

## Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 8 [1]

### <sup>107,109</sup>Ag ENDOR-Kopplungen und Redox-Verhalten des Radikal-Kontaktionenpaares aus Bis(triphenylphosphino)silber(I)-Kation und 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon-Anion

Electron Transfer and Ion Pairing, 8 [1]

<sup>107,109</sup>Ag ENDOR Couplings and Redox Behaviour of the Radical Contact Ion Pair from Bis(triphenylphosphino)silver(I) Cation and 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemiquinone Anion

H. Bock\*, B. Hierholzer und D. Jaculi

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main

Professor Rudolf Zahradnik zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 1247–1252 (1988); eingegangen am 25. April 1988

ENDOR Couplings, Cyclic Voltammetry, Contact Ion Pair [ $\text{Ag}^{\oplus}(\text{PR}_3)_2(\text{R}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_2^{\ominus})$ ]

For the first time, <sup>107,109</sup>Ag ENDOR measurements in solution are reported. In addition, the formation of the known paramagnetic contact ion pair [ $\text{Ag}^{\oplus}(\text{PR}_3)_2(\text{R}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_2^{\ominus})$ ] on reduction of 3,5-di(*tert*-butyl)-*o*-benzoquinone in THF solution containing soluble silver salts and triphenylphosphine is studied by cyclic voltammetry.

#### Ausgangspunkt

Paramagnetische Kontakt-Ionenpaare [1–6] werden vorteilhaft mit ENDOR-Spektroskopie [7] charakterisiert, da sich die am Spin-System beteiligten Heterokerne wie die Alkalimetall-Gegenkationen durch ihre Doppelsignale unmittelbar nachweisen lassen. Ungünstigerweise entzieht sich das auch biologisch wichtige Isotop <sup>39</sup>K wegen nachteiliger magnetischer Kerneigenschaften (Tab. I) häufig der Beobachtung: <sup>39</sup>K ENDOR-Linienpaare konnten bislang nur in Ausnahmefällen exotisch großer Kopplungskonstanten [2, 8] aufgefunden werden. Ein Vergleich der kernabhängigen Atom- und Ionen-Eigenschaften mit denen des  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Kations (Tab. I) legt dieses als denkbaren Ersatz nahe.

Bei vergleichbaren Kationenradien, Larmor-Frequenzen und Kern-g-Faktoren weisen die beiden Silber-Isotope deutlich größere isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten  $A_0$  auf als <sup>39</sup>K (Tab. I). In paramagnetischen Kontakt-Ionenpaaren ähnlicher Struktur und – aufgrund der nur wenig verschiedenen Kationenradien – mit in etwa gleich großem Spin-Transfer sind daher nach den  $A_0$ -Verhältnissen (Tab. I:  $A_0(^{107}\text{Ag})/A_0(^{39}\text{K}) = 15,2$  und  $A_0(^{109}\text{Ag})/A_0(^{39}\text{K}) = 17,5$ ) etwa 15–20-fach größere Kopplungskonstanten für  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Kationen zu erwarten.

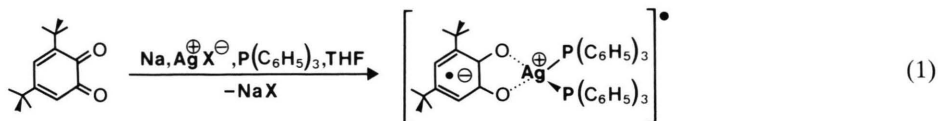
Versuche,  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Kationen als spektroskopische Sonden zu nutzen, finden sich vereinzelt beschrieben; so bei ESR-, IR- und UV-Untersuchungen an Tieftemperatur-Matrizen verschiedener Kronen-

| Me                | %     | I   | $\nu$ (MHz) | $g_n$     | $A_0$ (MHz) | $r_{\text{Me}^{\oplus}}$ (pm) |
|-------------------|-------|-----|-------------|-----------|-------------|-------------------------------|
| <sup>107</sup> Ag | 51,83 | 1/2 | 0,606       | –0,227249 | –3520       | 126                           |
| <sup>109</sup> Ag | 48,17 | 1/2 | 0,698       | –0,261743 | –4044       | 126                           |
| <sup>39</sup> K   | 93,26 | 3/2 | 0,690       | +0,260990 | 231         | 133                           |

Tab. I. Natürliche Häufigkeiten (%), Kernspins I, Larmor-Frequenzen  $\nu$ , Kern-g-Faktoren  $g_n$ , isotrope Hyperfeinaufspaltungskonstanten  $A_0$  und Kationenradien  $r_{\text{Me}^{\oplus}}$  der Isotope <sup>107</sup>Ag, <sup>109</sup>Ag und <sup>39</sup>K.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Bock.

ether-Komplexe [9] oder beim photoinduzierten Elektronentransfer in Micellen [10]. Wir haben für die im folgenden erläuterten CV- und ENDOR-Messungen den nach [11] einfach zugänglichen paramagnetischen Silber(I)-Chelatkomplex (1) gewählt, da



dieser in Lösung bis etwa 270 K stabil und sein ESR-Spektrum [11] bereits bekannt ist.

### Cyclovoltammetrische Messungen

Außer Triphenylphosphan (1) wird auch 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan als zweizähliger  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Komplexligand eingesetzt; die hiermit registrierten Cyclovoltammogramme (vgl. Exp. Teil) zeigt Abb. 1.

Die Cyclovoltammogramme (Abb. 1) erlauben folgende Rückschlüsse auf die Bildung und das Redox-Verhalten des Radikal-Ionenpaares (1) aus Bis(phosphino)silber(I)-Kationen und 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon-Anion:

- ▷ Aus der Silber(I)trifluoracetat-Lösung in THF (Abb. 1: ①) erfolgt bei einem Gleichgewichtspotential  $E_e = +0,25$  V Elektroden-Kristallisation metallischen Silbers, welches bei einem Peakspitzenpotential  $+0,81$  V unter Reoxidation aufgelöst wird.
- ▷ Äquimolarer Zusatz von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan verschiebt das Gleichgewichtspotential der Silber-Abscheidung um  $-0,75$  V auf  $E_e = -0,5$  V (Abb. 1: ②); die Reoxidation erfolgt – vermutlich unter Ligandenhilfe – bereits bei  $+0,67$  V. Mit Triphenylphosphan entsteht ein stabilerer Komplex: das Gleichgewichtspotential wandert um  $-1,18$  V auf  $-0,93$  V und der Reoxidationspeak tritt bereits bei  $+0,55$  V auf. Die Vergleichswerte für den  $[\text{Ag}^{\oplus}(\text{2.2.2-Kryptand})]$ -Komplex liegen bei  $-0,72$  V sowie bei  $+0,75$  V [12].
- ▷ 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzochinon wird in THF bei  $-0,47$  V zu seinem Radikalanion reduziert, der Peakabstand steigt gegenüber DMF ( $\Delta E = 100$  mV [4]) auf  $250$  mV an (Abb. 1: ③).
- ▷ Das Cyclovoltammogramm einer  $10^{-3}$  molaren THF-Lösung aller Komponenten (Abb. 1: ④) belegt, daß an der Glaskohlenstoff-Elektrode kein Silber mehr abgeschieden wird. Der kathodische Peakstrom steigt mit der Vorschubgeschwindigkeit an (Tab. II:  $\bar{v}$ ); das resultierende Verhältnis  $i^c$  ( $500$  mV/s):  $i^c$  ( $50$  mV/s) =  $2,86$  belegt relativ zum

Erwartungswert  $\sqrt{10} = 3,16$  [13], daß eine Einelektronen-Einlagerung erfolgt. Ein gleiches gilt für die anodischen Peakströme, deren gemittelte Verhältnisse  $(2,0 + 4,1)/2 = 3,05$  ebenfalls für

Tab. II. Werte der kathodischen (c) und anodischen (a) Peakpotentiale  $E_p$ (V) sowie der zugehörigen Peakströme  $i$ ( $\mu\text{A}$ ) für eine  $10^{-3}$  molare Lösung von  $\text{Ag}^{\oplus}(\text{OOC}(\text{CF}_3)_2)$ ,  $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $((\text{H}_3\text{C})_3\text{C})_2\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_2$  in THF/0,1 m TBAP bei 293 K mit steigender Vorschubgeschwindigkeit  $\bar{v}$  (mV/s). (Vgl. Abb. 1: ④).

| $\bar{v}$ | $E_p^{c(I)}$ | $E_p^{a(I)}$ | $E_p^{a(II)}$ | $i^{c(I)}$ | $i^{a(I)}$ | $i^{a(II)}$ |
|-----------|--------------|--------------|---------------|------------|------------|-------------|
| 50        | -0,54        | -0,40        | +0,21         | 0,32       | 0,17       | 0,07        |
| 100       | -0,56        | -0,39        | +0,27         | 0,46       | 0,21       | 0,12        |
| 200       | -0,58        | -0,38        | +0,33         | 0,62       | 0,25       | 0,18        |
| 500       | -0,61        | -0,36        | +0,40         | 0,92       | 0,34       | 0,29        |

eine Einelektronen-Reoxidation sprechen. In einem bei 250 K registrierten Cyclovoltammogramm fehlt der erste Gegenpeak bei  $-0,37$  V (Abb. 1: ④), welcher auch nach dem für 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon-Radikalanion bestimmten identischen Potential (Abb. 1: ③,  $-0,37$  V) dessen oxidativer Entladung zuzuordnen ist. Der zweite Gegenpeak bei  $+0,30$  V (Abb. 1: ④) gehört somit zu dem im Reduktionsschritt gebildeten Kontakt-Ionenpaar  $[(\text{Ag}^{\oplus}\text{R}_2\text{PPR}_2)(\text{R}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_2^{\ominus})]$  (1). Der zugehörige Peakstrom  $i^{a(II)}$  wächst mit der Vorschubgeschwindigkeit stärker an als  $i^{a(I)}$  (Tab. II); offenbar wird bei schnellerem Durchfahren des Cyclus eine höhere Komplex-Konzentration an der Elektroden-Oberfläche beobachtet.

- ▷ Für die Komplexbildungs-Lösung in THF mit 2 Moläquivalenten Triphenylphosphan werden cyclovoltammetrisch bei 293 K die gemittelten Peakpotentiale  $E_p^{c(I)} = -0,64$  V und  $E_p^{a(II)} = +0,48$  V bestimmt; der  $E_p^{c(I)}$  entsprechende Gegenpeak fehlt.

Einelektronen-Reduktion und Einelektronen-Oxidation in der  $10^{-3}$  molaren THF-Lösung aller Komponenten (Abb. 1: ④) werden des weiteren durch

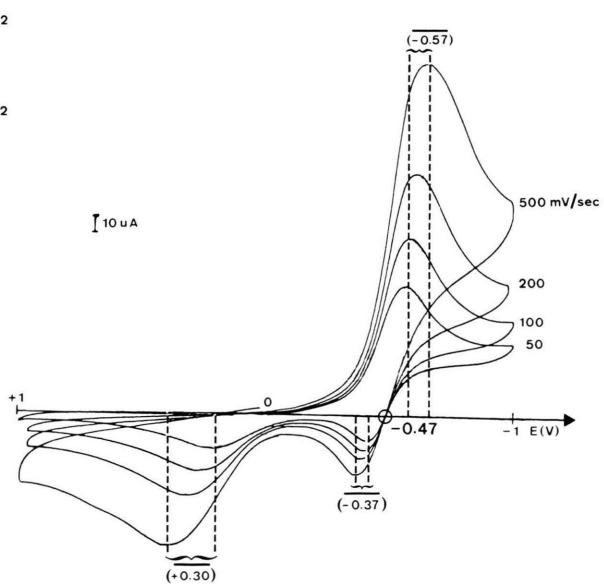
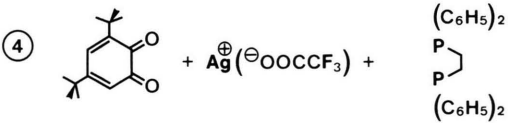
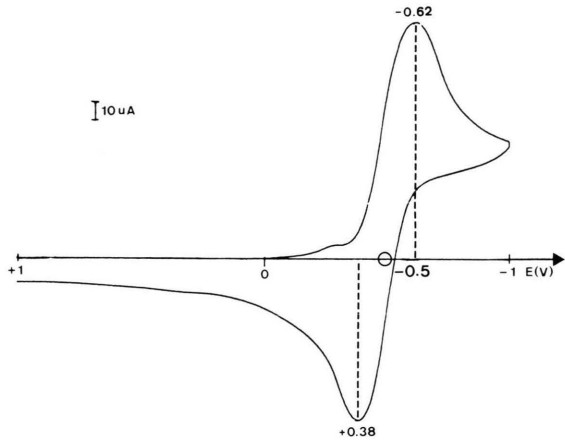
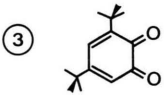
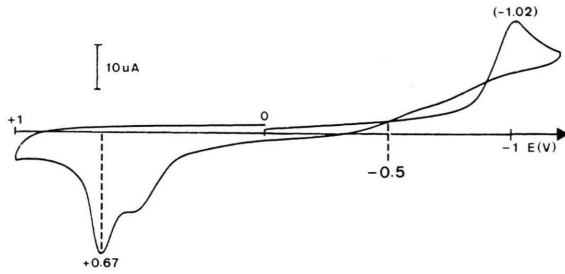
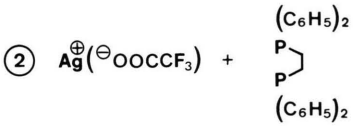
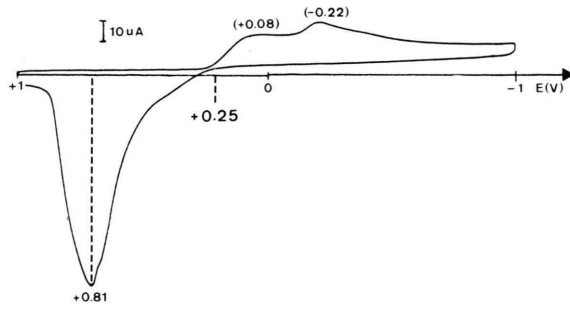
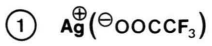
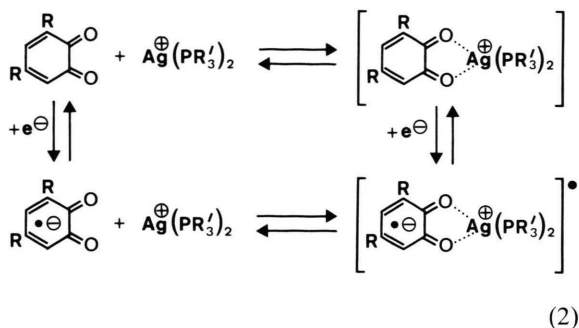


Abb. 1. Cyclovoltammogramme (THF mit 0,1 M TBAP, 293 K, GCE vs. SCE, 100 mV/sec Vorschubgeschwindigkeit)  $10^{-3}$  molarer Lösungen von Silber(I)trifluoracetat ①, mit 1:1-Zusatz von 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan ②, von 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzoquinon ③ und aller Komponenten im Verhältnis 1:1:1 bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ④.

Multisweep-Experimente gestützt. Die CV-Ergebnisse lassen sich zusammenfassend anhand folgender Komplexbildungs- und Redox-Gleichgewichte diskutieren:



Nach den Cyclovoltammogrammen besitzt das mit  $2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  gebildete paramagnetische Kontakt-Ionenpaar eine größere Komplexbildungs-Konstante als das mit dem zweizähligen und sterisch möglicherweise anspruchsvolleren  $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Temperatureniedrigung verschiebt die Gleichgewichte (2) in Richtung der Komplexbildung. Dagegen kann innerhalb der CV-Meßgenauigkeit von  $\pm 20 \text{ mV}$  nicht entschieden werden, ob die Elektroneneinlagerung in einen bereits vorliegenden Neutral-Komplex bevorzugt ist oder die Komplexbildung mit dem zuerst reduktiv erzeugten *o*-Benzosemichinon-Radikalanion. Auch bei der Reoxidation könnten als weitere Möglichkeit beide Vorgänge im dynamischen Gleichgewichts-System (2) nebeneinander ablaufen.

### ESR- und ENDOR-Spektren

Ausgehend von den cyclovoltammetrischen Meßergebnissen und [11] werden die ESR/ENDOR-Proben durch Umsetzung äquimolarer THF-Lösungen von Natrium-3,5-di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon mit Bis(triphenylphosphino)silber(I)-trifluoracetat hergestellt (vgl. Exp. Teil). Dem ESR-Signalmuster (Abb. 2: oben) sind nach [11] die Kopplungen der beiden äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kerne, von  $\text{Ag}^{\oplus}$  sowie eines der verschiedenartigen Wasserstoffe zu entnehmen (Tab. III). Die angegebene Linie (Abb. 2:  $\downarrow$ ) kann im Temperaturbereich zwischen 180 K und 240 K gesättigt werden. Das resultierende ENDOR-Spektrum illustriert einmal mehr den Auflösungsgewinn der Doppelresonanz-Meßtechnik (Abb. 2: Mitte): Um die  $^1\text{H}$ -Frequenz sind – insbesondere nach

Rauschunterdrückung durch Fourier-Transformation (Abb. 2: unten) – die Linienpaare für 3 verschiedenartige Protonen zu erkennen, von denen die kleinste Kopplung anhand der ESR-Daten des elektrochemisch in THF-Lösung erzeugten 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon-Radikalanions mit wechselwirkungsfreiem  $(\text{H}_3\text{C}_4)_4\text{N}^{\oplus}$ -Gegenkation [4] den *tert*-Butyl-Wasserstoffen zugeordnet wird (Tab. III). Das intensive  $^{31}\text{P}$ -Hochfeldsignal – die Tieffeld-Linie liegt bereits jenseits der Meßgrenze von 0,5 MHz – ist wiederum [14] stark temperaturabhängig. Im Bereich zwischen 2 und 4 MHz werden zwei zusätzli-

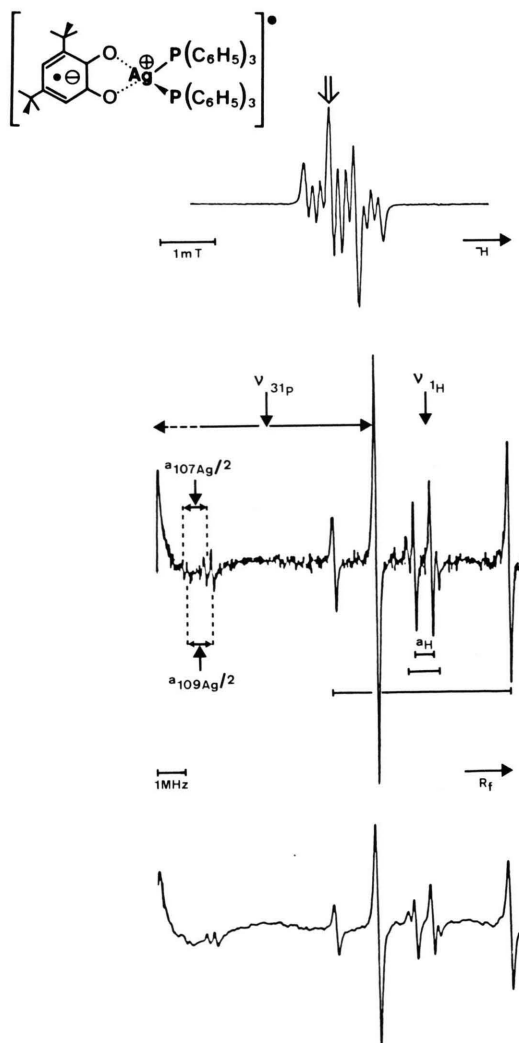


Abb. 2. ESR-, ENDOR- und Fourier-transformiertes ENDOR-Spektrum von Bis(triphenylphosphino-Silber(I)-3,5-di(*tert*-butyl)-*o*-semichinon in THF bei 180 K ( $\downarrow$ : Pumpfrequenz).

| $a_x$ | $a_{107Ag}/a_{109Ag}$ | $a_{31P}$         | $a_{1H}$ | $a_{1H}$ | $a_{1H}^{C(CH_3)_3}$ |
|-------|-----------------------|-------------------|----------|----------|----------------------|
| ENDOR | 0,158/0,186           | 0,44 <sup>1</sup> | 0,342    | 0,058    | 0,033                |
| ESR   | 0,17                  | 0,67              | 0,340    | –        | –                    |

che Linienpaare beobachtet: die Signale der beiden Isotopen  $^{107}Ag$  und  $^{109}Ag$  (Tab. I) sind – beidseits aufgespalten um die Frequenzen  $\pm\nu_{107Ag}$  und  $\pm\nu_{109Ag}$  – jeweils um die halben Kopplungskonstanten  $a_{(107Ag)}/2$  und  $a_{(109Ag)}/2$  zentriert. Die Quotienten ihrer Frequenzen,  $\nu_{107Ag}/\nu_{109Ag} = 0,868$ , stimmen zufriedenstellend mit den Quotienten ihrer Kopplungskonstanten  $a_{107Ag}/a_{109Ag} = 0,850$  überein. Die geringe Intensität kann auf das Auftreten zweier Isotope vergleichbarer Häufigkeit (Tab. I) sowie auf den bei niedrigen Frequenzen schwächeren ENDOR-Effekt zurückgeführt werden. Die Zuordnung aller ENDOR-Kopplungen und den Vergleich mit den ESR-Daten [11] faßt Tab. III zusammen.

Insgesamt folgt aus den Meßdaten (Tab. III) ein eindeutiger Nachweis der  $^{107,109}Ag$ -ENDOR-Resonanzen, und damit zugleich die vollständige Charakterisierung des paramagnetischen Kontakt-Ionenpaares aus Bis(triphenylphosphino)silber(I)-Kation und 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon-Anion. Wünschenswert wären weitere Beispiele für beide Befunde: So gelingt es nicht, für den nach CV-Messungen schwächeren  $(H_5C_6)_2P-CH_2CH_2-P(C_6H_5)$ -Komplex analog ein ENDOR-Spektrum zu registrieren; vermutlich führen literaturbekannte [11] Nebenreaktionen mit den Semichinon-Radikalanionen zu Reaktionsgemischen. Zur Bestimmung weiterer  $^{107,109}Ag$ -ENDOR-Eigenschaften wie Temperaturabhängigkeit, Enhancement-Faktor oder Reaktionsverhalten [3] wäre ein stabilerer Komplex mit größeren Ag-Kopplungskonstanten z. B. von *o*-Di(mesi-tolyl)benzol-Radikalanion [2] günstig.

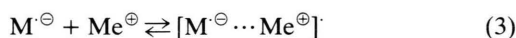
### Experimenteller Teil

Cyclovoltammogramme: Als Potentiostat dient die Gerätekombination M173/M276 mit dem Funktionsgenerator M175 von EG & G Princeton Applied Research. Als Referenzelektrode wird eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) verwendet; sie ist über eine mit Vycor<sup>R</sup>-Tips (EG & G) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Meßlösung verbunden. Die einzelnen Komponenten der Meßlösungen werden wie folgt gereinigt: Tetrahydrofuran (THF, Aldrich) wird zweifach über geschmolzenem Kalium destilliert und unter Argon aufbewahrt; Tetra-*n*-butyl-

Tab. III. ENDOR-Kopplungskonstanten  $a_x$  (mT) von Bis(triphenylphosphino)-silber(I)-3,5-di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinon bei 180 K und Vergleich mit den ESR-Daten [11] (Temperatur nicht angegeben).

ammoniumperchlorat (FLUKA) aus Ethanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Der erwähnte Bereich innerhalb der CV-Meßgenauigkeit noch angebarer Neutralkomplex-Konzentrationen (vgl. (2)) läßt sich vereinfacht wie folgt abschätzen: Unter der Annahme, daß das Radikalanion einer Verbindung M bei einem Potential  $E_1$  gebildet, und daß die Elektroneneinlagerung durch ein Metall-Gegenkation  $Me^{\oplus}$  erleichtert wird (Potential  $E_2$ ), ist die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E = E_2 - E_1$  unter Gleichgewichtsbedingungen der Änderung der Gibbschen freien Enthalpie  $\Delta G$  proportional. Für das Komplexbildungs-Gleichgewicht



gilt:

$$K = \frac{a([M^{\ominus} \cdots Me^{\oplus}])}{a(M^{\ominus}) a(Me^{\oplus})} = \exp\left(\frac{nF}{RT} \Delta E\right) \quad (4)$$

Wird weiterhin angenommen, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen an der Elektrodenoberfläche etwa gleich große Konzentrationen von Radikalanion und von Komplex-Partner vorliegen, so kann die Komplexbildungskonstante als die einer bimolekularen Reaktion angenähert werden. Ausgewählte Lösungen des quadratischen Gleichgewichtssystems faßt Tab. IV zusammen.

Tab. IV. Peakpotentialverschiebungen  $\Delta E$ , Komplexbildungskonstanten  $K$  und Komplexbildungsgrade  $\alpha$  über  $T = 223$  und  $293$  K.

| T = 223 K       |       |          | T = 293 K       |      |          |
|-----------------|-------|----------|-----------------|------|----------|
| $\Delta E$ (mV) | K     | $\alpha$ | $\Delta E$ (mV) | K    | $\alpha$ |
| -100            | 0,005 | 0,5%     | -100            | 0,02 | 2%       |
| - 50            | 0,07  | 6%       | - 50            | 0,14 | 11%      |
| - 20            | 0,35  | 22%      | - 20            | 0,45 | 25%      |
| $\pm$ 0         | 1     | 38%      | $\pm$ 0         | 1    | 38%      |
| + 20            | 2,8   | 55%      | + 20            | 2,2  | 52%      |
| + 50            | 13,5  | 76%      | + 50            | 7,2  | 69%      |
| +100            | 182   | 93%      | +100            | 53   | 87%      |
| +200            | 33200 | 99%      | +200            | 2800 | 98%      |

Wie ersichtlich, können z. B. bei der geringen Potentialverschiebung von nur  $\pm 20$  mV zwischen rund 20% und 50% des 3,5-Di(*tert*-butyl)-*o*-benzosemichinons als Chelat-Komplex mit  $Ag(PR_3)_2$  vorhanden sein.

Darstellung von Bis-(triphenylphosphino)-silber(I)-3,5-di-*t*-butyl-*o*-senzosemichinon-Radikal-anion: Aliquote Volumina  $10^{-2}$  molarer Lösungen von  $(\text{Ag}^{\oplus}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2)^{\ominus}\text{OOC}\text{CF}_3$  und von  $\text{Na}^{\oplus}(3,5\text{-di}(\text{tert}\text{-butyl})\text{-}o\text{-benzosemichinon}^{\ominus})$  [11] in trockenem THF werden bei 200 K unter Ar gemischt. Durch Aufkondensieren einer ausgewogenen THF-Menge wird auf die meßtechnisch erforderliche  $10^{-5}$  molare Radikal-Konzentration verdünnt und bei  $T < 220$  K mit Hilfe von Schlenck-Technik unter Ar in die ESR/ENDOR-Küvette überführt.

ESR-Spektren zur Bestimmung des *g*-Faktors und zur Optimierung der Radikal-Konzentration registriert ein Varian-E-9-Spektrometer mit einer Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT. Zur Eichung dient eine Perylen-Radikal-anion-Probe mit  $g = 2,002656$ , die in einer Doppelcavity unter identischen Bedingungen vermessen wird.

ENDOR-Spektren registriert ein BRUKER ESP 300 Spektrometer mit instrument-integriertem Rechner zur digitalen Akkumulierung der Spektren. Feld-Frequenzstabilisierung wird mit Hilfe eines „FF-Locks“ erzielt, wobei mit Hilfe einer Standardprobe (Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal) Frequenz- sowie Feldschwankungen relativ zum *g*-Faktor der Probe durch Feldkorrektur kompensiert werden. Die NMR-Übergänge induziert eine in der Cavity angebrachte Gold-Spule, deren überschüssige Leistung an einem  $50\text{-}\Omega$ -Endwiderstand vernichtet wird. Die verwendeten Radiofrequenzen liegen zwischen 0,1 und 35 MHz.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der A. Messer-Stiftung und dem Land Hessen gefördert.

- 
- [1] 7. Mitteilung: H. Bock, P. Hänel, H.-F. Hermann und H. tom Dieck, vorstehend.
- [2] Vgl. z.B. W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius und R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83**, 3402 (1979) und die dort gegebene Literaturübersicht.
- [3] H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 57 (1984) sowie zit. Lit.
- [4] H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem., Ed. Engl.* **23**, 305 (1984) sowie zit. Lit.
- [5] H. Bock, B. Hierholzer und P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 791 (1987) sowie zit. Lit.
- [6] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske und H. Goemann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, Heft 8 (1988) sowie zit. Lit.
- [7] Vgl. die Übersicht von H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, *Angew. Chem.* **96**, 171 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 173 (1984) mit 100 Lit. zit.
- [8] H. v. Willingen, M. Plato, R. Biehl und K. Möbius, *Mol. Phys.* **26**, 793 (1973).
- [9] J. Jezniska und J. B. Reynor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 56.
- [10] Vgl. z.B. K. Montserrat, M. Grätzel und P. Tundo, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5527 (1980).
- [11] V. A. Muraev, V. K. Cherkasow, G. A. Abakumov und G. A. Razuvaev, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **236**, 620 (1977); vgl. *Engl. Übers. (Plenum)* **236**, 547 (1978) und zit. Lit.
- [12] Diss. D. Jaculi, Universität Frankfurt 1988.
- [13] Vgl. z.B. A. J. Bard und L. R. Faulkner „Electrochemical Methods“ Wiley and Sons, New York (1980).
- [14] Vgl. z.B. W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, P. Hänel und H. Bock, *J. Org. Chem.* **48**, 4206 (1983).