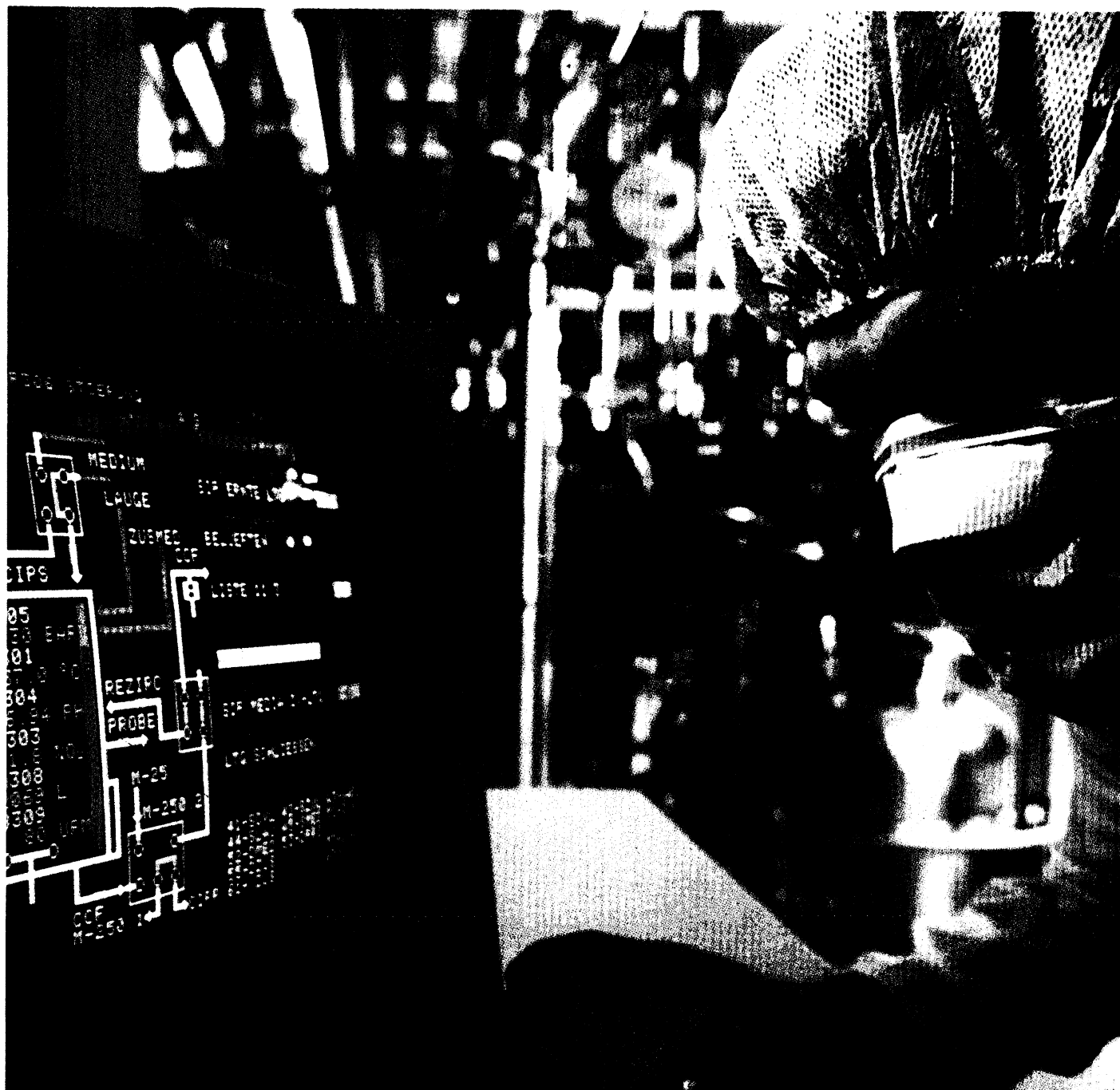


CHIMIA

110-7



Herausgeber Schweizerischer Chemiker-Verband
Edition Association Suisse des Chimistes
Edition Association of Swiss Chemists



CHIMIA

Fachzeitschrift für Wissenschaft, Technik und Wirtschaft im Bereich der Chemie
Offizielles Publikationsorgan des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)
und des Comité Suisse de la Chimie (CSC)

Informationsorgan der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie (SGB),
der Schweizerischen Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie (SGIM),
der Schweizerischen Gesellschaft für Photochemie und Photophysik (SGPP),
der Schweizerischen Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK)

Verantwortlicher Redaktor/Editor:

O. Smrekar
Postfach 124
CH-4010 Basel
Telephon: (061) 76 60 62

Gesamtherstellung, Druck und Vertrieb/ Complete Production, Printing, and Mailing:

Birkhäuser AG, Graphische Unternehmen
Postfach 124, CH-4010 Basel
Telephon: (061) 76 60 60
Telefax: (061) 76 92 26
Telex: 96 70 69 bigu
Postcheckkonto 40-18190

Anzeigenverwaltung/Advertisements:

ASSA Schweizer Annoncen AG
Steinenvorstadt 79, CH-4001 Basel
Telephon: (061) 23 66 06
Telefax: (061) 23 66 28
Telex: 96 29 19 assa

Erscheinungsweise: Monatlich

Appearing: Monthly

Jahresabonnement 1989/Annual Subscription 1989:

Schweiz/Switzerland sFr. 140.-
Ausland/Foreign Countries sFr. 152.-
Luftpostzuschlag sFr. 60.-

Einzelheft/Single Issue:

Schweiz/Switzerland sFr. 18.-
Ausland/Foreign Countries sFr. 23.-

Für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ist der Abonnementpreis im Mitgliedsbeitrag inbegriffen.

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband.

Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes:

c/o Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern
Telephon: (031) 65 43 11

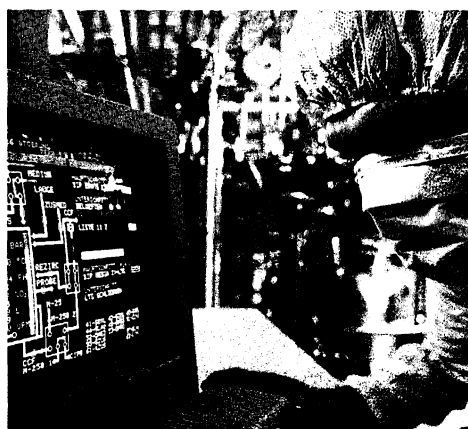
ADVISORY BOARD

Vorsitzender/Chairman:

D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Allgemeine Chemie: **H. Ammann**, Fribourg
Analytische Chemie und Anwendung des Computers in der Chemie: **J. T. Clerc**, Bern
R. W. Frei, Amsterdam (NL)
W. Simon, Zürich
Anorganische Chemie: **F. A. Cotton**, College Station (USA)
C. K. Jørgensen, Genève
A. Müller, Bielefeld (BRD)
E. Schumacher, Bern
Biochemie: **P. Walter**, Basel
Biotechnologie: **H. G. Leuenberger**, Basel
H. H. Peter, Basel
U. von Stockar, Lausanne
Chemieingenieurwesen, Apparate und Verfahrenstechnik: **P. Jakober**, Burgdorf
W. Regenass, Basel
W. Richarz, Zürich
F. Widmer, Zürich
H. B. Winzeler, Winterthur
Elektro- und Radiochemie: **P. Lerch**, Lausanne
Feinchemikalien: **W. Graf**, Buchs
L. Tenud, Visp

Kristallographie: **H. B. Bürgi**, Bern
Medizinische Chemie: **K. Bernauer**, Basel
Materialwissenschaften: **P. Junod**, Marly
D. Landolt, Lausanne
Organische Chemie: **D. Bellus**, Basel
P. Müller, Genève
D. Seebach, Zürich
P. Vogel, Lausanne
Physikalische Chemie und Spektroskopie: **R. R. Ernst**, Zürich
T. Gäumann, Lausanne
E. Haselbach, Fribourg
W. von Philipsborn, Zürich
J. Wirz, Basel
Polymerchemie: **P. Pino**, Zürich
H. Ringsdorf, Mainz (BRD)
Technische Chemie: **H. G. Bührer**, Winterthur
D. Jahn, Muttenz
Umwelt, Sicherheit, Ökologie, Information: **H. Künzi**, Basel
J.-J. Salzmann, Basel
W. Stumm, Dübendorf



Zum Bild auf der ersten Seite
des Umschlags:

Ständige Veränderungen der Betriebszustände und eine Vielzahl von einzelnen Verfahrensschritten kennzeichnen die Anforderungen an die Automatisierung biotechnischer Prozesse in der pharmazeutischen Industrie. Besondere Bedingungen gelten dabei für ein aufgabengerechtes Bedienungs- und Beobachtungskonzept.

Siemens bietet mit dem Prozessleitsystem TELEPERM® M mit dem Softwarepaket BATCH TM gerade für die Prozessführung von Chargenprozessen eine optimale Lösung. Zentrale Bedienung und Beobachtung z. B. während der personalreduzierten Nachtschicht, zentrales Erstellen von Ereignis- und Meldelisten sowie Abarbeiten von Störungs- und Alarmlisten

ergänzend dazu die dezentrale Bedienung in den einzelnen Prozessbereichen, kundenspezifische Firmware in dem Automatisierungssystem hinterlegt, bringen übersichtliche Anlagenflussbilder und Menutechnik mit Klartextdialog, ermöglichen auch dem ungeschulten Betreiber, den ihm anvertrauten Prozessabschnitt sicher zu beherrschen. Das Ergebnis: Sichere Betriebsführung und die ständige Übersicht über alle Anlagenzustände wurden für den Betreiber zur Grundlage der wirtschaftlichen Prozessführung.

► Information: Siemens AG
Automatisierungsanlagen für Chemie
und Mineralölindustrie
Postfach 211262
D-7500 Karlsruhe 21

INHALT

SOMMAIRE

CONTENTS

EDITORIAL	1 Topical Commentary: The Third Age of Quantum Chemistry <i>H. F. Schaefer III*</i>
FORSCHUNG	4 Diastereoselective Cyclization of a Glycyl-alanine Azomethine to an Imidazolidinone: Determination of the Product Configuration by X-Ray Analysis <i>M. Egli, R. Polt, D. Seebach*</i>
	6 Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie <i>J. Salbeck, H. Kunkely, H. Langhals, R. W. Saalfrank, J. Daub*</i>
	10 An Ion-Selective Photodiode (ISPD) <i>P. M. J. Périsset, P. C. Hauser, S. S. S. Tan, K. Seiler, W. E. Morf, W. Simon*</i>
	11 Oxidhydroxide von Mangan(IV) mit Schichtengitter: Einbau von Co, Ni, Cu in Lithiophorit <i>R. Giovanoli*, M. Faller</i>
	13 Acid-Base Properties of 2-Morpholinoethanesulfonic Acid (MES), Complexation Reaction of Cu ^{II} -MES, and Interaction of Hydrous Manganese Oxide Surface with Cu ^{II} in MES Buffer <i>A. Balikungeri*</i>
KOLUMNE	18 Introduced in Basel: «AED», the Plasma Atomic-Emission Detector from Hewlett-Packard <i>H. M. Widmer*</i>
	22 In memoriam Professor Roland W. Frei <i>E. Merian*, H. M. Widmer</i>
INFORMATION	23 Stellenmarkt für Chemiker <i>H. G. Bühler*</i>
	26 Grundlagen zur Erarbeitung eines Konzepts für das Doktorat in Chemie <i>(Zwischenbericht einer CSC-Arbeitsgruppe)</i>
	30 <i>Reports from Conferences: Organic Free Radicals</i>
	31 <i>Reports from Conferences: Organische und Bio-organische Chemie</i>
	32 Polymer Analysis and Characterization
	33 Nationales Forschungsprogramm 24: Chemie und Physik an Oberflächen – Planungsbeschlüsse des Schweizerischen Schulrates – Preis-Ausschreibungen – Supercritical Fluid Chromatography (SFC) and Flow Injection Analysis (FIA)
	34 Personalien
	34 Mitteilungen des Comité Suisse de la Chimie (CSC): Jahresbericht 1988
	35 Mitteilungen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (SCG)
	35 Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (SchV)
CHIMIA-REPORT	35 Markt: Apparate, Chemikalien und Dienstleistungen

Chimia 43 (1989) 6-9
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie**

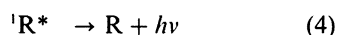
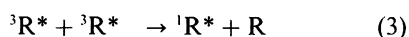
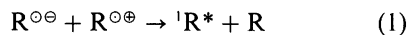
Josef Salbeck, Horst Kunkely, Heinz Langhals, Rolf W. Saalfrank und Jörg Daub*

Abstract: *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (**1a**), *N,N'*-bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide) (**1b**), and 1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindeno[5,4-*e*]indene-4,9-dione (**2**) have been used to study the electron-transfer behaviour of fluorescent dyes by cyclovoltammetry and by UV/VIS-spectroelectrochemistry in absorption and emission. Absorption spectra are reported for the ionic species, $1^{\ominus\ominus}$, $1^{2\ominus}$, $1^{\ominus\oplus}$, and $2^{\ominus\ominus}$. Compounds **1** and **2** exhibit distinctive electrochemiluminescent behaviour.

Die Bedeutung der Fluoreszenzfarbstoffe reicht von den Antennenpigmenten des natürlichen Lichtsammelapparats über die lumineszierenden Solarkollektoren bis zu den Farbstofflasern^[1-3]. Elektronentransfer(ET)-aktive Fluoreszenzfarbstoffe wirken ausserdem in der Funktion eines «Katalysators» bei der Umwandlung elektrischer Energie in elektromagnetische Strahlung, einem Vorgang, der mit dem Akronym ECL (electrogenerated chemiluminescence) bezeichnet worden ist^[4]. Die chemischen und physikalischen Prozesse, die dem ECL-Verhalten zugrundeliegen, sind in Schema 1 zusammengestellt: Die eigentliche Emission erfolgt aus dem angeregten Singulettzustand (4), der aus den elektrochemisch erzeugten Radikationen direkt, nach (1), oder indirekt nach (2) oder (3) entsteht^[4]. Die Effizienz und der Wirkungsgrad von ECL hängen von verschiedenen Faktoren ab, so beispielsweise

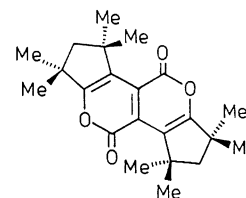
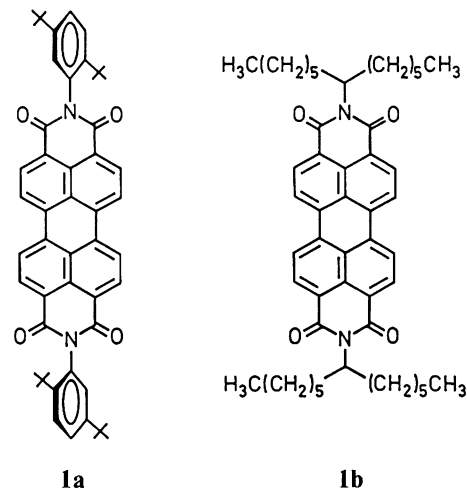
von hohen Emissionsquantenausbeuten des Fluoreszenzfarbstoffs. Auch sollten die Verbindungen chemisch sowie photochemisch stabil sein und möglichst reversibles ET-Verhalten aufweisen.

Schema 1



Fluoreszenzfarbstoffe mit der Perylenbis(dicarboximid)-Grundstruktur empfehlen sich für Untersuchungen im Hinblick auf ECL-Verwendbarkeit: Sie weisen hohe chemische und photochemische Stabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf, und auch die Löslichkeit ist bei entsprechender Substitution an den Stickstoffatomen hinreichend^[5,6]. Deshalb haben wir nun die ECL von *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **1a**^[7] und von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **1b**^[8] mittels Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroelektrochemie erforscht. Die Verbindung **1a** lag als Gemisch beider Diastereomere vor. In

diese Untersuchungsreihe wurde zusätzlich der bisher nur wenig bekannte Fluoreszenzfarbstoff 1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindeno[5,4-*e*]indene-4,9-dion **2** einbezogen^[9].



2

Für die Experimente benutzten wir die bereits beschriebenen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messanordnungen^[10]: Absorptions-UV/VIS-Spektroelektrochemie in Dünnschichtzelle mit optisch transparenten Elektroden (ITO = Indium-zinn-oxid); Emissions-UV/VIS-Spektroelektrochemie in ungeteilter Zelle mit Platinelektroden (Arbeitselektrode 4 × 8 mm) und Ag/AgCl-Referenzelektrode, modifizierte Zelle aus Lit.^[11]. Die Elektrochemilumineszenzmessungen wurden in ruhender Lösung mit einem periodischen Rechtecksignal bei Potentialänderungen zwischen den durch Cyclovoltammetrie bestimmten Werten für die Radikalanion- und Radikalkationbildung durchgeführt. Die Pulsdauer wurde dabei zwischen 10 und 100 ms variiert.

Cyclovoltammetrie (CV)

Das Arylimid **1a** wird cyclovoltammetrisch reversibel zum Radikalanion $1a^{\ominus\ominus}$ ($E_{1/2} = -925$ mV) und zum Dianion $1a^{2\ominus}$ ($E_{1/2} = -1150$ mV) reduziert, ebenfalls reversibel erfolgt die Bildung des Radikalkations $1a^{\ominus\oplus}$ bei einem Halbstufenpotential $E_{1/2} = +1250$ mV (Tabelle 1, Fig. 1). Das Alkylimid **1b** zeigt nahezu gleiches Verhalten, die einzelnen Potentialstufen sind von denen von **1a** nur unwesentlich verschieden (Tabelle 1). Die Potentialdifferenzen für die jeweilige Bildung von Radikalanion und Radikalkation betragen: **1a**, $\Delta E = 2.18$ V; **1b**, $\Delta E = 2.19$ V. Das Radi-

* Korrespondenz: Prof. Dr. J. Daub
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstrasse 31 – Postfach 397
D-8400 Regensburg
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk (Methoden für die Untersuchung von Elektronentransferverbindungen) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Lichtsensitive Elektronentransferverbindungen) gefördert

kalanion $2^{\ominus\ominus}$ wird ebenfalls reversibel (Diffusionskontrolle; $E_{1/2} = -1670$ mV) gebildet. Im Gegensatz dazu folgt der Bildung des Radikalkations $2^{\oplus\oplus}$ ein irreversibler chemischer Reaktionsschritt, so dass erst bei einem Scan > 10 V/s ein reversibles Signal mit Peakstromverhältnis von 1 erhalten wird ($E_{1/2} = +1060$ mV) (Tabelle 1, Fig. 2).

Tabelle 1. Elektrochemische Eigenschaften der Verbindungen **1a**, **1b** und **2** [in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat); $E_{1/2}$ in mV vs. FOC (Ferrocen)].

	Radikalanion	Dianion	Radikalkation
1a	- 925	- 1150	+ 1250
1b	- 980	- 1215	+ 1210
2	- 1670	-	+ 1060

UV/VIS-Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen bestätigen durch die isobestischen Punkte ebenfalls die chemische Reversibilität der elektrochemischen Elektronentransferprozesse. Das bei einem Potential von -1050 mV erzeugte Radikalanion von **1a** absorbiert bei $\lambda_{max} = 696$ nm (Fig. 3)^[12]. Die intensivste Bande für das Dianion **1a**²⁻ (Erzeugungspotential -1350 mV) liegt bei $\lambda_{max} = 564$ nm (Fig. 4). Das Radikalkation **1a**⁺ (Erzeugungspotential $+1350$ mV) absorbiert bei $\lambda_{max} = 583$ nm (Tabelle 2). Wiederum unterscheiden sich die Elektronenspektren der Radikationen und der Neutralverbindungen von **1a** und **1b** nur wenig.

Tabelle 2. UV/VIS-Spektroelektrochemie der Fluoreszenzfarbstoffe **1a**, **1b** und **2**: λ_{max} [nm], elektrochemisches Erzeugungspotential [mV] in runden Klammern [in Acetonitril $c = 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP 0.1 M, vs. FOC (Ferrocen)].

	Neutralverbindung	Radikalanion	Dianion	Radikalkation
		(-1050)	(-1350)	(+1350)
1a	452, 482 518	678(s), 696 705(s), 761, 791	530(s), 564 596(s), 641	583
1b	452, 482 518	(-1050) 679(s), 699 707(s), 764, 794	(-1350) 535(s), 566 589(s), 637	587
2	402(s), 415 440(s)	(-1800) 367(s), 384 550, 598	-	-

Die elektrochemische Reduktion von **2** bei einem Potential von -1800 mV führt zu einer Spezies mit Absorptionen bei $\lambda_{max} = 550$ und 598 nm, die dem Radikalanion $2^{\ominus\ominus}$ zuzuordnen sind (Fig. 5, Tabelle 2). Die bereits durch Cyclovoltmetrie angezeigte geringe Lebensdauer von $2^{\ominus\ominus}$ verhindert unter den hier gegebenen Messbedingungen die spektroskopische Identifizierung.

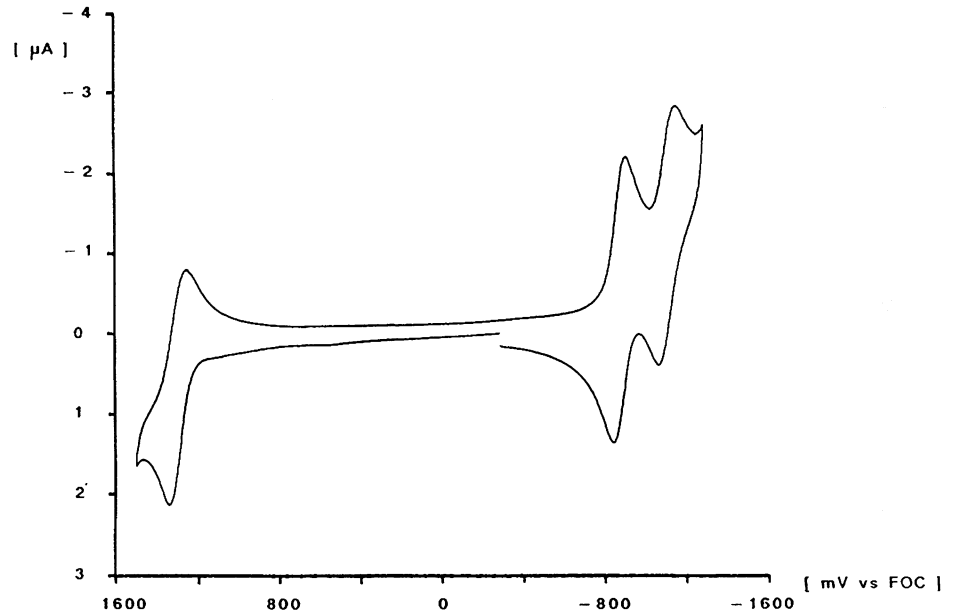


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von **1a** in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat), Scan 50 mV/s.

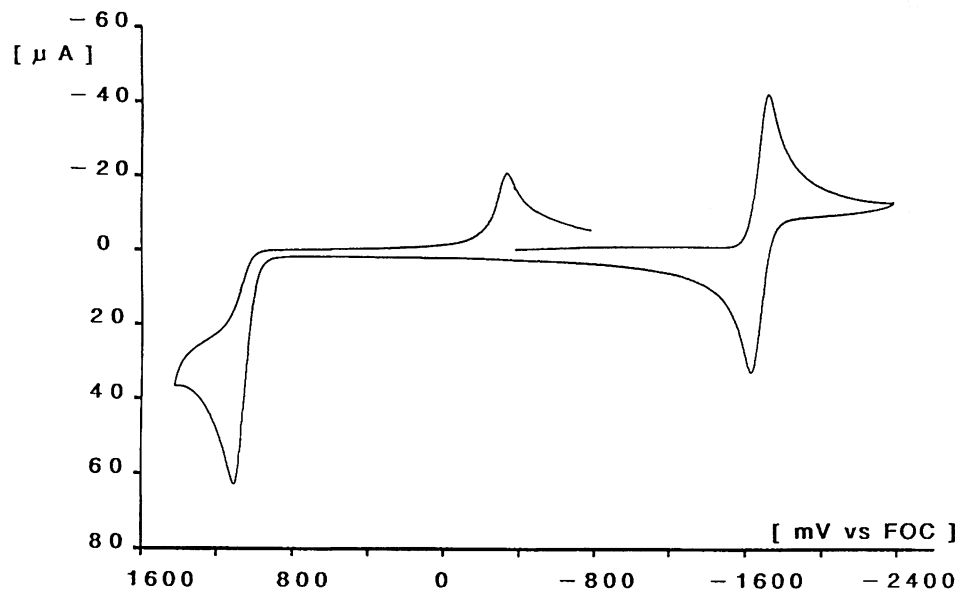


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von **2** in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP, Scan 50 mV/s.

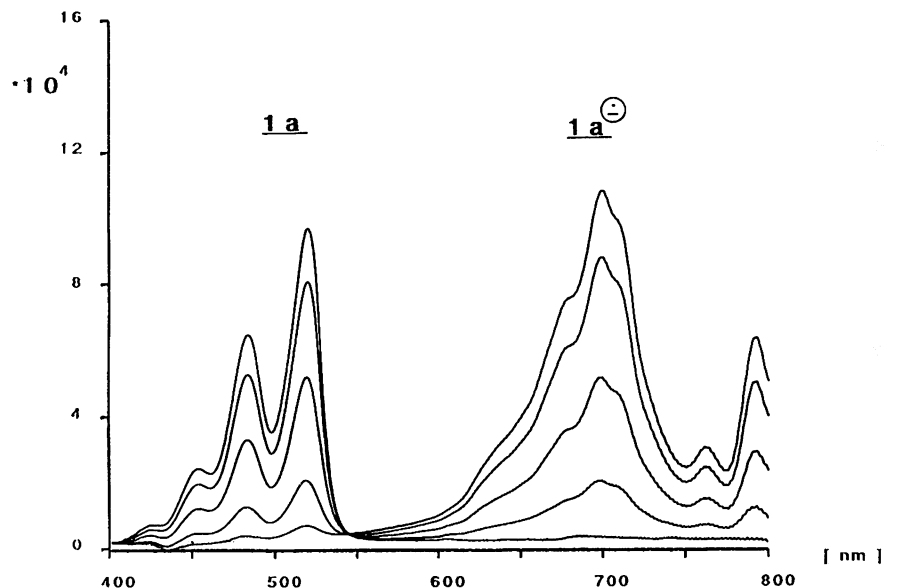


Fig. 3. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, Bildung des Radikalanions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).

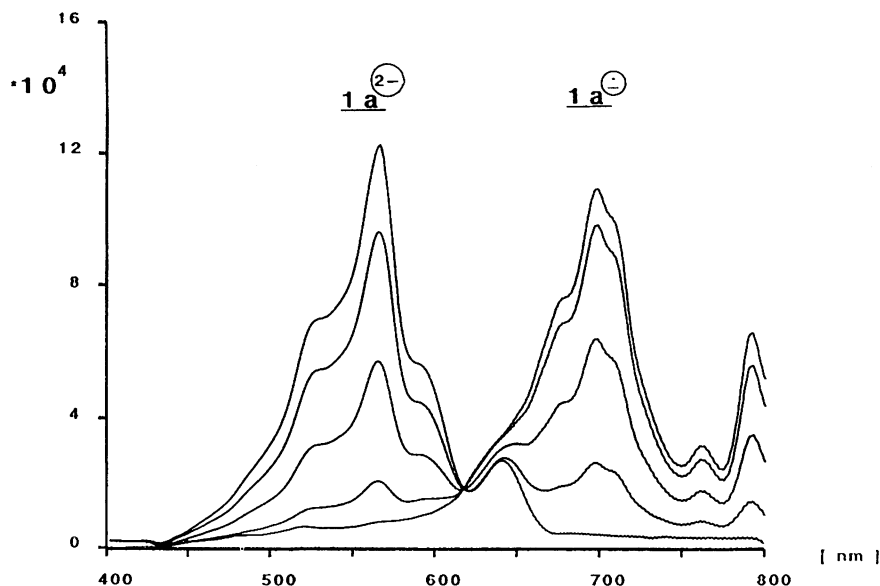


Fig. 4. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, Bildung des Dianions aus dem Radikalanion (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).

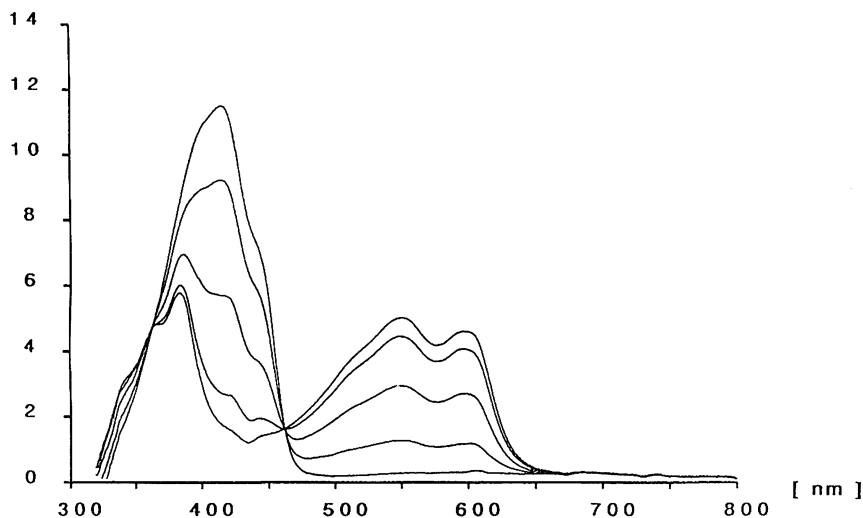
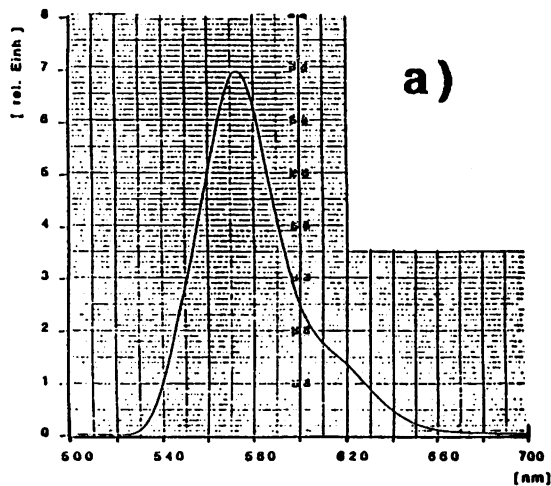


Fig. 5. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **2**, Bildung des Radikalanions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).

Elektrochemisch ausgelöste Chemilumineszenz (ECL)

Alle drei Verbindungen geben unter den Bedingungen schnell wechselnder Potentiale deutliche Emission im sichtbaren Bereich. Die Emissionsspektren (siehe Fig. 6) entsprechen nahezu den durch photochemische Anregung erhaltenen Emissionsspektren (vgl. Fig. 7). Eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse anhand von

$$-\Delta H = \Delta E^0 - T\Delta S \quad (5)$$

$$\Delta E^0 = E^0(\text{R}^{\ominus}/\text{R}) - E^0(\text{R}/\text{R}^{\ominus})$$

ergab (Tabelle 3), dass in den gewählten Beispielen die elektrochemisch gespeicherte Energie für die Besetzung des Singulettzustands ausreichen sollte und ein Reaktionsverlauf nach (1) und (4) wahrscheinlich ist. Bemerkenswert ist die lang-

Tabelle 3. Elektrochemisch und photochemisch induzierte Lumineszenz (energetische Betrachtung anhand Gleichung (5)).

	ΔE^0 [V]	$-\Delta H^a$ [eV]	$\Delta E_s^{a,b}$ [eV]	ΔE_s^c [eV]
1a	2.18	2.08	2.07	2.16
1b	2.19	2.09	1.98	1.97
2	2.73	2.73	2.44	2.44

^{a)} Für $T\Delta S$ wird 0.10 eV eingesetzt^[13]. ^{b)} Emission (Peakmaximum), elektrochemisch erzeugt. ^{c)} Emission (Peakmaximum), photochemisch erzeugt.

wellige Emission, wie sie am Beispiel der Verbindung **1b** ($\lambda_{\text{max}} = 735$ nm) in Fig. 6 gezeigt ist. Dieses Signal könnte auf ein intermediär entstehendes Excimer zurückzuführen sein. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktionen und im Hinblick auf mögliche Anwendungen bei Elektronentransfer- und Energietransferprozessen sind im Gange.

Eingegangen am 1. Dezember 1988 [FC 154]

[1] Übersicht Farbstoffchemie: H. Zollinger: *Color Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987).
 [2] a) Lichtsammelapparat: K. Sauer, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 257; b) Fluoreszenzsolarkollektoren: H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 716; M. J. Cook, A. J. Thomson, *Chem. Br.* 20 (1984) 914.
 [3] Laserfarbstoffe: M. Maeda: *Laser Dyes; Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*, Academic Press, New York (1984).
 [4] Elektrochemisch ausgelöste Chemilumineszenz: L. R. Faulkner, *Methods Enzymol.* 57 (1978) 494; F. Pragst, *Z. Chem.* 18 (1978) 41; L. R. Faulkner, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1977) 1.
 [5] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2927; M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* 51 (1984) 62.
 [6] ECL-Untersuchungen an unsubstituiertem Perylen: D. M. Hercules, *Science* 145 (1964) 808; E. A. Chandross, J. W. Longworth, R. E. Visco, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3259; T. Kuwana, *Electroanal. Chem.* 1 (1966) 197; T. C. Werner, J. Chang, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5560; E. W. Grabner, E. Brauer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 106, 111.
 [7] H. Langhals, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4641.
 [8] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* 121 (1988) 225.
 [9] R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 86 (1974) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 143; D. Basting, F. P. Schäfer, B. Steyer, *Appl. Phys.* 3 (1974) 81.
 [10] Vorhergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet mit Angaben zur experimentellen Arbeitstechnik: a) J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1747; b) J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *DECHEMA Monogr.* 112 (1988) 177.
 [11] H. Kunkely, A. Merz, A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7241.
 [12] ESR-Untersuchungen an einem vergleichbaren Farbpigment: A. Staško, A. Bartl, G. Domschke, *Z. Chem.* 28 (1988) 218.
 [13] L. R. Faulkner, H. Tachikawa, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 691.

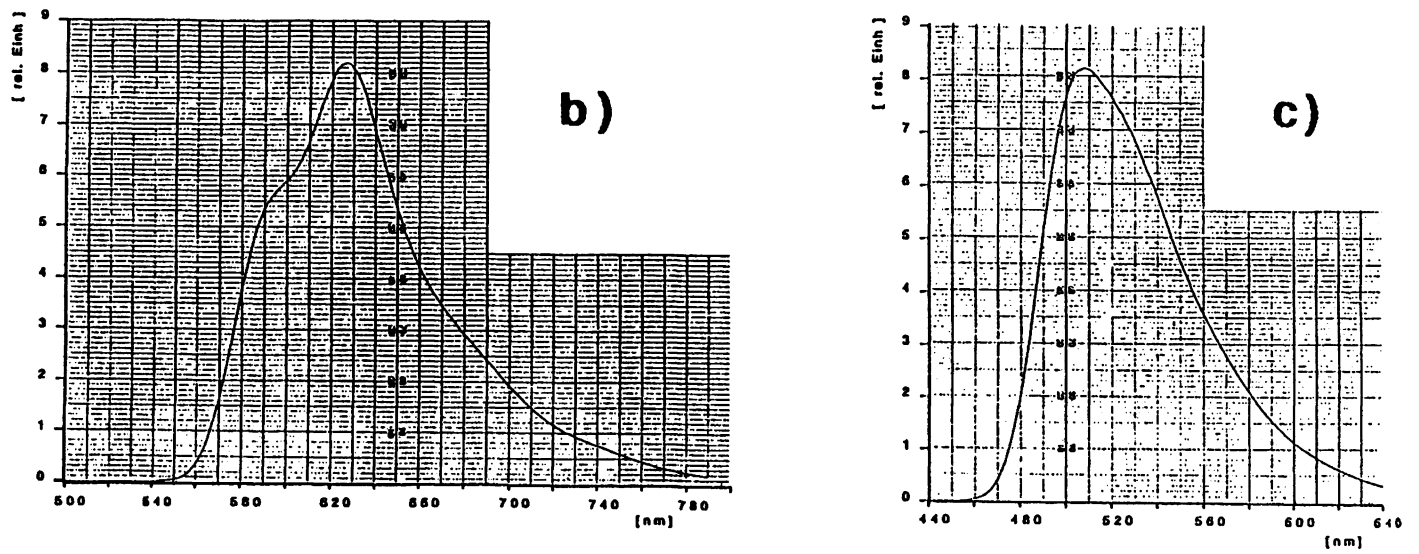


Fig.6. Emissionssignale, erhalten durch elektrochemisch erzeugte Anregung der Verbindungen a) 1a, b) 1b, c) 2.

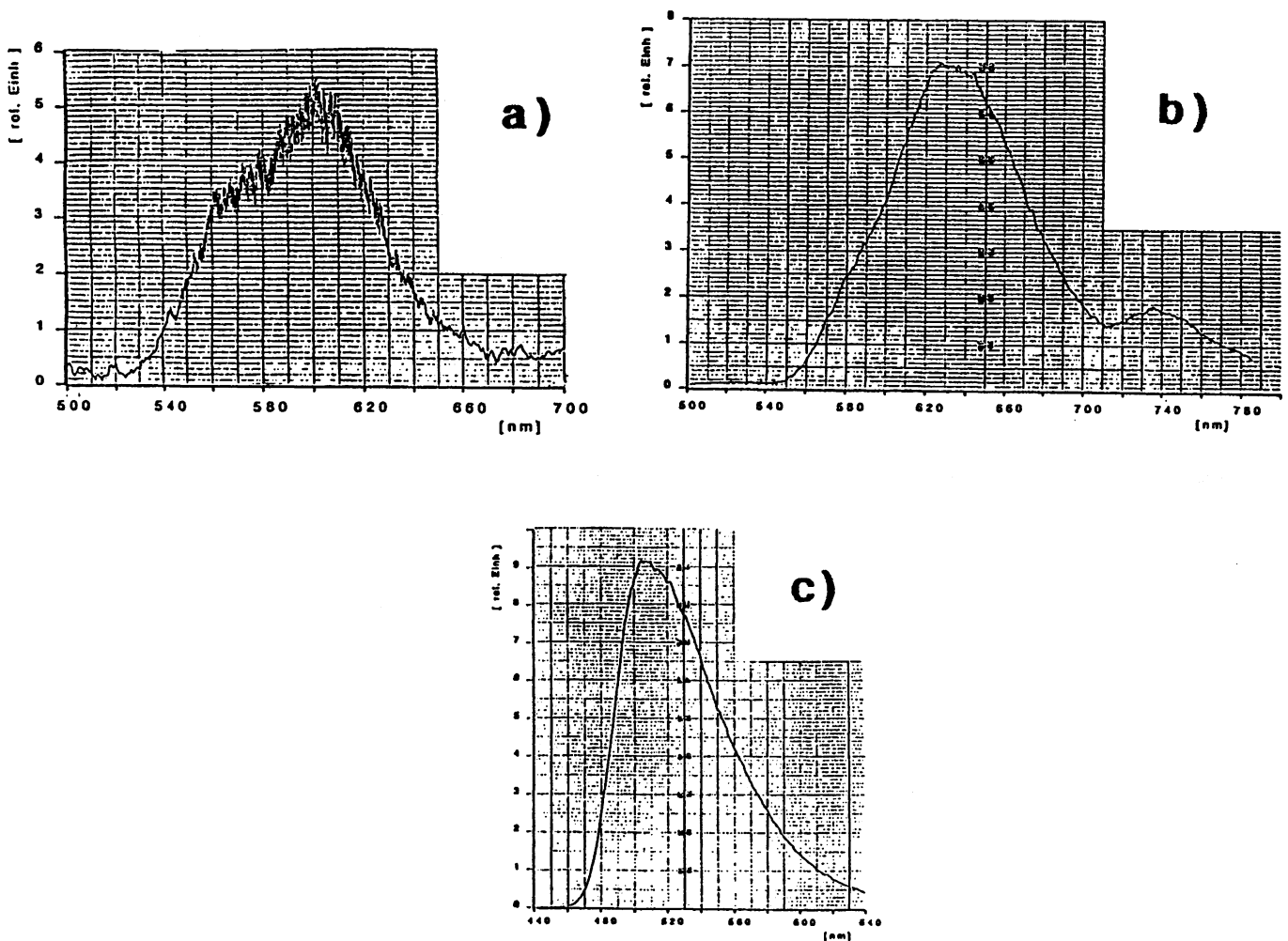


Fig.7. Emissionssignale, erhalten durch photochemische Anregung der Verbindungen a) 1a, b) 1b, c) 2.