

86. Voltammetrische Untersuchungen der Oxydation der symmetrischen Triazacarbocyanine in Acetonitril

von Bruno Hellrung

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

(11.I.84)

Voltammetric Investigations on the Oxidation Step of Symmetrical Triazacarbocyanine Dyes in Acetonitrile Solution

Summary

The oxidation behaviour of twelve symmetrical triazacarbocyanine dyes with different heterocycles in MeCN (containing tetrabutylammonium perchlorate) has been investigated by means of dc-, ac- and cyclic triangular wave voltammetry. The oxidation mechanism has been found to be of the type ec, with the electrochemical step being reversible to irreversible. Oxidation potentials and transfer coefficients have been measured ($E_{1/2}$ 1.60 to 2.12 V vs. Ag/AgCl) and compared with known properties of carbocyanines. The effect of substituents X has been studied on the compounds 1,3-diethyl-2-[3-(1,3-diethyl-5-X-benzimidazolin-2-ylidene)-1-triazeno]-5-X-benzimidazolium tetrafluoroborate (**1a(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 0.425 and 0.565 V, respectively, have been found.

Der Reduktionsmechanismus symmetrischer Triazacarbocyanine in MeCN [1] und in MeOH [2] wurde untersucht. Der Mechanismus ist vom Typ «ec» ('charge transfer, charge transfer, chemical step') mit reversiblen erstem Reduktionsschritt (in MeCN) und meist schneller chemischer Folgereaktion. Die Reduktionshalbstufenpotentiale der ersten Stufe wurden bei $-1,02$ bis $-0,11$ V (vs. Ag/AgCl), abhängig vom Heterocyclus des Triazacarbocyanins gefunden. Die Oxydationshalbstufenpotentiale konnten nur aus den E_T -Werten (Anregungsenergien) der Elektronenspektren geschätzt werden.

Durch verbesserte Methodik und apparative Ausrüstung konnten nunmehr die Oxydationshalbstufenpotentiale zuverlässig bestimmt und der Mechanismus der Oxydation untersucht werden.

Experimentelles. – Die verwendeten Geräte und Messbedingungen wurden in [1] beschrieben. Zusätzlich wurde die «Rotierende Scheibenelektrode» E628/1 mit den Elektroden EA/1-4 (Metrohm) verwendet. Meist konnte mit der Platinelektrode gearbeitet werden. Die AC-Voltammetrie wurde zur Kontrolle auf Reversibilität und – phasenverschoben – auf Adsorption angewendet. Als Vergleichssubstanzen wurden Carbocyanine von **a** und **k** verwendet. Nitromethan wurde nach [3] vorgetrocknet, dann noch über Phosphorpentoxid getrocknet und fraktioniert destilliert.

Ergebnisse und Diskussion. – Die Reduktionsstufe der Triazacarbocyanine ist stark durch Edukt- oder Produktadsorption gestört [1], dagegen findet man nur für **1b** und **1h** eine schwache Vorstufe zur Oxydationsstufe.

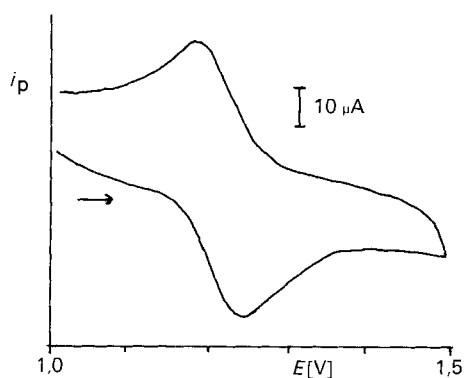
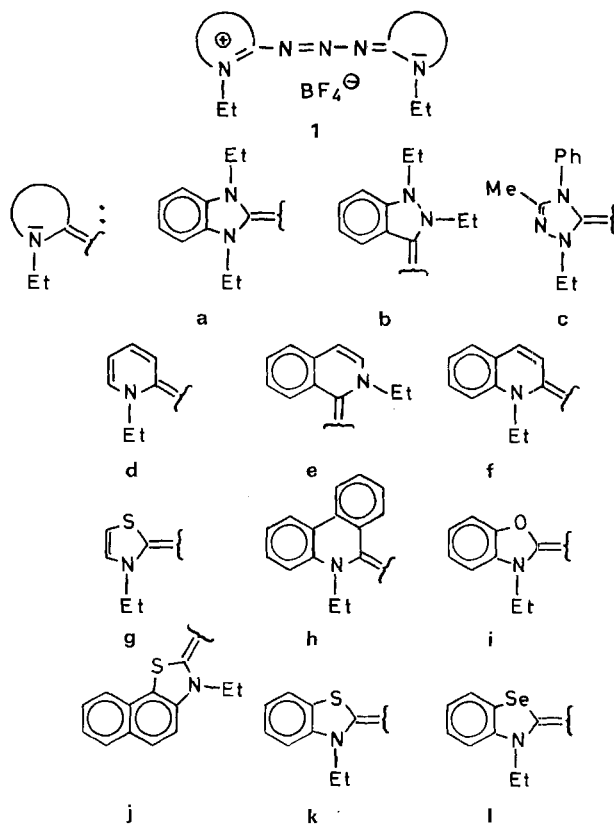


Fig. 1. Cyclovoltammogramm des Oxydationsschrittes für **1b** ($v = 1 \text{ V s}^{-1}$).

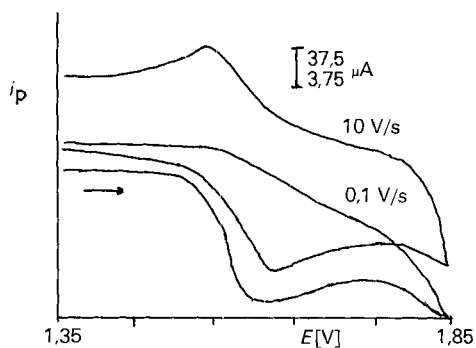


Fig. 2. Cyclovoltammogramm des Oxydationsschrittes für **1a**.

Die Cyclovoltammogramme zeigen den ganzen Bereich der Möglichkeiten. Fig. 1 zeigt den praktisch reversiblen Oxydationsschritt für **1b** mit der Pikdifferenz $\Delta(E_{pa} - E_{pc}) \approx 60 \text{ mV}$ und $i_{pc}/i_{pa} \sim 1$; dagegen ist für **1a** (Fig. 2) die Abhängigkeit des

Pikverhältnisses i_{pc}/i_{pa} von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs gut erkennbar. Die Pike verschieben sich nur wenig (ca. 20 mV bei verzehnfachtem Spannungsvorschub).

Nahezu irreversibel erscheinen die Cyclovoltammogramme für **1d** (Fig. 3), **1e**, **1f**, **1h**, **1i** und **1l**. Ein kathodischer Pik lässt sich erst bei grossen Spannungsvorschüben erkennen, der anodische Pik verschiebt sich mit wachsender Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs (ca. 20 mV für **1l** bis 60 mV für **1i** bei verzehnfachtem Spannungsvorschub). Die Ströme i_p der anodischen Pike erfüllen in jedem Fall die Diffusionsbedingung $i_p \sim v^{1/2}$ (Randles-Sevcik-Gleichung).

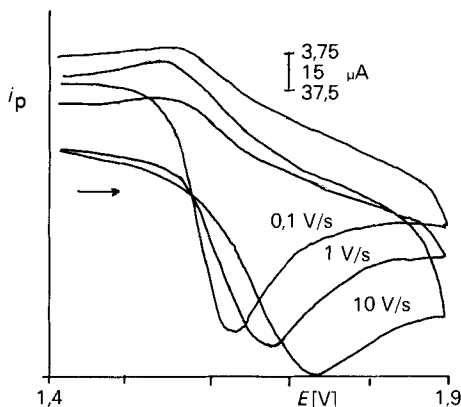


Fig. 3. Cyclovoltammogramm des Oxydationsschrittes für **1d**.

Die Verschiebung der Pike (z. B. des anodischen Piks von **1i** um 60 mV bei verzehnfachtem Scan) bei wachsendem Spannungsvorschub zeigt, dass die Reversibilitätsbedingung [4] für die Elektronendurchtrittsreaktion nur teilweise erfüllt ist.

Die Pikdifferenzen $\Delta(E_{pa} - E_{pc}) > 60$ mV und die Durchtrittsfaktoren $\alpha \cdot n$ der voltammetrischen Kurven sprechen für einen Einelektronentransferschritt; damit ist wahrscheinlich ein Oxydationsmechanismus vom Typ ec ('electrochemical step, chemical step') gegeben.

Die Geschwindigkeitskonstanten k der chemischen Folgereaktion lassen sich mit der Näherung für $i_{pc}/i_{pa} = 0,50$ [5] abschätzen. Es wurden gefunden: **1b**, $k < 0,1$ s⁻¹; **1a** und **1j**, $k = 5-10$ s⁻¹; **1c** und **1g**, $k = 20-50$ s⁻¹; **1d**, **1k** und **1l**, $k = 50-100$ s⁻¹; **1e**, **1f**, **1h** und **1i**, $k > 100$ s⁻¹.

Die chemische Folgereaktion, die Hydrolysereaktion der sehr empfindlichen oxydierten Spezies, wird durch Zugabe von wenig H₂O zur Messlösung stark beschleunigt. Eine weitergehende Reinigung des MeCN (Destillation über P₂O₅) oder Trocknen über Molekularsieb (3 Å) und Messung über Molekularsieb bessert wenig, Zugabe von aktiviertem Alox nützt nichts. Die Folgereaktion lässt sich in Nitromethan teilweise unterdrücken, die Potentiale ändern sich dabei nur innerhalb 10 mV.

Die gefundenen Oxydationshalbstufenpotentiale und Durchtrittsfaktoren α aus den voltammetrischen DC- und CV-Messungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Ergänzend sind die Reduktionshalbstufenpotentiale [1] und die E_T -Werte (λ_{max} der UV/VIS-Spektren) angegeben.

Tabelle. Reduktions- [1] und Oxydationshalbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (± 10 mV) (gemessen gegen Ag/AgCl – 3,5 M KCl), Durchtrittsfaktoren α und E_T -Werte (UV/VIS-Spektren) für die symmetrischen Triazacarbocyanine **1a** bis **1l** in MeCN mit 0,05 M Tetrabutylammoniumperchlorat bei 25°C

Farbstoff	Reduktion		Oxydation		Anregungsenergien $E_T^a)$ [eV]
	$-E_{1/2}$ [V]	α	$E_{1/2}$ [V]	α	
1a	1,025	1,0	1,63	0,9	2,88
1b	1,020	1,0	1,26	1,0	2,71
1c	1,020	1,0	1,88	0,75	3,40
1d	1,01	1,0	1,62	0,8	2,93
1e^{b)}	0,73	1,0	1,60	0,85	2,625
1f^{b)}	0,71	1,0	1,77	0,9	2,64
1g	0,665	1,0	1,80	1,0	2,67
1h^{b)}	0,560	1,0	1,74	0,75	2,695
1i^{b)}	0,43	0,8	2,12	0,35	2,82
1j	0,410	1,0	1,74	0,8	2,32
1k	0,370	1,0	1,99	0,8	2,54
1l	0,300	1,0	1,95	0,95	2,45

a) Die Absorptionsbanden sind breit.

b) Stärkere Berücksichtigung der CV-Messungen.

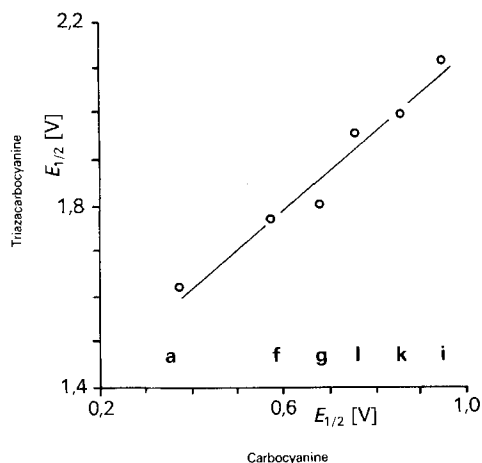


Fig. 4. Vergleich der Oxydationshalbstufenpotentiale der symmetrischen Triazacarbocyanine (Tabelle) mit den Potentialen entsprechender Carbocyanine in MeOH [6].

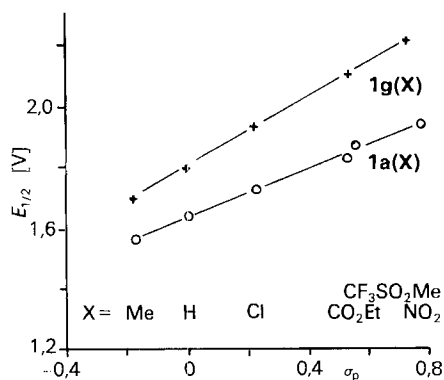


Fig. 5. Substituenteneinfluss auf das Oxydationshalbstufenpotential für **1a(X)** und **1g(X)** in MeCN (σ_p -Werte nach [7]).

Trägt man die gefundenen Oxydationshalbstufenpotentiale der Triazacarbocyanine (Tabelle) gegen die entsprechenden Potentiale der Carbocyanine [6] (in MeOH) auf (Fig. 4), erkennt man den linearen Zusammenhang. Die Oxydationspotentiale der Triazacarbocyanine sind um 1,1 V (**1i**) bis 1,2 V (**1a**) anodisch gegenüber den entsprechenden Potentialen der Carbocyanine verschoben. Mit Ausnahme von **1b**, **1c** und **1h**

gruppieren sich die Verbindungen um eine Gerade mit $\Delta[E_T - (E_{ox} - E_{red})] = 0,22 \pm 0,05$ eV. Die Abweichung gegenüber den Carbocyaninen mit $\Delta \approx 0,35$ eV könnte systematisch durch die Triazatrimethingruppierung bedingt sein; sie könnte auch aus Fehlern in E_T (breite, teils strukturierte Banden) resultieren.

Für die 5-X-substituierten Farbsalze **1a(X)** und **1g(X)** wurde der Substituenteneinfluss auf den Reduktionsschritt untersucht [1]. Es wurden *Hammett- ρ* -Werte von 0,36 bzw. 0,72 V gefunden. Für die gleichen Farbsalze wurde nun der Substituenteneinfluss auf den Oxydationsschritt untersucht. Man findet (*Fig. 5*) gute lineare Korrelationen. Der gefundene *Hammett- ρ* -Wert für **1a(X)** von 0,425 V ist etwas grösser als für die Reduktionsstufe, für **1g(X)** mit 0,565 V deutlich kleiner. Diese Beobachtungen werden durch den Substituenteneinfluss auf die E_T -Werte (ρ -Wert für **1g(X)** $\approx -0,16$ eV [8], der Wert für **1a(X)** ist, bei starker Streuung in der erwarteten Grösse [9]) bestätigt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Hellrung, *Helv. Chim. Acta* 64, 1522 (1981).
- [2] B. Hellrung, *Helv. Chim. Acta* 66, 661 (1983).
- [3] K. B. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1697 (1934); R. G. Pearson, *ibid.* 70, 204 (1948).
- [4] H. Matsuda & Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.* 59, 494 (1956).
- [5] R. S. Nicholson & I. Shain, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964); K. W. Bowers, R. W. Giese, J. Grimshaw, H. O. House, N. H. Kolodny, K. Kronberger & D. K. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2783 (1970).
- [6] R. F. Large, 'Photographic Sensitivity', Ed. R. J. Cox, Academic Press, New York, 1973, S. 241ff.; R. O. Loutfy & J. H. Sharp, *Phot. Sci. Eng.* 20, 165 (1976).
- [7] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).
- [8] H. Balli & R. Löw, *Helv. Chim. Acta* 59, 155 (1976).
- [9] H. Balli & R. Maul, *Helv. Chim. Acta* 59, 148 (1976).