

60. Polarographische Untersuchungen an symmetrischen Triazacarbocyaninen in Methanol

von Bruno Hellrung

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

(11. I. 83)

Polarographic Investigations on Symmetrical Triazacarbocyanine Dyes in Methanol

Summary

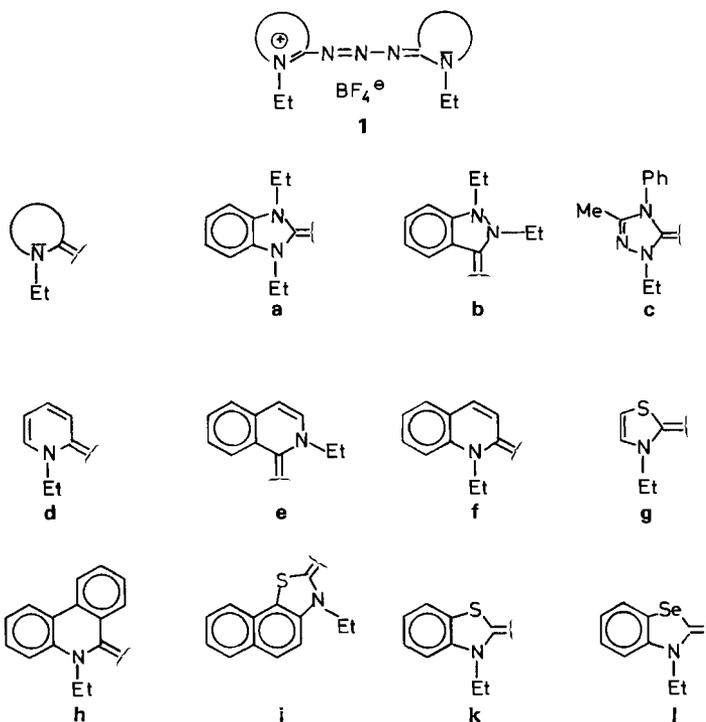
The reduction mechanism of eleven symmetrical triazacarbocyanine dyes with different heterocycles in methanol (containing lithium chloride or lithium acetate/ acetic acid) has been investigated by means of polarography, cyclic oscillopolarography and coulometry.

The reduction occurs in a reversible to irreversible two electron transfer step, followed by an irreversible chemical step. Reduction potentials, transfer coefficients and specific currents have been measured and compared with properties measured in acetonitrile.

The effect of substituents X has been studied on the compounds 1-ethyl-2-[3-(1-ethyl-6-X-1,2-dihydroquinolin-2-ylidene)-1-triazeno]-6-X-quinolinium tetrafluoroborate **1f(X)** and 3-ethyl-2-[3-(3-ethyl-5-X- Δ^4 -1,3-thiazolin-2-ylidene)-1-triazeno]-5-X-1,3-thiazolium tetrafluoroborate **1g(X)**, and ρ -values of 0.20 and 0.40 V, respectively, have been found.

In einer früheren Mitteilung [1] wurde der Reduktionsmechanismus der symmetrischen Triazacarbocyanine **1** in Acetonitril untersucht, die Reduktionshalbstufenpotentiale, Durchtrittsfaktoren und spezifischen Diffusionsströme i_D/c_0 bestimmt und die Substituentenabhängigkeit an zwei Farbstoffreihen (**1a(X)** und **1g(X)**) untersucht. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den Resultaten von HMO-Rechnungen verglichen.

Der Reduktionsmechanismus ist vom Typ *ecc* ('charge transfer, charge transfer, chemical step') [2]; der kationische Farbstoff wird in einem reversiblen (bis quasi-reversiblen) Einelektronentransfer-Schritt zum Neutralradikal, dann weiter in einem reversiblen bis irreversiblen Schritt zum Leukofarbstoff-Anion reduziert. Es folgt eine irreversible chemische Reaktion. Abhängig vom Heterocyclus werden weitere reversible bis irreversible Reduktionsschritte beobachtet. Für den ersten Reduktionsschritt wurde ein Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von $-0,110$ V bis $-1,025$ V (vs. Ag/AgCl) gefunden. Die Substituentenvariation ergab *Hammett- ρ* -Werte von $0,36$ V (**1a(X)**) bzw. $0,72$ V (**1g(X)**).



Zur Ergänzung dieser Untersuchungen wurden nun Messungen mit den Verbindungen **1a-l** in Methanol mit LiCl als Neutralsalz bzw. mit Essigsäure/Lithiumacetat als Puffer ausgeführt.

Experimentelles. – Die verwendeten Methoden und Geräte wurden in [1] beschrieben. Die Messungen wurden in Methanol (*Uvasol, Merck*) mit 0,10 mol/l LiCl (*pro anal. Merck*) bzw. Essigsäure (*pro anal. Merck*) und Lithiumacetat (*Fluka*) (jeweils 0,10 mol/l) durchgeführt. Die übrigen Bedingungen entsprachen den in [1] beschriebenen.

Ergebnisse und Diskussion. – In methanolischer Lösung wird der zweite reversible bis irreversible Reduktionsschritt im Vergleich zu Acetonitrillösungen stark anodisch verschoben und überlagert den ersten Reduktionsschritt, so dass ein reversibler (**1h, 1k, 1l**) bis irreversibler (**1a-e**) Zweielektronentransfer resultiert. Die Halbstufenpotentiale der irreversiblen Reduktionsschritte verschieben sich mit grösserer Tropfgeschwindigkeit zu tieferen Potentialen (bis zu 60 mV bei 10facher Tropfgeschwindigkeit). An einem Beispiel (**1k**) wurde *coulometrisch* der Zweielektronentransfer gesichert. Bei tieferen Potentialen treten teilweise weitere, meist Einelektronentransfer-Schritte auf. Eine zusätzliche anodische Verschiebung der Zweielektronenreduktionsstufe ergibt sich durch Ansäuern der Lösung (Messungen im Acetatpuffer). Die Verschiebung ΔE beträgt abhängig vom Heterocyclus (p*K*-Wert des Leukofarbstoffs?) 230 mV (**1d**) bis ca. 80 mV (**1k, 1l**). Die polarographischen Stufen, die in der neutralen, methanolischen Lösung vielfach stark gestört

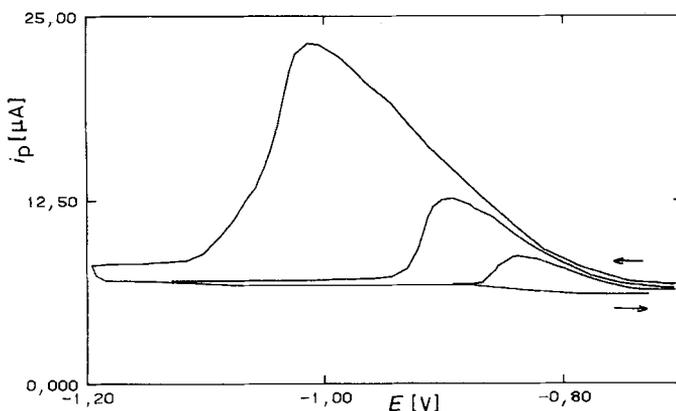


Fig. 1. Cyclisches Voltammogramm von **1a** in Methanol/Acetatpuffer ('Scan': 2,5, 10 und 50 Vs⁻¹)

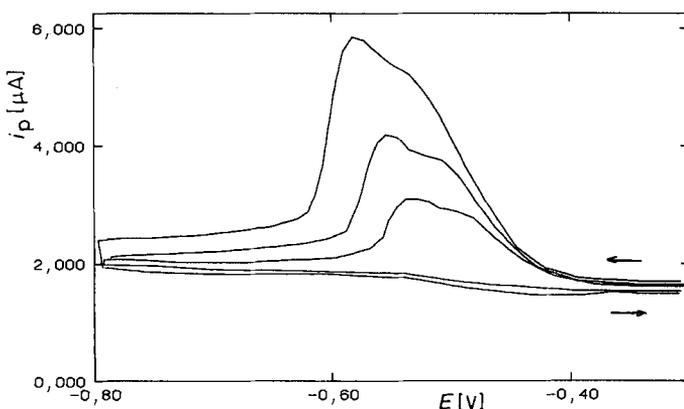


Fig. 2. Cyclisches Voltammogramm von **1e** in Methanol/Acetatpuffer ('Scan': 1, 2 und 5 Vs⁻¹)

oder verbreitert sind, werden in saurer Lösung meist besser auswertbar. Am Beispiel **1a** wurde versucht, die pH-Abhängigkeit der Verschiebung ΔE zu messen. Für die Puffer Acetat, Chloracetat und Dichloracetat wurde ein Wert von ca. 60 mV/pH gefunden.

Die cyclischen Voltammogramme (genauer «cyclische Oszillogramme») des Zweielektronenreduktionsschrittes [3] bestätigen die grosse Spannweite der oben beschriebenen Beobachtungen: Für Farbstoff **1a** (Fig. 1) beobachtet man nur den kathodischen Pik der irreversiblen Stufe; dieser wird bei Vergrößerung des Spannungsvorschubes stark kathodisch verschoben (ca. 120 mV/10fachem 'Scan'). Das cyclische Voltammogramm für **1e** (Fig. 2) zeigt den aufgespaltenen kathodischen Pik einer irreversiblen Stufe, dagegen findet man für **1k** (Fig. 3) eine zweistufige, reversible Reduktionsstufe. Das zugehörige Polarogramm ist breit und nicht exakt auswertbar. Verbindung **1l** (Fig. 4) zeigt sogar eine reversible Zweielektronenstufe mit $\Delta E_{(p,c-p,a)} \approx 30$ mV.

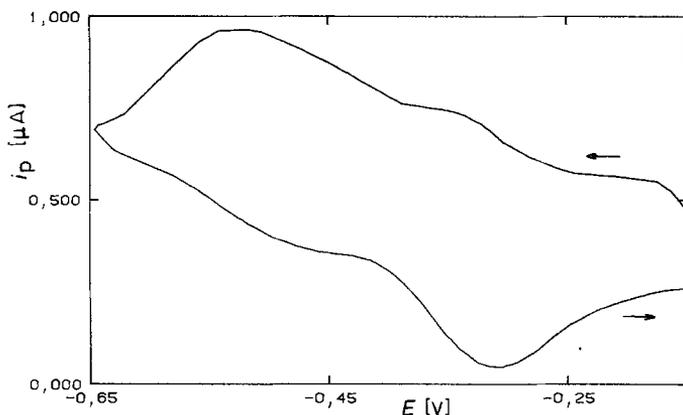


Fig. 3. Cyclisches Voltammogramm von **1k** in Methanol/LiCl ("Scan": 1 Vs^{-1})

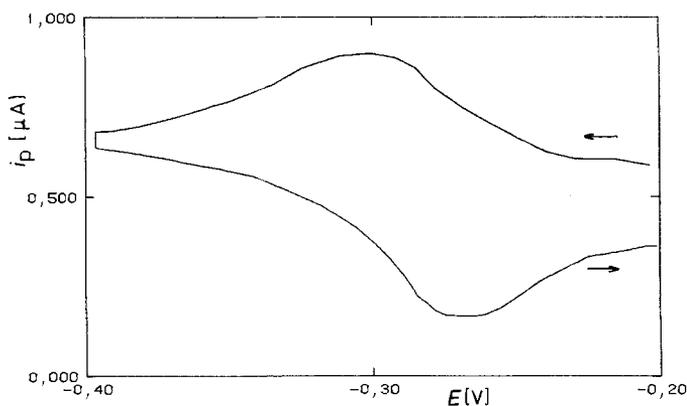


Fig. 4. Cyclisches Voltammogramm von **1l** in Methanol/Acetatpuffer ("Scan": $0,4 \text{ Vs}^{-1}$)

Zwischen den Extremen findet man fließende Übergänge. So lässt sich für **1f** und **1g** bei grösseren Spannungsvorschüben der zwar kleinere, aber deutlich ausgeprägte anodische Pik nachweisen. Zusammen mit der beobachtbaren Verschiebung der Pike mit dem Spannungsvorschub spricht dies für quasi-reversible Reduktionsschritte mit nachfolgendem irreversiblen Schritt. Man kann somit annehmen, dass auch in Methanol (wie in Acetonitril) ein *ecc*-Mechanismus, jedoch mit zusammenfallendem ersten und zweiten Reduktionsschritt gegeben ist.

In der *Tabelle* sind die ermittelten Reduktionshalbstufenpotentiale (für $t = 1 \text{ s}$ und durch $E_{1/2} \sim t^{-0.50}$ auf die Tropfgeschwindigkeit 0 extrapoliert), die Durchtrittsfaktoren $n \cdot a$ und Diffusionsströme i_D/c_0 in $\text{CH}_3\text{OH}/0,10 \text{ M LiCl}$ und in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Acetatpuffer}$ ($0,10 \text{ M}$ Essigsäure/ $0,10 \text{ M}$ Lithiumacetat) zusammengestellt.

In der *Figur 5* sind die Reduktionshalbstufenpotentiale der Messungen in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{LiCl}$ bzw. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Acetatpuffer}$ gegen die entsprechenden Reduktions-

Tabelle. Reduktionshalbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (± 5 mV; gemessen gegen $Ag/AgCl-3,5M$ KCl), Durchtrittsfaktor $n \cdot a$ und Diffusionsströme i_D/c_0 für die symmetrischen Triazacarbocyanine **1a-1l** in $CH_3OH/0,10M$ LiCl und in $CH_3OH/Acetatpuffer$ bei 25° , $t = 1$ s (eingeklammerte Werte auf $t = \infty$ extrapoliert)

Farbstoff	$CH_3OH/LiCl$			$CH_3OH/Acetatpuffer$		
	$-E_{1/2}$ [V]	$n \cdot a$	i_D/c_0 [Amol $^{-1}$ cm $^{-3}$]	$-E_{1/2}$ [V]	$n \cdot a$	i_D/c_0 [Amol $^{-1}$ cm $^{-3}$]
1a	0,930 (0,880)	0,86	7,5	0,735 (0,700)	1,68	6,75
1b	0,895 (0,850)	0,84	7,1	0,680 (0,660)	1,76	7,4
1c	1,570 0,935 (0,880)	0,83 0,85	3,6 6,8	0,730 (0,700)	1,45	7,9
1d	1,635 0,860 (0,820)	0,90 1,00	3,3 4,0	0,630 (0,600)	1,34	6,4
1e	0,640 (0,605)	0,95	3,4	1,345 0,445 (0,410)	0,90 1,27	3,5 6,5
1f	1,305 0,645 ^{a)} (0,610)	0,87 0,51	1,6 7,6	1,030 0,425/0,475 ^{a)} (0,395)	0,56 – (2,00)	3,3 8,6
1g	1,470 1,670 0,605 (0,575)	0,90 0,50 1,23	4,8 4,8 6,4	1,125 0,445 (0,430)	0,50 1,33 (2,00)	5,0 6,5
1h	0,535 ^{a)} (0,490)	0,67	Zers.	0,365 (0,340)	2,00	Zers.
1j	0,440 ^{a)} (0,440) ^{b)}	0,60	3,7	0,345 (0,335)	1,50 (2,00)	3,4
1k	0,400 ^{a)} (0,400) ^{b)}	0,44	3,1	0,320 (0,320)	1,84 (2,00)	3,2
1l	0,350 ^{a)} (0,350) ^{b)}	0,41	3,1	0,290 (0,290)	1,60 (2,00)	2,8

^{a)} Die polarographische Stufe ist sehr breit und teilweise aufgespalten; der angegebene Wert ist deshalb wahrscheinlich zu gross. ^{b)} Aus den cyclischen Voltammogrammen kann bestimmt werden: für **1j** $-0,35/-0,52$ V, für **1k** $-0,33/-0,49$ V, für **1l** $-0,29/-0,48$ V.

halbstufenpotentiale der Messungen in Acetonitril [1] aufgetragen. Die Korrelation der Potentiale ist deutlich zu erkennen; ebenso deutlich wird aber auch der Einfluss des *protischen* Lösungsmittels Methanol (bzw. Methanol/Acetatpuffer) auf die Reduktionshalbstufenpotentiale. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in Acetonitril reversible bis quasi-reversible Einelektronentransfer-Schritte gemessen wurden, während in Methanol reversible bis irreversible Zweielektronentransfer-Schritte gefunden werden.

Die Verschiebung ΔE (gegen die Werte in Acetonitril) sollte etwa

$$\Delta E = (pK^*_{\text{Leukofarbstoff}} - pH^*) \cdot 0,060 \text{ V} \quad (1)$$

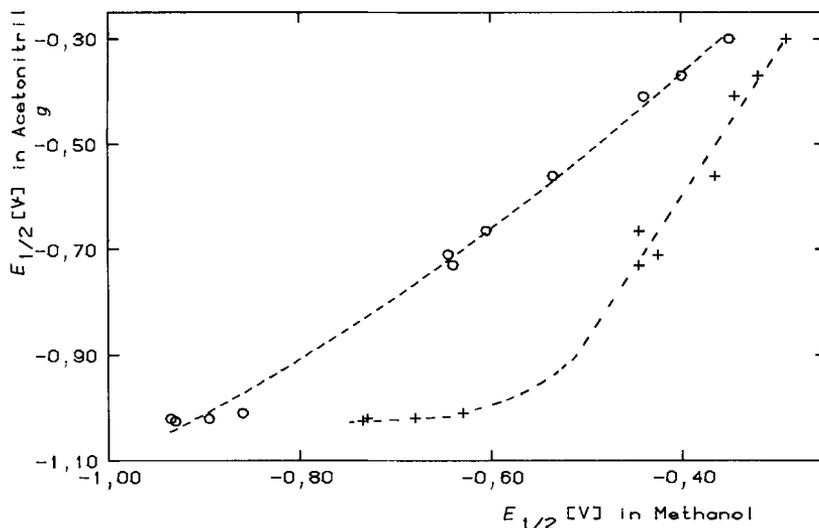


Fig. 5. Vergleich der Reduktionshalbstufenpotentiale der Farbstoffe **1a-1l** in Acetonitril und in Methanol/
LiCl (○) bzw. Methanol/Acetatpuffer (+)

betragen. Nimmt man weiterhin vereinfachend $E_{1/2} \sim pK^*_{\text{Leukofarbstoff}}$ an, so erklärt sich die systematisch zunehmende Verschiebung ΔE für die Farbstoffe **1l-1d**.

Auffallend ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reduktionshalbstufenpotentiale der «basischen» Farbstoffe **1a-1d**, für die in Acetonitril nahezu gleiches Potential gefunden wird. In der Aufspaltung zeigt sich eventuell der unterschied-

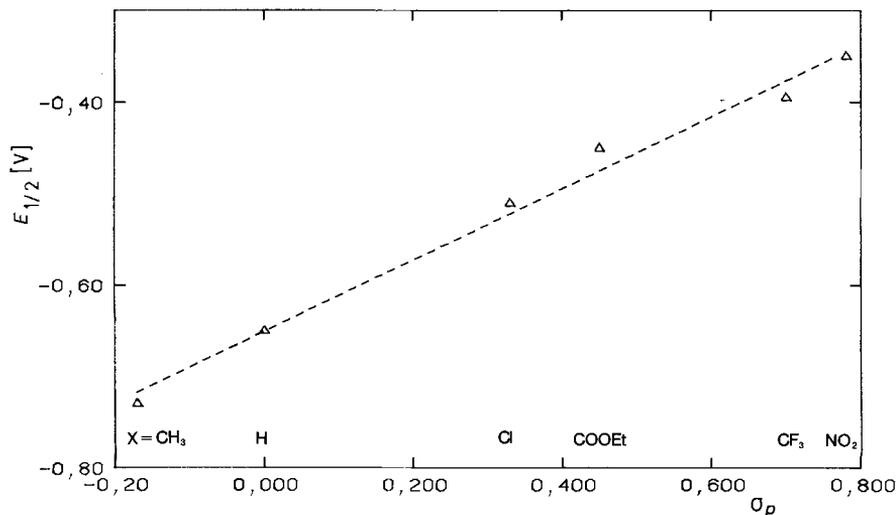


Fig. 6. Substituenteneinfluss auf das Reduktionshalbstufenpotential für **1g(X)** in Methanol/LiCl bei 25°,
 $t = 0,16$ s ($S-X$: CH₃, H, Cl, COOEt, CF₃, NO₂)

liche Einfluss der Heterocyclen auf die Reduktionspotentiale einerseits und die Aciditätskonstanten pK^* der Leukofarbstoffe andererseits. So wurde z. B. für 1,3-Diäthyl-2-aminobenzimidazolium-fluoroborat ein pK -Wert von 10,80 (H_2O) und für 1-Äthyl-2-aminopyridinium-fluoroborat ein solcher von 13,13 (H_2O) [4] gefunden, also ebenso eine scheinbare Umkehrung der Basizität. Aus den gefundenen Verschiebungen ΔE und Gleichung 1 sollte man dann umgekehrt die pK^* -Werte der Leukofarbstoffe in Methanol errechnen können.

Ergänzend zu den beschriebenen Messungen wurden für die Farbstoffe **1f**(X) (6-X: s. Fig. 6) und **1g**(X) (5-X: s. Fig. 7) der Substituenteneinfluss auf die Reduk-

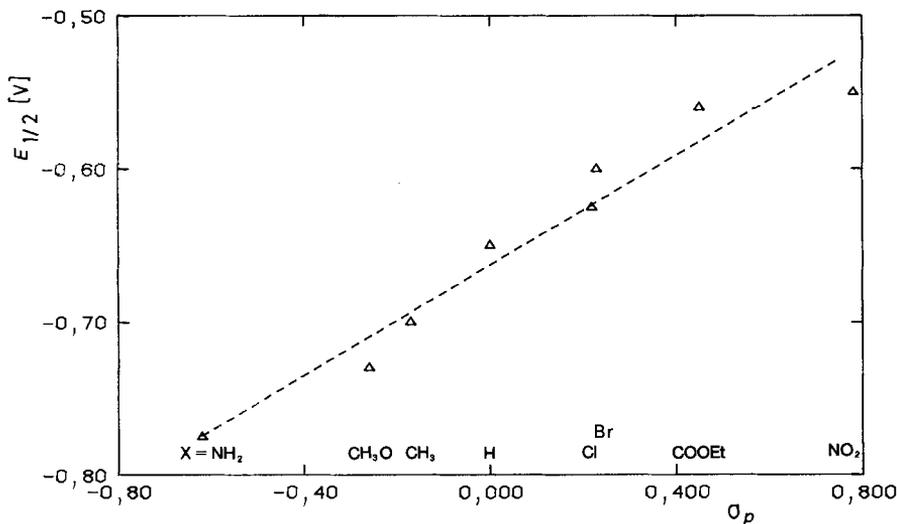
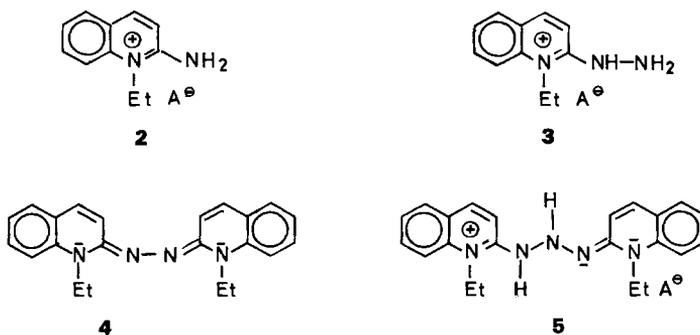


Fig. 7. Substituenteneinfluss auf das Reduktionshalbstufenpotential für **1f**(X) in Methanol/LiCl bei 25°, $t = 0,16$ s (5-X: CH_3 , H, Cl, Br, $COOEt$, NO_2)

tionshalbstufenpotentiale bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Figuren 6 und 7 enthalten. Die polarographischen Stufen lassen sich teilweise nur ungenau auswerten, was auch die schlechteren Korrelationen erklärt. Für **1g**(X) findet man einen Hammett- ρ -Wert von ca. 0,40 V (in Acetonitril 0,72 V) und für **1f**(X) einen



solchen von *ca.* 0,20 V (in Acetonitril für **1a(X)** 0,36 V). Auch hier wird der Einfluss der Abstandvergrößerung (Benzolkern in **1f**) gut wiedergegeben.

Es wurde versucht, die Produkte der Reduktion und der nachfolgenden chemischen Reaktion abzuklären. Dazu wurden 50 μmol des Triazatrimethincyanins **1f** elektrolytisch reduziert und die Produkte identifiziert. Neben wenig Reaktant wurde, in wahrscheinlich gleichen Anteilen, das Amin **2** (Identifizierung und quantitative Bestimmung durch UV.-Spektroskopie) und das Hydrazin **3** (Identifizierung durch UV.-Spektroskopie, Kondensation zum Azin **4** [5] bzw. oxydative Kupplung mit 1-Naphthol [6]) gefunden. Damit wird der postulierte Reduktionsmechanismus zum Leukofarbstoff-Anion mit nachfolgender Protonierung zu **5** und Fragmentierung zur Aminoverbindung **2** und dem oxydierten Amidrazon **3**, das nach weiterer Reduktion in die Hydrazinoverbindung übergeht, bestätigt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Hellrung, *Helv. Chim. Acta* 64, 1522 (1981).
- [2] A. C. Testa & W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.* 33, 1320 (1961).
- [3] D. S. Polcyn & I. Shain, *Anal. Chem.* 38, 370 (1966).
- [4] H. Balli, B. Hellrung & H. Hinsken, *Helv. Chim. Acta* 57, 1174 (1974).
- [5] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad & A. Schott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 676, 36 (1964).
- [6] S. Hünig, H. Balli, K. H. Fritsch, H. Herrmann, G. Köbrich, H. Werner, E. Grigat, F. Müller, H. Nöther & K.-H. Oette, *Angew. Chem.* 70, 215 (1958).