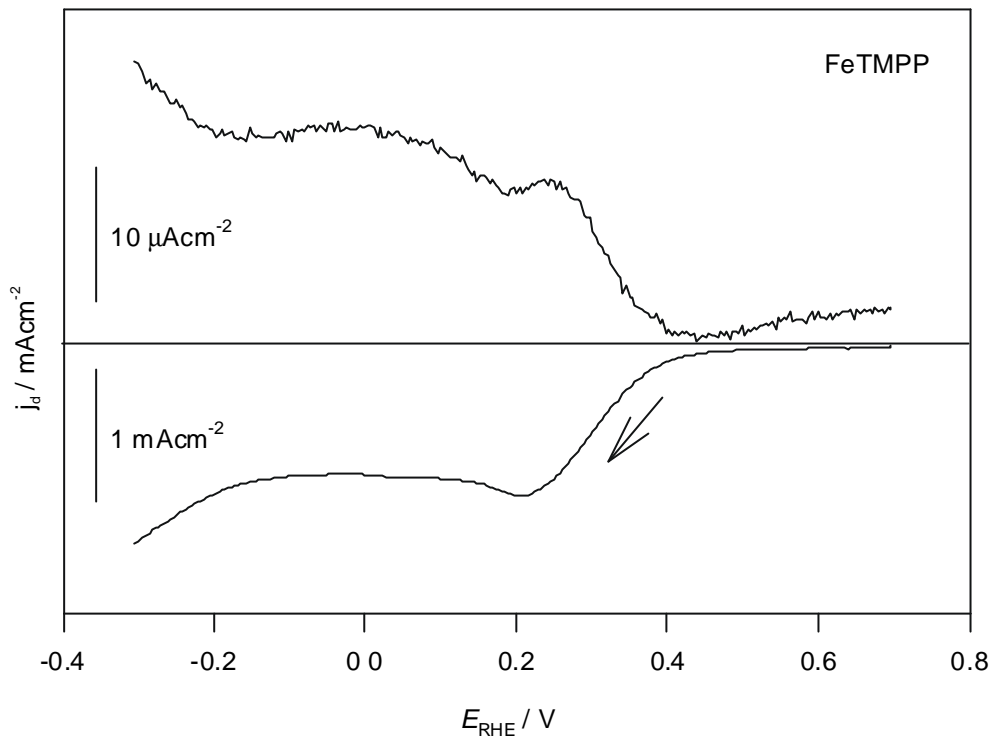


**Abbildung 39:** Koutecki-Levich-Plot der Daten aus Abbildung 37. Der Anstieg der Gerade weist deutlich auf eine 2-Elektronen-Reduktion hin. Ein erheblicher kinetischer Strom ist überlagert. (•) Meßwerte, (n = 2) und (n=4): Simulation mit 2 bzw. 4 übertragenen Elektronen

### 3.2.6 Messungen mit der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode / RRDE

Der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene, anscheinende 2-Elektronen-Mechanismus bedeutete möglicherweise eine Reduktion über freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Zwischenstufe. Um dies zu überprüfen, sollte freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Platinring einer rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode (RRDE) abgefangen werden. Grundelektrolytlösung war wie zuvor  $\text{O}_2$ -gesättigte 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Der Ring wurde auf  $E_{\text{RHE}} = 1200$  mV gehalten, einem Potential, wo gelöstes  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert wird aber noch keine Sauerstoffentwicklung einsetzt. In dieser Konfiguration zeigte ein Strom am Ring direkt die Menge an gebildetem  $\text{H}_2\text{O}_2$  an. Das Übertragungsverhältnis von Scheibe zu Ring wurde mit einem  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System zu 0,2 bestimmt.

Ein typisches Experiment zeigt Abbildung 40.



**Abbildung 40:** Ergebnis eines typischen RRDE-Experiments: FeTMPP.  $O_2$ -gesätt.  $0,1 M HClO_4$ , Drehzahl  $1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV/s}$ , Ring bei  $E_{RHE} = 1300 \text{ mV}$ .

Die Ergebnisse mußten auch mit der RRDE halbquantitativ bleiben. Der Ringstrom war oft sehr verrauscht oder von einem hohen Grundstrom überlagert. Auch sorgfältigste Elektrodenvorbereitung lieferte keine ausreichend reproduzierbaren Werte. Nichtsdestotrotz zeigte sich folgendes Bild: Bei allen untersuchten Porphyrinen (außer Ni- und Pyridylderivaten) war ein Ringstrom detektierbar. In allen Fällen wurde demnach  $H_2O_2$  gebildet. Die Höhe des Ringstroms lag stets bei etwa 1 bis 2 Prozent des Scheibenstroms. Korrigiert um das Übertragungsverhältnis heißt dies, daß etwa 5 bis 10 Prozent des reduzierten Sauerstoffs als freies  $H_2O_2$  nachweisbar sind (es werden jeweils 2 Elektronen übertragen).

### 3.2.7 Elektrochemische Impedanzmessung

Die oft nur halbquantitative Aussagen der klassischen Elektroanalytik sollten mit der elektrochemischen Impedanzmessung unterstützt werden. Diese Methode analysiert das System

Elektrode/Elektrolytlösung als ganzes. Aus der komplexen Antwort des Systems auf eine Störung mit Wechselfeldspannung über einen weiten Frequenzbereich können Parameter für die ablaufenden Teilprozesse abgeleitet werden. Ein Überblick findet sich in [250].

Ziel war es, insbesondere die Austauschstromdichte  $j_0$  der modifizierten Elektroden zu ermitteln, da sie ein Maß für die katalytische Aktivität ist und für einige Elektroden Vergleichswerte existieren. Die Durchtrittsströmungsdichte errechnet sich nach der Butler-Volmer-Gleichung aus der Austauschstromdichte und der Durchtrittsüberspannung:

$$j_D = j_0 \left\{ \exp \frac{\alpha n F}{RT} \mathbf{h}_D - \exp \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \mathbf{h}_D \right\} \quad (3-3)$$

mit  $j_D$  = Durchtrittsströmungsdichte,  $\mathbf{h}_D$  = Durchtrittsüberspannung und  $\alpha$  = Durchtrittsfaktor. Für kleine Durchtrittsüberspannungen gilt die Näherung

$$\exp x = 1 + x$$

und damit

$$j_D = j_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha n F}{RT} \mathbf{h}_D - 1 + \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \mathbf{h}_D \right\} \quad (3-4)$$

Ausmultiplizieren und umstellen ergibt

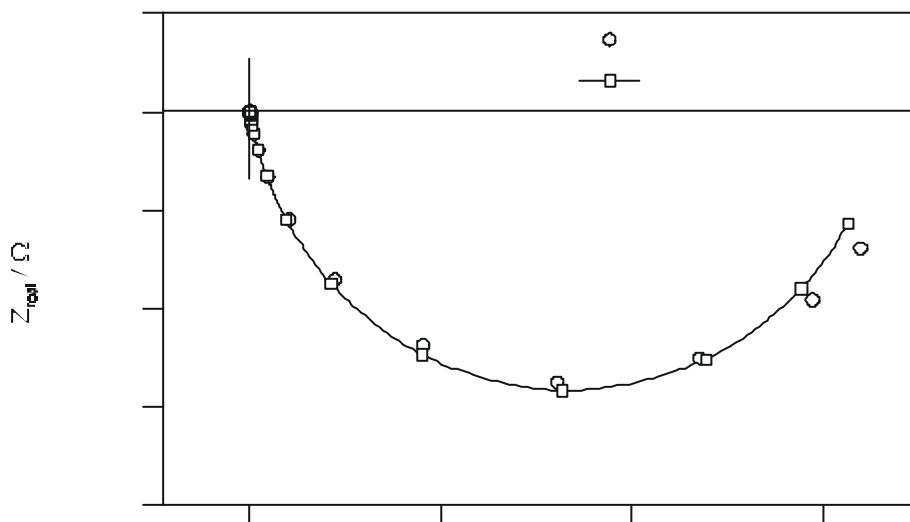
$$j_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\left( \frac{\mathbf{h}_D}{j_D} \right)} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_D} \quad (3-5)$$

Der Quotient aus Durchtrittsüberspannung und Durchtrittsströmungsdichte wird als Durchtrittswiderstand  $R_D$  bezeichnet. Er kann als direktes Ergebnis der Impedanzmessung gewonnen werden.

Um die Sauerstoffreduktion einer Impedanzanalyse zu unterziehen, waren also stabile stationäre Zustände zu finden, an denen eine sinnvolle Messung durchführbar war. Parallel mußte ein Ersatzschaltbild entworfen werden, das die relevanten Elektrodenprozesse repräsentierte. In einem dritten Schritt mußte mit NLLS-Fits (nonlinear least square fits) das Ersatzschaltbild an die Meßdaten angepaßt werden, um die relevanten Parameter zu extrahieren.

### 1. Stationäre Zustände

Der ideale stationäre Zustand für die Impedanzmessung ist der stromlose Ruhezustand einer Zelle. Wenn es keinen Ladungsdurchtritt gibt, können auch keine Diffusionsprozesse etc. durch sich ändernde Konzentrationen von Reaktanden auftreten. Weiterhin gilt die oben abgeleitete einfache Beziehung zwischen  $R_D$  und  $j_0$ . Es war im Versuch jedoch nicht möglich, an den Sauerstoffkathoden ein stabiles, reproduzierbares Ruhepotential zu erhalten. Die typische Schwankungsbreite über 20 min lag bei 50 mV bis 100 mV. Deshalb wurden Messungen an einem Potential leicht unterhalb des Ruhepotentials gemacht. Es wurde die Zeit bestimmt, nach der der sich einstellende Strom auf einen Wert nahe null abgefallen war, das heißt, daß sich eine konstante Diffusionsschicht eingestellt hatte (typisch 5 Minuten). Erst nach dieser Zeit wurde mit der Impedanzmessung begonnen. Ein typisches Ergebnis zeigt Abbildung 41.



**Abbildung 41:** Typisches Ergebnis einer Impedanzmessung: CoTMPP bei  $E_{RHE} = 400$  mV, 100 kHz bis 0,1 Hz,  $O_2$ -gesätt. 0,1 M  $HClO_4$

Es zeigt sich der Vorteil der relativ einfachen Elektrodenkonstruktion. Es sind keine Diffusionsprozesse in das Innere einer komplizierten katalytisch aktiven Schicht zu erkennen, wie es zum Beispiel bei Gasdiffusionselektroden der Fall wäre. Die Elektrodenimpedanz wird lediglich bestimmt von einer kapazitiven Komponente parallel zu einer Durchtrittsreaktion. Die Meßzeit wurde so kurz wie möglich gehalten, um über die gesamte Messung eine unveränderte Elektrodenoberfläche voraussetzen zu können. Aus dem selben Grund wurde die Frequenzbandbreite auf die sinnvollen Werte 0,1 Hz bis 100 kHz eingeschränkt. Die Integrationszeit pro Punkt betrug 50 s bei einer Einschwingzeit von 5 s. Als Störsignal waren 5 mV ausreichend. Die Unterschiede in den Impedanzverläufen, die mit ansteigender Frequenz gemessen wurden, und denen mit fallender Frequenzabstufung waren marginal. Lediglich Pyridylporphyrine lieferten aufgrund ihrer hohen Säurelöslichkeit wiederum keine reproduzierbaren Ergebnisse.

## 2. Ersatzschaltbild

Im System traten ohmsche Widerstände auf, die sich aus dem  $IR$ -Abfall in der Elektrolytlösung sowie aus der begrenzten Leitfähigkeit des Graphits und der Kontaktstellen zusammensetzten. Sie wurden in einem ohmschen Widerstand  $R_{\text{ely}}$  (Elektrolytwiderstand) von etwa 25 bis 35  $\Omega$  zusammengefaßt. Seine Konstanz über viele Messungen signalisierte einen guten elektrischen Zustand der Elektroden.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Übertritts eines Elektrons aus der Elektrode in das Disauerstoff-Chemisorbat repräsentierte sich im Durchtrittswiderstand [251]. Es kann mit der Impedanzmessung nicht unterschieden werden, ob der erste oder der zweite Elektronentransfer geschwindigkeitsbestimmend ist. Etwaige weitere reine Durchtrittsschritte im selben Reaktionspfad wurden unter  $R_D$  mit zusammengefaßt. Ihre Unterscheidung ist mit reiner Impedanzmessung nicht möglich.

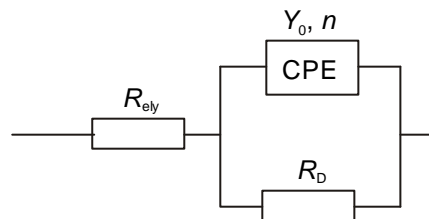
Die Doppelschichtkapazität wird von der Art der Oberfläche bestimmt. An metallisch glatten Oberflächen ist das zugehörige Impedanzelement rein kapazitiv. An nanoskopisch rauhen

Oberflächen, an denen eine hochgradig irreversible Reaktion abläuft, findet man hingegen ein kapazitives Verhalten mit einem Phasenwinkel kleiner als  $90^\circ$  [252,253]. Diese Bedingungen waren bei den eingesetzten Elektroden erfüllt, deshalb wurde die Doppelschichtkapazität durch ein entsprechendes Element ersetzt. Die komplexe Impedanz wird als CPE (constant phase element) bezeichnet und beschrieben durch:

$$Z_{cpe} = \frac{1}{Y_0} (i\omega)^{-n} \quad (3-6)$$

$Y_0$  ist die der Kapazität  $C$  äquivalente Größe. Sie ist um so näher am Grenzfall der reinen Kapazität, je näher der Exponent  $n$  an 1 liegt.

Das resultierende Ersatzschaltbild zeigt Abbildung 42.



**Abbildung 42:** Ersatzschaltbild zur Anpassung der gemessenen Impedanzverläufe,  $R_{ely}$  = Elektrolytwiderstand,  $R_D$  = Durchtrittswiderstand, CPE = constant phase element

### 3. Simulation

Die Anpassung der Parameter im Ersatzschaltbild erfolgte auf der Grundlage der Frequenzverteilung in der Originaldatei. Es wurde keine Beschränkung oder Gewichtung der Frequenzen vorgenommen. Die relativen Fehler der einzelnen Parameter lagen maximal bei 5 %. Eine Zusammenstellung der Simulationsergebnisse findet sich in Tabelle 6.

| Porphyrin               | $R_D / \text{k}\Omega\text{cm}^2$ | $Y_{dl} / \mu\text{Fcm}^{-2}$ | n      | $j_0 / \text{Acm}^{-2}$            |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------|------------------------------------|
| CoTPP                   | 2,26                              | 26,9                          | 0,95   | $1,12 \cdot 10^{-5}$               |
| CoTCPP                  | 4,81                              | 29,4                          | 0,93   | $5,23 \cdot 10^{-6}$               |
| CoTMPP                  | 3,05                              | 35,2                          | 0,93   | $8,26 \cdot 10^{-6}$               |
| FeTPPCL                 | 17,9                              | 22,2                          | 0,93   | $1,41 \cdot 10^{-6}$               |
| FeTCPPCL                | 24,4                              | 25,1                          | 0,95   | $1,03 \cdot 10^{-6}$               |
| (FeTMPP) <sub>2</sub> O | 12,5                              | 29,3                          | 0,94   | $8,61 \cdot 10^{-7}$               |
| (FeTPyP) <sub>2</sub> O | 19,1 <sup>1</sup>                 | 39,1                          | 0,95   | $1,32 \cdot 10^{-6}$               |
| Pt                      |                                   |                               |        | $0,47 \cdot 10^{-6}$ <sup>2a</sup> |
|                         |                                   |                               |        | $7,14 \cdot 10^{-6}$ <sup>2b</sup> |
| PG                      | (282) <sup>3</sup>                | (46,1)                        | (0,90) | $(8,96 \cdot 10^{-8})$             |

**Tabelle 6:** Simulationsergebnisse der Impedanzmessungen an verschiedenen Porphyrinen, 0,1 M HClO<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>-gesättigt, E<sub>RHE</sub> = 400 mV, 25 Punkte, Integrationszeit pro Punkt 55 s, Einschwingzeit pro Punkt 5 s, Meßwiderstand 1 k $\Omega$ , 100 kHz ... 0,1 Hz

1: teilweise Auflösung der Schicht in Elektrolytlösung, Werte stark fehlerbehaftet

2 a,b: in 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (a) blankes Pt, (b) platinisiertes Pt [251]

3: relativer Fehler mindestens 45 %, kein vollständiger Halbkreis bestimmbar

Unter vergleichbaren Bedingungen ordnen sich die porphyrinmodifizierten Elektroden damit in etwa zwischen glatte und platinierter Platinoberflächen ein.

Die recht hohen Werte für die flächenbezogene Doppelschichtkapazität erklären sich aus der hohen Oberflächenrauigkeit der polierten Oberfläche (siehe Abschnitt 3.2.2). Ein Vergleich ist zulässig, da in allen Fällen der Charakter des CPE nahe an dem der reinen Kapazität lag ( $n > 0,9$ ).

### 3.2.8 Diskussion des Substituenteneinfluß auf elektroanalytische Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurde ein deutlicher Einfluß der Substituenten auf die Potentiallage der Reduktion und deren Austauschstromdichte festgestellt. Es hat in der Vergangenheit bereits Versuche gegeben, Struktur-Reaktivitätsbeziehungen an Porphyrinen aufzustellen [124,126,128,131,254,255]. Korrelationen wurden zumeist auf Basis von UV-vis- oder NMR-Daten hergestellt und bezogen sich bisher fast ausschließlich auf intramolekulare Redoxreaktionen, das heißt die Bildung von Ringradikalen.

Basis der Korrelation ist die Hammett-Beziehung [256,259]:

$$\log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) = \mathbf{s}r \quad (3-7)$$

mit  $K_X$ ,  $K_H$  = Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen mit X oder H als Substituent am reagierenden Aromaten,  $\mathbf{s}$  = Substituentenkonstante, die die elektronenziehende oder elektronendrückende Kraft des Substituenten beschreibt und  $r$  = Reaktionskonstante, die die Sensitivität der Reaktion auf Substitution beschreibt.

$\log K$  ist mit dem Elektrodenpotential  $E_0$  direkt über die Nernstsche Gleichung verknüpft:

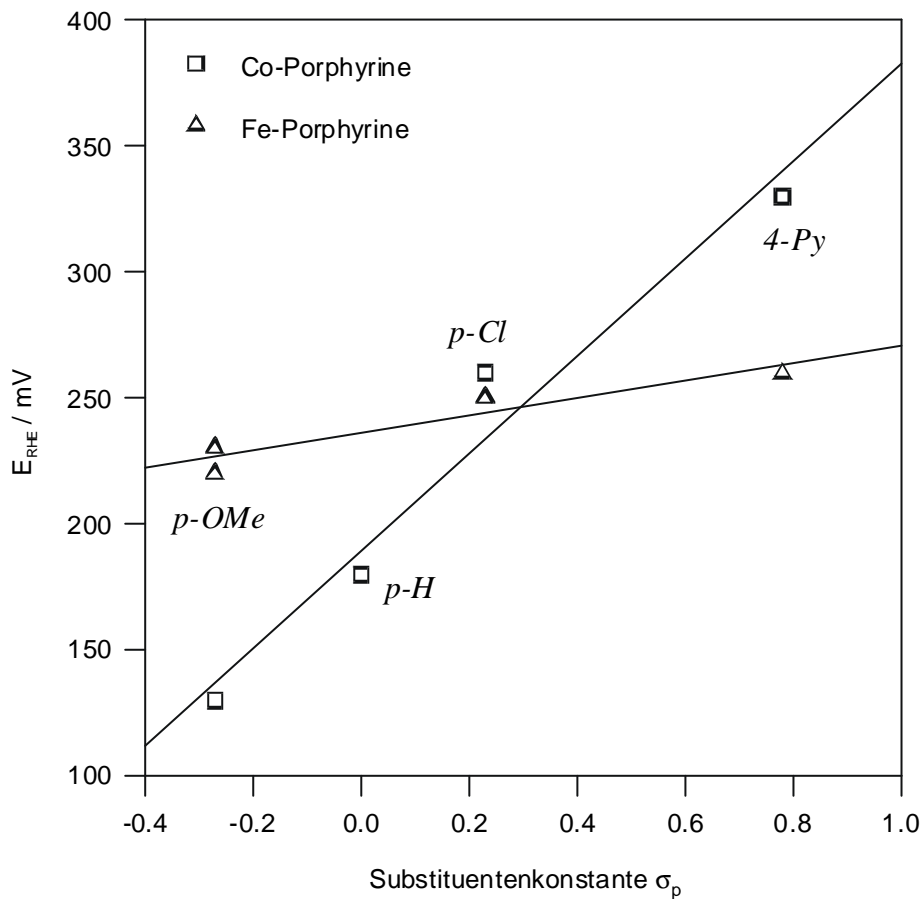
$$E_0 = E_{00} + \frac{2,303RT}{nF} \log K \quad (3-8)$$

Damit sollte eine Auftragung von  $E_0$  bzw.  $E_{RHE}$  über  $\mathbf{s}$  eine lineare Funktion ergeben, wenn es einen direkten Zusammenhang zwischen dem induktiven Effekt des Substituenten und dem Potential der Sauerstoffreduktion gibt.

Das Peakpotential des Reduktionspeaks  $E_{RHE}$  kann verwendet werden, wenn beachtet wird, daß es kein thermodynamisch exakt abgeleitetes Potential ist. Für ein thermodynamisch gültiges Potential müssen Oxidationspeak und Reduktionspeak vorhanden sein, um  $E_0$  abzuleiten. Außerdem bleiben etwaige weitere Überspannungen unberücksichtigt. Es gilt die Annahme, daß

durch die identischen Meßbedingungen diese Störgrößen betragsmäßig gleich bleiben und deshalb auf den Anstieg in der Auftragung keine Auswirkungen haben.

Die Arylsubstituenten sind weit aus der Porphyrinebene herausgedreht. Eine mesomere Wechselwirkung der Arylringe mit dem Porphyrinsystem ist deshalb weitgehend ausgeschlossen. Aus diesem Grund wurden für die Substituentenkonstanten die  $\sigma_p$ -Werte der  $p$ -ständigen Gruppen an den Arylringen herangezogen. Für den Effekt des N-Heteroatoms der Pyridylgruppe wurde ersatzweise der vergleichbare Wert der  $p$ -NO<sub>2</sub>-Gruppe benutzt [257-259].



**Abbildung 43:** Korrelation der Reduktionspotentiale aus CVs verschiedener Porphyrine mit den Substituentenkonstanten der Gruppen am Arylring

Der Zusammenhang ist in Abbildung 43 dargestellt. Es gibt in der Tat eine nahezu lineare Abhängigkeit. Der Effekt ist für Co-Porphyrine wesentlich ausgeprägter. Elektronenziehende Substituenten begünstigen die Reduktion, wenn man die Potentiallage betrachtet.

Kein linearer Zusammenhang konnte für die Austauschstromdichte gefunden werden. Zumindest bei Co-Porphyrinen jedoch wurden höhere Austauschstromdichten mit elektronendrückenden Substituenten gefunden. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits von Wiesener [183] sowie Zagal [260] beobachtet. Eine Diskussion dieses Verhaltens wird in Abschnitt 3.4.1 gegeben.

### 3.3 Ramanspektroskopie

Spektroelektrochemische Messungen wurden ausschließlich mit der Ramanspektroskopie durchgeführt. Der in Abschnitt 2.2.4 beschriebene Resonanzeffekt wurde ausgenutzt, um die dünnen Porphyrin-Belegungen auf Graphit zu untersuchen.

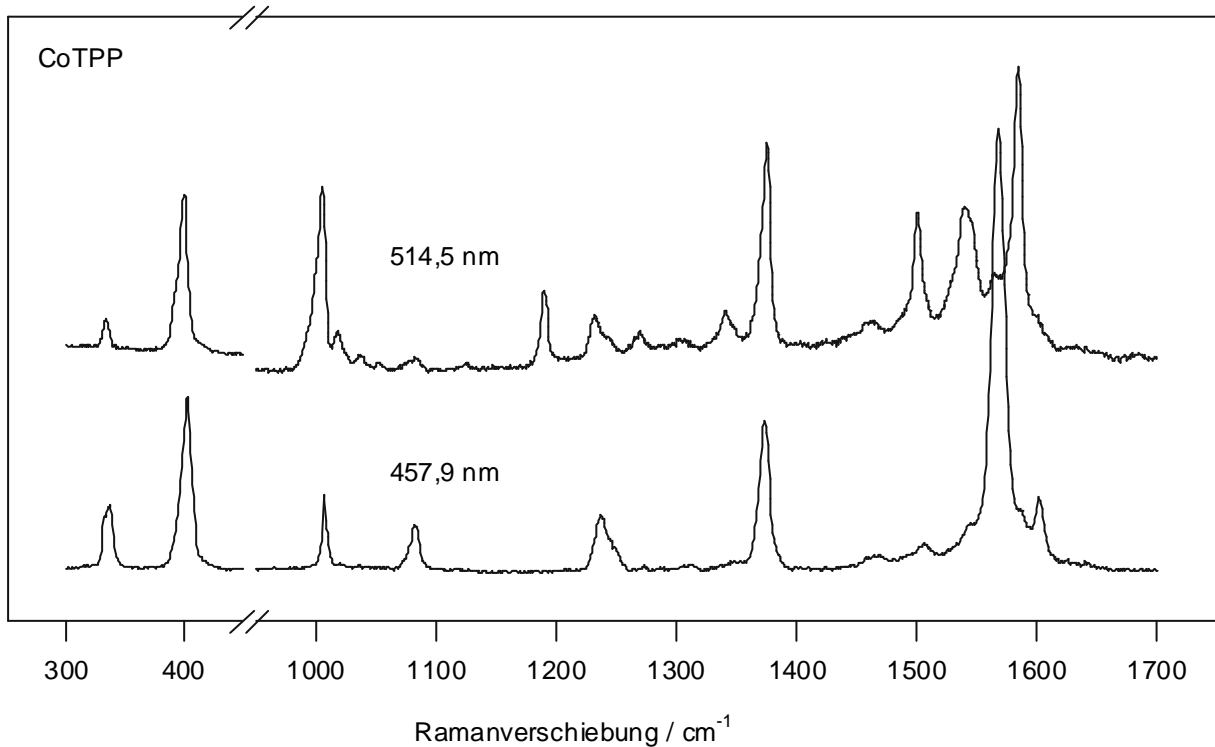
#### 3.3.1 Auflösung

Bei der verwendeten Anordnung des Gitterspektrographen (Czerny-Turner, 640 mm Brennweite, 1800 Linien/mm, CCD-Array mit 1024 Elementen und  $0^\circ$  Tilt-Winkel) ist es nicht möglich, eine allgemein gültige spektrale Auflösung anzugeben. Mit steigender Wellenlänge wird ein immer schmalere spektraler Abschnitt von der CCD-Zeile erfaßt. Limitierender Faktor ist zumindest bei  $\lambda_0 = 457,9$  nm, das heißt höchster Dispersion, die Anzahl der CCD-Elemente in der Zeile. Für den ersten spektralen Abschnitt des Ramanspektrums mit dieser Anregungswellenlänge ( $200$   $\text{cm}^{-1}$  bis  $1060$   $\text{cm}^{-1}$ ) sind das durchschnittlich ca.  $0,9$   $\text{cm}^{-1}$  pro Pixel. Bei angenommenen drei Pixeln mindestens pro Bande ist die Auflösung aller Spektren damit besser als  $2$   $\text{cm}^{-1}$  (besser als  $0,8$   $\text{cm}^{-1}$  für  $\lambda_0 = 514,5$  nm). Siehe dazu auch [261].

## 3.3.2 Reinstoffspektren in KBr

Für eine grundlegende Bandenzuordnung wurden zunächst Reinstoffspektren der Porphyrine in KBr ausgewertet. Es wurden die Laserwellenlängen 514,5 nm und 457,9 nm zur Anregung verwendet, um eine möglichst große Zahl von Banden zu erfassen. Unmetallierte Porphyrine zeigten eine extrem starke Fluoreszenz, die ab 2200  $\text{cm}^{-1}$  bei  $I_0 = 514,5 \text{ nm}$  zum elektronischen Überlauf der CCD-Kamera führte.

Der erwartete Effekt der selektiven Anregung von Ramanbanden durch Anregung unterschiedlicher ( $\pi-\pi^*$ )-Übergänge wurde beobachtet, zum Teil mit drastischen Auswirkungen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 44. Die im Abschnitt 2.2.4 vorausgesagten einfacheren Soret- oder B-angeregten Spektren wurden nur im Falle der Co-Porphyrine gefunden. Möglicherweise führen bei Fe- und Ni-Derivaten Abweichungen von der idealen  $D_{4h}$ -Symmetrie bereits zu einer partiellen Aufhebung der Auswahlregeln [262].



**Abbildung 44:** Vergleich der Ramanspektren von CoTPP/KBr bei Anregung mit unterschiedlichen Laserwellenlängen. Laser: 150 mW vor Optik. Die unterschiedliche Anregung von Banden bei  $\lambda_0 = 514,5$  nm bzw. 457,9 nm ist deutlich zu erkennen.

Die Hauptbanden finden sich im Bereich  $200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1650\text{ cm}^{-1}$ . C–H-Schwingungen im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  wurden nicht untersucht. Bandenzuordnungen erfolgten auf der Grundlage eines umfangreichen Literaturvergleichs, der gemessene und klassisch zugeordnete [15,16,19,121,263-273,297] als auch berechnete [86-88,274,275] Bandenpositionen umfaßte. Es fällt auf, daß es sowohl bei berichteten gemessenen Spektren als auch Simulationen zum Teil erhebliche Abweichungen in den Bandenzuordnungen gibt. Der Grund liegt vermutlich darin, daß viele Schwingungen untereinander mischen und symmetriebasierte Auswahlregeln aufgrund verschiedener Deformationen des Porphyrinskelettes oft nicht greifen (siehe auch 3.3.4).

Die Spektren waren dominiert von  $A_{1g}$ -Banden im Bereich zwischen  $1360\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Es handelt sich zum größten Teil um *in plane*  $\nu(\text{C}-\text{C})$ - oder  $\nu(\text{C}-\text{N})$ - Streckschwingungen des Porphyrinskeletts. Phenyl- oder Pyridyl-Banden wurden wie erwartet kaum beobachtet. Eine Ausnahme ist die vollsymmetrische Phenyl-Bande um  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Der Bereich zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  enthält im wesentlichen Deformationsschwingungen des Porphyrins. Um  $350\text{ cm}^{-1}$  finden sich eine Reihe Schwingungen, die das Metallzentrum enthalten. Hervorzuheben ist die symmetrische *out of plane* Fe–O–Fe-Streckschwingung bei  $368\text{ cm}^{-1}$ , die bei den  $\mu$ -oxo-Fe-Derivaten zu beobachten war. Eine Zusammenstellung der Bandenzuordnungen findet sich im Anhang A (Abschnitt 7.1).

### 3.3.3 *ex situ*-Ramanspektroskopie auf Graphit

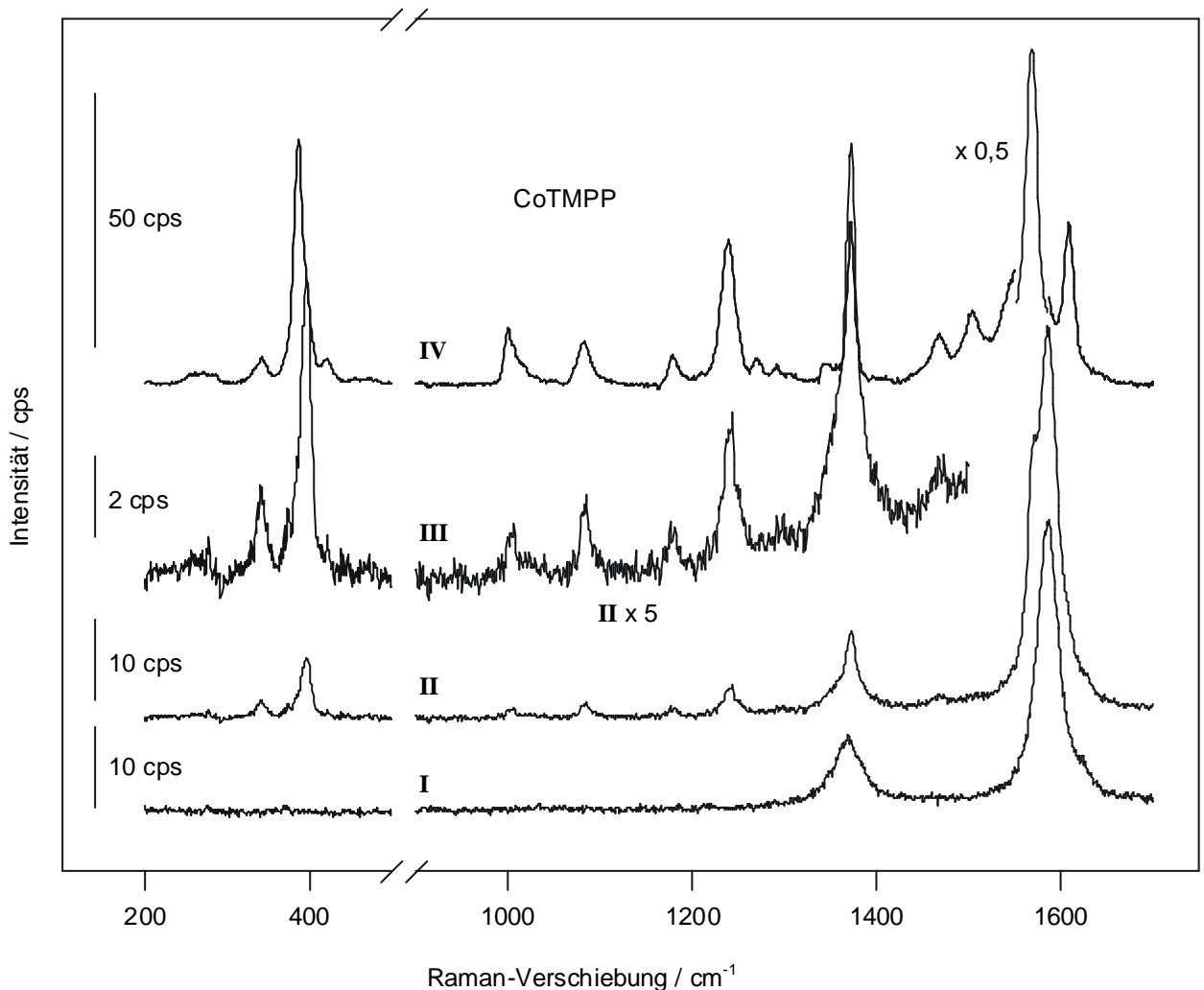
Mit Porphyrin beschichtete PG-Scheiben wurden *ex situ* ramanspektroskopisch untersucht. Ziel war die Klärung folgender Fragen: Ist es möglich, von dünnen Porphyrinbelegungen auswertbare Ramanspektren zu erhalten? Gibt es Veränderungen im Spektrum durch die Schichtbildung? Gibt es einen thermisch oder photolytisch induzierten Abbau der Porphyrine durch eine punktuell hohe Laserleistung?

Erwartet wurde eine relativ niedrige spektrale Ausbeute, denn ein Oberflächenverstärkungseffekt [276-278] konnte an Graphit nicht vorausgesetzt werden und Graphit reflektiert generell sehr schlecht.

Die Reflektivität des polierten Graphit wurde bestimmt, indem mit einem Laser-Leistungsmeßgerät die Leistung des einfallenden und reflektierten Strahls gemessen wurde. Es ergab sich eine Reflektivität von unter 20 %, zusätzlich eine sehr diffuses Strahlbild

(1 cm Strahldurchmesser in 15 cm Entfernung von der Oberfläche, 1 mm Strahldurchmesser des einfallenden Strahls).

Es gelang, mit relativ geringer Laserleistung (100 mW auf der Oberfläche) auswertbare Ramanspektren auf PG zu erhalten. Ein Beispiel zeigt Abbildung 45.



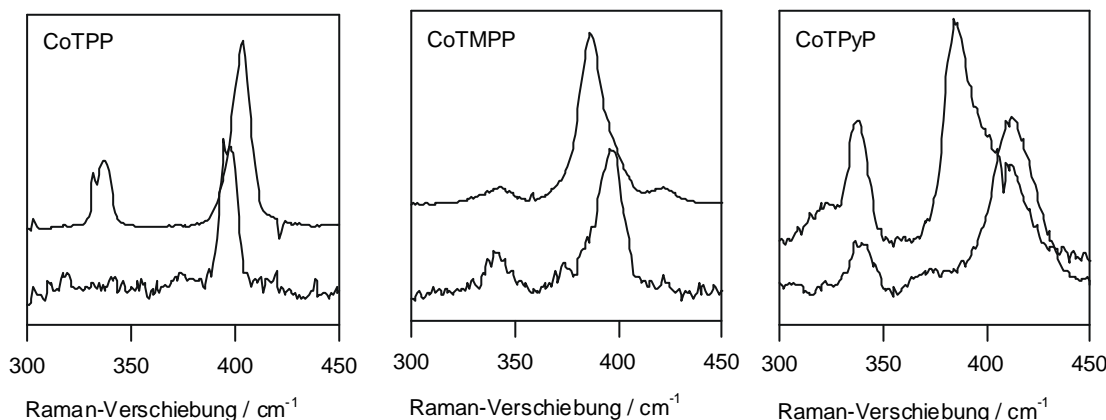
**Abbildung 45:** Vergleich der Ramanspektren von CoTMPP in KBr und auf PG. **I:** reine PG-Oberfläche, **II** PG mit CoTMPP-Schicht, **III:** wie **II**, aber fünfmal vergrößert, **IV:** CoTMPP im KBr-Preßling. Die starke Überlagerung der Porphyrinspektren durch Graphitbanden ist ebenso zu erkennen wie Bandenshifts im Bereich um  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Laser:  $457,9 \text{ nm}$  /  $200 \text{ mW}$  vor Optik

Es fällt auf, daß die Spektren der Porphyrinbelegung stark von Graphitbanden überlagert sind. Insbesondere die CoTMPP-Banden bei  $1372\text{ cm}^{-1}$ ,  $1568\text{ cm}^{-1}$  und  $1608\text{ cm}^{-1}$  fallen mit den Graphitbanden bei  $1368\text{ cm}^{-1}$  (D-Bande) und  $1585\text{ cm}^{-1}$  (G-Bande) zusammen. Im Ergebnis sind die Porphyrinbanden nur noch am veränderten Bandenprofil oder als Schulter erkennbar (II, III in Abb. 45). Für alle anderen Porphyrine gilt entsprechendes.

Für eine Subtraktion des PG-Untergrundspektrums war die nötige Reproduzierbarkeit der spektralen Intensität trotz sorgfältigster optischer Ausrichtung nicht erreichbar. Porphyrinbanden hätten in ihrer Bandenposition nicht genau bestimmt werden können oder wären nicht von Artefakten zu unterscheiden gewesen.

Für eine gleiche Spektrenqualität waren bei Anregung mit  $514,5\text{ nm}$  höhere Laserleistungen nötig als bei  $457,9\text{ nm}$ . Dies führte zu einer optisch sichtbaren Veränderung der Belegung im Bereich der Laserbestrahlung. Es zeigte sich überdies eine erhöhte Fluoreszenzneigung. Der Effekt wurde einer thermisch induzierten Demetallierung zugeschrieben [277]. In der Folge wurden alle Spektren auf PG nur noch mit  $\lambda_0 = 457,9\text{ nm}$  aufgezeichnet.

Wurden Porphyrine auf PG aufgebracht, waren weiterhin eine Reihe charakteristischer Änderungen im Ramanspektrum der Chelate selbst zu verzeichnen. Bei allen Derivaten kam es im Bereich um  $400\text{ cm}^{-1}$  zu Verschiebungen und Aufspaltung von Banden im Vergleich mit dem Spektrum in KBr. In Abbildung 46 ist dies für eine Serie Co-Porphyrine dargestellt.



**Abbildung 46:** Vergleich der niederfrequenten Bereiche im Ramanspektrum für drei Co-Derivate. Obere Kurve: Spektrum des KBr-Preßlings, untere Kurve: Schicht auf PG. Laser:  $457,9\text{ nm}$  /  $200\text{ mW}$  vor Optik

| (FeTMPP) <sub>2</sub> O |          |   |
|-------------------------|----------|---|
| KBr                     | PG       | Bande   |
| 340                     | -        | $\delta$ (Por)  |
| 370                     | 370      | $\nu$ (Fe-O-Fe oop) <sub>sym</sub>  |
| 384                     | 401      | $\delta$ (Por)+ $\nu$ (Me-N)  |
| 1239                    | 1243     | $\nu$ (C <sub>m</sub> -Phenyl) +<br>Methoxy-Subst.  |
| 1562                    | -(verd?) | $\nu$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub> ) +<br>$\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>m</math></sub> ) <sub>asym</sub> |

| (FeTPyP) <sub>2</sub> O |            |   |
|-------------------------|------------|---|
| KBr                     | PG         | Bande   |
| 337                     | 337        | $\delta$ (Por)  |
| 372 S                   | 372        | $\nu$ (Fe-O-Fe oop) <sub>sym</sub>  |
| 387,                    | (387) (-), | $\delta$ (Por) + $\delta$ (Pyrid)   |
| -                       | 401        |   |
| 1004                    | 1013       | $\nu$ (Pyr.breath)  |
| 1089                    | 1095       | $\delta$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -H) <sub>sym</sub>  |
| 1216                    | 1209       | $\delta$ (Pyrid)  |
| 1547                    | (1547) (-) | -   |
| 1558                    | (1558) (-) | $\nu$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub> ) +<br>$\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>m</math></sub> ) <sub>asym</sub> |
| 1608                    | -          | -   |

| CoTPP |     |                              |
|-------|-----|------------------------------|
| KBr   | PG  | Bande                        |
| 336   | -   | $\delta$ (Por)               |
| 403   | 396 | $\delta$ (Por)+ $\nu$ (Me-N) |

| CoTMPP |            |                              |
|--------|------------|------------------------------|
| KBr    | PG         | Bande                        |
| 342    | 342        | $\delta$ (Por)               |
| 386,   | 386 S (-), | $\delta$ (Por)+ $\nu$ (Me-N) |
| 396 S  | 396 (+)    |                              |

| CoTPyP |          |   |
|--------|----------|---|
| KBr    | PG       | Bande   |
| 340    | 340      | $\delta$ (Por)  |
| 386    | -        | $\delta$ (Por) + $\delta$ (Pyrid)   |
| 413 S  | 413 (+)  | -   |
| 901    | 905      | $\delta$ (Por) <sub>sym</sub>   |
| 1004   | 1025     | $\nu$ (Pyr.breath)  |
| 1089   | 1098     | $\delta$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -H) <sub>sym</sub>  |
| 1218   | 1224     | $\delta$ (Pyrid)  |
| 1246   | 1255     | $\delta$ (C <sub><math>m</math></sub> -Pyr) / Pyrid.  |
| 1370   | verdeckt | $\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -N)   |
| 1570   | (1573)   | $\nu$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub> ) +<br>$\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>m</math></sub> ) <sub>asym</sub> |
| 1598   | 1615     | -   |
| -      | 1635     | -   |

| NiTPP |     |                              |
|-------|-----|------------------------------|
| KBr   | PG  | Bande                        |
| 325   | 325 | -                            |
| 334   | 339 | $\delta$ (Por)               |
| -     | 392 | -                            |
| 406   | 406 | $\delta$ (Por)+ $\nu$ (Me-N) |

| NiTMPP     |               |   |
|------------|---------------|---|
| KBr        | PG            | Bande   |
| 339        | 339           | -   |
| -          | 371           | -   |
| 391        | -             | $\delta$ (Por)+ $\nu$ (Me-N)  |
| 401        | 404           | -   |
| 1016       | -             | (Pyr.1/2ring) <sub>asym</sub>   |
| -          | 1032          | -   |
| 1081       | 1084          | $\delta$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -H) <sub>sym</sub>  |
| 1241       | 1243          | $\nu$ (C <sub><math>m</math></sub> -Phenyl) +<br>Methoxy-Subst.   |
| 1540, 1565 | 1549,<br>1572 | $\nu$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub> ) +<br>$\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>m</math></sub> ) <sub>asym</sub> |

| NiTPyP |          |   |
|--------|----------|---|
| KBr    | PG       | Bande   |
| 340    | 338, 342 | $\delta$ (Por)  |
| 370    | -        | -   |
| 403    | 403      | -   |
| 1222   | 1212     | $\delta$ (Pyrid)  |
| 1356   | 1362     | $\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -N)   |
| 1554   | (1557)   | $\nu$ (C <sub><math>\beta</math></sub> -C <sub><math>\beta</math></sub> ) +<br>$\nu$ (C <sub><math>\alpha</math></sub> -C <sub><math>m</math></sub> ) <sub>asym</sub> |
| 1631   | 1635     | -   |

**Tabelle 7:** Bandenshifts bei Porphyrinen auf PG im Vergleich zum KBr-Preßling.  $\lambda = 457,9 \text{ nm}$ ,  $P = 200 \text{ mW}$  vor Optik, Bandenpositionen in  $\text{cm}^{-1}$

Im niederfrequenten Bereich finden sich Signale, die Deformationsschwingungen des Porphyringerüsts sowie Metall-N-Streckschwingungen zugeordnet werden. Diese Schwingungen sind stark gekoppelt [86,279,280]. Die entsprechenden Banden sind daher stark überlagert. Durch Interaktion mit der Graphitunterlage wird die Entartung aufgehoben und die Banden spalten auf, das heißt es kommt zu anscheinenden Verschiebungen. Besonders auffällig ist dies in Abbildung 46 bei CoTMPP. Eine Zusammenstellung der Veränderungen in den Spektren findet sich in Tabelle 7.

Bei den Derivaten mit dem inertesten Arylsubstituenten (TPP) blieben die Veränderungen im Spektrum tatsächlich auf den Bereich beschränkt, der in direktem Zusammenhang mit dem Zentralion steht. Auch bei TMPP-Komplexen gab es kaum Veränderungen, die auf eine massive Beeinflussung des Porphyringerüsts oder der Arylsubstituenten hindeuten. Wohl waren einige Banden verschoben, die mit dem Substituenten im Zusammenhang stehen (u.a.  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}-\text{O})$ , Anteil an der Bande bei  $1240\text{ cm}^{-1}$ ), bei einer peripheren Koordination über ein oder zwei Substituenten hätten aber die unbeteiligten Substituenten ein unverändertes Spektrum zeigen müssen. Von Holze [246] etwa wird eine Verschiebung dieser Bande auf  $1180\text{ cm}^{-1}$  für die koordinierenden Methoxy-Gruppen bei einer side on-Orientierung berichtet, während die freien Gruppen unverändert bei  $1242\text{ cm}^{-1}$  liegen. Die einzige Erklärung ist, daß eine Koordination der Porphyrine an die Graphitunterlage über das Zentralion und nicht peripher über die Substituenten erfolgt. Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen des Graphits agieren als axiale Liganden am Zentralion. Möglicherweise gab es eine Interaktion der Methoxy-Gruppen oder der Arylringe mit der Unterlage, zum Beispiel über  $(\pi-\pi)$ -Wechselwirkungen [217].

Die Veränderungen bei den Pyridyl-Derivaten waren ausgeprägter. Neben den typischen Aufspaltungen und Verschiebungen im Bereich  $400\text{ cm}^{-1}$  waren auch C-C- und C-N-Streckschwingungen des Porphyringerüsts betroffen, zum Beispiel die  $\nu(\text{C}_{\alpha}-\text{N})$ -Pyrrol-Halbringschwingung um  $1360\text{ cm}^{-1}$ , sowie Deformationsschwingungen des Pyridylrests um  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Wie auch bei TMPP handelte es sich um Verschiebungen der Banden, nicht um Aufspaltungen. Offenbar waren auch TPyP-Derivate flach koordiniert. Zusätzlich zum Metallion kam es offenbar zu einer Interaktion der Pyridylreste mit der Unterlage, wahrscheinlich über die Heteroatome [217].

Fe- $\mu$ -oxo-Dimere blieben bei der Filmbildung anscheinend größtenteils erhalten. Die symmetrische Fe–O–Fe-Streckschwingung bei  $370\text{ cm}^{-1}$  war auch auf der PG-Oberfläche zu beobachten. Ähnliches wurde auch von Holze [246] für Ag-Oberflächen gefunden sowie von Scherson et al. [150,281] für Kohlenstoff-Oberflächen mit Mössbauer-Spektroskopie bestätigt.

### 3.3.4 *in situ*-Ramanspektroskopie, sauerstofffreie Elektrolytlösung

Ramanspektren am Ruhepotential *in situ*, das heißt in der elektrochemischen Zelle mit  $0,1\text{ M HClO}_4$  Elektrolytlösung, unterschieden sich nicht von *ex situ*-Spektren mit Ausnahme der zusätzlichen totalsymmetrischen  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ -Schwingung bei ca.  $953\text{ cm}^{-1}$  [282,283]. Der Intensitätsverlust durch Zelle und Elektrolytlösung betrug etwa 50 %.

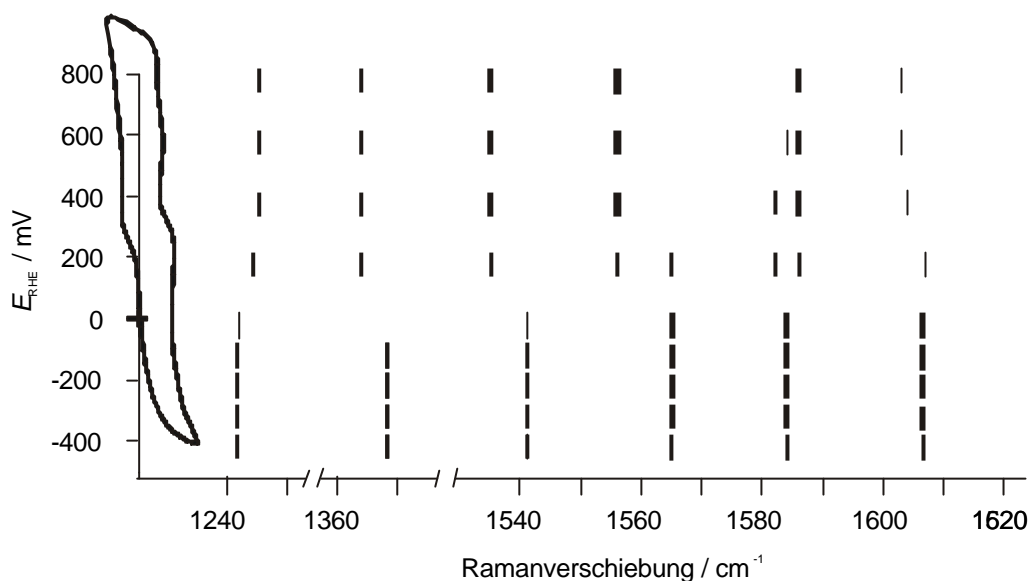
Für Fe-Porphyrine wird eine Reihe struktursensitiver Ramanbanden berichtet, die ihre Position in Abhängigkeit von Spin- und Redoxzustand des Fe-Ions ändern. [263,264,284] Um einen möglichen Einfluß des Elektrodenpotentials auf den elektronischen Zustand und damit das Schwingungsspektrum der Chelate zu untersuchen, wurden Ramanspektren *in situ* potentialabhängig aufgezeichnet. Zum Einsatz kam mit  $(\text{FeTMPP})_2\text{O}$  ein aktives Fe-Derivat, das ausreichend langzeitstabile Schichten bildete. Mit Co-Derivaten waren keine potentialabhängigen Effekte im Ramanspektrum nachweisbar.

$(\text{FeTMPP})_2\text{O}$  weist wie alle weiteren untersuchten Porphyrine im Potentialbereich zwischen  $E_0 = -300\text{ mV}$  und  $E_0 = 800\text{ mV}$  im zyklischen Voltammogramm nur ein reversibles Peakpaar auf, das bisher aufgrund von Plausibilitätsbetrachtungen dem Fe(II)/Fe(III)-Redoxpaar zugeordnet wurde (siehe dazu Abschnitt 3.2.3). Änderungen im *in situ*-Ramanspektrum in diesem Potentialbereich sollten nach herkömmlicher Interpretation deshalb durch Änderungen am Zentralion verursacht sein.

Das Ramanspektrum bei  $E_{\text{RHE}} = 800\text{ mV}$  glich im wesentlichen dem Spektrum am Ruhepotential. Wurde das Potential vermindert, kam es ab etwa  $E_{\text{RHE}} = 400\text{ mV}$  zu Veränderungen einzelner

Banden, die bei etwa  $E_{\text{RHE}} = 0$  mV abgeschlossen waren. Insbesondere die C–N- und C–C-Streckschwingungen des Porphyringerüsts bei  $1244\text{ cm}^{-1}$ ,  $1363\text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen  $1535\text{ cm}^{-1}$  und  $1606\text{ cm}^{-1}$  zeigten Verschiebungen.

Bild 47 zeigt eine Zusammenfassung.



**Abbildung 47:** Darstellung der wichtigsten in situ-Raman-Bandenshifts von  $(\text{FeTMPP})_2\text{O}$  bei Potentialvariation. Elektrolytlösung:  $0,1\text{ M HClO}_4$ , Laser:  $457,9\text{ nm}$  / ca.  $150\text{ mW}$  vor Optik. Die Stärke der Symbole entspricht der Bandenintensität. Der Potentialachse überlagert ist das CV des untersuchten Porphyrins unter identischen Bedingungen. Im Bereich der Redoxreaktion des Fe-Ions finden auch die Veränderungen am Porphyrinring statt.

Es war zu klären, ob die beobachteten Effekte tatsächlich vom Metallzentrum ausgelöst wurden. Eine direkte Übertragung der bekannten Markerbanden von Fe-basierten biologischen Derivaten war nicht möglich. Biologische Porphyrine sind  $\beta$ -Pyrrol-substituiert. Dieses veränderte Substitutionsmuster hat massive Auswirkungen auf das Ramanspektrum, zum Beispiel auf die symmetrische Pyrrol-Halbringschwingung als wichtige Markerbande. Weiterhin tragen biologische Derivate meist basische axiale Liganden wie Imidazol.

Für Aryl-substituierte Porphyrine haben Burke et al. drei verbleibende Markerbanden identifiziert [263]. Ihre Lage bezüglich des Zustandes des Zentralions ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

|                                     | A    | B    | C   |
|-------------------------------------|------|------|-----|
| Fe(III) h.s. <sup>a</sup>           | 1555 | 1366 | 390 |
| Fe(III) l.s. <sup>b</sup>           | 1568 | 1370 | 390 |
| Fe(III) O <sub>2</sub> <sup>c</sup> | 1563 | 1366 | 384 |
| Fe(II) i.s. <sup>d</sup>            | 1565 | 1370 | 392 |
| Fe(II) l.s. <sup>e</sup>            | 1557 | 1354 | 382 |
| Fe(II) h.s. <sup>f</sup>            | 1537 | 1342 | 372 |

**Tabelle 8:** Wellenzahlen einiger struktursensitiver Porphyrinbanden nach [263]

*a: Fe(III) high spin, z.B. in FeTMPPCl, (FeTMPP)<sub>2</sub>O*

*b: Fe(III) low spin, bis-Imidazol-Addukte*

*c: Fe(III)-O<sub>2</sub>-Addukt, hier Fe(T<sub>pin</sub>PP)(1-MeIm)O<sub>2</sub>, „Lattenzaun“-Porphyrin mit O<sub>2</sub> und 1-Methylimidazol als axiale Liganden*

*d: Fe(II) intermediate spin, z.B. Fe(II)TPP ohne axiale Liganden*

*e: Fe(II) low spin, bis-Imidazol-Addukte*

*f: Fe(II) high spin, bis-2-Methylimidazol-Addukte*

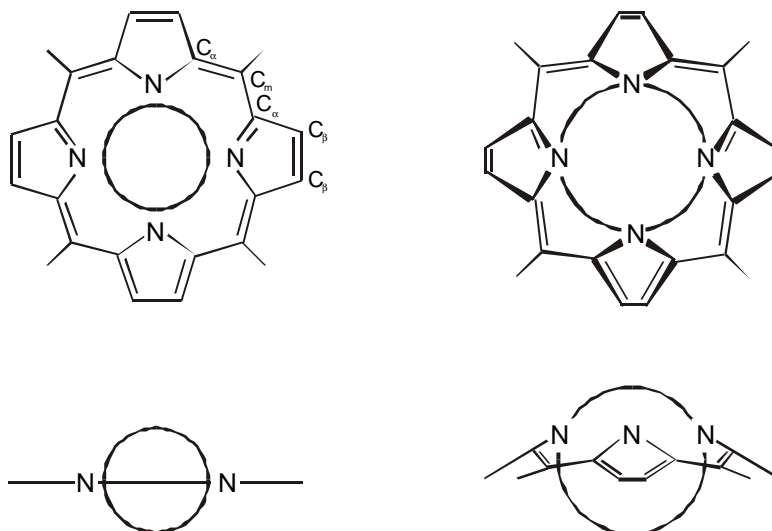
MO-Betrachtungen in Abschnitt 2.1.4 stimmen mit dem experimentellen Befund überein, daß in sauerstofffreier Elektrolytlösung am Ruhepotential das Fe-Porphyrin im Fe(III) high spin-Zustand vorlag: A = 1557 cm<sup>-1</sup>, B = 1363 cm<sup>-1</sup>. Bei Reduktion verschoben sich die relevanten Banden A und B zu den höheren Wellenzahlen A = 1564 cm<sup>-1</sup> und B = 1373 cm<sup>-1</sup>. Nach Tabelle 8 kommen zwei mögliche Effekte zur Erklärung in Frage: Eine Änderung des Spinzustandes von Fe(III) high spin auf Fe(III) low spin und eine Reduktion in einen Fe(II)-Zustand mit einem Spin-Zwischenzustand (intermediate spin). Im letzteren Fall wäre das d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbital des Fe leer und das Metallion nur vierfach quadratisch planar koordiniert. Angesichts der weiterhin vorhandenen Koordination sowohl an die Unterlage als auch an das zweite Porphyrinmonomer scheidet diese Möglichkeit aus. Gegen die zweite Möglichkeit, die Beibehaltung des Oxidationszustandes, spricht, daß exakt in dem Potentialbereich, in dem die Umwandlung des Spinzustandes stattfände, ein reversibles Peakpaar im CV zu finden ist, also ein tatsächlicher Ladungstransfer stattfindet. Die alternative Erklärung für einen Ladungstransfer, nämlich die Bildung eines kationischen Ringradikals, hätte eine fundamentale Änderung des Ramanspektrums nach sich gezogen [82,285,286], die nicht beobachtet wurde.

Offensichtlich ist das einfache Schema, mit diskreten Oxidationszuständen und Spinzuständen zu operieren und diesen Bandenpositionen zuzuordnen, nicht auf oberflächengebundene Porphyrine übertragbar. Die individuelle Analyse der Schwingungsspektren ist notwendig. Tabelle 9 zeigt die Ionenradien von Eisenionen verschiedener Zustände:

|         | high spin | low spin |
|---------|-----------|----------|
| Fe(II)  | 78 pm     | 61 pm    |
| Fe(III) | 64,5 pm   | 55 pm    |

**Tabelle 9:** Ionenradien verschiedener Fe-Zustände nach [227]

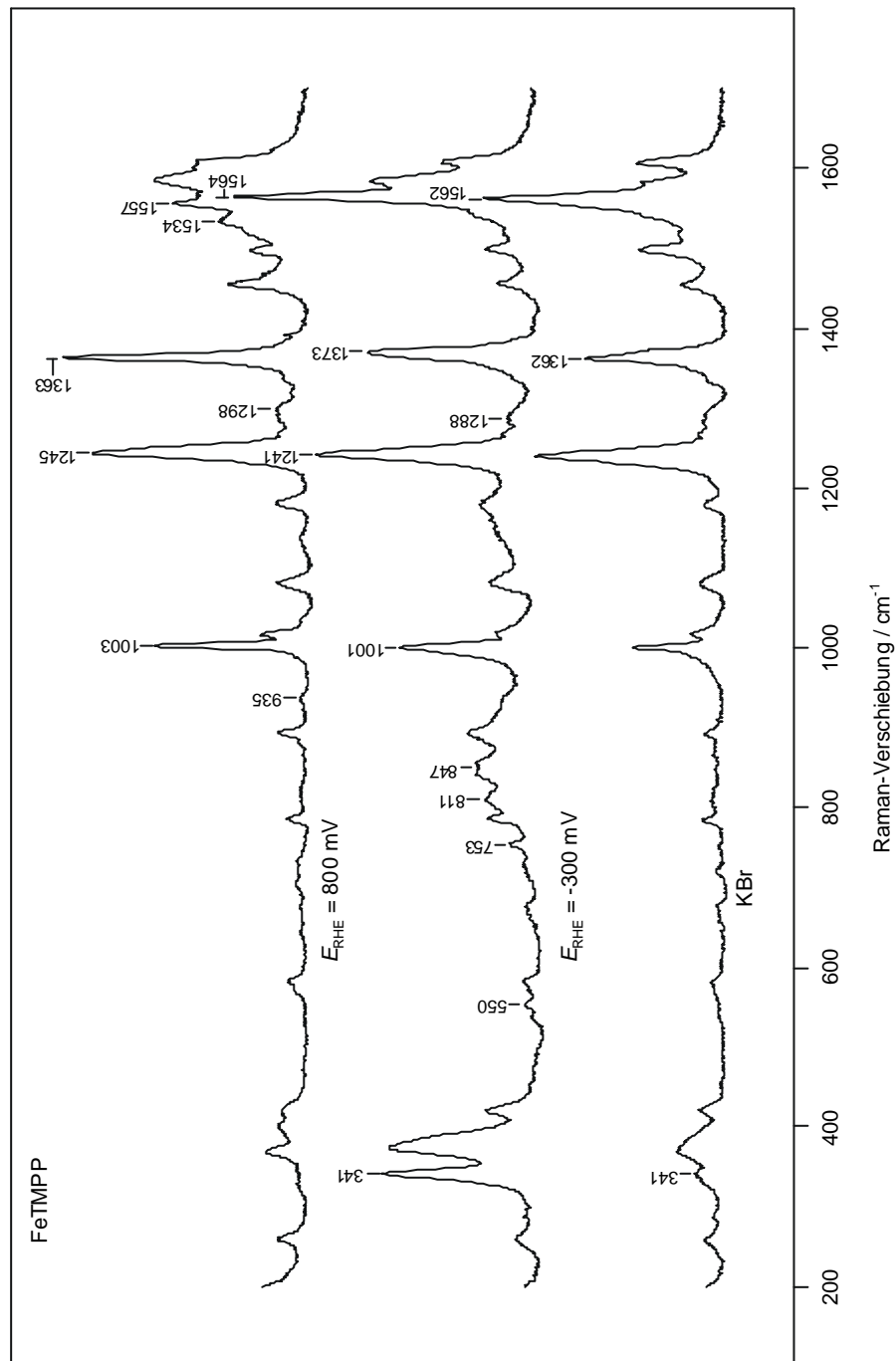
Die  $C_{\alpha}$ -N- als auch die  $C_{\beta}$ - $C_{\beta}$ -Bindung verkürzen sich bei Reduktion. Dies kann aus der Verschiebung der entsprechenden Banden B und A zu höheren Wellenzahlen geschlußfolgert werden, insofern man überhaupt die Bindungen isoliert betrachten kann. Die Methinbrücken werden geschwächt, signalisiert durch die Verschiebung der schwachen  $\nu(C_{\alpha}-C_m)$ -Bande von  $1522\text{ cm}^{-1}$  nach  $1519\text{ cm}^{-1}$  und der Verschiebung der  $\nu(C_m\text{-Phenyl})$ -Bande von  $1245\text{ cm}^{-1}$  auf  $1241\text{ cm}^{-1}$ . Ein solches Muster von Veränderungen kann erklärt werden, indem man eine schüsselförmige Verbiegung des Porphyringerüsts („doming“) annimmt, ausgelöst durch eine Größenzunahme des Zentralions (siehe Abb. 48). Nach Tabelle 8 bedeutet dies eine Zunahme der Elektronendichte am Fe-Kern unter weitgehender Beibehaltung des Spinzustandes.



**Abbildung 48:** Vorgeslagene Änderung der Geometrie des Porphyrinkerns bei Vergrößerung des Metallzentrums durch Reduktion

Im Bereich zwischen  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  tauchten bei Reduktion um  $E_{\text{RHE}} = 200\text{ mV}$  eine Reihe neuer Banden auf (Abb. 49). Unter der Annahme, daß eine Verbiegung des Porphyrinrings stattfindet, können auch *out of plane*-Schwingungen totalsymmetrisch und damit resonanzramanaktiv werden. Es ist zu vermuten, daß es sich dabei um Deformationsschwingungen des Porphyringerüsts handelte, denn einige entsprechende *in plane*-Banden liegen ebenfalls in dieser Frequenzregion [86,88].

Auffällig waren die Veränderungen im Bereich  $320\text{ cm}^{-1}$  bis  $430\text{ cm}^{-1}$ . Bei Potentialverminderung auf Werte um  $E_{\text{RHE}} = -200\text{ mV}$  nahmen die Banden bei  $341\text{ cm}^{-1}$  (Porphyrin-Deformationsschwingung) und  $371\text{ cm}^{-1}$  (Fe–O–Fe, symmetrische Streckerschwingung + Fe–N-Anteile) stark in der Intensität zu. Eine Interpretation ist schwierig, da keine Isotopen- oder Polarisationsexperimente durchgeführt wurden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß durch eine starke elektronische Interaktion zwischen Elektrode und Chelat beziehungsweise durch resultierende intra-Dimer-CT-Effekte die Besetzung Fe-naher Orbitale verändert wurde. Damit resultierte eine Änderung von  $a_{zz}$  oder eine Symmetrierniedrigung, was die erhöhte Bandenintensität erklären würde. Eine intra-Dimer-Überlappung von Orbitalen wurde bereits früher ausgeschlossen [16,287].



**Abbildung 49:** Bandenshifts im Vergleich zur Reinsubstanz und Veränderungen im in situ-Spektrum von FeTMPP bei Potentialvariation,  $0,1 \text{ M HClO}_4$ , Laser:  $457,9 \text{ nm} / 200 \text{ mW}$  vor Optik

Hinweise auf Schwingungen, die das Zentralion und Oberflächengruppen einschließen, wurden nicht gefunden.

Alle beschriebenen Veränderungen im Spektrum waren vollständig reversibel. Einen Überblick gibt Abbildung 49.

Quadratisch planare Co(II)-Komplexe liegen ausschließlich in der low spin-Konfiguration vor, die auch bei axialer Koordination erhalten bleibt. Die dadurch im speziellen und generell bei Co kleineren Ionenradien führen vermutlich dazu, daß das Co-Zentrum selbst bei Expansion nicht zu einer dramatischen Verbiegung des Porphyrinringes fähig ist und damit auch keine Änderungen im Schwingungsspektrum initiieren kann.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Bild der vorgeschlagenen Veränderungen bei Potentialvariation: Eine Erniedrigung des Elektrodenpotentials auf Werte um  $E_{\text{RHE}} = 300 \text{ mV}$  führt zum Elektronentransfer auf das Chelat. Die Reduktion ist elektrochemisch nachweisbar und bleibt auf die Zentralionen beschränkt. Die Aufnahme eines Elektrons läßt den Radius des Zentralions ansteigen, daraus resultiert eine schüsselförmige Verbiegung des Porphyrinrings. Diese Verbiegung ist spektroskopisch direkt nachweisbar durch Änderungen entsprechender Gerüstbanden bzw. indirekt durch das Auftauchen neuer Banden, die durch die Symmetrierniedrigung ramanaktiv werden. Alle Veränderungen sind reversibel. Es gibt keine Hinweise, daß sich Porphyrin-Untereinheiten in Fe- $\mu$ -oxo-Dimeren unterschiedlich verhalten. Durch Überwachung der struktursensitiven Banden läßt sich der elektronische Zustand des Chelats unter elektrochemischen Bedingungen verfolgen.

### 3.3.5 *in situ*-Ramanspektroskopie, sauerstoffgesättigte Elektrolytlösung

Wurde die Elektrolytlösung vor der Messung mit Sauerstoff gesättigt, waren über den gesamten Potentialbereich keine Veränderungen im Spektrum mehr feststellbar. Für  $(\text{FeTMPP})_2\text{O}$  war das Spektrum im Bereich  $200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1200 \text{ cm}^{-1}$  praktisch identisch mit dem von  $(\text{FeTMPP})_2\text{O}$  in

O<sub>2</sub>-freier Lösung bei  $E_{\text{RHE}} = 800$  mV. Einige wenige Gerüstbanden waren leicht verschoben. Ihre Lage zeigt Tabelle 10.

|                                      | O <sub>2</sub> -gesätt. | O <sub>2</sub> -frei |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| $\nu(\text{C}_m\text{-Phenyl})$      | 1241                    | 1245                 |
| $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$      | 1361                    | 1363                 |
| $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$ | 1554                    | 1557                 |

**Tabelle 10:** Änderungen charakteristischer Gerüstbanden des (*FeTMPP*)<sub>2</sub>O beim Übergang von sauerstofffreier zu sauerstoffgesättigter Lösung

Da das Spektrum bei ankoordiniertem Disauerstoff sich kaum von dem des Fe(III) high spin-Zustandes unterscheidet, liegt offenbar der statistisch größte Teil der Fe-Zentren auch unter Reaktionsbedingungen in einem solchen Zustand vor.

Für den Mechanismus der Katalyse bedeutet dies, daß Elektronendichte nicht vornehmlich am Fe-Kern gespeichert wird. In diesem Falle müßten die typischen Bandenshifts nachweisbar sein, die mit der Größenänderung des Zentralions einhergehen. Es ist folglich davon auszugehen, daß der Elektronentransfer vom Fe-Zentrum zum ankoordinierten Sauerstoff schneller verläuft als der Transfer von der Elektrode zum Fe-Zentrum.

### 3.3.6 Koordinationsgeometrie des Sauerstoffmoleküls

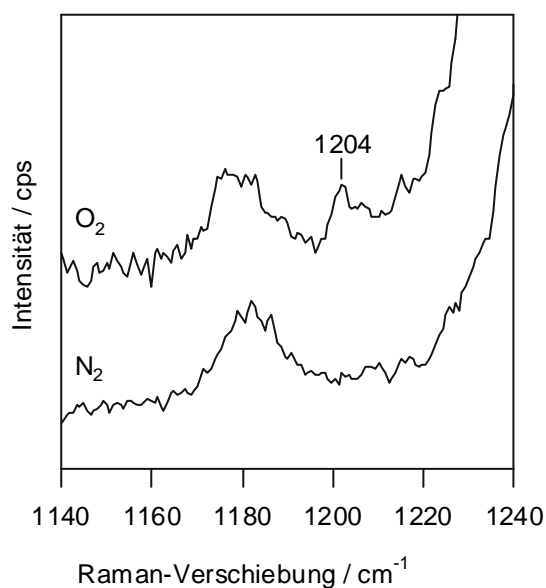
Eine Frage von zentraler Bedeutung ist die Koordinationsgeometrie des Sauerstoffmoleküls an das Porphyrinzentrum. Anhand der Frequenz der O–O-Streckschwingung des koordinierten Disauerstoffs kann entschieden werden, ob eine side on-Koordination („superoxo“) oder eine end on-Koordination („peroxo“) vorliegt [288,289].

Nakamoto [18,290] gibt für O<sub>2</sub>-Komplexe von Porphyrinen folgende  $\nu(\text{O-O})$ -Schwingungsfrequenzen an:

|   | CoTPPO <sub>2</sub> | FeTPPO <sub>2</sub> |
|---|---------------------|---------------------|
| $\nu(\text{O}-\text{O})$ end on / cm <sup>-1</sup>  | 1278                | 1195                |
| $\nu(\text{O}-\text{O})$ side on / cm <sup>-1</sup> | -                   | 1106                |

Diese Werte wurden für fünffach koordinierte, das heißt „basenfreie“ Porphyrine ermittelt. In der Praxis findet man jedoch überwiegend eine Konfiguration mit einem zweiten axialen Liganden. Biochemische Derivate tragen zumeist eine Base, während auf Kohlenstoff saure Oberflächengruppen diesen Platz einnehmen. Ein basischer  $\sigma$ -Donor kann die Elektronendichte am Metall zusätzlich erhöhen. Wenn diese Elektronendichte in den gebundenen Disauerstoff transferiert wird, kommt es zu einer weiteren O–O-Bindungsschwächung, angezeigt durch eine geringere Schwingungsfrequenz. Für saure axiale Liganden gilt entsprechend der umgekehrte Fall.

Eine Analyse der *in situ*-Ramanspektren von (FeTMPP)<sub>2</sub>O zeigt eine sehr schwachen Bande bei 1204 cm<sup>-1</sup>, die bei sauerstoffgesättigter Elektrolytlösung präsent ist, bei stickstoffgespülter Lösung jedoch verschwindet (Abbildung 50). Wenn der Einfluß der sauren Oberflächengruppen betrachtet wird, kann diese Bande als deutlicher Hinweis auf eine end on-Koordination der O<sub>2</sub>-Einheit an das Fe-Zentrum gewertet werden.



**Abbildung 50:** *in situ*-Ramanspektren von (FeTMPP)<sub>2</sub>O in sauerstoffgesättigter Lösung (oben) und sauerstofffreier Lösung (unten). Ist Sauerstoff präsent, wurde bei 1204 cm<sup>-1</sup> eine Bande beobachtet, die der  $\nu(\text{O}-\text{O})$  Streckschwingung bei einer end on-Koordination entspricht. Laser: 200 mW vor Optik / 457,9 nm.  $E_{\text{RHE}} = 400$  mV

### 3.4 Abschließende Diskussion der Meßergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurde eine Reihe von Ergebnissen präsentiert, die sowohl mit klassisch elektroanalytischen als auch spektroskopischen Techniken gewonnen wurde. Im kommenden Abschnitt soll eine Zusammenführung und kritische Diskussion dieser Teilaspekte erfolgen.

#### 3.4.1 Einfluß der Arylsubstituenten

Im Abschnitt 3.2.8 wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Potentiallage der Sauerstoffreduktion im CV und der Konstante  $S_p$  des *p*-Substituenten am Arylring festgestellt. Je elektronenziehender der Substituent, desto positiver, das heißt thermodynamisch günstiger, ist das Potential der Reduktion. Im MO-Schema entspricht dies einer Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors (Metalloporphyrin) und dem LUMO des Akzeptors (Sauerstoff). In Anlehnung an das Pearsonsche HSAB-Konzept wurde vorgeschlagen, mit dem Parameter der intramolekularen Härte  $\eta_{DA}$  diesen Effekt zu beschreiben [260,291]. Der Parameter ist dabei definiert als die halbe Energiedifferenz zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO. Die tatsächlichen Energien der Grenzorbitale müssen aus theoretischen Berechnungen gewonnen werden (DFT), deshalb konnte eine theoretische Überprüfung des experimentellen Befundes an Porphyrinen in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden.

Eine qualitative Erklärung dieses Verhaltens ist dennoch möglich: Die höchstliegenden Metallorbitale  $d_z^2$  und  $d_{x^2-y^2}$  sind gleichzeitig die Donor-HOMOs für die Elektronenübertragung zum Sauerstoff. Eine Verringerung der Elektronendichte an den koordinierenden Stickstofforbitalen durch elektronenziehende Substituenten vermindert die Abstoßung und damit die Energie der direkt gegenüberliegenden Metall-d-Orbitale, die an der Koordination beteiligt sind, also ebenfalls  $d_z^2$  und insbesondere  $d_{x^2-y^2}$ . Damit wird die Energiebarriere zwischen  $d_z^2$  und  $d_{x^2-y^2}$  zum Sauerstoff- $\pi^*$  kleiner und die Reduktion des Sauerstoff favorisiert. Der Effekt sollte für das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital aus Gründen der Orbitalsymmetrie ausgeprägter sein. Die spektroskopischen

Ergebnisse in Abschnitt 3.3.5 legen zumindest für Fe einen high spin-Zustand nahe, in dem das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besetzt und damit beteiligt ist. Bei Co liegen aufgrund der höheren Kernladung die Orbitale generell etwas niedriger, so daß auch dort der vorgeschlagene Mechanismus plausibel erscheint.

Auch auf die Kinetik der Sauerstoffreduktion haben die Substituenten einen Einfluß. In Abschnitt 3.2.7 wurde zur kinetischen Charakterisierung der Porphyrine die Austauschstromdichte  $j_0$  unter identischen Bedingungen mit der elektrochemischen Impedanzmessung ermittelt. Obwohl es keinen nahezu linearen Zusammenhang wie bei der Potentiallage gab, waren bestimmte Porphyrine kinetisch bevorzugt, allerdings diejenigen mit dem am wenigsten elektronenziehenden Substituenten. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Vergangenheit gemacht [183,260,291]. Die Vielzahl unterschiedlicher und nicht vergleichbarer Meßergebnisse hat in der Vergangenheit dazu geführt, daß es eine ebenso große Zahl unterschiedlicher Interpretationen gab. Ein gegenläufiger Trend von thermodynamischen und kinetischen Daten konnte jedoch nie beobachtet werden, denn katalytische Aktivität wurde aus jeweils einem der beiden Parameter abgeleitet. Zieht man jedoch in Betracht, daß bei einer 2-Elektronen-Reduktion mindestens ein Folgeschritt am Katalysator abläuft, ist ein solches Verhalten erklärbar. Ein thermodynamisch günstiger Katalysator kann kinetisch trotzdem schlecht abschneiden, wenn etwa die Orbitallage für die Sauerstoffreduktion günstig ist, für die Peroxid-Zersetzung aber nicht. Klarheit kann in diesem Punkt wiederum nur die Anwendung eines Rechenverfahrens bringen.

#### 3.4.2 Einfluß des Zentralions

Die notwendige Beschränkung auf nur drei Zentralionen ließ es nicht zu, detaillierte Untersuchungen zum Einfluß des Zentralions durchzuführen.

Wenig überraschend ist die praktisch nicht vorhandene Reduktionsaktivität der Nickelporphyrine. Die  $d^8$ -Konfiguration läßt wenig Spielraum für Elektronentransfers und verhindert damit die Sauerstoffkoordination. Bis zu einem gewissen Ausmaß wurden Nickelporphyrine dennoch

untersucht, um Vergleichswerte zu erhalten, denn die meisten theoretischen Rechnungen erfolgten an den inerten und vergleichsweise leicht darstellbaren Nickelderivaten.

Cobaltporphyrine waren den entsprechenden Fe-Derivaten in der Aktivität meist überlegen. Der Grund kann in einer günstigeren Orbitalüberlappung liegen. Das  $\text{Co}^{2+/3+}$ -Ion paßt sich aufgrund seines kleineren Durchmessers besser in den Porphyrinring ein. Bei einer Oxidation wird es sich daher nicht so extrem aus der Porphyrinebene herausbewegen wie es das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion tut. Ein Indiz dafür ist das Fehlen potentialsensitiver Raman-Banden bei den Messungen in Abschnitt 3.3.5. Damit kommt es auch nicht zu Verschiebungen in der Staffelung der d-Orbitale durch eine gestörte Koordinationsgeometrie. Klarheit in dieser Frage kann jedoch wiederum nur eine sorgfältige MO-Berechnung bringen, die die N-Donoren des Porphyrinringes, die Metall-Ring-Rückbindung und die Oberflächengruppe *trans* zum Sauerstoff einschließt.

Eine alternative Erklärung ist das bessere Verhalten der Co-Porphyrine gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wenn Co-Porphyrine eine höhere Katalaseaktivität haben, wird gebildetes  $\text{H}_2\text{O}_2$  schneller entfernt. Dies reduziert die Mischpotentialbildung (bessere Potentiallage) und blockiert das aktive Zentrum statistisch weniger (höhere Austauschstromdichte  $j_0$ ).

#### 3.4.3 Informationen zum Mechanismus

Die zentrale Frage war, ob zumindest bei einigen Modellsystemen ein direkter 4-Elektronen-Mechanismus beobachtbar ist. Nach den Messungen mit der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode mußte diese Frage verneint werden. Bei allen Makrozyklen war  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Ring nachweisbar.

Eine kinetische Analyse mit Hilfe von Levich-Plots und Koutecki-Levich-Plots zeigte zunächst, daß mit der verwendeten simplen Beschichtungstechnik die Sauerstoffreduktion nicht diffusionskontrolliert wird. Es gab in jedem Fall vor- oder nachgelagerte Reaktionen. Überdies folgte der entscheidende Schritt einem 2-Elektronen-Mechanismus.

Die Auswertung der Ringströme in RRDE-Experimenten zeigte, daß nur ein Bruchteil des umgesetzten Sauerstoffs als freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Elektrodennähe nachweisbar war. Offenbar war das Porphyrin aktiv an der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beteiligt, entweder über eine Disproportionierung mit nachfolgender Weiterreaktion des  $\text{O}_2$  oder zumindest teilweise als echter Elektrokatalysator. Dies wäre eine Erklärung für den kinetischen Strom im Koutecki-Levich-Plot.

Nimmt man einen 2-Elektronen-Schritt als Hauptreaktion an, stellt sich die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. In der Ortskurve der Impedanzmessung ist eindeutig nur ein Hauptschritt zu erkennen. Spektroskopische Untersuchungen zeigten zumindest für ein Fe-Zentrum, daß dieses über den gesamten Potentialbereich in einer oxidierten Form vorliegt, wenn Sauerstoff in der Elektrolytlösung präsent ist. Dies gilt also auch bei Potentialen, bei denen in sauerstofffreier Lösung sonst eine Reduktion des Fe-Zentrums erfolgt. Der Elektronentransfer  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{O}_2$  zu  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}_2^-$  ist offenbar schneller als der Transfer  $\text{Elektrode} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Dies stützt das Konzept der „reduktiven Adsorption“ des Sauerstoffs an das Zentralion. Wenn der erste Elektronentransfer derart begünstigt ist, liegt es nahe, den zweiten Schritt als geschwindigkeitsbestimmend zu betrachten, wie dies von Zagal et al. auch für Phthalocyanine gefunden wurde [260]. Voraussetzungen sind, daß der Elektronenfluß von der Elektrode zum Metallzentrum in beiden Stufen ähnlich verläuft und ein ausreichend hoher Protonenfluß.

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, daß die Zuordnung von diskreten Oxidationsstufen zu den einzelnen Reaktionspartnern bei solch komplexen Systemen prinzipiell problematisch ist. Es geht vielmehr um die partielle Verschiebung von Elektronendichte in entsprechende MOs.

Das Becksche Modell der „Redoxkatalyse“ gilt unter dieser Annahme, insofern das Metallzentrum der prinzipielle Redoxmediator ist. Eine exakte zeitliche Abfolge Reduktion des Zentralions  $\rightarrow$  Koordination des Sauerstoffmoleküls  $\rightarrow$  Übertragung des Elektrons auf das Sauerstoffmolekül unter Oxidation des Zentralions  $\rightarrow$  Erneute Reduktion des Zentralions  $\rightarrow$  Übertragung des zweiten Elektrons auf das Sauerstoffmolekül unter Oxidation des Zentralions usw. läßt sich allerdings so nicht aufrechterhalten. Unberücksichtigt bleibt beispielsweise die Rückwirkung einer geänderten Porphyringeometrie auf die Lage der relevanten Orbitale. Das

Modell sollte durch eine Einbeziehung solcher synergistischen Effekte beim Zusammenspiel von Metallzentrum, Porphyrinring und Sauerstoffspezies ergänzt werden.

#### 3.4.4 Informationen zu den Koordinationsgeometrien

Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß alle Porphyrine in dieser Untersuchung flach zur Kohlenstoffoberfläche koordiniert waren. Es gab keine Hinweise auf ein Splitting von Substituentenbanden, wohl aber Hinweise auf eine starke elektronische Interaktion des Porphyringerüsts und des Zentralions mit der Unterlage. Für die Elektrokatalyse bedeutet dies, daß ein Elektronentransfer über die Oberflächengruppe *trans* zum adsorbierten Sauerstoff erfolgt.

Für Sauerstoff wurde zumindest am Fe-Zentrum eine end on-Konfiguration gemessen. Dies stimmt überein mit der Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Hauptprodukt, wie es mit den elektroanalytischen Methoden gefunden wurde. Die sukzessive Bindung von 4 Protonen an ein end on-gebundenes Sauerstoffmolekül wäre extrem unwahrscheinlich.

#### 3.4.5 Folgerungen aus der Rolle des Chelatliganden

Die vorangegangene Diskussion hat gezeigt, daß das Chelat sehr wohl in den Reduktionsprozeß eingreifen kann. Es gab jedoch keine Hinweise, daß der Porphyrinring selbst am Prozeß der Elektronenübertragung beteiligt ist, etwa als eine Art temporärer Elektronenspeicher. CVs etwa zeigten, daß die Potentiale der Ringoxidation und Ringreduktion zumindest für Porphyrine weitab vom in wäßriger Lösung erreichbaren liegen. Der Redoxmediator ist das Zentralion.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit spielt der Chelatligand zwei Schlüsselrollen:

- Geometrische Fixierung. Das aktive Zentralion wird hinreichend fest koordiniert. Entsprechende Interaktionen des Liganden mit der Kohlenstoffoberfläche stellen einen intensiven elektronischen Kontakt zwischen Elektrode und Redoxmediator sicher.

- Elektronische Manipulation. Ein über Substituenten elektronisch modifizierter Chelatligand kann die metallzentrierten MOs in einer Weise manipulieren, daß der Elektronentransfer zum Sauerstoff begünstigt wird.

Für die Entwicklung zukünftiger makrozyklischer Elektrokatalysatoren läßt sich damit folgendes ableiten:

Entscheidend ist die individuelle elektronische Umgebung des Metallions. Ein intakter, das heißt durchkonjugierter Makrozyklus ist nicht notwendig, wie dies natürlich auch durch die sehr gute Aktivität der thermisch behandelten Makrozyklen belegt wird. Wie diese elektronische Umgebung geschaffen wird, ist zweitrangig. Es liegt natürlich nahe, eine N<sub>4</sub>-Umgebung zu schaffen.

Einzelne Parameter wie das Redoxpotential des komplexierten Zentralions oder die  $\sigma$ -Werte von Ringsubstituenten sind nicht geeignet, die katalytische Aktivität eines Chelats vorherzusagen. Weitere Einflüsse müssen berücksichtigt werden.

Vorgeschlagen wird ein integrierter Ansatz: Für eine Berechnung sollte ein Modell erstellt werden, das folgende Punkte umfaßt:

- alle d-Orbitale des Übergangsmetalls
- die Grenzorbitale des Porphyrinrings
- Energieänderungen der Ringorbitale und N(p $\sigma$ )-Orbitale durch Substituenteneinfluß
- mögliche Änderung der Orbitalüberlappung zwischen Metall und N-Donoratomen des Rings bei einer Deformation des Rings durch Metallexpansion
- $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen mit koordiniertem Sauerstoff
- $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkungen mit *trans*-ständigen axialen Liganden (d.h. den sauren Oberflächengruppen)

Basis für einen Vergleich können experimentelle Daten sein, wie sie in dieser Arbeit gewonnen wurden. Insbesondere werden Antworten auf folgende Fragen erwartet: Warum scheinen Co-Porphyrine aktiver als Fe-Porphyrine zu sein? Warum begünstigen elektronenziehende Substituenten die Potentiallage, verschlechtern aber kinetische Daten?

## 4 Zusammenfassung, Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an makrozyklischen Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen. Dazu sollten klassisch elektroanalytische und spektroelektrochemische Techniken zum Einsatz kommen.

Aufgrund der großen möglichen Variationsbreite der Eigenschaften und der relativ einfachen Synthese wurden *meso*-arylsubstituierte Metalloporphyrine als Modellsysteme für diese Klasse von Katalysatoren ausgewählt.

Um Vergleiche zwischen freien Porphyrinbasen und Metalloporphyrinen anstellen zu können, sollten die freien Basen getrennt synthetisiert und in einem zweiten Schritt metalliert werden. Die Porphyrinliganden wurden aus Pyrrol und entsprechenden Aldehyden durch Kondensation hergestellt. Die Metallierung erfolgte mit Metallsalzen in saurer Lösung. Synthesevorschriften wurden ausgearbeitet und Synthesen wurden durchgeführt für vier freie Porphyrinbasen mit den Substituenten Phenyl, *p*-Chlorphenyl, *p*-Methoxyphenyl und 4-Pyridyl und deren Komplexe mit Fe, Co und Ni. Von Fe(III)-Derivaten wurden sowohl  $\mu$ -oxo-Dimere als auch Chloride hergestellt. Reaktionsverlauf und Produkte wurden chromatografisch und UV-vis-spektroskopisch verfolgt. UV-vis-Daten wurden neu ermittelt und angegeben. Aufgrund der guten Reinheit der Produkte wurde keine aufwendige chromatografische Trennung durchgeführt.

Da makrozyklische Katalysatoren in der Praxis in Gasdiffusionselektroden auf Kohlenstoffträgern eingesetzt werden, mußte eine einfache Nachbildung dieser Umgebung gefunden werden. Die Herstellung von Gasdiffusionselektroden im Labormaßstab schied für die große Zahl von Komplexen aus. Ein drip coating-Prozeß auf pyrolytischem Graphit wurde für geeignet befunden. Dabei wurde eine definierte Menge einer Maßlösung des Porphyrins auf eine polierte Graphitoberfläche von 0,2 cm<sup>2</sup> aufgebracht und das Lösungsmittel verdunstet. Es resultierten

Oberflächenkonzentrationen im Bereich

$10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>. Elektroden und Zubehör für die Elektrodenvorbereitung und elektroanalytische Messungen wurden hergestellt. Die Kohlenstoffoberfläche wurde elektrochemisch, elektronenmikroskopisch und spektroskopisch charakterisiert und mit Referenzmaterialien verglichen.

Die gebildeten Schichten waren nicht langzeitstabil, für vergleichende Messungen unter identischen Bedingungen jedoch geeignet. Eine Einbettung in leitende Polymerfilme wurde wegen des präparativen Aufwandes verworfen. Eine thermische Behandlung der Katalysatoren wäre möglich gewesen, wurde aber nicht durchgeführt, um spektroskopisch mit intakten Molekülen arbeiten zu können. Es ging weniger darum, hochleistungsfähige Katalysatoren zu entwickeln, als die grundlegenden Prozesse zu verstehen.

Die porphyrinmodifizierten Elektroden wurden mit der zyklischen Voltammetrie in saurer wäßriger Elektrolytlösung untersucht. Peakpotentiale in sauerstofffreier Lösung wurden angegeben und diskutiert. Es waren Redoxreaktionen sowohl am Zentralion als auch am Porphyrinring zu beobachten. Eine genaue Zuordnung der Peaks war jedoch bei dieser einfachen Technik oftmals nicht möglich. CVs in sauerstoffgesättigter Lösung zeigten bereits Trends in der Aktivität auf. Ausgewertet wurde die Lage des Sauerstoff-Reduktionspeaks. Nickelporphyrine waren erwartungsgemäß inaktiv. Cobaltporphyrine zeigten meist eine etwas geringere Überspannung der Reduktion als Eisenporphyrine. Fe- $\mu$ -oxo-Dimere unterschieden sich in der Aktivität nicht von monomeren Fe-Porphyrinen.

Ein Einfluß des *p*-ständigen Substituenten am Arylring war ebenfalls mit der CV-Technik nachweisbar. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Reduktionsüberspannung und  $S_p$ -Koeffizient der Gruppe am Arylring gefunden. Der Effekt und damit die Spreizung der Reduktionspotentiale war bei Co-Porphyrinen weit größer als bei Fe-Porphyrinen.

Ein Vergleich kinetischer Daten der Porphyrine wurde anhand der Austauschstromdichte  $j_0$  vorgenommen. Dazu wurden elektrochemische Impedanzmessungen an den Porphyrinen unter identischen Bedingungen durchgeführt. Es wurde ein Modell der relevanten Elektrodenprozesse

erstellt. Die Modellparameter wurden auf Basis der gemessenen Frequenzverteilung mit NLLS-Fits an die Meßdaten angepaßt. Eine Analyse der Simulationsdaten lieferte Vergleichswerte für  $j_0$  und die Doppelschichtkapazität. Es zeigte sich ein Einfluß des Ringsubstituenten auch auf die kinetische Leistungsfähigkeit der Katalysatoren, jedoch nicht so definiert wie dies bei der Verminderung der Überspannung der Fall war.

Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode sollten Einblick in den Mechanismus der Reduktion bringen. Insbesondere die Anzahl der übertragenen Elektronen war von Interesse. Die schlechte Stabilität der Schichten verhinderte ein Screening über alle Substanzen. Die eingehende Analyse eines der leistungsfähigsten Katalysatoren mit Levich- und Koutecki-Levich-Plots zeigte jedoch keinen Hinweis auf eine 4-Elektronen-Reduktion. Da auch Impedanzmessungen keinen Hinweis auf einen zweiten Mechanismus enthielten, wurde ein 2-Elektronen-Mechanismus für alle Modellsysteme angenommen.

Eine 2-Elektronen-Reduktion hätte die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Elektrodennähe zur Folge gehabt. Um dies zu untersuchen, wurden Graphiteinsätze für eine Scheibe-Ring-Elektrode hergestellt und mit Porphyrinen modifiziert. Der Platinring der Scheibe-Ring-Elektrode wurde als Sensor für freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  benutzt. Aufgrund mechanischer Einschränkungen war die Auswertbarkeit der Polarisationskurven wenig befriedigend. Es wurde jedoch in allen Fällen eine Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen. Die Menge war jedoch nur ein Bruchteil dessen, was bei einer reinen Reduktion zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu erwarten gewesen wäre. Daraus wurde geschlußfolgert, daß die Porphyrine selbst an der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beteiligt sind. Aus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung wurde weiterhin geschlossen, daß das Sauerstoffmolekül in einer gewinkelten superoxo-Konfiguration an die Metallzentren koordiniert.

Spektroskopische Untersuchungen sollten Einblick geben in das Verhalten der Chelate auf der Kohlenstoffoberfläche und unter elektrochemischen *in situ*-Bedingungen.

Dazu wurden die Substanzen zunächst IR-spektroskopisch und ramanspektroskopisch mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen in Reinsubstanz untersucht. Aufgrund eines

umfangreichen Literaturvergleichs mit gemessenen und berechneten Bandenpositionen wurde eine umfassende Bandenzuordnung erstellt und diskutiert.

Aufgrund der schlechten Reflektivität des Kohlenstoffs waren spektroskopische Untersuchungen von Porphyrinschichten auf Kohlenstoff nur mit der Resonanz-Ramanspektroskopie möglich.

Bereits *ex situ*-Ramanspektren auf Graphit zeigten deutliche Unterschiede zu den Spektren der Reinsubstanzen. Insbesondere im niederfrequenten Bereich, der hauptsächlich Schwingungen des Metallzentrums enthält, gab es Bandenverschiebungen. Veränderungen an Substituentenbanden hingegen wurden nicht beobachtet. Geschlußfolgert wurde daraus eine intensive elektronische Wechselwirkung der Chelate mit der Kohlenstoffoberfläche. Die Porphyrine waren offenbar flach koordiniert mit Oberflächengruppen des Kohlenstoffs als axialen Liganden am Zentralion.

Spektroelektrochemische *in situ*-Untersuchungen wurden zunächst in sauerstofffreier Lösung durchgeführt, um das Verhalten des weitgehend ungestörten Komplexes zu studieren. Bei Potentialvariation der Elektrode zeigten insbesondere Fe-Porphyrine die typischen Bandenshifts, die mit der Veränderung des elektronischen Zustandes des Zentralions einhergehen. Diese Verschiebungen wurden eingehend diskutiert und konnten einer Verformung des Porphyrinringes zugeordnet werden. Es war möglich, aus den charakteristischen Banden Aussagen zum elektronischen Zustand des Chelats bei Potentialvariation abzuleiten.

In sauerstoffhaltiger Lösung waren die Markerbanden wenig potentialsensitiv. Aus dem Verhalten wurden Vorschläge zur Art des Elektronentransfers zum ankoordinierten Sauerstoff abgeleitet.

Eine end on-Koordination des Sauerstoffmoleküls konnte zumindest für Fe-Porphyrine spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die erzielten Ergebnisse ergaben ein konsistentes Gesamtbild:

- Fe- und Co-Porphyrine sind aktiv und haben ähnliche Aktivitäten der Sauerstoffreduktion. Co-Porphyrine werden vom Chelatliganden massiver beeinflusst als Fe-Porphyrine.

- Der Einfluß der *meso*-Arylsubstituenten als Modell für die elektronischen Verhältnisse im Komplexliganden ist evident und kann im Fall der Überspannung mit den Hammett-Konstanten der Substituenten korreliert werden.
- end on-Koordination des Sauerstoffs und damit primär H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung über 2 Elektronen konnte unabhängig elektroanalytisch und spektroskopisch nachgewiesen werden.
- Das theoretische Konzept der Redoxkatalyse wurde für das Metallzentrum bestätigt, jedoch in einigen Punkten präzisiert.
- Der eigentliche Redoxmediator ist das Zentralion. Das Porphyrin dient nur der Bereitstellung einer optimalen N<sub>4</sub>-Umgebung mit passender Orbitalüberlappung beziehungsweise einer Fixierung des aktiven Zentrums. Es gab keine Hinweise einer Beteiligung des Rings am Elektronentransfer.

### **4.2 Ausblick, Vorschläge für anschließende Untersuchungen**

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß bereits subtile Änderungen der elektronischen Umgebung weitab vom eigentlichen Reaktionszentrum merkliche Auswirkungen auf die elektrokatalytischen Eigenschaften haben. Diese Effekte können mit simplen MO-Betrachtungen nicht mehr erklärt werden. Es wäre daher wünschenswert, wenn die vorliegenden Ergebnisse mit einem Rechenverfahren überprüft werden könnten. Die Analyse sollte zumindest die Grenzorbitale des Porphyrinringes enthalten, die d-Orbitale des Übergangsmetalls, den koordinierten Sauerstoff sowie einen zusätzlichen axialen Liganden.

Eine Analyse der Deformationen des Porphyrins unter Potentialeinfluß liegt wohl selbst angesichts heutiger Rechenleistung noch in weiter Zukunft. Sie hätte den Vorteil, daß auch die beobachteten Bandenshifts im Schwingungsspektrum unabhängig abgeleitet werden könnten sowie Änderungen von Bindungslängen und Bindungswinkel berechenbar wären.

Die mechanischen Belastungen, die ein einfacher Porphyrinfilm auf einer rotierenden Elektrode erfährt, lassen den Film schnell degradieren, was zu schlecht auswertbaren Resultaten führt. Diese

Techniken scheinen demnach wenig geeignet, den Reduktionsmechanismus weiter zu untersuchen, wie dies auch zahlreiche andere Arbeitsgruppen erfahren mußten. Die elektrochemische Impedanzmessung liefert dagegen einen ähnlich hohen, wenn nicht besseren Informationsgehalt als klassische Techniken. In zukünftigen Untersuchungen sollte diese Methode deshalb ausgebaut werden. Es müßten Wege gefunden werden, Katalysatoren definiert und langzeitstabil auf der Elektrodenoberfläche zu fixieren. Zusätzliche Diffusionsbarrieren, die dadurch entstünden, könnten unter Umständen in der Anpassung erkannt und entfernt werden.

Spektroskopische Untersuchungen sollten sich auf die Ramanspektroskopie stützen. Mit der IR-Technik ist es vermutlich nicht möglich, auf den außerordentlich schlecht reflektierenden Kohlenstoffelektroden *in situ*-Untersuchungen durchzuführen, zumal der Stofftransport der Reaktanden bei den üblichen Reflektionsmethoden durch die extrem dünnen Lösungsfilm bei *in situ*-IR-Techniken zusätzlich behindert ist.

Es sollte geprüft werden, ob sich zusätzliche Information gewinnen läßt, wenn man bei ramanspektroskopischen Untersuchungen die Anregungswellenlänge wechselt oder ganz auf den Resonanzeffekt verzichtet. Die in dieser Arbeit notwendige Soret-Anregung beschränkt die Information auf *in plane*-Porphyrinbanden. Schwingungen, die aus der Ebene führen oder nicht zum Chromophor gehören, werden damit kaum angeregt. Insbesondere Substituentenbanden oder Schwingungen, die den gebundenen Sauerstoff umfaßten, waren somit schlecht beobachtbar. Möglicherweise bringt bereits die Oberflächenvergrößerung beim Übergang zu Elektroden aus beschichteten, aktivierten Rußen die gewünschte Erhöhung der Streulichtausbeute.

Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung vorausgesetzt, könnten auch Messungen des Polarisationsgrades einzelner Banden möglich werden, die Aussagen über die Symmetrie dieser Übergänge liefern würden.

Die Reihe der untersuchten Porphyrine sollte auf präparativ anspruchsvollere, aber aktivere Substanzen ausgeweitet werden. Dies könnte Modifikationen an den Substituenten umfassen, wie zusätzliche Metallzentren, aber auch Übergangsmetalle höherer Perioden als Zentralion.

Insbesondere Iridium scheint ein aussichtsreicher Kandidat zu sein, der selbst im Monomer unter bestimmten Bedingungen zumindest zu einer pseudo-4-Elektronenreduktion befähigt ist.

Es wäre außerdem zu prüfen, welche der eingesetzten Techniken auch auf chemisch fixierte Makrozyklen übertragbar sind. Auf Ruß oder Kohlenstoff pyrolysierte Porphyrine oder Phthalocyanine könnten durchaus noch eine genügend intakte Molekülstruktur haben, um auswertbare Schwingungsspektren zu liefern. Dasselbe gilt für Porphyrine, die zum Beispiel in eine leitfähige Polymermatrix eingebunden sind.

Alle diese Vorschläge belegen, daß makrozyklische Katalysatoren von einer technischen Anwendung auch heute noch ein gutes Stück entfernt sind. Mögen noch so gute Kennlinien in Brennstoffzellen mit dieser Stoffklasse erreichbar sein, die fehlende Langzeitstabilität ist die Achillesferse dieser Systeme. Eine Standzeit von 100 Stunden oder weniger ist technisch nicht diskutabel. Die Gründe für den vorzeitigen Abbau liegen immer noch größtenteils im Dunkeln.

Eine Reihe von Vorteilen lassen dennoch die Forschung an diesen Katalysatoren nicht abreißen. Stellvertretend seien die geringen Kosten und die Methanol-Toleranz genannt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß in den zwölf Monaten vor dem Einreichen dieser Arbeit die Weltmarktpreise für Platin und Palladium um jeweils 30 Prozent gestiegen sind, unter anderem eine direkte Folge der verstärkten Nachfrage durch die Hersteller von Brennstoffzellen. Die Unempfindlichkeit gegenüber Methanol empfiehlt Makrozyklen für den Einsatz in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Gepaart mit dem grundsätzlich simplen Aufbau dieser Systeme, der im Vergleich zu Edelmetallen bedenkenlosen Entsorgung und den geringen Kosten für Peripherie sind durchaus Consumerprodukte oder sogar Einwegbrennstoffzellen mit Porphyrinen denkbar. Der Bereich der sehr hohen Leistungs- und Energiedichten wird hingegen eine Domäne der Edelmetallkatalysatoren bleiben.

---

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald, *Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie* 1 (1894) 122
- [2] A. Hamnett, *Catalysis Today* 38 (1997) 445
- [3] T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2620
- [4] J.B. Goodenough, R. Manoharan: „New Oxide Catalysts for Oxygen Electrodes“, in D. Scherson et al. (ed.): „Proc. of the ECS Workshop on Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry, Cleveland, OH, Oct.29 – Nov. 1 1991, ECS Workshop Proc. 92-11, ECS, Pennington, NJ, 1992
- [5] R. Jasinski, *Nature* 201 (1964) 1212
- [6] R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1965) 526
- [7] H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, *J. Catalysis* 28 (1973) 8
- [8] F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 353
- [9] M. Savy, P. Andro, C. Bernard, G. Magner, *Electrochimica Acta* 18 (1973) 191
- [10] H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 133
- [11] P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, S. Tyagi, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 81
- [12] E.C. Niederhoffer, J.H. Timmons, A.E. Martell, *Chem. Rev.* 84 (1984) 137
- [13] D.W. Thomas, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1338
- [14] F. Pruckner, *Z. Phys. Chem. A* 190 (1942) 101
- [15] T.G. Spiro, T.C. Streckas, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 338
- [16] J.M. Burke, J.R. Kincaid, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6077
- [17] H. Ogoshi, Y. Saito, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4194
- [18] T. Watanabe, T. Ama, K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 440
- [19] M. Kozuka, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2162

- 
- [20] T. Vangberg, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6227
- [21] M.C. Piqueras, C. McMichael Rohlfing, *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997) 81
- [22] R. Zwaans, J.H. van Lenthe, D.H.W. den Boer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 367 (1996) 15
- [23] M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1139
- [24] K. Araki, L. Angnes, C.M.N. Azevedo, H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 205
- [25] M. Yuasa, T. Nagaiwa, M. Kato, I. Sekine, S. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2612
- [26] D.G. Zhu, D.F. Cui, M.C. Petty, M. Harris, *Sensors and Actuators B - Chemical* 12 (1993) 111
- [27] T.L. Blair, J.R. Allen, S. Daunert, L.G. Bachas, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2155
- [28] N. Ushizawa, T. Shimomura, Pat. US 4 957 615 (1990)
- [29] E.S. Ribeiro, Y. Gushikem, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3589
- [30] M.K. Amini, S. Shahrokhian, S. Tangestaninejad, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2502
- [31] M. Biesaga, K. Pyrzynska, M. Trojanowicz, *Talanta* 51 (2000) 209
- [32] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 77 (1998) 347
- [33] J. Grodkowski, D. Behar, P. Neta, P. Hambright, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 248
- [34] N. Sonoyama, M. Kirii, T. Sakata, *Electrochemistry Communications* 1 (1999) 213
- [35] X. Yin, J.R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 27
- [36] I.D. Cunningham, T.N. Danks, K.T.A. O'Connell, P.W. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 2133
- [37] M. das Dores Assis, A. Junqueira Botelho de Melo, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Mol. Cat. A* 97 (1995) 41
- [38] K.M. Smith, *Photodynamic Therapy (PDT)*, UC Davis 1999, [www-chem.ucdavis.edu/groups/smith/PDT\\_Research/pdt.html](http://www-chem.ucdavis.edu/groups/smith/PDT_Research/pdt.html)
- [39] N. Kishii, N. Asai, K. Kawasumi, S. Tamura, J. Seto, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1)

- (1988) 16
- [40] J. Basu, K.K. Ronatgi Mukherjee, B.B. Bhomwick, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 39 (1995) 39
- [41] R.C. Cogdell, J.G. Lindsay, *Tibtech* 16 (1998) 521
- [42] D.C. Mauzerall, *Clinics in dermatology* 16 (1998) 195
- [43] R. Gibbison, T.M. Peakman, J.R. Maxwell, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 9057
- [44] A.I. Scott, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 4961
- [45] S.M. El-Sabagh, *Fuel Processing Technology* 57 (1998) 65
- [46] K. Xu, J.G. Rankin, T.D. Lash, *Vibrational Spectroscopy* 18 (1998) 157
- [47] M. Selke, M.F. Sisemore, R.Y.N. Ho, D.L. Wertz, J.S. Valentine, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 117 (1997) 71
- [48] J.P. Johnston, R. Labeque, C.A.J.K. Thoen, A.C. Convents, A. Busch, A. Fredj, EPA Pat. EP 0 596 186 A1 (1994)
- [49] M.K.C. Moens, EPA Pat. EP 0 692 947 A1 (1994)
- [50] J.P. Collman, T. Eberspacher, L. Fu, P.C. Herrmann, *J. Mol. Cat. A* 117 (1997) 9
- [51] P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2010
- [52] F.P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling, D. Kusch: „Porphyrins and Related Compounds“, in: E. Schaumann (ed.) „Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry“, Bd. E-9dF, Thieme, New York, Stuttgart, 1997
- [53] D.W. Thomas, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1335
- [54] E.B. Fleischer, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 493
- [55] C. Guo, X. He, G. Zhou, *Youji Huaxue* 11 (1991) 416
- [56] A.D. Adler, F.R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145
- [57] A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem* 32 (1967) 476
- [58] A. Treibs, N. Häberle, *Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 183

- 
- [59] E.I. Choi, E.B. Fleischer, *Inorg. Chem.* 1 (1963) 94
- [60] G.A. Mirafzal, H.M. Bosse, J.M. Summer, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 623
- [61] C.M. Drain, X. Gong, *Chem. Comm.* 21 (1997) 2117
- [62] J. W. Buchler: „Synthesis and Properties of Metalloporphyrins“, in: D. Dolphin (ed.) "The Porphyrins", Vol. I/10, Academic Press, New York, 1978-79
- [63] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. inorg. nucl. Chem.* 32 (1970) 2443
- [64] E.B. Fleischer, E.I. Choi, P. Hambright, A. Stone, *Inorg. Chem.* 9 (1964) 1284
- [65] E.B. Fleischer, T.S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2403
- [66] H.C. Longuet-Higgins, C.W. Rector, J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1174
- [67] J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1168
- [68] W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1218
- [69] M. Zerner, M. Gouterman, *Theoret. Chim. Acta* 4 (1966) 44
- [70] S.J. Chantrell, C.A. McAuliffe, R.W. Munn, A.C. Pratt, *Coord. Chem. Rev.* 16 (1975) 259
- [71] J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 915
- [72] D. Spangler, G.M. Maggiora, L.L. Shipman, R.E. Christoffersen, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7470
- [73] D. Spangler, G.M. Maggiora, L.L. Shipman, R.E. Christoffersen, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7478
- [74] L. Serrano-Andres, M. Merchan, M. Rubio, B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 195
- [75] S. Yamamoto, G.H.F. Diercksen, M. Karelson, *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000) 590
- [76] T. Hashimoto, Y.K. Choe, H. Nakano, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 1894
- [77] Z. Zwaans, J.H. van Lenthe, D.H.W. den Boer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 339 (1995) 153
- [78] R. Zwaans, J.H. van Lenthe, D.H.W. den Boer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 367 (1996) 15

- 
- [79] Y.D. Wu, K.W.K. Chan, C.P. Yip, E. Vogel, D.A. Plattner, K.N. Houk, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 9240
- [80] A Ghosh, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 189
- [81] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, P. Ballone, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8914
- [82] K. Prendergast, T.G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9728
- [83] D.P. Piet, D. Danovich, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 1653
- [84] C.H. Reynolds, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 401 (1997) 267
- [85] A. Ghosh, E. Gonzalez, T. Vangberg, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1363
- [86] X.Y. Li, R.S. Czernuszewicz, J.R. Kincaid, Y.O. Su, T.G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 31
- [87] M. Atamian, R.J. Donohoe, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2236
- [88] E. Unger, M. Beck, R.J. Lipski, W. Dreybrodt, C.J. Medforth, K.M. Smith, R. Schweitzer-Stenner, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10022
- [89] J. Baker, P.M. Kozlowski, A.A. Jarzecki, P. Pulay, *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997) 59
- [90] S.C. Jeoung, D. Kim, K.H. Ahn, D.W. Cho, M. Yoon, *Chem. Phys. Lett.* 241 (1995) 533
- [91] R. Felton, N.T. Yu: „Resonance Raman Scattering“, in: D. Dolphin (ed.) "The Porphyrins", Vol. III/8, Academic Press, New York, 1978-79
- [92] P. Hildebrandt, M. Tsuboi, T.G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2274
- [93] L.L. Gladkov, A.M. Shulga, *J. Inorg. Biochem.* 59 (2-3) 486
- [94] M. Gouterman: „Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and related Rings“, in: D. Dolphin (ed.) "The Porphyrins", Vol. III/1, Academic Press, New York, 1978-79
- [95] R. Hoffmann, M.M.L. Chen, D.L. Thorn, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 503

- 
- [96] Y.K. Choe, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 380
- [97] S.Y. Kim, D.A. Tryk, I.T. Bae, M. Sandifer, R. Carr, M.R. Antonio, D.A. Scherson, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10359
- [98] C. Daul, C.W. Schlöpfer, A. von Zelewsky, *Struct. Bonding* 36 (1979) 129
- [99] S. Fukuzumi, K. Miyamoto, T. Suenobu, E. van Caemelbecke, K.M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2880
- [100] O. El Mouhaid , C. Coutanceau , E.M. Belgsir , P. Crouigneau , J.M. Leger , C. Lamy , *J Electroanal Chem* 426 (1997) 117
- [101] O. El Mouhaid, A. Rakotondrainibe, P. Crouigneau, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 455 (1998) 209
- [102] L. Czuchajowski, T. Malinski, EPA Pat. 0 376 889 (1989)
- [103] T.J. Savenije, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 720
- [104] A. Ciszewski, G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.* 426 (1997) 125
- [105] G.X. Wan , E. Tsuchida , K. Shigehara , F.C. Anson , *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 179 (1984) 239
- [106] C. Shi, F.C. Anson, *Inorg. Chimica Acta* 225 (1994) 215
- [107] L.Y. Johansson, R. Larsson, *J. Mol. Catalysis* 38 (1986) 61
- [108] J. Hayon , A. Raveh , A. Bettelheim , *J. Electroanal. Chem.* 359 (1993) 209
- [109] M. Yuasa , T. Nagaiwa , M. Kato , I. Sekine , S. Hayashi , *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2612
- [110] T. Suzuki, Y. Soejima, H. Nishide, E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 1036
- [111] A. Bettelheim, R. Chan, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 110 (1980) 93
- [112] D.A. Buttry, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 59
- [113] K.C. Oh, K.A. Kim, I.R. Paeng, D. Baek, K.J. Paeng, *J. Electroanal. Chem.* 468 (1999) 98

- 
- [114] B. Ballarin, S. Masiero, R. Seeber, D. Tonelli, *J. Electroanal. Chem.* 449 (1998) 173
- [115] A. Ciszewski, G. Milczarek, *J. Electroanal. Chem.* 469 (1999) 18
- [116] F. Maseras, *New J. Chem.* 4 (1998) 327
- [117] E. Tsuchida, T. Komatsu, K. Arai, K. Yamada, H. Nishide, C. Böttcher, J.H. Fuhrhop, *J. Chem. Soc. - Chem. Comm.* 10 (1995) 1063
- [118] R. Koerner, J.L. Wright, X.D. Ding, M.J.M. Nasset, K. Aubrecht, R.A. Watson, R.A. Barber, F.A. Walker, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 733
- [119] J. Wu, T. Komatsu, E. Tsuchida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 15 (1998) 2503
- [120] E.R. Birnbaum, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, H.B. Gray, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 1751
- [121] C. Jeoung, D. Kim, K.H. Ahn, D.W. Cho, M. Yoon, *Chem. Phys. Lett.* 241 (1995) 533
- [122] L.M. Mink, M.L. Neitzel, L.M. Bellomy, R.E. Falvo, R.K. Boggess, B.T. Trainum, P. Yeaman, *Polyhedron* 16 (1997) 2809
- [123] K.M. Kadish, M.M. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3326
- [124] F.A. Walker, D. Beroiz, K.M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3484
- [125] K.M. Kadish, M.M. Morrison, L.A. Constant, L. Dickens, D.G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8387
- [126] K. Kadish, M. Morrison, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 980
- [127] Y.M. Goh, W. Nam, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 914
- [128] W.K. Seok, M.Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 16 (1995) 1239
- [129] X. Cao, M. Wang, Y. Guan, J. Li, Y. Sun, *Wuji Huaxue* 4 (1988) 6
- [130] Z. Zhu, X. Huang, D. Jiang, H. Yu, R. Chen, *Wuji Huaxue Xuebao* 9 (1992) 139
- [131] A. Giraudeau, H.J. Callot, M. Gross, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 201
- [132] S.N. Terekhov, A.M. Shulga, *J. Mol. Struct.* 484 (1999) 63
- [133] D.W. Thomas, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5111

- 
- [134] T.G. Spiro, J.M. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5482
- [135] R.J.H. Clark, T.J. Dines, *Angew. Chem.* 98 (1986) 131
- [136] J.R. Ferraro, K. Nakamoto: „Introductory Raman Spectroscopy“, Academic Press, San Diego, 1994
- [137] N. Kobosev, W. Monblanova, *Acta Physicochim. URSS* 1 (1934) 611
- [138] N. Kobosev, W. Monblanova, *Zh. Fiz. Chim.* 7 (1936) 645
- [139] W. Grubb, *Nature* 198 (1963) 883
- [140] J.O'M. Bockris, Z.S. Minevski, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1471
- [141] A.J. Appleby: „Electrocatalysis“, in B.E. Conway et al. (ed.) „Comprehensive Treatise of Electrochemistry“ Vol. 7, Plenum Press, New York, London, 1983
- [142] R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* 79 (1979) 139
- [143] J.P. Collman, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5145
- [144] G.N. La Mar, F.A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1790
- [145] R. Guilard, S. Brandès, C. Tardieux, A. Tabard, M. L'Her, C. Miry, P. Gouerec, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11727
- [146] J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6027
- [147] I.A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1980
- [148] L.M. Proniewicz, J. Odo, J. Goral, C.K. Chang, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2105
- [149] U. Simonis, K. Skidmore, E. Louie, H. Tan, *J. Inorganic Biochem.* 67 (1997) 127
- [150] A. Tanaka, PhD Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, 1987
- [151] Y.O. Su, T. Kuwana, S.M. Chen, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 288 (1990) 177
- [152] D.W. Pang, Z.L. Wang, C.S. Cha, *J. Electroanal. Chem.* 325 (1992) 219
- [153] A. Biloul, F. Coowar, O. Contamin, G. Scarbeck, M. Savy, D. Van den Ham, J.

- Riga, *J. Electroanal. Chem.* 350 (1993) 189
- [154] P. Gouerec, A. Biloul, O. Contamin, G. Scarbeck, M. Savy, J.M. Barbe, R. Guillard, *J. Electroanal. Chem.* 398 (1995) 67
- [155] A.J. Appleby, M. Savy, *Electrochimica Acta* 22 (1977) 1315
- [156] P. Gouerec, M. Savy, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2653
- [157] O. Contamin, C. Debiemme-Chouvy, M. Savy, G. Scarbeck, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 721
- [158] P. Gouerec, M. Savy, J. Riga, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 743
- [159] J.A.R. van Veen, J.F. Van Baar, C.J. Kroese, J.G.F. Coolegem, N. De Wit, H.A. Colijn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 693
- [160] J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 700
- [161] J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, J.F. van Baar, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 801
- [162] J.A.R. van Veen, C.J. Kroese, Pat. OS 28 55 117
- [163] A.L. Bouwkamp-Wijnoliz, B.J. Palys, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.* 406 (1996) 195
- [164] J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 177 (1981) 2827
- [165] A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. van Veen, S.C. Tang, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 379
- [166] A.L. Bouwkamp-Wijnoliz, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3141
- [167] A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1641
- [168] G. Lalande, R. Cote, G. Tamizhmani, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignardbailey, L.T. Weng, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2635
- [169] G. Tamizhmani, J.P. Dodelet, D. Guay, G. Lalande, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 41
- [170] G. Faubert, G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand,

- Electrochimica Acta* 41 (1996) 1689
- [171] M. Ladouceur, G. Lalande, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, M.L. Trudeau, R. Schulz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1974
- [172] G. Faubert, R. Cote, J.P. Dodelet, M. Lefevre, P. Bertrand, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2589
- [173] G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1379
- [174] K.A. Radyushkina, M.R. Tarasevich, O.A. Levina, *Russian J. of Electrochemistry* 30 (1994) 586
- [175] K.A. Radyushkina, O.A. Levina, M.R. Tarasevich, *Russian J. of Electrochemistry* 30 (1994) 991
- [176] M.R. Tarasevich, E.I. Khrushcheva: „Electrocatalytic Properties of Carbon materials“, in: B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White (eds.) „Modern Aspects of Electrochemistry“, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983
- [177] G.Q. Sun, J.T. Wang, R.F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1087
- [178] S. Gupta, D. Tryk, S.K. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, R.F. Savinell, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 673
- [179] S.L. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 889
- [180] S.L. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell, *J. Electroanal. Chem.* 462 (1999) 63
- [181] K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 457
- [182] K. Wiesener, A. Fuhrmann, *Z. Phys. Chemie, Leipzig* 261 (1980) 411
- [183] K. Wiesener, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1073
- [184] W. Seeliger, A. Hamnett, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 763
- [185] M. Tsionsky, O. Lev, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2132
- [186] A. Widelöv, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 2493
- [187] M. Kirschenmann, D. Wöhrle, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1403

- 
- [188] T. Okada, M. Gokita, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 815
- [189] T. Sawaguchi, T. Matsue, K. Itaya, I. Uchida, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 703
- [190] E. Claude, T. Addou, J.M. Latour, P. Aldebert, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57
- [191] O. Ikeda, T. Kojima, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 3335
- [192] A. Widelöv, R. Larsson, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 187
- [193] Y. Yang, A.C.C. Tseung, Z.G. Lin, *J. Electroanal. Chem.* 370 (1994) 159
- [194] L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, J. Wojaczynski, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 109
- [195] C.N. Shi, F.C. Anson, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1613
- [196] B. Steiger, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3355
- [197] C.N. Shi, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4554
- [198] C.N. Shi, B. Steiger, F.C. Anson, *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995) 319
- [199] C. Shi, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9564
- [200] H.Z. Yu, J.S. Baskin, B. Steiger, F.C. Anson, A.H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 484
- [201] G.M. Brown, F.R. Hopf, J.A. Ferguson, T.J. Meyer, D.G. Witten, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5939
- [202] K. Araki, H.E. Toma, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 1577
- [203] H.E. Toma, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 307
- [204] J.P. Collman, L.L. Chng, D.A. Tyvoll, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 1311
- [205] J.P. Collman, P.S. Wagenknecht, J.E. Hutchinson, *Angew. Chem.* 33 (1994) 1620
- [206] R.R. Durand Jr., C.S. Bencosme, J.P. Collman, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2710
- [207] Y. Lemest, M. Lher, *J. Chem. Soc. - Chem. Comm.* 14 (1995) 1441
- [208] G.J. Park, S. Nakajima, A. Osuka, K. Kim, *Chemistry Letters* 4 (1995) 255

- 
- [209] H.Y. Liu, M.J. Weaver, C.B. Wang, C.K. Chang, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 145 (1983) 439
- [210] P.L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* 110 (1998) 226
- [211] C.L. Ni, I. Abdalmuhdi, C.K. Chang, F.C. Anson, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1158
- [212] F. D'Souza, Y.Y. Hsieh, G.R. Deviprasad, *Chem. Comm.* 9 (1998) 1027
- [213] C. Shi, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7928
- [214] I. Bhugun, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7253
- [215] C.L. Ni, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4754
- [216] M. Yuasa, B. Steiger, F.C. Anson, *J. Porphyrins Phthalocyanins* 1 (1997) 181
- [217] E. Piperaki, H. Berndt, E. Jackwerth, *Analytica Chimica Acta* 100 (1978) 589
- [218] C.N. Shi, K.W. Mak, K.S. Chan, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 321
- [219] S.J. Dong, Q.S. Qiu, R. Guilard, A. Tabard, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 171
- [220] T. Osaka, M. Nishikawa, S. Nakamura, *Denki Kagaku* 52 (1984) 370
- [221] D.W. Pang, Z.L. Wang, *J. Electroanal. Chem.* 340 (1992) 35
- [222] S.J. Dong, Q.S. Qiu, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 314 (1991) 223
- [223] N. Phougat, P. Vasudevan, Santosh, A.K. Shukla, *J. Power Sources* 46 (1993) 61
- [224] E.K.W. Lai, P.D. Beattie, F.P. Orfino, E. Simon, S. Holdcroft, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2559
- [225] J. Premkumar, R. Ramaraj, *J. Mol. Cat. A* 142 (1999) 153
- [226] M.R. Tarasevich, A. Sadkovski, E. Yeager: „Oxygen Electrochemistry“, in B.E. Conway et al. (ed.) „Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 7, Plenum Press, New York, London, 1983
- [227] N.N. Greenwood, A. Earnshaw: „Chemie der Elemente“, VCH, Weinheim, 1990
- [228] R.E. Panzer, P.J. Elving, *Electrochimica Acta* 20 (1975) 635

- 
- [229] B. Lersmacher, H. Lydtin, W.F. Knippenberg, *Chem. Ing. Tech.* 39 (1967) 833
- [230] R.J. Taylor, A.A. Humffray, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 42 (1973) 347
- [231] E. Yeager, J.A. Molla, S. Gupta: „The Electrochemical Properties of Graphite and Carbon“, in: S. Sarangapani, T.R. Akridge, B. Schumm (eds.) „The Electrochemistry of Carbon“ Case Center for Electrochemical Sciences, Cleveland, OH, 17.-19. August 1983, ECS Proc. 84-5, ECS, Pennington, NJ, 1984
- [232] K.F. Blurton, *Electrochimica Acta* 18 (1973) 869
- [233] H. Shi, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1633
- [234] R.G. Greenler, T.L. Slager, *Spectrochimica Acta* 29A (1973) 193
- [235] G. Compagnini, O. Puglisi, G. Foti, *Carbon* 35 (1997) 1793
- [236] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126
- [237] K. Ray, R. McCreery, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4680
- [238] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 392
- [239] E.P. Gilbert, P.A. Reynolds, J.W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 1861
- [240] A. Elzing, A. van der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* 200 (1986) 313
- [241] A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* 214 (1986) 523
- [242] R.R. Durand, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 134 (1982) 273
- [243] S. Popovici, W. Leyffer, R. Holze, *J. Porphyrins Phthalocyanins* 2 (1998) 249
- [244] E. Song, C. Shi, F.C. Anson, *Langmuir* 14 (1998) 4315
- [245] C.L. Ni, F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4754
- [246] R. Holze, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1619
- [247] R. Holze, pers. Mitt.

- 
- [248] K. Shigehara, F.C. Anson, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2776
- [249] A.J Bard and L.R. Faulkner: „Electrochemical methods: fundamentals and applications“, Wiley, New York, 1980.
- [250] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters: „A.C. Techniques“, in E. Yeager et al. (ed.) „Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 9, Plenum Press, New York, London, 1984
- [251] C.H. Hamann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71 (1967) 612
- [252] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 303
- [253] M. Stelter, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, 1996
- [254] L.M. Mink, M.L. Neitzel, L.M. Bellomy, R.E. Falvo, R.K. Boggess, B.T. Trainum, P. Yeaman, *Polyhedron* 16 (1997) 2809
- [255] A. Giraudeau, H.J. Callot, J. Jordan, I. Ezhar, M. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3857
- [256] J. Shorter, *Chemie in unserer Zeit* 19 (1985) 197
- [257] D.H. McDaniel, H.C. Brown, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 420
- [258] J.H. Blanch, *J. Org. Chem. B* 10 (1966) 937
- [259] L. P. Hammett: „Physikalische Organische Chemie“, VCH, Weinheim, 1973
- [260] J.H. Zagal, M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cardenas-Jiron, M.J. Aguirre, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1349
- [261] J.M. Lerner, A. Thevenon: „The Optics of Spectroscopy“, Instruments S.A., Longjumeau, 1988
- [262] K.M. Barkigia, N.Y. Nelson, M.W. Renner, K.M. Smith, J. Fajer, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8643
- [263] J.M. Burke, J.R. Kincaid, S. Peters, R.R. Gagne, J.P. Collman, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6083
- [264] N. Blom, J. Odo, K. Nakamoto, D.P. Strommen, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2847
- [265] K. Itoh, T. Sugii, M. Kim, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1568

- [266] T.C. Streckas, P.S. Diamandopoulos, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1986
- [267] C. De Silva, K. Czarnecki, M.D. Ryan, *Inorg. Chimica Acta* 287 (1999) 21
- [268] T. Kitagawa, H. Ogoshi, E. Watanabe, Z.I. Yoshida, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2629
- [269] N. Parthasarathi, C. Hansen, S. Yamaguchi, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3865
- [270] S. Choi, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3683
- [271] B. Venkatech, S. Ramasamy, M. Mylrajan, R. Asokan, P.T. Manoharan, J.M. Rifkind, *Spectrochimica Acta A* 55 (1999) 1691
- [272] A. Stichternath, R. Schweitzer-Stenner, W. Dreybrodt, R.S.W. Mak, X.Y. Li, L.D. Sparks, J.A. Shelnut, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3701
- [273] P. Stein, A. Ulman, T.G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 369
- [274] X.Y. Li, R.S. Czernuszewicz, J.R. Kincaid, P. Stein, T.G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 47
- [275] J.A. Shelnut, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6644
- [276] T. Koyama, K. Itoh, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 209
- [277] A.H.R. Al-Obaidi, S.J. Rigby, S.E.J. Bell, J.J. McGarvey, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10960
- [278] K. Cermakova, B. Vlckova, V. Fort, F. Lednický, *J. Mol. Struct.* 349 (1995) 129
- [279] C. Piffat, D. Melamed, T.G. Spiro, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7441
- [280] L.D. Spaulding, C.C. Chang, N.T. Yu, R.H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2517
- [281] D. Scherson, S.L. Gupta, E. Yeager, M.E. Kordesch, J. Eldridge, R.W. Hoffman, 1982 Electrochem. Soc. Meeting, Ext. Abs. 35, Detroit, ECS, Pennington, NJ, 1982
- [282] D.P. Strommen, K. Nakamoto: „Laboratory Raman Spectroscopy“, J.Wiley & Sons, New York, 1984
- [283] H. Siebert: „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1966

- 
- [284] K. Nakamoto, *J. Mol. Struct.* 408/409 (1997) 11
- [285] J. Seth, V. Palaniappan, D.F. Bocian, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 2201
- [286] E. Schmidt, H. Zhang, C.K. Chang, G.T. Babcock, W.A. Oertling, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2954
- [287] J.A. Hofmann, Jr., D.F. Bocian, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1472
- [288] L.M. Proniewicz, A. Kulczycki, A. Weselucha-Birczynska, H. Majcherczyk, K. Nakamoto, *New J. Chem.* 1 (1999) 71
- [289] W.D. Wagner, I.R. Paeng, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5565
- [290] K. Nakamoto: „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“, Part B, 5. Aufl., Wiley, New York, 1997
- [291] G. Cardenas-Jiron, R. del Rio, R.A. Caro, J.H. Zagal, 51<sup>st</sup> Annual ISE Meeting 2000, Warschau, Ext. Abst. Nr. 79, ISE, 2000
- [292] C. Endisch, J.H. Fuhrhop, J. Buschmann, P. Luger, U. Siggel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2954
- [293] N.V. Ivashin, A.M. Shulga, S.N. Terekhov, K. Dzilinski, *Spectrochimica Acta A* 52 (1996) 1603
- [294] P. Hambright, pers. Mitt.
- [295] M. Stelter, R. Holze, C.H. Hamann, *Bull. Electrochem.* 14 (1998) 132
- [296] M. Ladouceur, G. Lalonde, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, M.L. Trudeau, R. Schulz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1974
- [297] L.J. Boucher, J.J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1340
- [298] Winnacker, Küchler: „Chemische Technologie“, Bd. 3, 4. Aufl., Carl Hanser München, Wien, 1983
- [299] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A5, 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1986
- [300] F. Beck, in R.C. Alkire et al. (ed.): „Advances in Electrochemical Science and Engineering“, Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1997

---

## 6 Thesen

- Unter spektroskopischer Reaktionskontrolle lassen sich *meso*-arylsubstituierte Metalloporphyrine einfach und in hoher Reinheit gewinnen. Nach der Metallierung ist UV-vis- und schwingungsspektroskopisch keine Verunreinigung mehr feststellbar. Für katalytische Anwendungen ist eine chromatographische Trennung deshalb nicht notwendig.
- Metalloporphyrine sind als Modellsysteme für makrozyklische Katalysatoren zur elektrochemischen Sauerstoffreduktion besonders geeignet, da sie bei verhältnismäßig einfacher Synthese viele Variationsmöglichkeiten in den elektronischen Eigenschaften bieten. Es bieten sich insbesondere die Einführung verschiedener Substituenten am Porphyrinring und die Einführung unterschiedlicher Übergangsmetalle als Zentralionen an.
- Arylsubstituierte Metalloporphyrine von Fe und Co katalysieren die elektrochemische Sauerstoffreduktion in saurer wässriger Lösung zumindest über einen 2-Elektronen-Mechanismus. Ni-Derivate sind katalytisch inaktiv, wurden aber oft in theoretischen Rechnungen untersucht und können deshalb als Brücke zur Theorie dienen.
- Eine vergleichende Untersuchung des katalytischen Verhaltens von Porphyrinen ist möglich, indem Katalysatorschichten im Monolagenbereich auf polierte Elektroden aus pyrolytischem Graphit aufgebracht werden. Einfacher Pyrolytischer Graphit als Elektrodenmaterial ist geeignet, es muß kein hochorientierter Graphit eingesetzt werden.
- Die Potentiallage der Sauerstoffreduktion an Metalloporphyrinen im zyklischen Voltammogramm folgt linear den Hammett-Konstanten der *para*-ständigen Substituenten an den *meso*-Arylringen.
- Vergleiche der Porphyrine hinsichtlich der Kinetik der Sauerstoffreduktion können anhand der Austauschstromdichte der modifizierten Elektroden angestellt werden. Die Austauschstromdichte kann unter identischen Bedingungen aus elektrochemischen Impedanzmessungen gewonnen werden.

- Mit rotierenden Elektroden kann der Mechanismus der Sauerstoffreduktion untersucht werden. An den einfachen Modellsystemen verläuft die Reduktion primär nur über einen 2-Elektronen-Mechanismus. Das in der Konsequenz gebildete Wasserstoffperoxid kann am Ring einer Scheibe-Ring-Elektrode detektiert und quantifiziert werden.
- Dünne Porphyrinschichten auf pyrolytischem Graphit lassen sich ramanspektroskopisch untersuchen, wenn man den Resonanz-Raman-Effekt ausnutzt. Es lassen sich Aussagen zur Orientierung der Moleküle relativ zur Oberfläche ableiten. Die Chelatmoleküle sind flach zur Oberfläche koordiniert, mit Oberflächengruppen des Graphits als axialen Liganden.
- *in situ*-Ramanspektroskopie unter elektrochemischer Potentialkontrolle ist möglich. Der elektronische Zustand des Zentralions läßt sich beobachten anhand charakteristischer Störungen der Porphyrinstruktur, die sich im Schwingungsspektrum manifestieren.
- Es läßt sich spektroskopisch nachweisen, daß der Sauerstoff an Eisenporphyrine gewinkelt linear koordiniert.
- Die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an Metalloporphyrinen kann mit einer Redoxkatalyse beschrieben werden. Redoxmediator ist das Zentralion. Der Chelatligand fungiert nicht als Elektronenspeicher, sondern stellt für das Zentralion eine optimale elektronische Umgebung bereit. Dadurch werden die d-Orbitale des Zentralions in einer Weise manipuliert, daß der Elektronentransfer zum ankoordinierten Sauerstoff begünstigt wird. Eine zusätzliche Funktion des Chelatliganden ist die Fixierung des aktiven Zentrums an der Elektrodenoberfläche.

## 7 Anhang

### 7.1 Anhang A: Bandenzuordnungen

Im folgenden werden Bandenzuordnungen für schwingungsspektroskopische Verfahren angegeben. Seiten 128 bis 130 enthalten die Zuordnungen für die Resonanz-Ramanspektroskopie, jeweils mit den Anregungswellenlängen 457,9 und 514,5 nm, bezogen auf das Spektrum im KBr-Preßling. Es folgen Zuordnungen für IR. Die freien Basen sind zum Vergleich jeweils mit angegeben. Basis der Zuordnung waren gemessene und berechnete Banden, die in der Literatur des Abschnitts 3.3.2 berichtet wurden.

Es gab in der Vergangenheit Ansätze, die Vielzahl der Schwingungen am Porphyrin systematisch zu bezeichnen (u.a. in [16,263]). Aufgrund der teils deutlichen Abweichungen und Unsicherheiten in der Zuordnung bei verschiedenen Autoren durch Bandenüberlagerungen, andere Substitutionsmuster etc. wurde diese Zählweise nicht übernommen.

Bandenbezeichnungen lauten:

|                      |   |
|----------------------|---|
| $\nu(\text{A-B})$    | A-B-Streckschwingung                                |
| $\delta(\text{A-B})$ | A-B-Deformationsschwingung ( <i>in plane</i> )      |
| $\gamma(\text{A-B})$ | A-B- Deformationsschwingung ( <i>out of plane</i> ) |

| Schwingung   | FeTPP  |       | CoTPP |       | NiTPP  |       | TPP   |       |
|--|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
|  | 514.5  | 457.9 | 514.5 | 457.9 | 514.5  | 457.9 | 514.5 | 457.9 |
|  |        | 206   |       | 206   |        | 206   |       | 206   |
|  |        | 231   |       |       |        |       |       |       |
|  |        | 315   |       |       |        |       |       |       |
|  |        | 325   |       |       |        | 325   |       |       |
| $\delta(\text{Por})$   | 337    | 339   | 333   | 336   | 331    | 334   | 336   | 339   |
| $\nu(\text{Fe-O-Fe oop})_{\text{svm}}$                                   | 359    |       |       |       |        |       |       |       |
|  |        | 382   |       |       |        |       |       |       |
| $\delta(\text{Por})+\nu(\text{Me-N})$                                    |        |       |       | 403   | 403    | 405   |       |       |
|  |        | 419   |       |       |        |       |       |       |
|  |        | 437   |       |       |        |       |       |       |
|  |        | 466   |       |       |        |       |       |       |
|  |        |       |       | 552   |        | 549   |       |       |
| $\delta(\text{Pyr.rot.})$  | 564    | 567   | 558   | 561 S | 560    | 561 S |       |       |
|  |        | 627   |       |       |        |       |       |       |
| $\delta(\text{Phenyl}), \text{Por deform.}$                              | 637    |       | 639   | 644   | 639    | 639   | 637   | 639   |
|  |        |       | 668   |       | 668    |       |       | 668   |
|  |        | 699   |       |       |        |       |       |       |
| $\delta(\text{Pyr.def.})_{\text{asvm}}$                                  | 826    | 831   |       |       | 828    | 831   | 827   | 831   |
| $\delta(\text{Pyr.def.})_{\text{asvm}}$                                  | 872    |       | 872   |       | 870    |       | 870   |       |
| Phenyl + $\delta(\text{Por})_{\text{svm}}$                               | 884    |       | 888   |       | 888    |       | 884   |       |
| Porph  | 963    | 966   |       |       | 964    | 966   | 962   | 965   |
|  |        | 984   |       |       |        |       |       |       |
| $\nu(\text{Pyr.breath}), \text{Phenyl}$                                  | 1002   | 1005  | 1004  | 1005  | 1005   | 1005  | 1002  | 1004  |
|  |        | 1014  |       |       |        |       |       |       |
| Phenyl ( $A_{1g}$ )  | 1031   | 1033  | 1034  | 1033  | 1033   | 1033  |       | 1033  |
| $\delta C_{\beta}\text{-H})_{\text{svm}} (A_{1g})$                       | 1075   | 1082  | 1079  | 1082  | 1076   | 1082  | 1079  | 1082  |
| Porph ?  | 1138   |       |       |       | 1138   |       | 1136  |       |
| $\delta C_{\beta}\text{-H})_{\text{svm}}$                                |        | 1190  | 1189  |       | 1192   |       |       |       |
| $\nu(C_m\text{-ph}) (A_{1g}) + \text{Phenyl}$                            | 1231 S | 1236  | 1231  | 1236  | 1235 S | 1236  |       | 1236  |
|  | 1242   |       |       |       | 1242   |       | 1240  |       |
| $\nu(C_m\text{-ph})$   |        |       | 1269  |       | 1271   |       |       | 1278  |
|  |        | 1290  |       |       |        | 1292  |       | 1295  |
| $\nu(C_{\alpha}\text{-C}_{\beta}) + \delta C_{\beta}\text{-H}) (A_{2g})$ | 1328   | 1331  |       |       | 1329   |       | 1328  | 1331  |
| $\nu(\text{Pyr.1/2ring})_{\text{sym}}$                                   |        | 1360  | 1375  | 1373  | 1377   | 1377  |       | 1360  |
| = $\nu(C_{\alpha}\text{-N}) (A_{1g}), \delta C_{\beta}\text{-H})$        |        | 1385  |       |       |        |       |       | 1385  |
| $\nu(C\text{-C})$  | 1439   |       |       |       | 1438   |       | 1438  | 1440  |
| $\nu(C_{\alpha}\text{-C}_{\beta}), \delta C_{\beta}\text{-H}) (A_{1g})$  | 1457   |       |       |       | 1457   |       | 1456  | 1460  |
| $\nu(C_a\text{-C}_m)_{\text{svm}}$                                       | 1474   | 1475  |       |       | 1470   |       |       |       |
| $\nu(C_a\text{-C}_m)_{\text{asvm}}$                                      | 1487   |       |       |       | 1487   |       | 1489  | 1492  |
| $\nu(C_{\beta}\text{-C}_{\beta}) (B_{1g})$                               | 1497   |       | 1500  |       | 1504   |       | 1498  | 1501  |
|  | 1540 S | 1542  | 1540  |       |        |       |       |       |
| $\nu(C_{\beta}\text{-C}_{\beta}) (A_{1g}) +$                             | 1550   |       |       | 1567  | 1551   | 1551  | 1552  |       |
| $\nu(C_{\alpha}\text{-C}_m)_{\text{asvm}}$                               | 1573 S |       |       |       |        | 1575  |       |       |
| $\nu(C_{\alpha}\text{-C}_m)_{\text{asvm}}$                               |        |       |       |       | 1593   |       |       |       |
| Phenyl ( $A_{1g}$ )  |        | 1597  |       | 1602  |        | 1599  |       | 1597  |
| $\nu(C_{\beta}\text{-H})_{\text{svm}}$                                   | 3101   |       |       |       | 3097   |       |       |       |

| Schwingung   | FeTMPP |        | CoTMPP |        | NiTMPP |       | TMPP   |       |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
|  | 514.5  | 457.9  | 514.5  | 457.9  | 514.5  | 457.9 | 514.5  | 457.9 |
|  |        |        |        |        |        | 219   |        |       |
|  |        | 254    |        |        |        | 252   |        | 255   |
|  |        | 286    |        |        |        |       |        |       |
| $\delta(\text{Por})$   | (333)  | 340    |        | 340    | 336    |       | 329    |       |
| Fe-N +<br>$\nu(\text{Fe-O-Fe oop})_{\text{svm}} (A_{1g})$  | 364    | 368    |        |        |        |       |        |       |
| $\delta(\text{Por})+\nu(\text{Me-N})$  | 384    |        | 382    | 386    | 388    | 399   |        | 327   |
|  |        |        |        |        | 398    |       |        |       |
| $\delta(\text{Por})+\nu(\text{Me-N})$  |        | 419    |        | 420    |        | 426   |        | 419   |
|  |        |        |        |        |        | 538   |        |       |
|  |        | 580    |        |        |        | 573   |        | 580   |
| $\delta(\text{Por})$   |        |        |        |        |        | 643   |        | (643) |
| $\delta(\text{Por})$   |        | 674    |        | 672    |        | 670   |        | 672   |
| $\delta(\text{disubst. Phenyl})_{\text{oop}}$  | 717    | 716    |        | 716    |        |       | 713    | 715   |
|  |        |        |        |        |        | 761   |        |       |
| $\nu(\text{disubst. Phenyl})$  | 781    | 785    | 780    | 785    | 782    | 785   | (780)  | 785   |
|  |        | 809    |        | 816    |        | 816   | 806    | 809   |
|  |        | 848    |        |        |        | 848   |        | 848   |
| $\delta(\text{Pyr.def.})_{\text{asvm}}$  | 874    | 874    | 870    |        | 871    | 874   | 872    | 874   |
| $\delta(\text{Pyr.def.})_{\text{svm}} \text{ Phenyl } (A_{1g})$  | 888    | 891    | 889    | 891    | 892    | 891   | 887    |       |
| Porph.-Bande   | 963    |        |        |        | 965    | 965   | 963    | 964   |
| $\nu(\text{Pyr.breath}), \text{ Phenyl } (A_{1g})$   | 999    | 999    | 995    | 1000   | 1002   | 1002  | 999    | 1002  |
| $(\text{Pyr.1/2ring})_{\text{asym}} +$<br>$\delta(C_{\beta}\text{-H})_{\text{asvm}} (B_{2g})$  | 1014   | 1016   | 1010   | 1016 S | 1015   | 1016  |        |       |
| $\delta(C_{\beta}\text{-H})_{\text{svm}} (A_{1g})$   | 1080   | 1081   | 1078   | 1081   | 1080   | 1081  | 1078   | 1081  |
|  | 1123   |        |        |        | 1124   |       |        |       |
|  |        |        |        |        |        |       | 1136   |       |
| $\gamma(\text{C-O}) \text{ Phenyl-OCH}_3$  | 1181   | 1177   | 1188   | 1177   | 1192   | 1177  | 1210   | 1177  |
| $\nu(C_{\text{m}}\text{-Phenyl}) (A_{1g}) +$<br>Methoxy-subst-Bande  | 1239   | 1239   | 1237   | 1239   | 1241   | 1242  | 1241   | 1240  |
| $\nu(C_{\text{m}}\text{-Phenyl})$  | 1267   | 1268   | 1264   | 1269   |        |       |        | 1283  |
|  |        | 1292   |        | 1292   |        | 1295  |        | 1300  |
|  |        |        |        |        |        |       | 1320 S |       |
| $\nu(C_{\alpha}\text{-C}_{\beta}) + \delta(C_{\beta}\text{-H}) (A_{2g})$   | 1331   | 1344 S | 1340   | 1344   | 1340   | 1341  | 1329   |       |
| $\nu(\text{Pyr.1/2ring})_{\text{sym}} (A_{1g})$<br>= $\nu(C_{\alpha}\text{-N}) + \delta(C_{\beta}\text{-H})$                             | 1360   | 1362   |        |        |        |       | 1360   |       |
|  |        | 1369 S | 1369   | 1372   | 1372   | 1374  |        | 1382  |
| $\nu(C_{\alpha}\text{-C}_{\beta}), \delta(C_{\beta}\text{-H}) (A_{1g})$  | 1452   | 1454   |        |        | 1455   | 1456  | 1453   | 1456  |
| ? $\nu(\text{C-C})$  |        |        | 1469   | 1465   |        | 1465  |        |       |
| $\nu(C_{\beta}\text{-C}_{\beta}) (B_{1g}) /$<br>$\nu(C_{\alpha}\text{-C}_{\text{m}})_{\text{asvm}}$                                      | 1494   | 1498   | 1493   |        | 1499   | 1499  | 1492   | 1495  |
|  |        |        | 1504   | 1504   |        |       |        |       |
| $\nu(C_{\beta}\text{-C}_{\beta}) (A_{1g}), \delta(C_{\beta}\text{-H}) +$<br>$\nu(C_{\alpha}\text{-C}_{\text{m}})_{\text{asvm}} (B_{1g})$ | 1552   |        | 1543   |        | 1540   | 1540  | 1550   | 1549  |
|  | 1559 S | 1563   | 1566   | 1569   | 1565   | 1565  |        |       |
|  | 1575 S |        | 1584   |        | 1584   |       |        |       |
| Phenyl $(A_{1g})$  | 1605   | 1607   | 1605   | 1607   |        | 1607  |        | 1607  |

| Schwingung   | FeTPyP |       | CoTPyP |       | NiTPyP |       | TPyP   |       |      |
|--|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|------|
|  | 514.5  | 457.9 | 514.5  | 457.9 | 514.5  | 457.9 | 514.5  | 457.9 |      |
|  | (217)  |       |        |       | 219    |       |        |       |      |
|  | 253    |       |        |       |        |       |        |       |      |
| $\delta(\text{Por}) + \nu(\text{M-N}) (A_{1g})$  | 334    | 337   | 336    | 337   | 340    | 340   | 322    | 325   |      |
| Fe-N +<br>$\nu(\text{Fe-O-Fe oop})_{\text{svm}}$   | 365    |       |        |       |        |       |        |       |      |
| $\delta(\text{Por}) + \delta(\text{Pyrid}) (A_{1g})$   | 386    | 387   | 381    | 386   | 393    | 402   | 356    |       |      |
| $\delta(\text{Pyrid})$   | 641    | 641   | (640)  | (642) |        |       | 636    |       |      |
|  | (666)  | 668   | 663    |       |        |       |        |       |      |
|  | 735 B  |       | 740    |       | 730    |       | 737    |       |      |
|  | 850    |       | (852)  |       | (855)  |       | 852    |       |      |
| $\delta(\text{Pyr.def.})_{\text{asvm}}$  | 874    |       | 873    |       | 874    |       | 873    |       |      |
| $\delta(\text{Por})_{\text{svm}} (A_{1g})$   | 898    | 901   | 899    | 901   | 900    | 901   | 893    | 897   |      |
| Porph $(A_{1g})$   | (968)  |       | 967    |       | 968    |       | 968    |       |      |
| $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)_{\text{svm}} (A_{1g})$  | 1001   | 1004  | 1003   | 1004  | 1003   | 1004  | 1001   | 1004  |      |
| (Pyr.1/2ring) $_{\text{asym}}$ +<br>$\delta(\text{C}_\beta\text{-H})_{\text{asvm}} (A_{1g})$       | 1017 S |       |        |       | 1024 S |       | 1025 S |       |      |
| Pyr $\delta(\text{C-H}) (A_{1g})$  | 1064   |       |        |       |        |       |        |       |      |
| $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})_{\text{svm}} (A_{1g})$  | 1084   | 1098  | 1085   | 1089  | 1090   | 1093  | 1086   | 1089  |      |
|  | 1124   |       |        |       |        |       |        |       |      |
| Porph ?  |        |       | 1144   |       | 1144   |       | 1144   |       |      |
| $\delta(\text{Pyrid}) (A_{1g})$  | 1188   |       | 1190   |       | 1196   |       |        |       |      |
| $\delta(\text{Pyrid}) (A_{1g})$  | 1213   | 1217  | (1216) | 1216  | 1215   | 1221  | 1216   |       |      |
| $\delta(\text{C}_m\text{-Pyr}) (A_{1g})$   | 1237   |       | 1233   |       |        |       |        |       |      |
|  |        |       | 1243   | 1245  | 1246   | 1245  | 1249   | 1243  | 1247 |
| $\delta(\text{Pyr}) (A_{1g})$  |        |       |        |       | 1292   |       | 1292   |       |      |
| -  | 1342   | 1347  | 1342   | 1347  |        |       |        |       |      |
| $\nu(\text{Pyr.1/2ring})_{\text{sym}}$<br>= $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N}) (A_{1g})$               | 1358   | 1361  | 1366   | 1371  | 1357   | 1375  | 1359   | 1361  |      |
| $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)_{\text{svm}} (A_{1g})$  | 1453   | 1458  | 1459   | 1468  | 1455   | 1458  | 1454   | 1457  |      |
| $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta) (B_{1g}) +$<br>$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)_{\text{asvm}}$ | 1489   | 1495  | 1505   | 1503  | 1500   | 1502  | 1490   | 1492  |      |
| $\delta(\text{Pyrid})$   | 1527   |       | 1530   |       | 1530   |       | 1534   |       |      |
| $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta) (A_{1g}) +$<br>$\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_m)_{\text{asvm}}$ | 1555   | 1546  | 1558   |       |        | 1559  | 1554   | 1551  |      |
|  |        |       | 1559   | 1570  |        | 1571  |        |       |      |
|  |        |       |        |       | 1597   |       | 1597   |       |      |
|  | 1609   |       |        |       | 1612   |       |        |       |      |
|  | 1630   |       |        |       | 1630   |       |        |       |      |

| <b>IR-Schwingung</b>            | <b>FeTPP</b> | <b>CoTPP</b> | <b>NiTPP</b> | <b>TPP</b> |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------|
|                                 | 723          | 725          | 724          | 725        |
|                                 |              | 740          |              |            |
|                                 |              |              |              | 754        |
| Pyr. Ring                       |              | 794          | 792          | 800        |
|                                 |              | 835          | 835          |            |
|                                 |              |              |              | 875        |
|                                 |              | 899          | 899          |            |
|                                 |              | 914          | 914          |            |
|                                 | 966          | 962          | 966          | 965        |
|                                 | 980          |              | 979          | 979        |
| $r(\text{Pyr.C-H})$             | 1002         | 1004         | 1005         | 1001       |
| $r(\text{Pyr.C-H})$             | 1016         | 1022         | 1022         |            |
| $r(\text{Pyr.C-H})$             |              |              |              | 1030       |
| $\delta(\text{C-H})$            |              | 1072         | 1072         | 1072       |
| monosubst.<br>Phenyl            |              | 1155         | 1155         | 1155       |
|                                 |              | 1176         | 1176         | 1175       |
|                                 |              | 1207         | 1207         | 1211       |
|                                 |              |              |              | 1220       |
| $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$ |              | 1350         | 1350         | 1350       |
|                                 |              | 1373 S       | 1375         | 1373       |
|                                 | 1386         | 1388         |              | 1386       |
|                                 | 1398         |              |              | 1398       |
|                                 | 1419         |              |              | 1419       |
| $\delta(\text{Pyr.C-H})$        | 1440         | 1438         | 1438         | 1440       |
|                                 | 1456         | 1456         | 1456         | 1456       |
| $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$ | 1472         | 1472         | 1472         | 1472       |
| $\nu(\text{Phenyl C-C})$        | 1489         | 1489         | 1489         | 1489       |
|                                 | 1506         | 1506         | 1506         | 1506       |
|                                 | 1539         | 1539         | 1539         | 1539       |
| $\nu(\text{Pyr.C-C})$           | 1558         | 1558         | 1558         | 1558       |
| conj. Phenyl                    | 1575         | 1575         | 1575         | 1575       |
| $\nu(\text{Phenyl C-C})$        | 1597         | 1598         | 1598         | 1595       |

| <b>IR-Schwingung</b>        | <b>FeTMPP</b> | <b>CoTMPP</b> | <b>NiTMPP</b> | <b>TMPP</b> |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| Pyr. Ring                   | 787           | 787           | 787           | 787         |
|                             |               |               | 795           |             |
| Pyr. Ring                   | 800           | 800           |               | 803         |
|                             |               | 814           |               |             |
|                             |               |               | 823           |             |
|                             | 846           | 848           | 846           | 840         |
|                             |               |               | 856           |             |
|                             | 862 S         |               |               |             |
|                             | 875           |               |               |             |
| v(O-O)                      | 893           |               |               |             |
|                             |               | 945           | 945           |             |
|                             |               | 962           | 962           | 966         |
|                             |               |               |               | 981         |
| r(Pyr.C-H)                  | 997           | 999           | 1002          | 993         |
| r(Pyr.C-H)                  | 1020          | 1024          | 1026          |             |
| r(Pyr.C-H)                  | 1035          | 1037          | 1037          | 1037        |
| $\delta$ (C-H)              | 1070          | 1074          | 1074          | 1074        |
| p-subst. Phenyl             | 1107          | 1107          | 1109          | 1107        |
| -OCH <sub>3</sub>           | 1174          | 1173          | 1173          | 1174        |
|                             | 1203          | 1205          | 1205          |             |
| v(C-O)                      | 1247          | 1247          | 1247          | 1253        |
|                             | 1288          | 1288          | 1292          | 1288        |
| v(C $_{\alpha}$ -N)         | 1336          | 1352          | 1352          | 1352        |
|                             | 1373          | 1373          | 1373          | 1373        |
|                             | 1410          | 1410          | 1410          | 1410        |
|                             | 1420          | 1420          | 1420          | 1420        |
| $\delta$ (Pyr.C-H)          | 1437          | 1437          | 1439          | 1437        |
|                             | 1456          | 1456          | 1456          | 1456        |
| $\delta$ (CH <sub>3</sub> ) | 1463          | 1463          |               | 1463        |
| v(C $_{\alpha}$ -N)         | 1471          | 1471          |               | 1471        |
|                             | 1494          | 1489          |               |             |
| v(Phenyl C-C)               | 1510          | 1506          | 1506          | 1506        |
|                             | 1525          | 1521          |               |             |
| v(Pyr.C-C)                  | 1539          | 1539          | 1539          | 1539        |
|                             | 1559          | 1559          | 1559          | 1559        |
|                             | 1570          | 1570          | 1570          | 1570        |
| conj. Phenyl                | 1575          | 1575          | 1575          | 1575        |
| v(Phenyl C-C)               | 1607          | 1607          | 1606          | 1607        |
|                             | 1635          | 1635          | 1635          | 1635        |

| <b>IR-Schwingung</b> | <b>FeTPyP</b> | <b>CoTPyP</b> | <b>NiTPyP</b> | <b>TPyP</b> |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
|                      |               |               |               | 785         |
| Pyrr. Ring           | 798           | 794           | 798           | 798         |
|                      |               |               |               | 842         |
|                      | 852           | 852           | 853           |             |
|                      | 873           |               |               |             |
|                      |               |               |               | 881         |
|                      |               | 889           | 885           |             |
| v(O-Fe-O)            | 891           |               |               |             |
|                      | 972           | 970           | 970           |             |
| Pyrid. Ring          | 995           | 997           | 1001          | 1002        |
| r(Pyr.C-H)           | 1018 S        |               | 1022 S        |             |
| $\delta$ (C-H)       | 1074          | 1072          | 1068          | 1068        |
|                      |               |               | 1118          |             |
|                      | 1128          |               |               |             |
|                      |               |               |               | 1157        |
|                      |               |               |               | 1188        |
|                      | 1203          | 1203          |               |             |
| Pyrid. Ring          | 1214          | 1213          | 1217          | 1213        |
| v(C $_{\alpha}$ -N)  | 1342          | 1352          | 1352          | 1352        |
|                      | 1348          |               |               |             |
|                      | 1408          | 1404          | 1411          | 1404        |
| v(Pyr.C-C)           | 1539          | 1544          | 1548          | 1541        |
| Pyrid. Ring          | 1593          | 1593          | 1610          | 1593        |

## 7.2 Anhang B: Präparation der Substanzen

### Methoden der Metallierung

Mehrere allgemeine Methoden für die Metallierung wurden in der Literatur angegeben, von denen folgende für die Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe in Frage kommen:

I Metallierung mit Metallacetaten in Eisessig oder Propionsäure bei ca. 100 °C

II Metallierung mit Metallacetaten oder Chloriden in DMF oder  $\text{CHCl}_3$  bei ca. 150 °C

Wurde die Metallierung in Säure durchgeführt, kam es gelegentlich zu einer Demetallierung des Porphyrins, besonders nach längeren Abkühlphasen der Reaktionslösung bis zur Filtration. In der heißen Lösung waren keine Spuren freier Base mehr nachweisbar, wohl aber im erhaltenen Niederschlag.

DMF löst nicht alle Metallsalze gut, besonders Nickelsalze sind problematisch.

Der Einsatz von Chloroform als Lösungsmittel führte zu keinem guten Erfolg. Obwohl das  $\text{CHCl}_3$  mit einer Säule aus basischem Aluminiumoxid gereinigt wurde, waren die daraus erhaltenen Pyridylporphyrine nicht stabil. Eine mögliche Erklärung ist die Zersetzung des  $\text{CHCl}_3$  zu HCl, welches mit Pyridylporphyrinen stabile Addukte bildet [292]

Waren die Metallsalze nicht im Reaktionsmedium direkt löslich, wurden sie in wenig heißem Methanol gelöst und zugegeben.

Der Reaktionsfortschritt wurde mit Dünnschichtchromatographie und UV-vis-spektroskopisch beobachtet. Als DC-Laufmittel kam eine 9:1-Mischung aus Chloroform und Toluol zum Einsatz. Die DC-Platte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mußte stets dunkel gehalten werden, da sich die Porphyrine auf der Platte sehr schnell zersetzten. Komplette metallierte Porphyrine konnten am Vorhandensein nur eines Flecks erkannt werden. Außerdem war das Fehlen der charakteristischen, roten Fluoreszenz unter langwelligem UV-Licht der unmetallierten Porphyrine ein sicheres Reinheitskriterium. UV-vis-Spektren aus der Reaktionslösung wurden aufgenommen, indem ein Aliquot von etwa 100  $\mu\text{l}$

entnommen und in 1 ml eines passenden Lösungsmittel verdünnt in die Küvette transferiert wurden.

Fe- $\mu$ -oxo-Dimere wurden nicht mit Alkoholen gewaschen, da die Möglichkeit der Bildung stabiler Addukte nicht auszuschließen war [293].

### **TPP**

750 ml Propionsäure wurden zum Sieden erhitzt. Mit einem Gaseinleitungsrohr wurde Luft eingeblasen. Ein Gemisch aus 14 ml (0,2 mol) frisch destilliertem Pyrrol und 20 ml (0,2 mol) Benzaldehyd wurde binnen 5 Minuten zugetropft. Nach 45 min Sieden wurde das Ölbad entfernt und die Lösung über Nacht langsam abgekühlt. Nach Filtration wurde der Filterkuchen mehrmals mit heißem Methanol und heißem Wasser gewaschen. Violette, metallisch glänzende Kristalle, Ausbeute ca. 20 %. UV-vis-Spektrum in Aceton.

### **FeTPPCI**

0,3074 g (0,5 mmol) TPP wurden in 40 ml siedendem DMF aufgelöst. Nach einigen min am Rückfluß war alles TPP völlig gelöst, es lag eine dunkle, rotviolette Lösung vor.

0,150 g (0,9 mmol) wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  wurde zugegeben und 2 h refluxiert. Farbumschlag nach braun. Abkühlung im Eisbad und Zugabe von 50 ml Eiswasser führte zur Fällung eines schwarzen, schlecht filtrierbaren Niederschlages. Waschen nur mit Wasser. Schwarzbraune Kristalle, Ausbeute ca. 50 %. UV-vis-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$ .

### **CoTPP**

0,3074 g (0,5 mmol) TPP wurden in 40 ml siedendem DMF aufgelöst. Nach einigen min am Rückfluß war alles TPP völlig gelöst, es lag eine dunkle, rotviolette Lösung vor. Bei Zugabe von 0,1245 g (0,5 mmol)  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erfolgte sofort ein Farbumschlag nach blutrot. Nach 15 min war kein unmetalliertes Porphyrin mehr nachweisbar (DC, keine rote Fluoreszenz). Die Reaktionslösung wurde 15 min im Eisbad abgekühlt und 40 ml Eiswasser zugesetzt. Schlecht

filtrierbarer Niederschlag, der mit DMF, Methanol und Wasser gewaschen wurde. Nach einigen Stunden ließ sich aus der Mutterlauge eine weitere Fraktion des CoTPP gewinnen. Dunkle, rotviolette Kristalle, Ausbeute 1. Fraktion ca. 35 %, UV-vis-Spektrum in Benzol.

### **NiTPP**

0,3074 g (0,5 mmol) TPP wurden in 40 ml siedendem DMF aufgelöst. Nach einigen min am Rückfluß war alles TPP völlig gelöst, es lag eine dunkle, rotviolette Lösung vor. Bei Zugabe von 0,1189 g (0,5 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 30 min Rückfluß war noch kein vollständiger Umsatz gegeben (DC), deshalb wurden weitere 0,1189 g Nickelsalz eingesetzt und 60 min weiter refluxiert. Ein zunehmender Farbumschlag nach braun-grau zeigte das Ende der Metallierung an, das UV-vis-spektroskopisch (Reaktionslsg. in DMF) nachgewiesen wurde. Nach 30 min Erkalten im Eisbad und Zugabe von 40 ml Eiswasser konnte ein gut filtrierbarer Niederschlag gewonnen werden, der mit Wasser und Methanol gewaschen wurde. Metallisch glänzende, dunkelviolette Kristalle, Ausbeute ca. 65 %, UV-vis-Spektrum in Benzol.

### **TMPP**

750 ml Propionsäure wurden zum Sieden erhitzt. Mit einem Gaseinleitungsrohr wurde Luft eingeblasen. Ein Gemisch aus 14 ml (0,2 mol) frisch destilliertem Pyrrol und 23 ml (0,2 mol) p-Methoxy-Benzaldehyd wurde binnen 5 Minuten zugetropft. Nach 45 min Sieden wurde das Ölbad entfernt und die Lösung über Nacht langsam abgekühlt. Nach Filtration wurde der Filterkuchen mehrmals mit heißem Methanol und heißem Wasser gewaschen. Große violette, flitterartig glänzende Kristalle, Ausbeute ca. 20 %. UV-vis-Spektrum in Aceton.

### **(FeTMPP)<sub>2</sub>O**

0,150 g (0,204 mmol) TMPP wurden in 50 ml siedender Propionsäure gelöst. 0,225 g (0,8 mmol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  wurden portionsweise zugegeben, wodurch sich die Lösung nach braungrau verfärbte. Nach Einengen um ca. 20 ml wurde abgekühlt, kaltes Wasser zugesetzt und die Lösung mit konzentrierter NaOH-Lösung neutralisiert. Schwarzbrauner, gut filtrierbarer

Niederschlag. Waschen mit heißem Wasser. Schwarzbraune Kristalle, Ausbeute ca. 65 %. UV-vis-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$ .

### **FeTMPPCl**

0,150 g (0,204 mmol) TMPP wurden in 40 ml siedendem DMF aufgelöst. Nach einigen min am Rückfluß war alles TMPP völlig gelöst, es lag eine dunkle, violette Lösung vor. 49 mg (0,3 mmol) wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  wurden zugegeben und 2 h refluxiert. Dabei Farbumschlag von rot nach gelbbraun, Lösung blieb klar. Nach 1 h Eisbad Zugabe von 40 ml Eiswasser. Mäßig gut filtrierbarer, dunkelbrauner Niederschlag, Waschen nur mit Wasser. Ausbeute ca. 65 %, braune Kristalle, UV-vis-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$ .

### **CoTMPP**

0,367 g (0,5 mmol) TMPP wurden in 40 ml siedendem DMF aufgelöst. Nach einigen min am Rückfluß war alles TMPP völlig gelöst, es lag eine dunkle, violette Lösung vor. Nach Zugabe von 0,1245 g (0,5 mmol)  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 30 min Rückfluß änderte sich die Farbe nach blutrot. Mit DC konnte kein freies TMPP mehr nachgewiesen werden. Die Lösung wurde 15 min im Eisbad abgekühlt und 40 ml Eiswasser zugesetzt. Schlecht filtrierbarer Niederschlag, Waschen erfolgte mit Methanol und Wasser. Dunkelrote Kristalle, Ausbeute ca. 50 %, UV-vis-Spektrum in Benzol.

### **NiTMPP**

0,367 g (0,5 mmol) TMPP wurden in 40 ml siedendem DMF aufgelöst. Nach einigen min am Rückfluß war alles TMPP völlig gelöst, es lag eine dunkle, violette Lösung vor. Nach sukzessiver Zugabe von insgesamt 0,3 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  über 2 h war keine freie Base mehr nachweisbar (DC und UV-vis). Nach 20 min Abkühlen im Eisbad wurden 40 ml Eiswasser zugesetzt, worauf ein mäßig gut filtrierbarer Niederschlag gewonnen wurde. Waschen erfolgte mit Wasser und Methanol. Violette Kristalle, Ausbeute ca. 65 %, UV-vis-Spektrum in Benzol.

**TCPP**

1,4 g (0,01 mol) *p*-Chlor-Benzaldehyd wurde in 40 ml siedender Propionsäure gelöst. Innerhalb von 20 min wurden 0,7 ml (0,01 mol) frisch destilliertes Pyrrol zugetropft und danach 45 min refluxiert. Mit einem Glasrohr wurde während der letzten 20 min Luft eingeblasen. Der teerartige Rückstand wurde mit einer Fritte abgetrennt und mehrfach mit heißer Propionsäure, Methanol und Wasser gewaschen. Dabei löste sich der Rückstand (Polypyrrol) auf und es wurden violette, metallisch glänzende Kristalle erhalten. Ausbeute ca. 60%. UV-vis-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$ .

**FeTCPPCl**

0,150 g (0,19 mmol) TCPP wurden in 35 ml siedendem DMF gelöst, was eine blutrote Lösung ergab. 0,049 g (0,3 mmol)  $\text{FeCl}_3$  (wasserfrei) wurden zugesetzt und weiter refluxiert. Nach 30 min wurden weitere 0,030 g  $\text{FeCl}_3$  zugegeben. Innerhalb einer Stunde verfärbte sich die Lösung nach grüngelb und im UV-vis-Spektrum war keine freie Base mehr nachweisbar. Nach Abkühlen im Eisbad wurden 40 ml Eiswasser zugesetzt. Braunschwarzer Niederschlag, Waschen nur mit heißem Wasser. Braunschwarze Kristalle, Ausbeute ca. 65%. UV-vis-spektrum in  $\text{CHCl}_3$ .

**CoTCPP**

0,150 g (0,19 mmol) TCPP wurden in 30 ml siedendem DMF gelöst, was eine blutrote Lösung ergab. 0,1 g (0,4 mmol)  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden zugegeben, was einen sofortigen Umschlag nach braunrot bewirkte. Nach 45 min Refluxieren war im UV-vis-Spektrum keine freie Base mehr nachweisbar. Daraufhin wurde die Lösung im Eisbad abgekühlt und 40 ml Eiswasser zugesetzt. Braunroter Niederschlag, Waschen mit Wasser und Methanol. Tiefdunkelrote Kristalle, Ausbeute ca. 65%. UV-vis-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$ .

**(FeTPyP)<sub>2</sub>O**

0,100 g (0,1615 mmol) TPyP (Fluka) wurden in 40 ml 85%iger Ameisensäure gelöst. Nach einigen min färbte sich die Lösung grün, was auf die Bildung der Dikationen  $[\text{H}_4\text{TPyP}]^{6+}$

zurückzuführen war [294]. Es wurden 0,225 g (0,8075 mmol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (5facher Überschuß) zugegeben und 6 h am Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung langsam braun färbte. Ein Teil der Säure wurde im Vakuum abdestilliert, wenig kaltes Wasser zugesetzt und mit konzentrierter NaOH neutralisiert. Braunschwarzer Niederschlag, Waschen erfolgte nur mit Wasser. Schwarzbraune Kristalle, Ausbeute ca. 60%, UV-vis-Spektrum in 0.1 M  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

### **CoTPyP**

Die gesamte Reaktion wurde unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt, um die Oxidation des eingesetzten Co(II) zu unterbinden. 0,200 g (0,323 mmol) TPyP (Fluka) wurden in 30 ml siedendem DMF suspendiert, es erfolgte keine vollständige Auflösung. 0.1 g (0,402 mmol)  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden zugegeben und 1h refluxiert. Ein UV-vis-Spektrum der Reaktionslösung (in  $\text{CHCl}_3/10\%$  Phenol) zeigte noch Spuren freier Base, daraufhin wurden noch einmal 0,05 g  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt und eine weitere Stunde refluxiert bis zum vollständigen Umsatz. Nach 30 min Abkühlen im Eisbad konnte ein Niederschlag direkt aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Waschen erfolgte mit DMF, Wasser und Methanol. Rote Kristalle, Ausbeute ca. 80 %, UV-vis-Spektrum in 0.1 M  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

### **NiTPyP**

0,100 g (0.162 mmol) TPyP (Fluka) wurden in 50 ml siedendem Eisessig vollständig gelöst (dunkelviolette Lösung). 0,100 g (0,4 mmol)  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 4 ml heißem Methanol gelöst und zur TPyP-Lösung gegeben. Nach 2 h bildeten sich rote Flocken, nach weiteren 2 h war UV-vis-spektroskopisch keine freie Base mehr nachweisbar. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Niederschlag mit Wasser und wenig Methanol gewaschen. Tiefdunkelrote Kristalle, Ausbeute ca. 85 %, UV-vis-Spektrum in 0.1 M  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

### 7.3 Anhang C: UV-vis-Daten der eingesetzten Porphyrine

UV-vis-Daten der Porphyrine wurden ermittelt, indem  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösungen in Glasküvetten von 10 mm oder 1 mm optischer Weglänge gemessen wurden. Es war ein merklicher Einfluß des Lösungsmittels auf die Bandenlage zu beobachten.

Die Extinktionskoeffizienten der Soret-Bande waren bei allen Substanzen in etwa gleich. Es wurden jeweils Werte um  $2,7 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  ermittelt.

| Porphyrin | Banden |     | Lösungsmittel   |
|-----------|--------|-----|-----------------|
| TPP       | 368    | 546 | Aceton          |
|           | 414    | 591 |                 |
|           | 512    | 648 |                 |
| TMPP      | 392    | 593 | Aceton          |
|           | 419    | 603 |                 |
|           | 516    | 650 |                 |
|           | 553    |     |                 |
| TCPP      | 400    | 552 | $\text{CHCl}_3$ |
|           | 420    | 590 |                 |
|           | 515    | 647 |                 |
| TPyP      | 416    | 586 | DMF             |
|           | 513    | 644 |                 |
|           | 543    |     |                 |

**Tabelle 11:** UV-vis-Absorptionsbanden der unmetallierten Porphyrine

| Porphyrin               | Banden                          | Lösungsmittel                      |
|-------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| FeTPPCL                 | 379<br>418<br>513               | CHCl <sub>3</sub>                  |
| CoTPP                   | 413<br>529<br>616               | Benzen                             |
| NiTPP                   | 417<br>528<br>621               | Benzen                             |
| (FeTMPP) <sub>2</sub> O | 416<br>575<br>617               | CHCl <sub>3</sub>                  |
| FeTMPPCL                | 384<br>422<br>516               | CHCl <sub>3</sub>                  |
| CoTMPP                  | 417<br>532                      | Benzen                             |
| NiTMPP                  | 421<br>531                      | CHCl <sub>3</sub>                  |
| FeTCPPCL                | 381<br>417<br>510<br>575        | 615<br>653<br>690                  |
| CoTCPP                  | 412<br>530                      |                                    |
| (FeTPyP) <sub>2</sub> O | 332<br>416 <sup>1)</sup><br>513 | 0.1 M CF <sub>3</sub> COOH         |
| CoTPyP                  | 410 <sup>1)</sup><br>529        | CHCl <sub>3</sub> /<br>10 % Phenol |
| NiTPyP                  | 419 <sup>1)</sup><br>527<br>563 | 0.1 M CF <sub>3</sub> COOH         |

**Tabelle 12:** UV-vis-Banden der Metalloporphyrine*1: Soret-Bande verbreitert*

**7.4 Anhang D: Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen**

|          |   |
|----------|---|
| A-Term   | Franck-Condon-Term des Resonanzeffektes                     |
| B-Bande  | Soret-Bande, Hauptabsorptionsbande der Porphyrine um 400 nm |
| B-Term   | höherer Term des Resonanzeffektes                           |
| CPE      | constant phase element                                      |
| CT       | charge transfer   |
| CV       | cyclic voltammogram, zyklisches Voltammogramm               |
| DFT      | Dichtefunktionaltheorie                                     |
| ESR      | Elektronenspinresonanz(spektroskopie)                       |
| HOMO     | highest occupied molecular orbital                          |
| HOPG     | highly oriented pyrolytic graphite                          |
| LCAO-MO  | Linear combination of atomic orbitals to molecular orbitals |
| LUMO     | lowest unoccupied molecular orbital                         |
| MO       | molecular orbital   |
| NLLS-Fit | nonlinear least square fit                                  |
| oop      | <i>out of plane</i>   |
| PG       | pyrolytic graphite  |
| RDE      | rotating disc electrode                                     |
| REM      | Rasterelektronenmikroskop                                   |
| RHE      | reversible hydrogen electrode                               |
| RRDE     | rotating ring disc electrode                                |
| SCE      | saturated calomel electrode                                 |
| SHE      | standard hydrogen electrode                                 |
| T CPP    | Tetrakis-5,10,15,20-(4-chlor)porphyrin                      |
| TMPP     | Tetrakis-5,10,15,20-(4-methoxyphenyl)porphyrin              |
| TPP      | Tetrakis-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin                    |
| TPyP     | Tetrakis-5,10,15,20-(4-pyridyl)porphyrin                    |
| Q-Bande  | Absorptionsbande der Porphyrine um 550 nm                   |
| XRD      | X-ray diffraction   |

---

|                  |   |
|------------------|---|
| $c$              | Konzentration in mol $\cdot$ l $^{-1}$                    |
| $D$              | Diffusionskoeffizient                                     |
| $E$              | elektrische Feldstärke                                    |
| $E$              | Elektrodenpotential                                       |
| $E_0$            | Gleichgewichtselektrodenpotential                         |
| $E_{\text{RHE}}$ | Elektrodenpotential, bezogen auf die RHE                  |
| $E_{00}$         | Standardelektrodenpotential                               |
| $F$              | Faraday-Konstante, 96494 As $\cdot$ mol $^{-1}$           |
| $\Delta_R G^0$   | molare freie Standardreaktionsenthalpie                   |
| $\Delta_R H$     | Reaktionsenthalpie  |
| $h$              | Plancksches Wirkumsquantum, 6,626 $\cdot$ 10 $^{-34}$ Js  |
| $I_0$            | Intensität der Primärstrahlung bei der Ramanspektroskopie |
| $j$              | Stromdichte in mAcm $^{-2}$                               |
| $j_0$            | Austauschstromdichte                                      |
| $j_d$            | Diffusionsgrenzstromdichte                                |
| $j_D$            | Durchtrittsström dichte                                   |
| $K$              | Gleichgewichtskonstante einer Reaktion                    |
| $Q$              | Übergangsmoment einer Schwingung                          |
| $R$              | allgemeine Gaskonstante, 8,3143 JK $^{-1}$ mol $^{-1}$    |
| $R_D$            | Durchtrittswiderstand                                     |
| $R_{\text{ely}}$ | Elektrolytwiderstand                                      |
| $\Delta_R S$     | Reaktionsentropie   |
| $\mathbf{v}$     | Schwingungszustand  |
| $Y_{\text{dl}}$  | equivalente Größe zur Doppelschichtkapazität eines CPE    |
| $Z$              | elektrische Impedanz                                      |
| <br>             |   |
| $\mathbf{a}$     | Polarisierbarkeit eines Moleküls                          |
| $\alpha$         | Durchtrittsfaktor   |

|                           |   |
|---------------------------|---|
| $(\mathbf{a}_{xyz})_{mn}$ | Übergangspolarisierbarkeit beim Ramanübergang $m \rightarrow e \rightarrow n$ (in kartesischen Koordinaten) |
| $h$                       | Überspannung  |
| $h_D$                     | Durchtrittsüberspannung   |
| $l_0$                     | Wellenlänge der Primärstrahlung bei der Ramanspektroskopie  |
| $\mathbf{m}_{nd}$         | induziertes Dipolmoment   |
| $\mathbf{m}_x$            | Komponente des Übergangsdipolmoments in Richtung $x$  |
| $\nu$                     | kinematische Viskosität in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$   |
| $\lambda_0$               | Wellenlänge der Primärstrahlung bei der Ramanspektroskopie  |
| $\lambda_{mn}$            | Wellenlänge des Quants, das der Energiedifferenz zwischen den Zuständen $m$ und $n$ entspricht              |
| $r$                       | Reaktionskonstante nach Hammett   |
| $s$                       | Substituentenkonstante nach Hammett   |
| $t$                       | Koordinate einer Normalschwingung   |
| $\omega$                  | Drehzahl einer Scheibenelektrode in $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , Kreisfrequenz einer Wechselspannung    |
| $\Psi_n^k$                | Schwingungswellenfunktion des Zustandes $k$   |

#### *Schwingungsspektroskopie - Bandenbezeichnungen*

|                      |  |
|----------------------|--|
| $\nu(\text{A-B})$    | A-B-Streckschwingung                               |
| $\delta(\text{A-B})$ | A-B-Deformationsschwingung ( <i>in plane</i> )     |
| $\gamma(\text{A-B})$ | A-B-Deformationsschwingung ( <i>out of plane</i> ) |

## 8 Lebenslauf

### Allgemeines

6. Mai 1973 geboren in Stollberg als erster Sohn von Ursula und Claus Stelter, 1 Bruder

### Schulbildung

Sept. 1979 – Sept. 1987 Polytechnische Oberschule in Niederwürschnitz und Lugau

Sept. 1987 – Juni 1991 Spezialschule mathematisch-naturwissenschaftlich-technischer Richtung Chemnitz, erweitertes Abitur / Wahlpflichtfach Chemie

### Studium

Oktober 1991 Immatrikulation an der TU Chemnitz (Chemie)

1. Okt. 1993 Vordiplomprüfung

Okt. 1993 – Aug. 1995 Hauptstudium Physikalische Chemie / Analytische Chemie

September 1995 Diplom-Hauptprüfung

1. Okt. 1995 – 30. August 1996 Diplomarbeit an der TU Chemnitz, Lehrstuhl Physikalische Chemie / Elektrochemie, Titel: „Irreversible Thermodynamik elektrochemischer Prozesse am Beispiel der langsamen anodischen Auflösung von Kupfer“, publiziert in [295]

### Dissertation

1. Mai 1998 – Januar 2001 Dissertation an der TU Chemnitz, Lehrstuhl Physikalische Chemie / Elektrochemie, gefördert durch die Studienstiftung des deutschen Volkes

### Sonstiges

1. April 1997 – 30. April 1998 Zivildienst in der Sächsischen Blindenschule in Chemnitz

---

## 9 Dank

Es ist dies die Stelle, einigen Menschen sehr herzlich zu danken, die auf ihre ganz spezielle Weise zu dieser Arbeit und ihrem Gelingen beigetragen haben.

Ein großes Dankeschön geht an Prof. Rudolf Holze für die überaus vertrauensvolle Zusammenarbeit während der vergangenen fünf Jahre. Viele Freiheiten hatte ich, viele Dinge konnten unbürokratisch geregelt werden und viele Extratouren wurden mir gestattet. Nochmals besten Dank dafür!

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Elektrochemie danke ich für die freundliche und offene Arbeitsatmosphäre. Insbesondere seien Katrin Pflugbeil, Jens Poppe und Michael Bron genannt. Ich werde die dienstägliche Teestunde mit Euch vermissen!

Nicht nur finanzielle Unterstützung kam von der Studienstiftung des deutschen Volkes. Besonders den Referenten Herrn Dr. Brocker und Herrn Dr. Weidtmann sei gedankt, die stets große Flexibilität angesichts meiner Ideen zeigten. Die gewährte Förderung ließ mir weitestgehend freie Hand und größtmöglichen Spielraum, persönliche und wissenschaftliche Freiräume auszugestalten. Viele Veranstaltungen und Seminare der Studienstiftung gehören zu meinen besten Erfahrungen der letzten Jahre.

Wenn ich mich fachlich zwischen alle Stühle zu setzen drohte, gab es stets Menschen, die mir mit ihrem Rat weiterhelfen konnten. Ein spezieller Dank geht deshalb an Prof. Stefan Spange für die wertvollen Hinweise zur Synthese und der elektronischen Struktur der Porphyrine. Prof. P. Hambright, Prof. J. W. Buchler, Prof. J. H. Fuhrhop und Dr. C. Shi danke ich für eine Reihe Hinweise, die die Zeit bis zur erfolgreichen Darstellung aller Derivate doch erheblich abkürzten.

Ganz praktische Hilfe bekam ich auch aus den Lehrstühlen für Anorganische und Organische Chemie der TU Chemnitz, namentlich von Stefan Back, Antje Melzer und Frank Köhler. Ein Sonderdank geht an die Anorganiker, die immer eine Kanne kalten Stickstoff für mich übrig hatten, wenn Not am Mann war.

Frau G. Baumann sei gedankt für ihre Unterstützung und Beratung bei den REM-Aufnahmen.

Alle Wissenschaft wäre bloße Theorie geblieben ohne die zahllosen großen und kleinen Gerätschaften, die von den Werkstätten der TU Chemnitz mit viel Sachverstand und oftmals höchster Präzision angefertigt wurden. Für die endlose Geduld mit mir und meinen Sonderwünschen danke ich Frau A. Rehnert und den Herren R. Grunert, F. Diener, G. Thurm sowie S. Arnold.

Ich wäre nicht soweit gekommen ohne die – nicht zuletzt finanzielle – Unterstützung und das Vertrauen meiner Eltern. Nicht enden wollende Jahre des Studiums haben sie fest daran geglaubt, daß aus mir am Ende doch noch was vernünftiges wird. Ich hoffe, ich habe Euch nicht enttäuscht!

Größter Dank und Respekt gebührt meiner Partnerin Jana. Auch und gerade unter den nicht einfachen Bedingungen einer wachsenden Familie hat sie immer die Nerven behalten und ist mir mit Verständnis, Wärme und Aufmunterung zur Seite gestanden.

Chemnitz, Januar 2000