

155. Tetrazinodi(heteroarene): Voltammetrische und cyclovoltammetrische Untersuchung der Oxidation in Methanol, Acetonitril und Dichlormethan

von Bruno Hellrung und Heinz Balli*

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

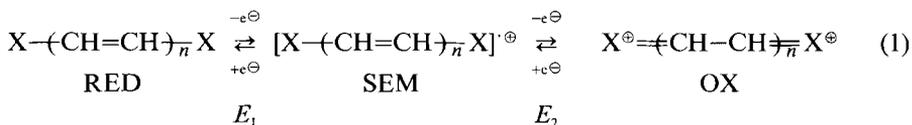
(7.VII.86)

Tetrazinodi(heteroarenes): Voltammetric and Cyclovoltammetric Studies of the Oxidation in Methanol, Acetonitrile, and Dichloromethane

The oxidation of seven symmetrical [1,2,4,5]tetrazinodi(heteroarenes) with different heterocycles has been investigated by means of dc, ac, and cyclic triangular voltammetry in MeCN and CH₂Cl₂ (containing Bu₄NClO₄), MeOH (containing LiCl) and in MeOH/H₂O (equimolar mixture). The two step oxidation mechanism has been found of type 'e-e' with quasi-reversible electrochemical steps. Oxidation potentials and transfer coefficients have been measured (0 to +0.5 V vs. Ag/AgCl/3.5M KCl for the first oxidation step and potential differences of 0.8 to 1.3 V to the second oxidation step), indicating a high radical-ion stability.

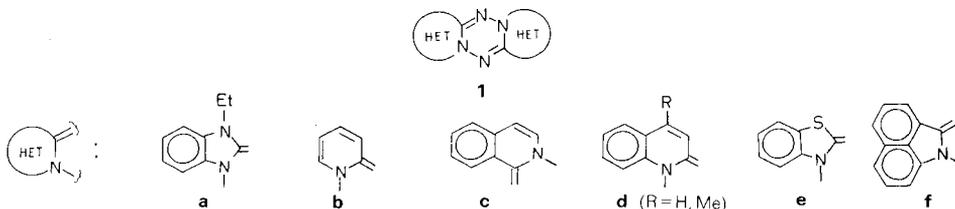
Einleitung. – Die intensiv farbigen Radikal-Kationen (bzw. -Anionen) von heterocyclischen Azinen wie z. B. 10-Methyl-5*H*-phenothiazin [1], Phenazin [2], 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin [3] oder Dipyrido[1,2-*a*:1',2'-*d*]pyrazin [4] sind gut bekannt, das Redoxverhalten und die ESR-Spektren wurden untersucht.

Die mehrstufigen Redoxsysteme (*Gl. 1*) vom 'Weitz-Typ' ('Viologene', 'Violene') wurden von Hünig und Mitarbeitern [5] systematisch untersucht.



$$K_{\text{SEM}} = \frac{[\text{SEM}]^2}{[\text{RED}][\text{OX}]}, \quad E_2 - E_1 = 0,059 \cdot \log K_{\text{SEM}} \quad (\text{V}, 25^\circ\text{C})$$

Auch 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine und Derivate sind bekannt [6] [7]. Durch milde Oxidation lassen sich stabile, isolierbare Radikal-Kationsalze erzeugen; die ESR-Spektren dieser Verbindungen wurden aufgenommen und das Redoxverhalten untersucht [7].



Die Radikal-Stufen weisen mit E_2-E_1 von ca. 1,0 V (1,4-Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin: + 0,40 V, +1,40 V vs. SCE in Dimethylformamid (*Kaim* [7])) eine ungewöhnlich grosse thermodynamische Stabilität auf. Durch Annelierung der Tetrazine und Erweiterung des π -Systems sollten diese Eigenschaften noch verbessert werden können. Aus diesem Grunde wurden die symmetrischen [1,2,4,5]Tetrazinodi(heteroarene) **1a-f** untersucht.

Über die voltammetrischen und cyclovoltammetrischen Messungen in MeCN, CH_2Cl_2 und MeOH soll hier berichtet werden.

Experimentelles. – Die verwendeten Geräte sind in [9] beschrieben. Die Messungen konnten meist mit Pt-Scheibenelektroden durchgeführt werden; in Ausnahmefällen (MeOH/ H_2O) wurden mit 'Glassy-Carbon'-Elektroden bessere Ergebnisse erreicht. Die Messungen wurden in den Lsgm. MeCN, CH_2Cl_2 und MeOH für Spektroskopie ('UVASOL', Merck) mit 0,05M Bu_4NClO_4 (Fluka, gereinigt) oder 0,10M LiCl (Merck, 'zur Analyse') durchgeführt. Für Kontrollmessungen wurden MeCN und CH_2Cl_2 weiter über aktiviertes Alox [10] gereinigt und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Es wurde stets mit hochreinem Stickstoff (Typ 50, Carba) entlüftet. Zur internen Eichung wurde Ferrocen mit $E_{1/2} = +0,440$ V vs. Ag/AgCl/3,5M KCl verwendet.

Die Substanzen **1** sind in [8] beschrieben. Aus Gründen der Löslichkeit konnte teilweise nur in CH_2Cl_2 gemessen werden.

Ergebnisse und Diskussion. – Man findet in allen Fällen zwei getrennte Oxidationsstufen, Reduktionsstufen lassen sich bis -2 V nicht nachweisen. Für den ersten Oxidationsschritt wird immer völlige Symmetrie der DC-, AC_1 - und AC_2 -Stufen gefunden. Es werden übereinstimmende Halbstufenpotentiale mit Durchtrittsfaktoren α 0,90–1,0 gemessen. Die Cyclovoltammogramme weisen gleichfalls völlig symmetrische Pike mit analogen Halbstufenpotentialen auf. Der Pikabstand ändert sich (symmetrisch zu $E_{1/2}$) mit dem Spannungsvorschub: 0,01 V/s ΔE 58 mV; 0,1 V/s ΔE 60 mV; 1 V/s ΔE 65–70 mV; 10 V/s ΔE 100–115 mV. Dies lässt auf einen Elektronentransfer-Schritt mit K_s 0,05–0,09 cm²/s, also auf 'Quasi-Reversibilität' schliessen [11]. In CH_2Cl_2 ist diese Verschiebung erheblich grösser: 0,01 V/s ΔE 65 mV; 0,1 V/s ΔE 90 mV; 1 V/s ΔE 150–180 mV (für **1c** und **1f**, da in MeCN nicht löslich). Kontrollmessungen für **1a** in diesem Lösungsmittel ergaben gleiches Halbstufenpotential wie in MeCN, aber gleichfalls grosse Pikverschiebungen mit dem Spannungsvorschub.

Coulometrische Messungen des Ladungstransfers ('controlled-potential coulometry') waren schwierig und ungenau, da die Substanzen zu wenig löslich waren, doch lässt sich aus den gefundenen Durchtrittsfaktoren, den Pikdifferenzen der Cyclovoltammogramme von 58 mV und der gefundenen Stufenhöhe (nach der Levich-Gleichung für rotierende Scheibenelektroden [12] und D ca. $2 \cdot 10^{-5}$ cm²s⁻¹) eindeutig auf einen Einelektronen-Ladungstransfer schliessen. Für den zweiten Oxidationsschritt gilt sinngemäss gleiches wie für den ersten Oxidationsschritt.

Die DC-, AC_1 - und AC_2 -Stufen für **1a**, **1d** (R = H), und **1d** (R = Me) sind völlig symmetrisch, alle Methoden ergeben gleiches Halbstufenpotential, und es werden gleichfalls völlig symmetrische Pike der Cyclovoltammetrie mit ähnlichen Verschiebungen mit dem Spannungsvorschub wie für die erste Oxidationsstufe gefunden.

Folgereaktionen, ausgehend vom Dikation (OX), sind nicht erkennbar. Empfindlicher sind die Dikationen (OX) von **1e**, **1b**, **1c** und **1f**. Für **1e** lässt sich in MeCN eine Folgereaktion mit $k = 0,07$ s⁻¹ und für **1b** von ca. 4 s⁻¹ abschätzen (nach [13]), die AC_1 - und AC_2 -Kurven sind gegenüber den DC-Kurven anodisch verschoben.

In besser getrocknetem und gereinigtem MeCN lassen sich die Folgereaktionen weitgehend unterdrücken. Für **1c** und **1f** findet man in CH_2Cl_2 nur irreversible Oxidationsstu-

fen, es scheidet sich Substanz auf der Elektrode ab. Die AC-Kurven sind nicht auswertbar.

Auch für **1a**, mit stabilem Dikation in MeCN oder MeOH, findet man in besser getrocknetem und gereinigtem CH_2Cl_2 eine deutliche Verschlechterung der zweiten Oxidationsstufe. Man findet einen kleineren kathodischen Pik (Folgereaktion mit k ca. $0,1 \text{ s}^{-1}$), starke Verschiebung der Pike mit dem Spannungsvorschub und Verschiebung von $E_{1/2}$ nach $1,00 \text{ V}$ (ΔE $0,95 \text{ V}$). Man kann die Messungen in MeCN und CH_2Cl_2 also nicht problemlos vergleichen. Für die besser lösliche Verbindung **1a** wurden zusätzlich Messungen in $0,10 \text{ M LiCl}$ in MeOH und $0,10 \text{ M KCl}$ in MeOH/ H_2O (äquimolar) durchgeführt. Man findet gleichfalls zwei separate, quasireversible Oxidationsschritte ohne Anzeichen von Zersetzung.

Tab. Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (aus DC-, AC₁-, AC₂- und CV-Messungen) und Durchtrittsfaktoren α in MeCN und CH_2Cl_2 ($0,05 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$), MeOH ($0,10 \text{ M LiCl}$) und MeOH/ H_2O (äquimolar mit $0,10 \text{ M KCl}$) für die [1,2,4,5]Tetrazinodi(heteroarene) **1a-f** bei 25°C . Gemessen gegen $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5 \text{ M KCl}$, $E_{1/2} \pm 0,01 \text{ V}$.

Substanz	Lsgm.	1. Oxidationsschritt		2. Oxidationsschritt		$E_2 - E_1$ [V]
		$E_{1/2}$ [V]	α	$E_{1/2}$ [V]	α	
1a	MeCN	0,05	0,98	1,05	0,90	1,00
	CH_2Cl_2	0,05	0,98	1,00		0,95
	MeOH	0,04	0,98	1,03	0,96	0,99
	MeOH/ H_2O	0	0,98	0,92	0,90	0,92
1b	MeCN	0,18	0,80	1,47	0,70	1,29
1c	CH_2Cl_2	0,21	0,85	(1,22)	irrev.	1,01
1d (R = H)	MeCN	0,31	0,98	1,42	0,90	1,11
1d (R = Me)	MeCN	0,24	1,00	1,34	0,85	1,10
1e	MeCN	0,48	0,90	1,43	0,75	0,95
1f	CH_2Cl_2	0,50	0,88	(1,29)	irrev.	0,79

Die Halbstufenpotentiale von **1a** verschieben sich leicht beim Übergang von MeCN zu MeOH und MeOH/ H_2O (s. Tab.). Erst bei Säurezugabe ($\text{pH}' < 2$) ist eine kathodische Verschiebung der ersten Oxidationsstufe in MeOH/ H_2O erkennbar. Der $\text{p}K_a^*$ von **1a** liegt bei $1,0$ (nach voltammetrischen und spektralfotometrischen Messungen).

Durch elektrochemische Oxidation ('Coulometrie') von **1a-f** (RED) lassen sich stabile Lösungen der tieffarbigten Radikal-Kationen (SEM) und Dikationen (OX) herstellen und spektralfotometrisch vermessen. Darüber soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

[1,2,4,5]Tetrazinodi(heteroarene) **1** lassen sich also in Lösung leicht zu stabilen Radikal-Kationen oxidieren. Die Stabilitätskonstanten K_{SEM} sind mit $\log K_{\text{SEM}} = 13,5$ (**1f**), 17 (**1a**), 19 (**1d**) und $21,9$ (**1b**) besonders gross. Es sind nur wenige Beispiele mit ähnlicher Grössenordnung für K_{SEM} bekannt [5] [7]. Hinzu kommt die ausserordentliche Stabilität der Radikal-Kationen von **1a**, selbst in protischen Lösungsmitteln. Dies lässt eine Anwendung von **1** als Redox-Katalysatoren, in organischen Halbleiterschichten oder in 'organischen Metallen' denken.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.441-0.84) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Fuji, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1957**, *77*, 3; J. P. Billon, *Ann. Chim.* **1962**, *7*, 183; S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7427; E. R. Biehl, Huh-sun Chiou, J. Keepers, S. Kennard, P. C. Reeves, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 397; B. K. Bandlish, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 561; G. Cauquis, A. Deronzier, J. L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 295.
- [2] R. C. Kaye, H. I. Stonehill, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3240; P. C. Rao, E. Hayon, *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 564; D. T. Sawyer, R. Y. Komai, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 715; D. K. Root, R. O. Pendarvis, W. H. Smith, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 778; E. W. Stone, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1635; G. S. Shapoval, M. N. Usacheva, I. V. Drozdenko, B. A. Sternik, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 120.
- [3] H. Gilman, J. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6178; R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, R. N. Adams, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1967**, *224*, 184; J. W. Clark, K. Moody, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 2593.
- [4] F. Sorm, L. Sedivy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 289; V. Boekelheide, W. Feely, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2217; E. E. Glover, G. H. Morris, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3885.
- [5] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927; S. Hünig, H. Berneth, *Topics Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1.
- [6] T. Curtius, A. Darapsky, E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 815; W. Skorianetz, E. Sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1404; F. A. Neugebauer, C. Krieger, H. Fischer, R. Siegel, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2261; B. I. Buzykin, A. S. Mukhtarov, A. V. Il'yasov, Y. P. Kitasev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 2167; V. K. Ivanova, B. I. Buzykin, L. P. Sysoeva, Y. P. Kitasev, *ibid.* **1978**, 2499.
- [7] V. V. Zverev, B. I. Buzykin, V. K. Ivanova, *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 1839; W. M. Tolles, W. R. McBride, W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2443; W. Kaim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1633.
- [8] Th. Eichenberger, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1521.
- [9] B. Hellrung, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1522; *ibid.* **1984**, *67*, 765.
- [10] O. Hammerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, 537.
- [11] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.* **1956**, *59*, 494.
- [12] V. G. Levich, *Acta Physicochem. URSS* **1942**, *17*, 257 (entnommen: 'Techniques of Chemistry, Physical Methods of Chemistry', Eds. A. Weissberger und B. W. Rossiter, Wiley Interscience New York–London, 1971, Vol. 1, Teil 2A, S. 568).
- [13] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706; K. W. Bowers, R. W. Giess, J. Grimshaw, H. O. House, N. H. Kolodny, K. Kronberger, D. K. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2783.