

Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 20 [1, 2]

Zweistufen-Reduktion von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin unter aprotischen Bedingungen sowie in Lösungen mit Li^+ - und Na^+ -Leitsalzkationen

Electron Transfer and Ion Pairing, 20 [1, 2]

Two-Step Reduction of Tetra(2'-pyridyl)pyrazine under Aprotic Conditions as well as in Solutions Containing Li^+ and Na^+ Conducting Salt Cations

H. Bock* und D. Jaculi

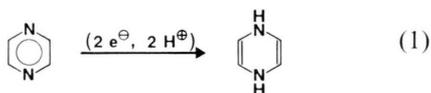
Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50

Z. Naturforsch. **46b**, 1091–1097 (1991); eingegangen am 4. Februar 1991

Cyclic Voltammetry, Aprotic Conditions, Tetra(2'-pyridyl)pyrazine, Ion Pair Formation

Cyclovoltammetric measurements of solutions containing the rather basic tetra(2'-pyridyl)pyrazine allow to detect even traces of water and thus can be used as a touchstone for aprotic ($c_{\text{H}^+} < 1 \text{ ppm}$) conditions. On exchange of the "innocent" tetrabutylammonium $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}$ as supporting electrolyte cation by "interactive" ones such as Li^{\oplus} or Na^{\oplus} , considerable changes in the reduction potentials are observed due to ion pair formation.

Das Redox-Verhalten von Pyrazin-Derivaten in verschiedenartigen Lösungsmitteln ist elektrochemisch mehrfach untersucht worden [3–8]: Unter „protischen“ Meßbedingungen werden zwei aufeinanderfolgende Einelektronen-Reduktionen gekoppelt mit Protoneneinlagerungen zu Dihydropyrazin beobachtet [8]:



In Tetra(2'-pyridyl)pyrazin, welches in bestimmten Konformationen $\text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{N}$ -Chelatanzgen



aufweist, wird die beträchtliche Basizität des Dihydropyrazin-Reduktionsproduktes weiterhin verstärkt. Sein Cyclovoltammogramm in „trockenem“ Tetrahydrofuran (vgl. Exp. Teil) mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-perchlorat TBAP als „wechselwirkungsfreiem“ Leitsalz (Abb. 1) zeigt

zwei Reduktionspotentiale bei $-1,59 \text{ V}$ und $-1,97 \text{ V}$ [2]. Für diese sind aufgrund der Peakabstände ($\Delta E = 140 \text{ mV}$ und 220 mV) sowie der Peakstrom-Verhältnisse ($i_p^a/i_p^c \neq 1$) Folgereaktionen und insbesondere Protonierungen (1) anzunehmen, da über die Salzbrücke, welche die als Referenzelektrode verwendete gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) mit der Meßlösung verbindet, fortlaufend Wasserspuren in den zunächst weitgehend wasserfreien Elektrolyten diffundieren können.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen ist es, unter „aprotischen“ Meßbedingungen die beiden Einelektronentransfer-Schritte „ungestört“ von Folgeprotonierungen zu beobachten und weiterhin zu testen, ob sich mit „interaktiven“ Leitsalz-Kationen wie Li^{\oplus} oder Na^{\oplus} Ionenpaar-

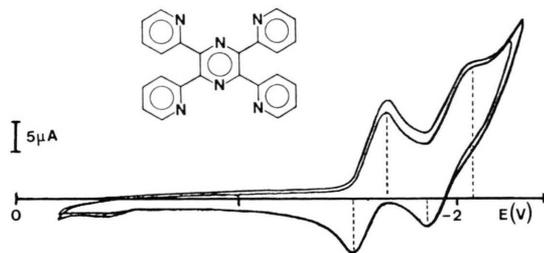


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m TBAP (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mVs}^{-1}$, 295 K).

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

Wechselwirkungen mit dem Radikalanion der Titelverbindung cyclovoltammetrisch [9, 10] nachweisen lassen. Der in bestimmten Konformationen $N \cdots N \cdots N$ -Chelatungen anbietende Komplexligand könnte sich bei Reversibilität seiner Reduktionspotentiale darüber hinaus zu einer Isolierung, Einkristallzüchtung und Strukturbestimmung von Radikal-Kontaktionenpaaren $[M^{\ominus}Me^{\oplus}]$ [11] oder von Dianion-Salzen $[M^{\ominus\ominus}Me^{\oplus\oplus}]$ [12] eignen und so weitere Einblicke in die noch vielfach unbekannt Strukturänderungen als Folge von Elektronentransfer und/oder Ionenpaar-Wechselwirkungen gewähren.

Cyclovoltammetrische Messungen unter aprotischen Bedingungen

Weitgehende Wasserfreiheit ($c(H_2O) < 1$ ppm) läßt sich mit Meßzellen [13, 14] (Abb. 2) erreichen, in denen die Elektrolyt-Lösung durch „Zyklisieren“ über aktiviertes Aluminiumoxid nachgetrocknet werden kann (vgl. Exp. Teil). Vorteilhaft wird zusätzlich die übliche wäßrige, gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE) durch $Ag/0,1$ m $Ag^{\oplus}NO_3^{\ominus}$ in H_3CCN ersetzt, deren Potential $E_0(SCE) + 0,337$ V beträgt. Die hierdurch erzielbaren Verbesserungen verdeutlicht ein Vergleich der Cyclovoltammogramme von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m $(H_9C_4)_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ oder PF_6^{\ominus} (Abb. 1 und 2). Nach einmaligem und insbesondere nach zweimaligem Überlauf der Meßlösung über das Trockenmittel können, wie ersichtlich (Abb. 2: I und II), die auf den ersten und zweiten Elektronentransfer folgenden irreversiblen Protonierungsreaktionen durch die weitgehende Entwässerung der Elektrolyt-Lösung nahezu vollständig unterdrückt werden (vgl. Tab. I).

Die CV-Meßergebnisse (Tab. I) belegen einen EE-Mechanismus, d. h. Tetra(pyridyl)pyrazin läßt sich in zwei Einelektronen-Stufen mit einer jeweils quasireversiblen Elektrodenkinetik zu seinem Dianion reduzieren. Insbesondere die Peakstrom-Verhältnisse (Tab. I: i_p^a/i_p^c) erlauben, chemische Folgereaktionen nach dem jeweiligen Elektronentransfer auszuschließen. Die Abhängigkeit der Cyclovoltammogramme von der Vorschubgeschwindigkeit läßt sich unter der Annahme zweier quasireversibler Einelektronen-Transferschritte digital simulieren (Abb. 3); die hierbei erzielte Übereinstimmung mit den Meßkurven stützt den postulierten Reduktionsverlauf.

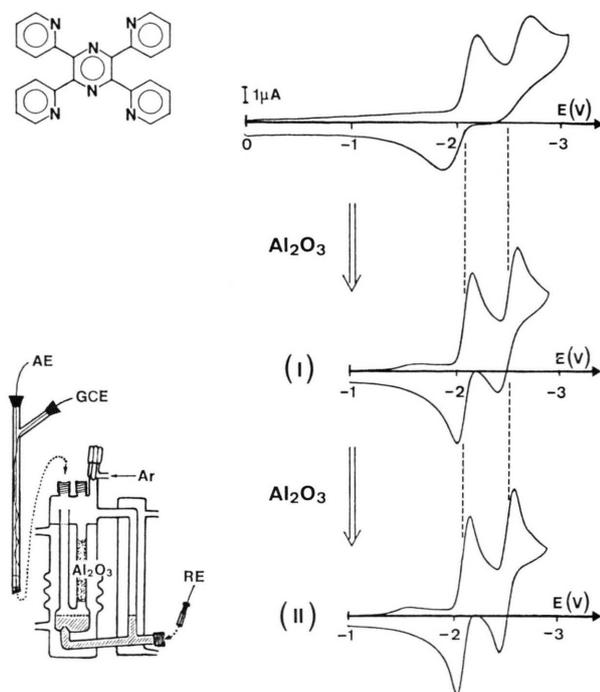
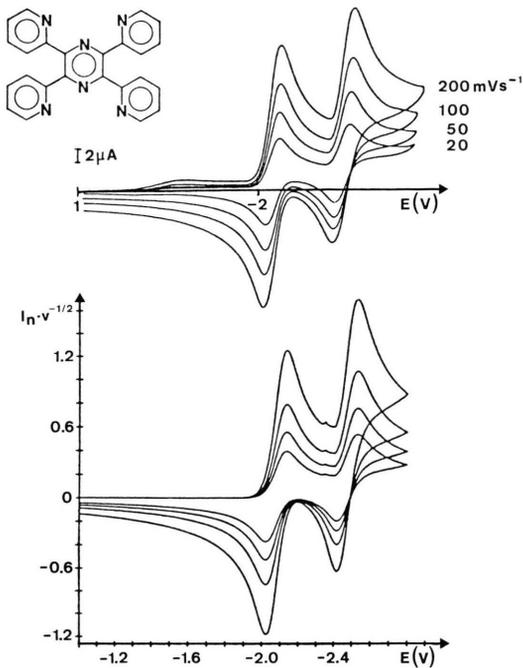


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m $(H_9C_4)_4N^{\oplus}PF_6^{\ominus}$ vor, nach einmaligem (I) und nach zweimaligem (II) Überlauf der Meßlösung über aktiviertes Aluminiumoxid in der abgebildeten Meßzelle (GCE vs. $Ag/0,1$ m $AgNO_3$ in H_3CCN , $\bar{v} = 100$ mVs $^{-1}$, 295 K).

Tab. I. Cyclovoltammetrische Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{Red I, II}$ (V), Peakspitzen-Abstände ΔE_p (mV), Peakstrom-Verhältnisse i_p^a/i_p^c und die Abhängigkeit des kathodischen Peakstromes i_p^c von der Vorschubgeschwindigkeit \bar{v} (mVs $^{-1}$) für Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m $(H_9C_4)_4N^{\oplus}PF_6^{\ominus}$ (GCE vs. $Ag/0,1$ m $AgNO_3$ in H_3CCN , 295 K).

| \bar{v} [mVs $^{-1}$] | $E_{1/2}^{Red I}$ [V] | ΔE_p [mV] | i_p^a/i_p^c | $i_p^c/\bar{v}^{1,2}$ |
|--------------------------|-----------------------|-------------------|---------------|-----------------------|
| 20 | -2,08 | 80 | 1,00 | 2,01 |
| 50 | -2,08 | 90 | 1,05 | 1,93 |
| 100 | -2,08 | 110 | 1,06 | 1,83 |
| 200 | -2,08 | 120 | 1,09 | 1,77 |

| \bar{v} [mVs $^{-1}$] | $E_{1/2}^{Red II}$ [V] | ΔE_p [mV] | i_p^a/i_p^c | $i_p^c/\bar{v}^{1,2}$ |
|--------------------------|------------------------|-------------------|---------------|-----------------------|
| 20 | -2,47 | 80 | 1,09 | 1,87 |
| 50 | -2,47 | 95 | 1,09 | 1,74 |
| 100 | -2,48 | 120 | 1,09 | 1,67 |
| 200 | -2,48 | 140 | 1,11 | 1,60 |



Cyclovoltammetrische Messungen mit Li^{\oplus} - und Na^{\oplus} -Leitsalzen

Die cyclovoltammetrisch nachgewiesene reversible Zweistufen-Reduktion von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin (Abb. 2 und 3) ist Ausgangspunkt weiterer Messungen mit dem Ziel, bei Austausch der „wechselwirkungsfreien“ Leitsalze $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ durch die THF-löslichen Tetraphenylborate $\text{Na}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ und $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ die Bildung von Ionenpaaren nachzuweisen (Abb. 4 und 5, Tab. II und III).

Abb. 3. Cyclovoltammogramme von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m $(\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$ bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 bis 200 mVs^{-1} und ihre digitale Simulation unter Annahme eines EE-Mechanismus.

Tab. II. Cyclovoltammetrische Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red I,II}}$ (V), Peakspitzen-Abstände ΔE_p (mV) und Peakstrom-Verhältnisse i_p^a/i_p^c für die Reduktion von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ bei Abbruch nach der ersten Welle oder bei Ausfahren des Meßbereiches bis -2 V in Abhängigkeit von der Temperatur und der Registrierungsgeschwindigkeit 50 mVs^{-1} (min) und 500 mVs^{-1} (max). (GCE vs. Ag/AgCl).

| T [K] | $E_{1/2}^{\text{Red I}}$ [V] | ΔE_p^{I} [mV] | i_p^a/i_p^c | $E_{1/2}^{\text{Red II}}$ [V] | ΔE_p^{II} [mV] | $E_{1/2}^{\text{Red III}}$ [V] | ΔE_p^{III} [mV] |
|-------|------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 293 | -1,25 | 170 | 1,13 | -1,64 | 140 | -1,83 | 110 |
| | -1,25 | 170 | – | | | | |
| 273 | -1,27 | 190 | 1,09 | -1,64 | 130 | -1,83 | 130 |
| | -1,27 | 180 | – | | | | |
| 253 | -1,29 | 250 | 0,98 | -1,67 | 170 | -1,89 | 170 |
| | -1,30 | 220 | – | | | | |
| 233 | -1,31 | 270 | 0,93 | -1,69 | 100 | -1,90 | 160 |
| | -1,31 | 320 | – | | | | |

Tab. III. Cyclovoltammetrische Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red I,II,III}}$ (V), Peakspitzen-Abstände ΔE (mV) und Peakstrom-Verhältnis i_p^a/i_p^c (I) für die Reduktion von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ bei Abbruch nach der ersten Welle oder bei Ausfahren des Meßbereiches bis $-2,1 \text{ V}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. (GCE vs. Ag/AgCl, $\bar{v} = 200 \text{ mVs}^{-1}$).

| T [K] | $E_{1/2}^{\text{Red I}}$ [V] | ΔE_p^{I} [mV] | i_p^a/i_p^c | $E_{1/2}^{\text{Red II}}$ [V] | ΔE_p^{II} [mV] | i_p^a/i_p^c |
|-------|------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|
| | | min max | min max | | min max | min max |
| 293 | -1,39 | 120–260 | 1,00–1,08 | -1,79 | 80–120 | 0,31–0,50 |
| | -1,39 | 135–215 | 0,66–0,70 | | | |
| 273 | -1,40 | 110–195 | 1,03–1,07 | -1,80 | 90–135 | 0,33–0,46 |
| | -1,40 | 140–205 | 0,67–0,72 | | | |
| 253 | -1,43 | 145–215 | 1,05–1,09 | -1,80 | 85–130 | 0,42–0,64 |
| | -1,43 | 120–255 | 0,74–0,76 | | | |
| 233 | -1,45 | 160–280 | 0,98–1,00 | -1,81 | 115–150 | 0,49–0,70 |
| | -1,45 | 175–290 | 0,66–0,71 | | | |

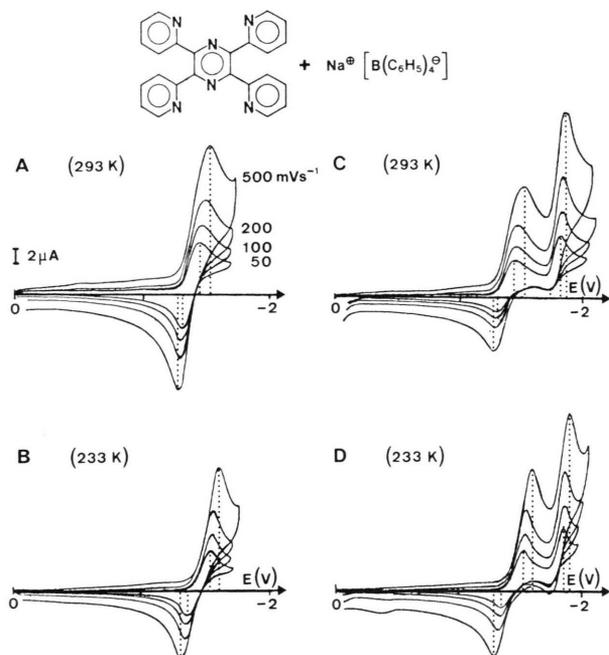


Abb. 4. Cyclovoltammogramme von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m Na⁺B(C₆H₅)₄[⊖]: erste Reduktionsstufe bei T = 293 K (A) und 233 K (B) sowie erste und zweite Reduktionsstufe bei T = 293 K (C) und 233 K (D) (GCE vs. Ag/AgCl, \bar{v} = 50, 100, 200 und 500 mVs⁻¹).

Über die Wechselwirkungen zwischen dem Radikalanion oder Dianion von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin und Na⁺-Gegenkationen in THF liefern die cyclovoltammetrischen Meßdaten folgende Informationen: Von den beiden reversiblen Einelektronen-Reduktionsschritten bleibt die erste Stufe auch nach Zusatz von Na⁺B(C₆H₅)₄[⊖] chemisch reversibel (Tab. II: $i_p^a/i_p^c \approx 1$), erfolgt jedoch unter erheblicher Hemmung der Elektrodenkinetik (Tab. II: $\Delta E_p \gg 60$ mV); auffällig ist auch die Zunahme des ersten Halbstufen-Reduktionspotentials um -60 mV bei Temperaturerniedrigung auf 233 K (Tab. II). Die konstanten Peakstrom-Verhältnisse von etwa $i_p^a/i_p^c \approx 0,7$ (Tab. II) des ersten Redox-Paares weisen darauf hin, daß der Radikalanion-Komplex wieder zurückgebildet wird. Möglicherweise findet auf der Dianion-Stufe eine reversible Strukturänderung statt. Im Gegensatz zur ersten ist die zweite Elektroneneinlagerung mit einer chemischen Folgereaktion gekoppelt, deren Geschwindigkeit entsprechend dem steigenden Peakstrom-Verhältnis i_p^a/i_p^c (Tab. II) mit sinkender

Temperatur abnimmt. Aus diesem läßt sich für T = 233 K unter Annahme einer EC-Reaktion 1. Ordnung nach $\lambda = k_1 \cdot R \cdot T / n \cdot F \cdot v$ [15] eine Geschwindigkeitskonstante $k_1 \approx 0,3 \text{ s}^{-1}$ abschätzen, die bei Raumtemperatur auf angenähert den 1,5-fachen Wert ansteigt.

Verwendung von Li⁺B(C₆H₅)₄[⊖] als Leitsalz beeinflusst die Cyclovoltammogramme noch stärker (Abb. 5 und Tab. III): das erste Halbstufen-Reduktionspotential steigt gegenüber dem Wert für Na⁺-Gegenkationen (Tab. II: $E_{1/2}^{\text{Red 1}} = -1,39$ V) unter gleichen Meßbedingungen auf -1,25 V (Tab. III). Die erste Reduktionsstufe bleibt chemisch reversibel (Tab. III: $i_p^a/i_p^c \approx 1$), der heterogene Einelektronen-Übergang von der Elektrodenoberfläche erfolgt jedoch mit deutlich herabgesetzter Durchtrittsgeschwindigkeit. Bei Temperaturerniedrigung sinkt die elektrochemische Reversibilität erheblich (Tab. III). Für den restlichen Meßbereich bis -2,1 V ist aus den Peakhöhen auf zwei weitere Reduktionsstufen zu schließen, welche jeweils mit irreversiblen chemischen Folge-

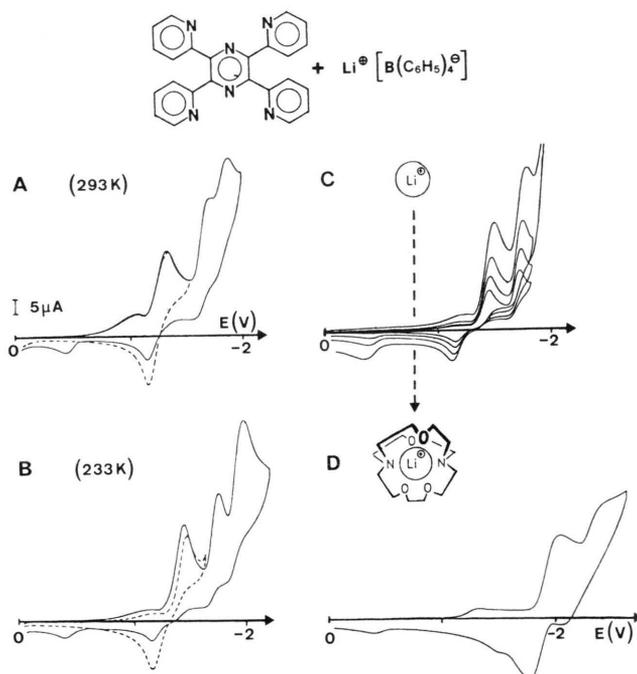


Abb. 5. Cyclovoltammogramme von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin in THF/0,1 m Li⁺B(C₆H₅)₄[⊖]: erste Stufe und Folge-Reduktionen bei T = 293 K (A) und 233 K (B) sowie erste und zweite Reduktionsstufe ohne (C) und mit (D) Zusatz von 0,1 m 2.1.1-Kryptand (GCE vs. Ag/AgCl, \bar{v} = 200 mVs⁻¹).

reaktionen verbunden sind. Die Reoxidation eines der hierbei entstehenden elektroaktiven Produkte ist im Bereich von $-0,45$ V sichtbar (Abb. 5). Die mit Vorbehalt als Halbstufen-Reduktionspotentiale gekennzeichneten CV-Meßdaten (Tab. III) steigen mit sinkender Temperatur um $0,06$ V, $0,05$ V und $0,07$ V. Der Verlauf der beiden Folgereduktionen des Lithium-Kontaktionenpaares ist ungeklärt. „Multi-sweep“-Messungen zeigen, daß der stationäre Zustand erst nach mehreren Zyklen erreicht wird und hierbei die irreversible Oxidationswelle bei $-0,45$ V ansteigt. Eine Beteiligung der Li^{\oplus} -Gegenkationen kann durch Zusatz einer stöchiometrischen Menge 2.1.1-Kryptand sichergestellt werden (Abb. 5: D): Wie ersichtlich verschwinden die Reduktionswellen im Bereich von 0 bis $-1,8$ V und es werden zwei neue Stufen bei Potential-Mittelwerten von etwa $-1,91$ V und $-2,25$ V beobachtet. Diese sind – unter Berücksichtigung der veränderten Leitsalz-Verhältnisse – denen von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin (Tab. I) vergleichbar.

Zusammenfassend läßt sich das elektrochemische Redox-Verhalten von Tetra(2'-pyridyl)pyrazin unter dem Einfluß molarer Konzentrationen von Alkalimetall-Salzen in THF wie folgt diskutieren (Abb. 3, 4 und 5, Tab. II und III):

- ▷ Die Einelektroneneinlagerung zum Radikalanion führt zweifelsfrei zur Bildung von Kontaktionenpaaren: Bei Austausch des infolge Alkyl-Umhüllung „wechselwirkungsfreien“ $(\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}^{\oplus}$ gegen Na^{\oplus} - und Li^{\oplus} -Gegenkationen werden bei Raumtemperatur Potentialerniedrigungen $\Delta E = +0,35$ V und $+0,49$ V relativ zu dem auf die Ag/AgCl-Referenzelektrode umgerechneten ersten Reduktionspotential $E_{1/2}^{\text{Red 1}} = -1,74$ V beobachtet. Eingesetzt in $K_{\text{ass}} = \exp(nF\Delta E/RT)$ lassen sich hieraus Komplexbildungs-Konstanten von etwa 10^6 für das Na^{\oplus} - und etwa 3×10^8 für das Li^{\oplus} -Radikal-Kontaktionenpaar $[\text{M}^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}]$ abschätzen.
- ▷ Die mit sinkender Temperatur zusätzlich beobachteten negativen Potentialverschiebungen legen nahe, daß das Komplexbildungsgleichgewicht



hiermit zunehmend in Richtung der „Solvens“-getrennten Ionenpaare verschoben wird. Dies

ist in Einklang mit Leitfähigkeits-Messungen an Alkalimetall-Salzen in aprotischen Lösungsmitteln (vgl. z.B. [16]), die mit abnehmender Temperatur eine zunehmend stärkere Solvataion der Kationen und damit erschwertes Aufbrechen der Solvathülle zur Bildung von Kontaktionenpaaren belegen.

Insgesamt erweist sich Tetra(2'-pyridyl)pyrazin als Komplexligand mit $\text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{N}$ -Chelatanzgen nicht nur für Eich-Messungen zur Kontrolle aprotischer Meßbedingungen interessant, sondern eignet sich insbesondere zum cyclovoltammetrischen Nachweis der Kontaktionen-Bildung: Seine Reduktion zum Radikalanion erfolgt – weitgehend wasserfreie Bedingungen vorausgesetzt – chemisch reversibel und die entstehenden paramagnetischen Salze $[\text{M}^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}]$ sind bei Raumtemperatur persistent.

Experimenteller Teil

Tetra(2'-pyridyl)pyrazin (Alpha) kann chromatographisch über Aluminiumoxid in THF bei 230 K gereinigt und so von einer geringen Menge einer gelben Verunreinigung getrennt werden. Weißes Pulver mit $F_p = 571$ K; IR (KBr): 3040 (w), 1590 (s), 1570 (s), 1390 (s), 1120 (s), 1090 (s), 1040 (s), 990 (s), 810 (s), 790 (s), 760 (s) $[\text{cm}^{-1}]$.

Cyclovoltammetrische Messungen werden mit einer Gerätekombination aus dem Potentiostaten M173 und dem digitalen Interface M276 (EG & G Princeton Applied Research) durchgeführt. Die Steuerung des Potentiostaten erfolgt über den Programm M175 (EG & G). Zur Aufzeichnung der Meßkurven dient der XY-Schreiber RE0074 (EG & G). Die „on line“-Steuerung des Potentiostaten erfolgt durch einen Apple/IIe-Mikrocomputer mit einer selbst entwickelten Software. Die Stromdaten werden in einem Transientenrecorder TRM 3000 (Krenz Electronics) zwischengespeichert und nach Übertragung vom Rechner graphisch ausgewertet.

Die Meßzelle (vgl. Abb. 2) enthält als Arbeitselektrode eine plan polierte Glaskohlenstoff-Elektrode („glassy carbon electrode“, GCE), die aus einem Glaskohlenstoff-Zylinder (Sigri) besteht, mit Hilfe von Silber-Klebstoff (Epoxy GmbH) mit dem Kupfer-Anschlußdraht verbunden ist und in ein Glasrohr eingeklebt wird. Schleifen mit zunehmend feinerem SiC-Papier auf einer rotierenden Scheibe erzeugt eine plane Oberfläche, welche abschließend mit Korund poliert wird. Für beson-

ders empfindliche Messungen unter „super-trockenen“ Bedingungen dient eine GCE-Elektrode (Saphirwerk Industrieprodukte, Brügg/Schweiz), deren Glaskohlenstoff-Kern gasdicht über eine Siliciumcarbid-Schicht mit dem Glasrohr verschmolzen und deren Oberfläche maschinell „ge-läppt“ ist. Der als Gegenelektrode verwendete Platindraht wird entweder möglichst parallel zur Arbeits-elektrode angebracht oder taucht über eine mit der entsprechenden Leitsalz-Lösung gefüllte Salzbrücke in den Elektrolyten ein. Als Referenz-elektrode dient für Messungen unter aprotischen Bedingungen statt der üblichen gesättigten Kalomelektrode („saturated calomel electrode“, SCE), die über eine mit Vycor[®]-Tips (EG & G) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Meßlösung verbunden ist, vorteilhafter eine Ag/AgCl-Referenz-elektrode, die durch Elektrolyse eines Silberdrahtes in verdünnter HCl-Lösung (Merck, p.a.) bei einem Potential von +0,8 V hergestellt und anschließend bei 100 °C getrocknet wird. Ihre Eichung erfolgt durch Bestimmung des FeCp₂/FeCp₂[⊖]-Redox-Potentials.

Tetrahydrofuran wird in einer Umlaufappara-tur über geschmolzenem Kalium unter Ar-Rück-fluß gekocht und unter Ar abdestilliert. Die Leit-salze Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP, Fluka) und Tetrabutylammonium-hexafluoro-phosphat (Fluka) werden mehrmals aus Ethanol umkristallisiert und bei 10⁻⁴ mbar und 330 K ge-trocknet. Die Alkalimetall-perchlorate LiClO₄ und NaClO₄ (Merck, p.a) werden bei 10⁻⁴ mbar und 350 K getrocknet. Wasserfreies Lithium-tetraphe-

nylborat wird aus dem Natriumsalz (NaB[C₆H₅]₄, Aldrich) durch Umsalzen mit LiCl in THF herge-stellt [17], unter Argon aus THF umkristallisiert und bei 10⁻⁴ mbar und 330 K getrocknet.

Messungen unter „super-trockenen“ Bedingun-gen: Die Meßzelle (Abb. 2) wird mit vorgetrocknetem, basischem Aluminiumoxid (ICN Chemicals) beschickt und bei 10⁻⁴ mbar und 600 K mehrere Stunden ausgeheizt. Die Leitsalz-Lösung wird durch mehrmaliges Ausfrieren bei 10⁻⁴ mbar ent-gast und unter Argon in die Meßzelle überführt. Nach dem Einsetzen der Elektroden empfiehlt es sich, die Meßapparatur nochmals auf 10⁻⁴ mbar zu evakuieren. Sauerstoff- und Wasserfreiheit der Meßlösung wird durch Aufnahme eines CV-„Leerfensters“ sichergestellt: Hierzu wird zunächst durch Anlegen einer Gegenspannung der innere Widerstand des Elektrolyten ausgeglichen („IR-Kompensation“), so daß im anschließend aufge-zeichneten Cyclovoltammogramm Wasserspuren einen erhöhten kapazitiven Ladestrom bewirken. Nach Abkühlen auf 230 K läßt man die Elektrolyse so oft über das aktivierende Aluminiumoxid laufen, bis ein konstant niedriger Ladestrom im „Leerfenster“ die gewünschte Wasserfreiheit an-zeigt. Schließlich wird unter Ar die zu untersu-chende Substanz eingebracht und gegebenenfalls die Meßlösung bei 230 K über Al₂O₃ nachgetrock-net.

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

- [1] 19. Mitteilung: H. Bock und H.-F. Herrmann, *J. Nouveau Chim.*, im Druck, vgl. [10f].
- [2] Teil der Dissertation D. Jaculi, Universität Frankfurt (1988).
- [3] Vgl. z.B. L. Meites und P. Zuman, „CRC Handbook in Organic Electrochemistry“, Band I–V, CRC Press Inc., Cleveland/Ohio (1976–80).
- [4] B. J. Tabner und J. R. Yandle, *J. Chem. Soc.* **1968 A**, 381.
- [5] J. M. Fritsch, T. P. Layloff und R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1724 (1965).
- [6] K. B. Wiberg und T. P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7154 (1970).
- [7] J. E. O'Reilly und P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7941 (1972).
- [8] L. N. Klatt und R. N. Rouseff, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7295 (1972).
- [9] Vgl. z.B. A. Kaifer, D. A. Gustowski, L. Eche-goyen, V. J. Gatto, R. A. Schultz, T. P. Cleary, C. R. Morgan, D. M. Goli, A. M. Rios und G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1958 (1985) oder D. A. Gutowski, M. Delgado, V. J. Gatto, L. Eche-goyen und G. W. Gokel, ebenda **108**, 7553 (1986) und die jeweils gegebenen Literaturübersichten.
- [10] Eigene Untersuchungen z. B.
a) H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1679 (1989); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **28**, 1646 (1989) sowie Lit. zit.; insbesondere H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf in *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry* (Ed. H. Sakurai), Ellis Horwood, Chichester 1985, S. 59–69;
b) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 57 (1984);
c) H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 305 (1984);
d) H. Bock, B. Hierholzer und P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811 (1987); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **26**, 791 (1987);
e) H. Bock, B. Hierholzer und D. Jaculi, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1247 (1988);
f) H. Bock und H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7622 (1989);
g) H. Bock, P. Dickmann und H.-F. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **46b**, 326 (1991);
h) H. Bock und H.-F. Herrmann, *Helv. Chim. Acta* **72**, 1171 (1989).
- [11] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske und H. Goesmann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **27**, 1067 (1988).
- [12] H. Bock, K. Ruppert und D. Fenske, *Angew. Chem.* **108**, 1717 (1989); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **28**, 1685 (1989). Vgl. hierzu auch die Literaturüberblicke von C. Schade und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27**, 169 (1987) sowie von W. N. Setzer und P. von R. Schleyer, *ibid.* **24**, 353 (1985).
- [13] O. Hammerich und V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **18**, 5 (1973) sowie R. Lines, B. Svensmark und V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **32**, 519 (1978).
- [14] Vgl. auch J. Heinze, *Angew. Chem.* **96**, 823 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 831 (1984) und Lit. zit.
- [15] R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).
- [16] C. K. Mann, *Electroanal. Chem.* **3**, 58 (1969).
- [17] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid und M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **69**, 608 (1965).