

140. Polarographische Untersuchungen an symmetrischen Triazacarbocyaninen in Acetonitril

von Bruno Hellrung

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel

(2. IV. 81)

Polarographic Investigations on Symmetrical Triazacarbocyanine Dyes in Acetonitrile Solution

Summary

The reduction behaviour of thirteen symmetrical triazacarbocyanine dyes with different heterocycles in acetonitrile solution has been investigated by means of *dc*- and *ac*-polarography, cyclic oscillopolarography and coulometry.

The reduction mechanism has been found to be of the type *ecc* with the first step being reversible and the second step being reversible to irreversible. Reduction potentials, transfer coefficients and specific currents of both steps have been measured ($E_{1/2}$: -0,110 to -1,025 V vs. Ag/AgCl for the first step) and compared with known properties of carbocyanines and triazenium salts and to HMO calculations.

The effect of substituents X has been studied on the compounds 1,3-diethyl-2-[(1,3-diethyl-5-X-benzimidazolin-2-yliden)triazenyl]-5-X-benzimidazolium-tetrafluoroborate (**1a**(X)) and 3-ethyl-2-[(3-ethyl-5-X- Δ^4 -1,3-triazolin-2-yliden)triazenyl]-5-X-1,3-thiazolium-tetrafluoroborate (**1g**(X)), and *p*-values of 0,36 and 0,72 V, respectively, have been found.

Einleitung. - In den letzten 20 Jahren sind zahlreiche Arbeiten über das elektrochemische Verhalten symmetrischer und unsymmetrischer Carbocyanine in Methanol, Acetonitril und Dimethylformamid erschienen [1-9]. Diese Untersuchungen stehen meist im Zusammenhang mit der Verwendung dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren in photographischen Schichten.

Zusätzlich wurden UV./VIS.-Spektren, Ionisationspotentiale und quantenchemische Rechnungen diskutiert. Zwischen der Energie des höchsten besetzten Zustandes ε (HOMO) und des tiefsten unbesetzten Zustandes ε (LUMO) des Orbital-Energieschemas einerseits und den Oxydations- und Reduktionshalbstufenpotentialen andererseits bestehen lineare Beziehungen (1) und (2) [3]; ausserdem wird das langwellige Absorptionsmaximum des UV./VIS.-Spektrums durch die Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ (LUMO-HOMO) nach (3) gegeben.

$$\varepsilon(\text{HOMO}) = -E_{\text{ox}} + C \quad (1)$$

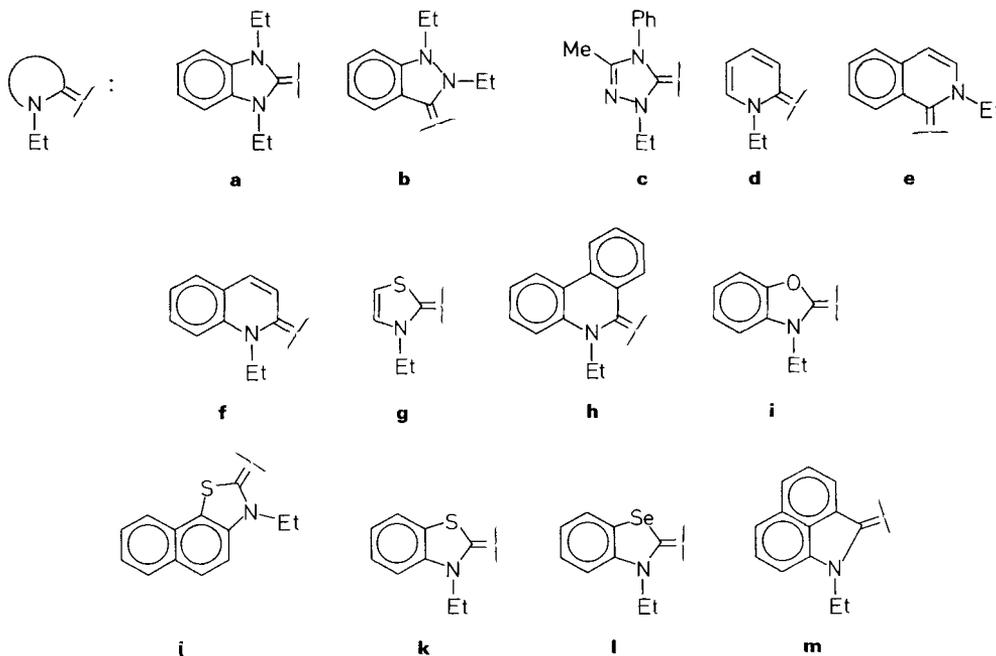
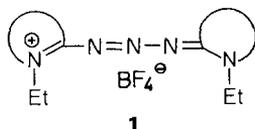
$$\varepsilon(\text{LUMO}) = -E_{\text{red}} + C' \quad (2)$$

$$\Delta\varepsilon(\text{LUMO-HOMO}) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}} \quad (3)$$

Zwischen den Eigenschaften der Carbocyaninfarbstoffe als Sensibilisatoren von Silberhalogeniden (Bromid, Jodid) und der Lage der Reduktionspotentiale (und auch der Oxydationspotentiale) besteht nach Untersuchungen von *Gilman et al.* [6] und *Dähne & Gürtler* [4] eine Beziehung durch die Lage des «Leitungsbandes» des Silberhalogenids. Die Potentialgrenze des Reduktionshalbstufenpotentials für die Sensibilisierung bzw. Desensibilisierung des Silberhalogenids wird bei $-0,90$ bis $-1,00$ V vs. Ag/AgCl gefunden. Farbstoffe mit positiverem Reduktionspotential werden zunehmend Desensibilisatoren, da sie Photoelektronen aus dem Leitungsband des Silberhalogenids wegfangen können [4d] [8].

Der Mechanismus der elektrochemischen Reduktion und Oxydation der Carbocyanine wurde eingehend untersucht (Gleichstrom-Polarographie an Quecksilberelektroden, rotierenden Platinelektroden, Platinscheiben- und Graphitelektroden, Wechselstrom-Polarographie und cyclische Voltammetrie) [1] [5] [7] [9]. Es traten je nach Arbeitsbedingungen (Lösungsmittel, Puffer) ein oder mehrere reversible bis irreversible Einelektronen-Reduktions- und Oxydationsschritte auf. Diese wurden durch kinetische und Adsorptionsphänomene teilweise beträchtlich gestört [2] [5] [7].

Schema



In dieser Mitteilung wird das polarographische Verhalten der symmetrischen Triazacarbocyanine **1a-m** (vgl. *Schema 1*) in Acetonitril beschrieben. Für die qualitative Untersuchung des Reduktionsmechanismus war die cyclische Oszillpolarographie an der «tropfenden» und «hängenden» Quecksilbertropfelektrode von grossem Nutzen, wenn auch eine vollständige Abklärung der auftretenden Störungen nicht möglich war.

Experimentelles. - Die Messungen wurden in Acetonitril (*Uvasol, Merck*) mit 0,05M Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP; *purum, Fluka*), gereinigt durch Umfällen aus Äthanol/Diäthyläther, bei $25 \pm 0,5^\circ$ durchgeführt. Es war notwendig, mit hochreinem N_2 (Typ 50, *Carba*) mindestens 15 Min. O_2 -frei zu spülen und unter stetem N_2 -Fluss zu arbeiten.

Die Farbstoffe **1**, hergestellt nach [10], wurden bei einer Konzentration von $0,5-1,5 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3} untersucht. Bei höheren Konzentrationen traten starke Störungen auf. Auf Hilfsmittel wie z.B. *Tylose* oder aktiviertes *Alox* [11] zur Unterdrückung der Störungen wurde verzichtet.

Als Messgeräte wurden eingesetzt: *Polarecord E 506* mit Polarographiestand *E 505* und *VA-Scanner E 612* sowie ein *Coulostat E 524* mit *Integrator E 525 (Metrohm)*. Als Elektroden wurden die «tropfende» Quecksilbertropfelektrode (Quecksilberfluss: 1,13 mg s^{-1}), die «stationäre» Quecksilbertropfelektrode *EA 290* und die rotierende Platindrahtelektrode *EA 682* benutzt; für die Coulometric standen die Platinnetzelektrode *EA 240* und die Graphitgegenelektrode *EA 274/2* zur Verfügung. Als Vergleichselektroden wurden die *Ag/AgCl*-Elektroden *EA 427* gefüllt mit 3,5M wässriger *KCl*-Lösung - über einen Stromschlüssel gefüllt mit Acetonitril/0,05M TBAP mit der Messlösung verbunden - benutzt. - Die Oszillpolarogramme wurden mit dem Speicheroszillographen Typ 5111/2-5A15N (*Tektronix*) aufgezeichnet. - Für die Rechnungen (Auswertung der Messkurven mit Ausgleichsrechenprogrammen von *R. Naef* nach *Newton-Gauss-Marquardt* [12] und HMO-Rechnungen) wurde ein Rechner *Digital MINC 11-BD* benutzt.

Ergebnisse und Diskussion. - Ein *Oxydationsschritt* ist im Arbeitsbereich der Quecksilbertropf- und der rotierenden Platindrahtelektrode (bis *ca.* +1,0 V) nicht nachzuweisen. Rechnerisch [6] lässt sich ein Oxydationspotential von *ca.* +1,56 V vs. *Ag/AgCl* für **1a** abschätzen.

Die *Reduktion* der Triazacarbocyanine erfolgt in mehreren Einelektronen-transfer-Schritten, wovon zumindest der erste Schritt im Bereich -0,10 bis -1,05 V vs. *Ag/AgCl* voll *reversibel* bis «*quasi*»-*reversibel* [13] (gehemmte Durchtrittsreaktion) ist.

Die Stufen sind teilweise stark durch Adsorption gestört (Maxima oder Vorstufen bei der DC-Polarographie und Adsorptionsspike bei der cyclischen Oszillpolarographie).

In der *Figur 1* ist als Beispiel ein Polarogramm und das cyclische Oszillpolarogramm für das Triazacarbocyanin **1g** wiedergegeben. Im Polarogramm findet man zwei Stufen mit

$$\begin{aligned} E_{1/2} &= -0,665 \text{ V}, n \cdot a = 1,0, i_D/c_0 = 2,2 \text{ A mol}^{-1} \text{ cm}^3 \\ E_{1/2} &= -1,415 \text{ V}, n \cdot a = 0,85, i_D/c_0 = 2,0 \text{ A mol}^{-1} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

und der Tropfzeitabhängigkeit nach einer für einen *kinetisch kontrollierten* und *gehemmten Elektronentransfer* erweiterten «*Ilkovic*-Gleichung» (4) [14]:

$$i_D = \text{const.} \cdot t^{-x} \quad (4)$$

$x=0,167$ für den Idealfall, $0,179$ für grössere Tropfzeitenbereiche und $0,667$ für den kinetisch kontrollierten Fall.

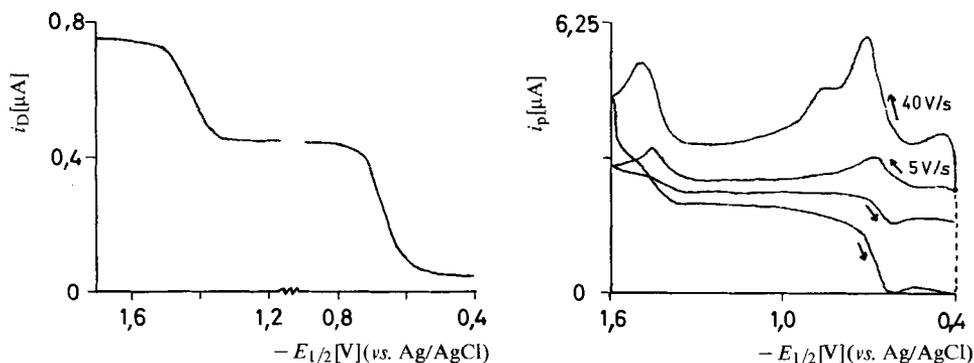


Fig. 1. Polarogramm und cyclische Oszillpolarogramme für das Triazacarbocyanin **1g** in Acetonitril/0,05M TBAP ($t = 1$ s, $c_0 = 1,5 \cdot 10^{-7}$ mol cm^{-3} ; 'Scan': 5 Vs^{-1} und 40 Vs^{-1})

Dabei gilt $t^{-0,20}$ für den ersten und $t^{-0,18}$ für den zweiten Schritt. Der Wert $x = 0,20$ entspricht einer leicht gehemmten Reaktion. Das Halbstufenpotential der zweiten Stufe ist tropfzeitabhängig (Verschiebung von $E_{1/2} = -1,424$ V bei $t = 0,4$ s nach $E_{1/2} = -1,395$ V bei $t = 4$ s). Coulometrisch wird für die erste Stufe ein *Ein-elektronentransfer* ermittelt (gefunden: $n = 0,97, 1,01$ und $1,03$).

Das cyclische Oszillpolarogramm der gleichen Lösung von **1g** ('Scan': 5 Vs^{-1} und 40 Vs^{-1}) ist weitaus informativer: Bei dem *kleineren* Spannungsvorschub sieht man hauptsächlich den quasi-reversiblen Schritt I [13] mit dem kathodischen und anionischen Pike bei $E_{p,k}(I) = -0,686$ V und $E_{p,a}(I) = -0,624$ V sowie den irreversiblen Schritt II [13] [15b] mit $E_{p,k}(II) = -1,480$ V. Bei grösserem Spannungsvorschub verschieben sich die Pike:

$$E_{p,k}(I) = -0,712 \text{ V}, E_{p,a}(I) = -0,613 \text{ V} \text{ und } E_{p,k}(II) = -1,515 \text{ V}.$$

Zugleich treten starke und breite Adsorptionspeke auf, verursacht durch Reaktant- (und möglicherweise Produkt-) Adsorption [15c]. Für die beiden Schritte werden erwartungsgemäss *lineare* Abhängigkeiten $i_p/v^{1/2}$ der Pike gefunden und *nichtlineare* Abhängigkeiten für die Adsorptionspeke.

Die kathodische Verschiebung des zweiten Schrittes von ca. 35 mV bei 10fachem Spannungsvorschub entspricht der zu erwartenden Verschiebung nach (5) für irreversible Systeme [13] [15a]:

$$\Delta E_p = -30 \text{ mV}/\alpha \cdot n \text{ bei verzehnfachtem Spannungsvorschub.} \quad (5)$$

Die *ac*-Polarographie unterstützt die obigen Ergebnisse. Mit Gl. 4 und $\text{const.} = 0,607 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} m^{2/3}$ für den Idealfall [14] errechnet sich die Diffusionskonstante zu $D = 12 \cdot 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Beschreibung der Polarogramme und cyclischen Oszillpolarogramme der Farbstoffe. - a) Farbstoffe **1a-d**: Der erste Reduktionsschritt ist reversibel und ungestört und auch die Potentiale der Pike im Oszillpolarogramm sind nur wenig geschwindigkeitsabhängig ($\Delta[E_{p,k} - E_{p,a}] \approx 58$ mV bei kleinem Spannungsvorschub und lineare $i_p/v^{1/2}$ -Abhängigkeit).

Auch der zweite Schritt von **1b** ist - wie das cyclische Oszillogramm beweist - reversibel. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit des anodischen Piks zeigt, dass die *scheinbare Irreversibilität* des Schrittes durch eine nachfolgende irreversible chemische Reaktion verursacht wird [15a].

Die zweiten Schritte von **1a**, **1c** und **1d** sind irreversibel (Verschiebung der Pike um ca. 50 mV für **1c** und **1d** bei verzehnfachtem Spannungsvorschub). Bei **1a** wird sogar ein Verschwinden des anodischen Piks des ersten, reversiblen Schrittes beobachtet, wenn das Umkehrpotential des 'Scans' $\leq -1,55$ V eingestellt wird (d.h. möglicherweise reversibler Reduktionsschritt und schnelle irreversible chemische Folgereaktion).

b) Farbstoffe **1e**, **1f** und **1h**: Der erste Schritt ist reversibel bzw. quasi-reversibel für **1e**. Die polarographischen Schritte werden bereits bei Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mol \cdot cm $^{-3}$ durch Vorstufen gestört; im cyclischen Oszillogramm treten breite, vorgelagerte Adsorptionspik auf, die bei grösseren Spannungsvorschüben die diffusionskontrollierten Pike dominieren.

Der zweite Reduktionsschritt von **1e** und **1h** ist gleichfalls reversibel bis quasi-reversibel und wie beim ersten Schritt treten starke Adsorptionspik auf.

Dem irreversiblen zweiten Schritt von **1f** folgen bei tieferen Potentialen (ca. $-1,75$ und ca. $-1,90$ V) weitere reversible Schritte. Die $i_p/v^{1/2}$ -Abhängigkeit dieser Pike weist auf den vorgelagerten irreversiblen Schritt hin [15b].

c) Farbstoffe **1i-m**: Es werden für diese Farbstoffe reversible bis quasi-reversible Reduktionsschritte gefunden ($\Delta E_{p,k}$ des ersten Schrittes: -75 mV für **1i** und -40 mV für **1l** bei 10fachem Spannungsvorschub). Die polarographischen Reduktionsschritte werden durch Vorstufen stark verzerrt. Im cyclischen Oszillogramm treten vorgelagerte starke Adsorptionspik auf, die bei grösseren Spannungsvorschüben dominant werden.

Bei **1j** treten zusätzlich zu den breiten Adsorptionspiken stark geschwindigkeits- und konzentrationsabhängige scharfe Pike auf. Ähnliche Pike werden auch für einige Carbocyanine gefunden [5] und sind eventuell Aggregaten zuzuschreiben.

Die zweiten, reversiblen Reduktionsschritte werden durch Adsorption gestört und ausserdem - wie die Abhängigkeit des anodischen Piks des zweiten Schrittes vom Spannungsvorschub beweist - durch eine nachfolgende irreversible chemische Reaktion beeinflusst.

In der *Tabelle 1* sind die an den Triazacarbocyaninen **1a-m** gemessenen polarographischen Reduktionshalbstufenpotentiale $E_{1/2}$, Durchtrittsfaktoren a und spezifischen Ströme i_D/c_0 für die beiden Reduktionsschritte zusammengestellt. Dabei wurden, um Fehlinterpretationen durch gestörte Diffusionsschritte zu vermeiden, auch die cyclischen Oszillogramme herangezogen.

Zur Untersuchung des *Substituenteneinflusses* auf die Reduktionshalbstufenpotentiale wurden für die Triazacarbocyanine **1a** und **1g** die 5-X-substituierten Verbindungen vermessen. Die Polarogramme und cyclischen Oszillogramme der substituierten Verbindungen entsprechen denen der Grundsysteme mit X=H.

In *Tabelle 2* sind die Reduktionshalbstufenpotentiale der Farbsalze **1a(X)** und **1g(X)** in Acetonitril zusammengestellt und in *Figur 2* und *3* sind die Halbstufenpotentiale gegen die σ_p -Hammett-Werte [16] aufgetragen. Die Korrelationen

Tabelle 1. Reduktionshalbstufenpotentiale $E_{1/2}(\pm 0,005 \text{ V})$ (gemessen gegen $\text{Ag}/\text{AgCl}-3,5\text{M KCl}$), Durchtrittsfaktor α und Diffusionsströme i_D/c_0 für die symmetrischen Triazacarbocyanine **1a-m** in Acetonitril mit $0,05\text{M}$ Tetrabutylammonium-perchlorat bei 25° , $t = 1 \text{ s}$

Farbstoff	1. Schritt			2. Schritt		
	$-E_{1/2}$ [V]	α	i_D/c_0 [A mol ⁻¹ cm ³]	$-E_{1/2}$ [V]	α	i_D/c_0 [A mol ⁻¹ cm ³]
1a	1,025	1,0	2,2	1,650	-	-
1b	1,020	1,0	2,6	1,370	(0,6)	2,7
1c	1,020	1,0	2,3	1,530	(0,85)	-
1d	1,010	1,0	2,7	1,620	0,6	2,7
1e	0,73 ^{a)} (0,70)	1,0 ^{a)} (0,7)	- 2,2	1,23 ^{a)} (1,28)	0,85 ^{a)} (0,5)	- 2,2
1f	0,71 ^{a)} (0,635)	1,0 ^{a)} (0,61)	-	1,165	0,64	2,4
1g	0,665	1,0	2,2	1,400	0,85	2,0
1h	0,560	1,0	2,3	1,060	1,0	1,8
1i	0,43 ^{a)}	0,8 ^{a)}	-	-	-	-
1j	0,410	1,0	2,1	1,270	1,0	2,1
1k	0,370	1,0	2,1	1,250	1,0	-
1l	0,300	1,0	1,6	1,18 ^{a)} (1,16)	1,0 ^{a)} (0,75)	- 1,6
1m	0,110	0,9	1,7	0,860	0,95	1,7

a) Aus den cyclischen Oszillogrammen ermittelt; die polarographischen Diffusionsstufen sind durch Adsorptionsvorstufen stark verbreitert.

($r=0,98$) sind gut. Die ρ -Werte 0,36 bzw. 0,72 V geben den Einfluss der Abstandsvergrößerung (Benzolkern in **1a**) gut wieder.

Auch für die Carbocyanine (Heterocyclus: *N*-Äthylbenzoxazolin, *N*-Äthylbenzthiazolin, *N*-Äthylindolin und *N,N*-Diäthylbenzimidazolin) [9] ergibt sich ein ähnlicher Wert $\rho \approx 0,40 \text{ V}$.

Das beschriebene Reduktionsverhalten der Triazacarbocyanine lässt auf einen Mechanismus vom Typ *ec* ('charge transfer, charge transfer, chemical step') [17] schliessen: der kationische Farbstoff wird in einem reversiblen (bis quasi-rever-

 Tabelle 2. Polarographische Halbstenpotentiale des ersten Reduktionsschrittes der 5-*X*-substituierten Farbsalze **1a(X)** und **1g(X)** in Acetonitril/0,05M TBAP bei 25° vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}-3,5\text{M KCl}$

X	1a(X)			1g(X)		
	$-E_{1/2}$ [V]	α	i_D/c_0 [A mol ⁻¹ cm ³]	$-E_{1/2}$ [V]	α	i_D/c_0 [A mol ⁻¹ cm ³]
OMe	1,080	1,0	2,3	-	-	-
Me	1,070	1,0	2,4	0,700	0,9	2,8
H	1,025	1,0	2,2	0,665	1,0	2,2
Cl	0,925	1,0	2,2	0,445	0,9	2,6
Br	-	-	-	0,430	(0,5)	-
COOEt	0,885	1,0	2,2	0,310	1,0	1,7
CF ₃	0,850	1,0	1,8	-	-	-
SO ₂ Me	-	-	-	0,180	1,0	1,6
NO ₂	0,685	1,0	1,7	-0,070	1,0	-

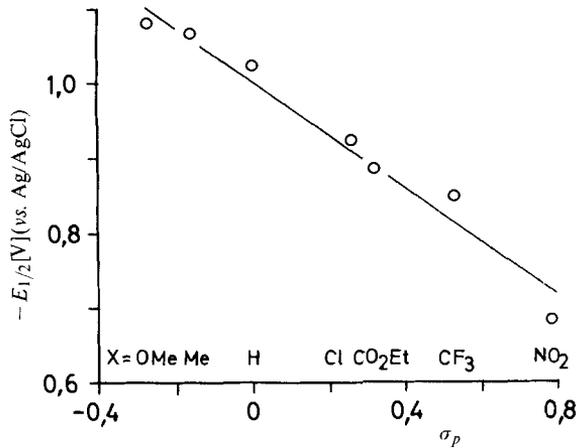


Fig. 2. Substituenteneinfluss auf das Reduktionshalbstufenpotential für **1a**(X) in Acetonitril (vgl. Tabelle 2)

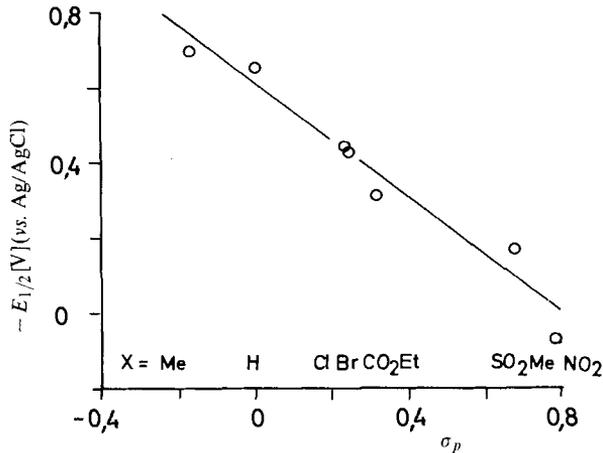


Fig. 3. Substituenteneinfluss auf das Reduktionshalbstufenpotential für **1g**(X) in Acetonitril (vgl. Tabelle 2)

siblen) Einelektronentransfer-Schritt zum Neutralradikal, dann weiter in einem reversiblen bis irreversiblen Schritt zum Leukofarbstoff-Anion reduziert. Es folgt eine irreversible chemische Reaktion.

Reversible Einelektronenreduktions- (und Oxydations-)schritte in Acetonitril zum Neutralradikal werden auch für Carbocyanine gefunden [4c]; für einige Triazeniumsalze wird sogar eine zweifache reversible Reduktion zur anionischen Stufe festgestellt [18].

Weitere mechanistische Hinweise gibt das Reduktionsverhalten der Tetrazoliumsalze, für die ein *ece*-Mechanismus mit Protonierungsschritten diskutiert wird [19].

Die beobachteten Störungen durch Reaktant- und Produktadsorption sind nicht ungewöhnlich; auch für Carbocyanine [5] [7] und ähnliche Verbindungen (z. B.

Methylenblau [15d]) werden diese verschiedenartigsten Adsorptionsphänomene (Vorstufen, Maxima und Adsorptionspeke in cyclischen Voltammogrammen) beobachtet. Diese Störungen lassen sich weitgehend vermeiden, wenn bei genügend kleiner Depolarisationskonzentration gearbeitet werden kann; dies war jedoch wegen der kleinen spezifischen Ströme i_D/c_0 im vorliegenden Falle problematisch.

Falls das Reduktionspotential der Triazacarbocyanine in erster Näherung vom Heterocyclus des Farbstoffes beeinflusst wird, sollten die gefundenen Potentiale mit den Reduktionspotentialen der Carbocyanine vergleichbar sein.

In *Figur 4* sind die Reduktionspotentiale einiger Carbocyanine in Methanol [5] [8] den entsprechenden der Triazacarbocyanine gegenübergestellt.

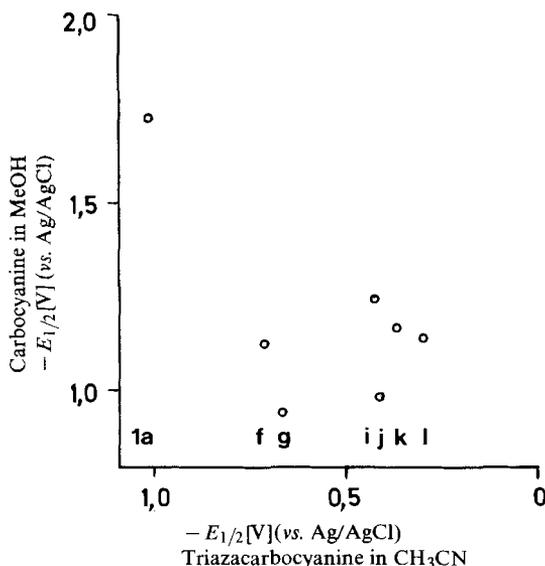


Fig. 4. Reduktionshalbstufenpotentiale des ersten Schrittes einiger symmetrischer Carbocyanine und der entsprechenden Triazacarbocyanine

Das spärliche Vergleichsmaterial lässt keine Korrelationsanalyse zu, doch lässt sich abschätzen, dass die Reduktionshalbstufenpotentiale der Triazacarbocyanine um 0,75–0,80 V anodisch gegenüber denen der Carbocyanine in Methanol [5] [8] und in Acetonitril [4c] verschoben sind. Das Reduktionspotential für 1,3-Dimethylbenzimidazoliumperchlorat in Dimethylformamid/Wasser 1:9 (v/v) wird bei $-1,85$ V (vs. S.C.E.); ($-1,80$ V vs. Ag/AgCl) [20] gefunden (Zweielektronenstufe); dieses Potential entspricht nahezu dem des symmetrischen, **1a** entsprechenden Carbocyanins mit $-1,74$ V (vs. Ag/AgCl) [5]. Der Ersatz einer Vinylgruppe durch eine Azogruppe in der Trimethin-Kette verschiebt das Reduktionspotential um $+0,54$ V (Carbocyanin mit 3-Äthyl-1,3-benzthiazolin als Heterocyclus [8]).

Die anodische Verschiebung der Potentiale für die Triazacarbocyanine lässt sich zwanglos durch die «Azastörung» erklären; dabei hat das β -N-Atom der Triazacarbocyaninkette die grösste Bedeutung, wie die HMO-Rechnung bestätigt.

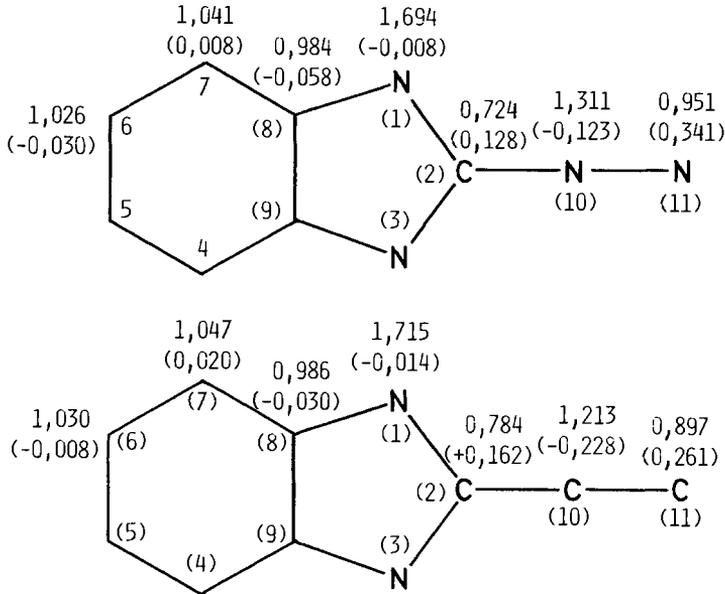


Fig. 5. Ladungsdichten im HOMO und (in der Klammer) Ladungsdichteänderung vom HOMO zum LUMO für das Triazacarbocyanin **1a** und für das entsprechende Carbocyanin nach HMO-Rechnungen

In der *Figur 5* sind für das symmetrische Triazacarbocyanin **1a** und das entsprechende Carbocyanin die errechneten Ladungsdichten im HOMO und in der Klammer die Ladungsdichteänderung vom HOMO zum LUMO an den Atomzentren eingetragen. Die grösste Ladungsdichteänderung $\Delta P_{\mu\mu} = +0,341$ für das β -N-Atom, das Zentrum 11 des Triazacarbocyanins, ist deutlich zu erkennen.

Als Heteroatom-Parameter für die HMO-Rechnung wurden die üblichen Parameter [21] nach *Streitwieser* verwendet. Für die Zentren der Triazacarbocyanin-Kette wurden die Parameter: $h(x) = 0,5$ und $k(xy) = 1,0$ verwendet, für das Se-Atom ein geschätzter Parameter $h(x) = 0,90$ und $k(xy) = 0,55$.

In den *Figuren 6* und *7* sind die Reduktionshalbstufenpotentiale der Triazacarbocyanine und Carbocyanine [5] [8] einerseits und die optischen Anregungsenergien $\tilde{\nu}_{\max}$ der Farbstoffe in Methanol [10] [5] [8] andererseits gegen die LUMO-Energie (β (LUMO)) bzw. die LUMO-HOMO-Energiedifferenz ($\Delta\beta$ (LUMO-HOMO)) aus den HMO-Rechnungen aufgetragen. Die Korrelationen entsprechend (2) und (3) mit $r = 0,77$ und $r = 0,72$ sind nicht gut. Beim genauen Betrachten der *Figur 6* lässt sich aber erkennen, dass die Messpunkte für Cyanine mit heterocyclischen Systemen mit zwei *verschiedenen* Heteroatomen (z. B. N und S) und die Messpunkte derjenigen mit Stickstoffheterocyclen (mit ein oder zwei N) auf zwei, nahezu parallelen Geraden mit $r \approx 0,94$ zu liegen kommen. Es ist somit anzunehmen, dass für die schlechten Korrelationen die Unsicherheiten in den Heteroatomparametern mitverantwortlich sind. In Anbetracht dieser Unsicherheitsfaktoren werden die Zusammenhänge der Reduktionshalbstufenpotentiale durch die quantenchemischen Rechnungen qualitativ gut wiedergegeben.

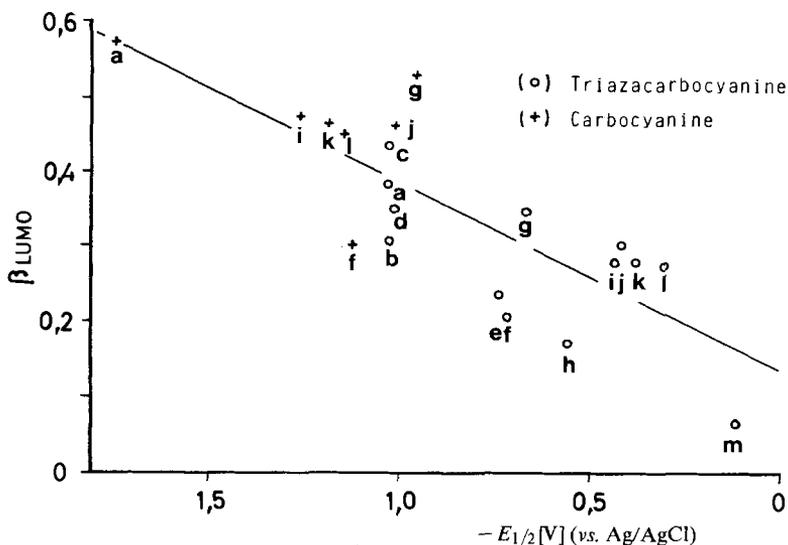


Fig. 6. Reduktionshalbstufenpotentiale des ersten Schrittes von **1a-m** und von entsprechenden Carbocyaninen vs. β (LUMO) der HMO-Rechnungen

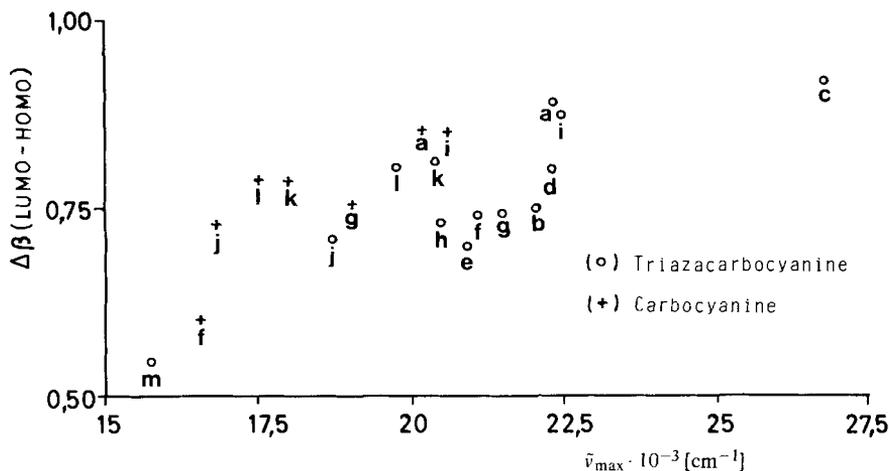


Fig. 7. $\tilde{\nu}_{max}$ der UV./VIS.-Spektren von **1a-m** und von entsprechenden Carbocyaninen in Methanol vs. $\Delta\beta$ (LUMO-HOMO) der HMO-Rechnungen

Ein Vergleich der für die Triazacarbocyanine gemessenen Reduktionshalbstufenpotentiale von $-0,110$ bis $-1,025$ V mit der oben zitierten Potentialgrenze für die Sensibilisierung/Desensibilisierung des Silberhalogenids von $-0,9$ bis $-1,0$ V lässt erwarten, dass die Triazacarbocyanine mehrheitlich Desensibilisatoren sein werden, was auch für einige Azacarbocyanine nachgewiesen wurde [6a] [22].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Hada & M. Tamura*, Bull. Soc. Sci. Phot. Jpn. 7, 1 (1957).
- [2] *A. Stanienda*, Naturwissenschaften 47, 355, 512 (1960); *idem*, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 32, 238 (1962); *idem*, *ibid.* 33, 170 (1962); *idem*, Z. Naturforsch., B, 23, 1285 (1968).
- [3] *T. Tani*, Phot. Sci. Eng. 11, 129 (1967); *idem*, *ibid.* 13, 72, 231 (1969); *idem*, J. Electrochem. Soc. 120, 254 (1973).
- [4] a) *S. Dähne*, Z. wiss. Phot. 59, 113 (1965); b) *S. Dähne & O. Gürtler*, J. Prakt. Chem. 315, 786 (1973); c) *O. Gürtler & B. Konieczny*, *ibid.* 315, 323 (1973); d) *O. Gürtler & S. Dähne*, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 255, 501 (1974).
- [5] *R. F. Large*, 'Photographic Sensitivity' (Proceed. Symp. Photogr. Sens., Cambridge 1972), Academic Press, London 1973, S. 241-263.
- [6] a) *R. W. Berriman & P. B. Gilman jr.*, Phot. Sci. Eng. 17, 235 (1973); b) *P. B. Gilman jr.*, *ibid.* 18, 475 (1974); c) *Th. L. Penner & P. B. Gilman jr.*, *ibid.* 19, 102 (1975).
- [7] *L. Gouverneur, G. Leroy & I. Zadar*, Electrochem. Acta 19, 215 (1974).
- [8] *R. O. Loufy & J. H. Sharp*, Phot. Sci. Eng. 20, 165 (1976).
- [9] *P. Beretta & A. Jaboli*, *ibid.* 18, 197 (1974).
- [10] *H. Balli & F. Kersting*, Justus Liebig's Ann. Chem. 663, 96 (1963); *H. Balli & R. Maul*, Helv. Chim. Acta 59, 148 (1976); *H. Balli & R. Löw*, *ibid.* 59, 155 (1976); *J. Küng*, Dissertation Universität Basel 1972; *M. Golder*, Dissertation Universität Basel 1975; *P. Scheibli*, Dissertation Universität Basel 1979.
- [11] *O. Hammerich & V. D. Parker*, Electrochem. Acta 1973, 537.
- [12] *D. W. Marquardt*, Soc. Ind. Appl. Math. J. 11, 431 (1963); entnommen aus: *Hoffmann & Hofmann*, «Einführung in die Optimierung», Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 187ff.
- [13] *H. Matsuda & Y. Ayabe*, Z. Elektrochem. 59, 494 (1956).
- [14] *J. Koutecký*, Collect. Czech. Chem. Commun. 18, 597 (1953); *M. v. Stackelberg, D. Wolf & H. Schmidt*, Rev. Polarograph. Jpn. 11, 41 (1963).
- [15] a) *R. Nicholson & I. Shain*, Anal. Chem. 36, 706 (1964); b) *D. S. Polcyn & I. Shain*, *ibid.* 38, 370 (1966); c) *R. H. Wopschall & I. Shain*, *ibid.* 39, 1514, 1535 (1967); d) *idem*, *ibid.* 39, 1527 (1967).
- [16] *H. van Bekkum, P. E. Verkade & B. M. Webster*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 815 (1959); *D. H. Mc Daniel & H. C. Brown*, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
- [17] *A. C. Testa & W. H. Reinmuth*, Anal. Chem. 33, 1320 (1961).
- [18] *H. Berneth, H. Hansen & S. Hünig*, Justus Liebig's Ann. Chem. 1980, 285.
- [19] *I. Tabaković, M. Trkovnik & Z. Grujić*, J. Chem. Soc. Perkin II 1979, 285.
- [20] *A. V. Lizogub & A. F. Pozharskii*, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1979, 110.
- [21] *A. Streitwieser jr.*, 'Molecular Orbital Theory for Organic Chemists', Wiley & Sons Inc., New York 1961; Parameter entnommen aus: *E. Heilbronner & H. Bock*, «Das HMO-Modell», Verlag Chemie, Weinheim 1970, Bd. 3, S. 218.
- [22] *K. Venkataraman*, 'The Chemistry of Synthetic Dyes', Academic Press, New York 1952, Vol. II, S. 1183ff.