

87. Polarographische und voltammetrische Untersuchungen an symmetrischen Methin-, Azamethin- und Phosphamethincyaninen in Acetonitril

von Bruno Hellrung

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

(11.1.84)

Polarographic Investigations on Symmetrical Methine-, Azamethine-, and Phosphamethinecyanine Dyes in Acetonitrile Solution

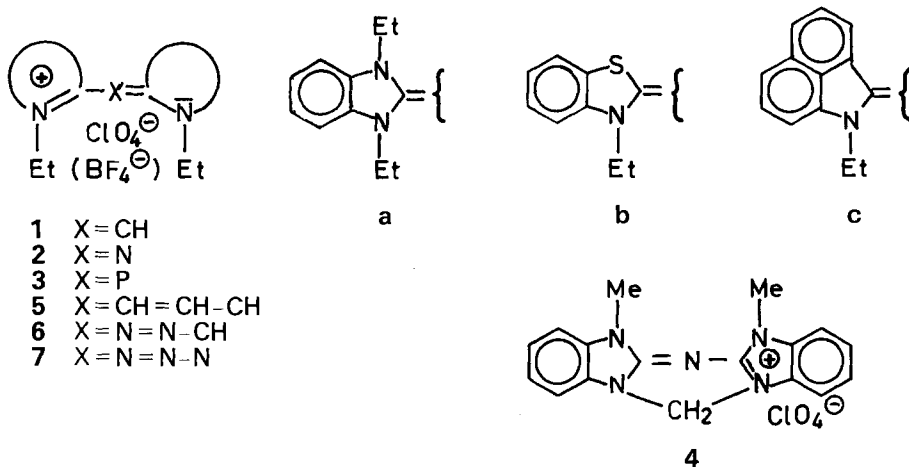
Summary

The reduction and oxidation behaviour of six symmetrical methine-, azamethine-, and phosphamethine dyes with different heterocycles in MeCN solutions has been investigated by means of dc- and ac-polarography (DME, HMDE and rotating Pt-electrode) and cyclic triangular wave voltammetry. The reduction and oxidation mechanism has been found to be of the type ec with the reduction and oxidation step being reversible to irreversible. Reduction and oxidation potentials, transfer coefficients, and specific currents have been measured and compared with known properties of methinecyanines, carbocyanines, and triazacarbocyanines.

In früheren Mitteilungen wurde der Reduktionsmechanismus symmetrischer Triazacarbocyanine in MeCN [1a] und in MeOH [1b] sowie der Oxydationsmechanismus in MeCN [1c] untersucht. Es zeigte sich, dass das Reduktionshalbstufenpotential der Triazacarbocyanine im Vergleich zu den entsprechenden Carbocyaninen [2] um ca. 0,80 V anodisch verschoben wird. Entsprechendes gilt für das Oxydationshalbstufenpotential, welches entsprechend der grösseren Energiedifferenz $\Delta\epsilon$ (LUMO-HOMO) (E_r -Wert des UV/VIS-Spektrums) für die Triazacarbocyanine noch stärker anodisch verschoben wird (1,2 bis 1,3 V) [1c]. Substitution zweier C-Atome der Trimethinkette durch eine Azogruppierung (am Beispiel des 3-Äthyl-2-[(3-äthyl-benzothiazolin-2-yliden)-1,2-diazapropen-1-yl]-benzo[d][1,3]thiazolium-Salzes **6b** [3]) bewirkt eine anodische Verschiebung von 0,54 bzw. 0,70 V.

Um den «Aza»-Effekt näher zu untersuchen, wurde das polarographische Verhalten einiger Azamethincyanine und eines Methin- und Phosphamethincyanins untersucht.

Experimentelles. – Die verwendeten Geräte wurden in [1a] (Quecksilberfluss der DME 1,360 mg/s) und [1c] beschrieben. Die Reduktion wurde mit der DME (bzw. HMDE), die Oxydation mit der Platinscheibenelektrode untersucht. Die AC-Polarographie (Voltammetrie) wurde zur Kontrolle der Reversibilität eingesetzt. Die übrigen Bedingungen entsprechen den in [1a] und [1c] beschriebenen. Die Farbstoffe 1–4, hergestellt nach [4–6], wurden in Konzentration von 1 bis 5×10^{-7} mol/cm³ untersucht.



Ergebnisse und Diskussion. – Zunächst wurde das Reduktions- und Oxydationsverhalten der Farbstoffe **1a**, **2a** und **3a** an der DME (dropping mercury electrode) bzw. HMDE (hanging mercury drop electrode) und der rotierenden bzw. stehenden (für CV) Platinscheibenelektrode untersucht.

Der Reduktionsschritt für **1a** ist reversibel und die Pike im Cyclovoltammogramm verschieben sich nur wenig mit der Spannungsvorschubgeschwindigkeit (Scan: 1 bis 50 V/s). Für den kathodischen Pik ist die Bedingung $i_p \sim v^{1/2}$ erfüllt, der anodische Pik ist abhängig von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes. Wendet man die Näherungslösung für eine irreversible Folgereaktion erster Ordnung mit $i_{pa}/i_{pc} = 0,50$ [7] an, so findet man $k \approx 20 \text{ s}^{-1}$ unter den Messbedingungen. Als Pikdifferenz $\Delta(E_{pa} - E_{pc})$ findet man ca. 60 mV; das spricht für einen Einelektronentransferschritt.

Eine direkte «coulometrische» Bestimmung des Umsatzes war bei keiner der untersuchten Verbindungen möglich. Auch der Oxydationsschritt ist für **1a** praktisch reversibel; erst bei grösserem Scan verschieben sich die Pike ($i_{pc}/i_{pa} \approx 1$). Die Pikdifferenz von 60 mV spricht auch hier für einen Einelektronentransferschritt. Die gefundenen Halbstufenpotentiale $-2,18 \text{ V}$ (Reduktion) und $+0,94 \text{ V}$ (Oxydation) ($E_T = 3,12 \text{ eV}$) stimmen gut mit den Tabellenwerten $-2,20 \text{ V}$ und $+1,0 \text{ V}$ (in MeOH) [2a] überein.

Die Ergebnisse für **1a** lassen sich auf **2a** übertragen. Der Reduktionsschritt ist reversibel mit schneller Folgereaktion ($k \approx 200 \text{ s}^{-1}$), der Oxydationsschritt praktisch irreversibel (Verschiebung des anodischen Piks ca. 40 mV bei verzehnfachtem Spannungsvorschub) mit schneller Folgereaktion. Man findet ein Reduktionshalbstufenpotential $-2,33 \text{ V}$ und ein Oxydationshalbstufenpotential $+1,62 \text{ V}$ ($E_T = 4,02 \text{ eV}$). Das Reduktionshalbstufenpotential ist wider Erwarten um 0,15 V kathodisch verschoben worden. Der Grund dafür dürfte in der vorhandenen starken sterischen Hinderung und der resultierenden Verdrillung (ca. 65° [8]) zu suchen sein. Dieser Effekt ist für **1a** und **3a** wesentlich kleiner (ca. 4 bzw. 6° [9][10]). Die Annahme wurde durch Untersuchung des planaren **4** bestätigt. Man findet die Halbstufenpotentiale $-1,94 \text{ V}$ und $+1,64 \text{ V}$ ($E_T = 3,66 \text{ eV}$). Die Folgereaktion der Reduktion ist sehr schnell, der Oxydationsschritt ist praktisch reversibel mit langsamer Folgereaktion ($k \approx 1 \text{ s}^{-1}$).

Für die Verbindung **3a** findet man gleichfalls eine reversible Reduktionsstufe ($E_{1/2} -1,87$ V) mit langsamer Folgereaktion ($k \approx 1$ s⁻¹) und ein irreversibler Oxydationsschritt (ΔE_{pa} ca. 60 mV bei verzehnfachtem Spannungsvorschub) mit schneller Folgereaktion ($E_{1/2} +1,02$ V; E_T 2,92 eV).

Um den Effekt des Heterocyclus zu untersuchen, wurden weitere Messungen mit **2b** und **2c** durchgeführt. Man findet für **2b** im Cyclovoltammogramm nur den kathodischen Pik des Reduktionsschrittes (ΔE_{pc} ca. 30 mV bei verzehnfachtem Spannungsvorschub), der Oxydationsschritt ist reversibel ($k \approx 10$ s⁻¹). Der Reduktionsschritt von **2c** ist voll reversibel (0,1 bis 40 Vs⁻¹, $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$ und $\Delta(E_{pa} - E_{pc}) = 60$ mV), der Oxydationsschritt dagegen irreversibel mit schneller Folgereaktion.

Die Folgereaktion, Solvolyse, lässt sich durch weiteres Reinigen und Trocknen des Lösungsmittels (P₂O₅ oder Molekularsieb 3 Å) nur wenig unterdrücken.

Die Verschiebung der cyclovoltammetrischen Pike mit wachsendem Spannungsvorschub zeigt, dass die Reversibilitätsbedingung für die Elektronentransferreaktion nur teilweise erfüllt ist. Die gemessenen Reduktions- und Oxydationshalbstufenpotentiale aus DC- und CV-Messungen, die Durchtrittsfaktoren α und Diffusionsströme i_D/c_0 sind in *Tab. 1*, die resultierenden Potentialverschiebungen ΔE in *Tab. 2* zusammengestellt. Zum Vergleich sind Messungen mit Carbocyaninen **5** und Triazacarbocyaninen **7** herangezogen worden.

Tabelle 1. Reduktions- und Oxydationshalbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (± 10 mV) (gemessen gegen Ag/AgCl – 3,5 M KCl), Durchtrittsfaktor α , Diffusionsströme i_D/c_0 und E_T -Werte (UV/VIS-Spektren) für die symmetrischen Methin-, Azamethin- und Phosphamethincyanine **1–4** in MeCN mit 0,05 M Tetrabutylammoniumperchlorat bei 25°C, $t = 1$ s, sowie Vergleichswerte für **5–7**

Farbstoff	Reduktion			Oxydation		Anregungsenergien E_T [eV]
	$-E_{1/2}$ [V]	α	i_D/c_0 [A mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$E_{1/2}$ [V]	α	
1a	2,18 2,20	ca. 1	4,9	0,94 1,0	0,9	3,12 3,13 [2a]/MeOH
1b	{ 1,57			1,09 > 1,2		2,92 [3a]/MeOH [2b]/MeOH
2a	2,33	ca. 1	4,4	1,62	0,9	4,02
2b	1,31	0,95	3,4	1,91	0,8	3,29
2c	1,20	ca. 1	1,9	1,08	0,55	2,45
3a	1,87	0,95	4,3	1,02	0,8	2,92
4	1,94	ca. 1	2,7	1,64	0,9	3,66
5a	{ 1,78 1,74			0,37 0,39		2,50 [2b]/MeOH 2,48 [3a]/MeOH
5b	{ 1,00 1,18 1,00			0,75 0,85 0,78		2,23 [2b]/MeOH 2,21 [3a]/MeOH 2,22 [3b]/MeOH
	{ 1,13 ^{a)}			0,80 ^{a)}		2,22 [3c]/MeCN
	0,64			1,54		2,52 [3a]/MeOH
7a	1,02	1,0	2,2	1,63	0,9	2,88 [1a]/MeCN
7b	0,37	1,0	2,1	1,99	0,8	2,54 [1a]/MeCN
7c	0,11	0,9	1,8	–	–	–

^{a)} Gemessen gegen SCE, korrigiert auf Ag/AgCl.

Tabelle 2. Potentialdifferenzen ΔE nach Tab. 1

Farbstoff	Reduktion ΔE [V]	Oxydation ΔE [V]
2a/1a	-0,15	0,68
4 /1a	0,24	0,70
2b/1b	0,26	$\leq 0,82$
3a/1a	0,31	0,08
6b/5b	0,36–0,54	0,69–0,79
7a/5a	0,72–0,76	1,24–1,26
7b/5b	0,76	1,24–1,34
7a/2a	1,31	0,01
7a/4	0,92	-0,01
7b/2b	0,94	0,08
7c/2c	1,09	-

Für das Reduktionshalbstufenpotential findet man einen «Aza»-Effekt (Aza-Substitution der Methingruppe) von *ca.* 0,26 V pro N-Atom. Für das Oxydationshalbstufenpotential ist der Effekt weniger deutlich, bemerkenswert ist aber, dass die Potentiale von **2a**, **4** und **7a** bzw. von **2b** und **7b** nahezu übereinstimmen.

Für das Phosphamethincyanin **3a** findet man entsprechend dem HMO-Modell («Knoten» für das LUMO am P-Substitutionsort) ein vom Methincyanin **1a** kaum verschiedenes Oxydationshalbstufenpotential; das Reduktionshalbstufenpotential ist entsprechend der Substitution durch das elektropositivere P-Atom anodisch verschoben.

Gemäss dieses einfachen Modells sollte bei Substitution durch das elektroneγαivere N-Atom eine Absenkung des HOMO und Hypsochromie resultieren: Hypsochromie wird auch beobachtet; eine erwartete kathodische Verschiebung der Reduktionsstufe wird durch stärkere Anhebung des LUMO überkompensiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *B. Hellrung*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1522 (1981); b) *B. Hellrung*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 661 (1983); c) *B. Hellrung*, *Helv. Chim. Acta* **67**, 765 (1984).
- [2] a) *D. M. Sturmer*, in 'Special Topics in Heterocyclic Chemistry', Ed. A. Weissberger und E. C. Taylor, Wiley & Sons, New York, London, 1977, S. 473, Tabelle VI; b) *R. F. Large*, 'Photographic Sensitivity', Ed. R. J. Cox, Academic Press, New York, 1973, S. 241 ff.
- [3] a) *R. O. Loufty & J. H. Sharp*, *Phot. Sci. Eng.* **20**, 165 (1976); b) *R. W. Berriman & P. B. Gilman*, *ibid.* **17**, 235 (1973); c) *O. Gürtler, B. Konieczny, J. v. Grossmann & G. Bach*, *J. Prakt. Chem.* **315**, 323 (1973).
- [4] *U. Lehmann*, Dissertation Universität Basel, 1976.
- [5] a) *R. Maul*, unveröffentlichte Versuche; b) *H. Balli & F. Kersting*, *Chimia* **20**, 318 (1966); c) *J. Küng*, Dissertation Universität Basel, 1972.
- [6] a) *N. Greif*, Dissertation Universität Marburg, 1967; b) *K. Dimroth*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973); c) *K. Dimroth, N. Greif & K. Klapproth*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 373.
- [7] a) *R. S. Nicholson & I. Shain*, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964); b) *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).
- [8] *J. Preuss, A. Gieren, K. Zechmeister, E. Dalozzo, W. Hoppe & V. Zander*, *Chem. Ber.* **105**, 203 (1972).
- [9] *A. Zedler & S. Kulpe*, *J. Prakt. Chem.* **317**, 38 (1975).
- [10] *R. Allmann*, *Chem. Ber.* **99**, 1332 (1966).