

7. Tetrazinodiheteroarene: 'Charge-Transfer'-Komplexbildung mit Akzeptorverbindungen

von Bruno Hellrung und Heinz Balli*

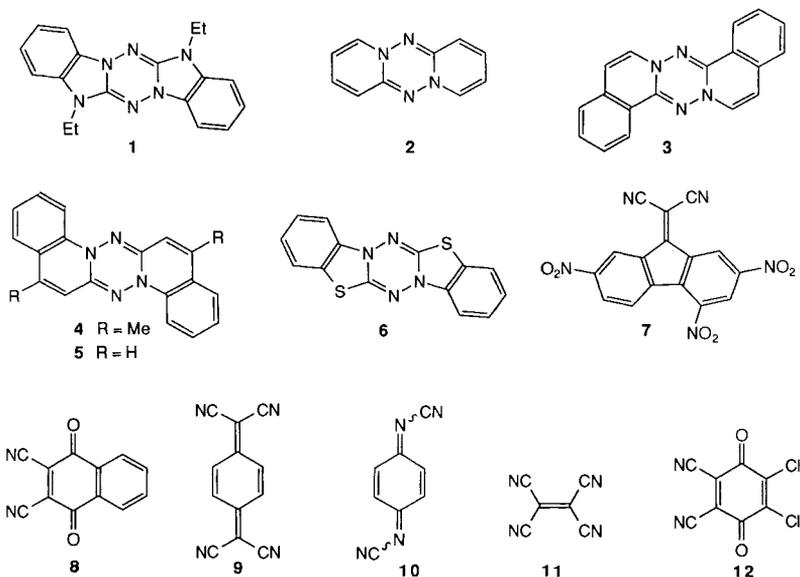
Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johansvorstadt 10, CH-4056 Basel

(3.X.89)

Charge-Transfer Complexes of Tetrazinodiheteroarenes with Acceptor Compounds

The formation of charge-transfer complexes and radical-ion pairs of donor compounds 1–6 with acceptor compounds 7–12 has been investigated by means of VIS/NIR-spectroscopic methods. The equilibrium constants K_{CT} (up to 1100M^{-1} for the donor/acceptor couple dipyrido[1,2-*b*:1',2'-*e*][1,2,4,5]tetrazine (2)/ethylenetetracarbonitrile (11) and spectra of the CT complexes have been determined in 1,2-dichloroethane solution at 25°. Results are discussed in relation to known CT-complex properties and to voltammetric redox-potentials $E_{1/2}$.

In früheren Publikationen wurden die Synthesen einiger Tetrazinodiheteroarene beschrieben [1], ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht [2] und ihre Ionisierungsenergien gemessen [3]. Mit Akzeptorverbindungen wie TCNQ (Tetracyanochinodimethan = 2,2'-(Cyclohexa-2,5-dien-1,4-diyli)bis[propanedinitril]; 9), TCNE (Tetracyanoethylen = Ethylenetetracarbonitril; 11) und I_2 lassen sich tiefschwarze, kristalline Komplexverbindungen herstellen [4]. Wie es auch für organische Halbleiter und Leiter ('organische Metalle') erwartet wird [5], werden in Lösung mit Akzeptorverbindungen



tieffarbige Lösungen der CT('charge transfer')-Komplexe (mit Anteilen von Radikal-Ionen) mit Absorptionsbanden im VIS- und NIR-Bereich gebildet.

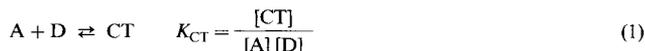
Die Untersuchung der CT-Komplexe der Tetrazinodiheteroarene **1–6** mit den Akzeptorverbindungen **7–12**, die Ermittlung der Gleichgewichtsanteile an Edukt, Radikal-Ionenpaar und CT-Komplex im Gemisch und der VIS/NIR-Spektren ist Gegenstand dieser Arbeit, mit dem Ziel, einen Zusammenhang mit möglichen metallischen Eigenschaften dieser kristallinen Komplexe zu erkennen [4].

Experimentelles. – Die Messungen der CT-Komplexbildung wurden in 1,2-Dichloroethan (*Uvasol, Merck*) bei 25°, ohne Zusatz von Neutralsalz, in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $20 \cdot 10^{-4}$ M durchgeführt.

Die Tetrazinodiheteroarene **1–6** sind in [1] beschrieben. Als Akzeptorsubstanzen **7–12** wurden käufliche oder nach Literaturvorschriften hergestellte Reagenzien eingesetzt. Es wurden elektrochemisch Lsg. der Radikal-Ionen der Tetrazinodiheteroarene **1–6** und der Akzeptoren **7–12** in MeCN hergestellt (in Dichloroethan war die Löslichkeit der Leitsalze zu gering und damit auch die Leitfähigkeit) und die VIS/NIR-Spektren gemessen. Diese Spektren wurden später zur Errechnung der Radikal-Ionen-Konzentration verwendet.

Die Halbstenpotentiale für den 1. Oxidationsschritt der Donoren **1–6** sind [2] entnommen. Zum besseren Vergleich wurden die Halbstenpotentiale für den 1. Reduktionsschritt der Akzeptoren **7–12** unter den gleichen Bedingungen in MeCN bestimmt. Die Spektren der Radikal-Ionen und die gemessenen Halbstenpotentiale in MeCN sind in *Tab. 1* zusammengestellt. Zur Messung wurden Probelsgn. aus Donor- und Akzeptor-Stammlsg. hergestellt und die Spektren in 1-mm- bis 10-mm-Küvetten (*Infrasil, Hellma*) an einem *Perkin-Elmer-λ-5*-(UV/VIS-Messungen bis 900 nm) und einem *Beckman-ACTA-M-IV*-Gerät (NIR-Messungen) aufgenommen. Die Reproduzierbarkeit und die notwendige Stabilität der Lsg. wurde überprüft: unter Ar waren die Lsg. über mindestens 1 h stabil. Im Spektralbereich > 400 nm absorbieren die Edukte nur wenig, man findet hauptsächlich die breiten CT-Absorptionsbanden und die charakteristischen Absorptionsbanden der Radikal-Ionen, die Einzelabsorptionen liessen sich dann zuverlässig zuordnen. Im Spektralbereich 250–400 nm absorbieren dagegen alle Komponenten, so dass bei den Edukten mit relativ kleinen Absorptionen (z. B. **1**, **2** und **11**) eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung meist nicht möglich war. Die Edukt-Konzentration musste dann durch Differenzbildung errechnet werden. Die ungefähren Werte für ϵ_{CT} und K_{CT} wurden mit geeigneten Wertepaaren ($[A]_0 \gg [D]_0$) mit *Benesi-Hildebrand*-Geraden (*Gl. 3*) [6] (modifiziert für $[A]_0 \gg [D]_0$) ermittelt, wobei E_{CT} die Absorbanz der langwelligen CT-Bande ist (für $[A]_0$ bzw. $[D]_0$ wurden die um die errechneten Radikal-Ionen-Konzentrationen korrigierten Edukt-Ausgangskonzentrationen eingesetzt). Mit dem gesamten Datensatz von 5–10 Wertepaaren wurden dann Optimierungsrechnungen gemäss *Gl. 1* mit $[CT] = E_{CT}/\epsilon_{CT}$ und $[a] = [A]_0 - [CT] - [A^-]$ ($[D]$ wird entsprechend errechnet) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme durchgeführt.

Die Rechnungen ergaben Standardabweichungen $s \leq 5\%$ für K_{CT} und ϵ_{CT} . Infolge der Unsicherheiten in der Bestimmung der Radikal-Ionen-Konzentrationen durch Fehler in ϵ_{max} , bedingt durch den notwendigen Wechsel des Lsgm. und durch die notwendige Differenzbildung zur Ermittlung der Edukt-Konzentrationen, muss mit einem weiteren systematischen Fehler gerechnet werden. Bei Annahme eines Fehlers von 25% für ϵ_{max} der Radikal-Ionen errechnet sich ein systematischer Fehler $\leq 10\%$ für K_{CT} und ϵ_{CT} . Es wurde ein Gesamtfehler von 15 bis 20% (entsprechend einem Vertrauensbereich von ca. 95%) für K_{CT} und ϵ_{CT} angenommen.



$$[D]_0/E_{CT} = 1/\epsilon_{CT} + 1/(\epsilon_{CT} K_{CT} [A]_0) \quad (3)$$

Ergebnisse und Diskussion. – Eine Auswertung als *Job-Kurve* [7] (s. *Fig. 1*) zeigt das wahrscheinliche Vorliegen von (1:1)-CT-Komplexen, der lineare Zusammenhang von $\log[CT]$ und $\log([A] \cdot [D])$ mit der geforderten Steigung $\Delta \log[CT]/\Delta \log([A] \cdot [D]) = 1,0$ nach *Gl. 1* ist ein weiterer Hinweis.

Den erwarteten Zusammenhang $\Delta \log([A^-][D^+])/\Delta \log([A] \cdot [D]) = 1$ nach *Gl. 2* findet man für einige der A/D-Kombinationen (s. *Fig. 2*) nicht. Eine mögliche Erklärung

Tab. 1. Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ des ersten Oxidations- bzw. Reduktionsschrittes in MeCN (Ag/AgCl-3,5M KCl; 25°) und VIS-Spektraldaten (MeCN) der elektrochemisch erzeugten Radikal-Ionen (D^+ bzw. A^-) der Donor bzw. Acceptorsubstanzen 1–12

	$E_{1/2}$ [V] \pm 0.01	λ_{max} (ϵ_{max}) [nm] ($[M^{-1} cm^{-1}]$)
1	0,05	714 (6500), 664 (sh, 4850), 538 (10 500), 506 (sh, 8300)
2	0,18	670 (3650), 612 (3100), 564 (sh, 2000), 401 (18 000), 379 (8400)
3	0,21	651 (8000), 591 (6000), 540 (sh, 3000)
4	0,24	655 (6600), 590 (6000), 525 (6600)
5	0,31	638 (7750), 584 (8300), 530 (7750), 433 (3800), 411 (3900)
6	0,48	630 (8800), 575 (8400), 538 (7850)
7	0,02	720 (br., 2400), 560 (br., 4550), 520 (5050)
8	0,23	568 (sh, 3300), 530 (4200), 464 (5000), 412 (6050)
9	0,24	850 (40 000), 830 (sh, 29 000), 761 (180 000), 744 (22 000), 681 (800), 666 (6300)
10	0,24	687 (8400), 621 (7000)
11	0,29	461 (4500), 449 (5300), 438 (5700), 428 (5850), 419 (5650)
12	0,59	590 (5350), 550 (5000), 460 (5400)

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten K_{CT} , K_{IP} und VIS/NIR-Daten der CT-Komplexe für die Donor/Acceptor-Kombinationen. In Dichloroethan bei 25°.

D/A	$\Delta E_{1/2}$ (A–D) ^{a)} [V]	K_{CT} [M^{-1}]	K_{IP}	λ_{max} (CT) [nm] ($w_{1/2}$ ^{b)})	ϵ_{max} (CT) [$M^{-1} cm^{-1}$]
1/7	–0,03	200	$4 \cdot 10^{-2}$	1600 (500), 500 (br.)	5000, ca. 8000
1/9	0,19	ca. 0	^{c)}		
1/11	0,24	ca. 0	^{c)}		
2/7	–0,16	30	$5 \cdot 10^{-5}$	1350 (br.), 450 (br.)	5000, ca. 5000
2/8 ^{d)}	0,05	400	$1 \cdot 10^{-4}$	1150 (500), 450–500	8500, ca. 5000
2/9 ^{d)}	0,06	200	$3 \cdot 10^{-3}$	1400 (500), 650 (br.)	5000, ca. 5000
2/10 ^{d)}	0,06	100	$3 \cdot 10^{-3}$	1200 (500), 525 (br.)	10 000, ca. 7000
2/11 ^{d)}	0,11	1100	$6 \cdot 10^{-3}$	1050 (450), 400–500	5000, ca. 4000
2/I ₂	0,39	≤ 10	$5 \cdot 10^{-1}$	800–900 (sehr br.)	ca. 2000
2/12	0,41	ca. 0	^{c)}		
3/9	0,03	ca. 40	$7 \cdot 10^{-4}$	1725 (700), 600 (350)	ca. 5000, ca. 5500
4/9	0,00	100	$6 \cdot 10^{-4}$	1700 (br.), 600 (br.)	ca. 5500, ca. 5000
5/9	–0,07	20	$1 \cdot 10^{-4}$	1600 (br.), 600 (br.)	ca. 4500, ca. 5000
6/12	0,11	ca. 0	$3 \cdot 10^{-1}$		

^{a)} Differenz der Halbstufenpotentiale: $E_{1/2}$ (Akzeptor) – $E_{1/2}$ (Donor).

^{b)} Halbwertsbreite in nm.

^{c)} Nahezu quantitative Bildung von D^+ / A^- .

^{d)} Bei Konzentrationen $> 2 \cdot 10^{-3} M$ von D und A fällt ein schwarzer, kristalliner Niederschlag aus.

für diese deutliche Abweichung könnte das Auftreten von Kontakt-Ionenpaaren [8a] oder höherer Assoziante sein, auch Artefakte der Auswertung könnten beitragen. Aus den gemessenen VIS-Spektren ist kein eindeutiger Hinweis auf die Ursache zu erkennen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Die Absorptionsbanden der CT-Komplexe im VIS- und NIR-Spektralbereich sind, im Gegensatz zu den schmalen, charakteristischen Absorptionsbanden der Radikal-Ionen, sehr breit ($w_{1/2} = 400\text{--}500$ nm) und entsprechend wenig intensiv, dies entspricht dem normalen Habitus von CT-Banden [8b]. Die Lage der längstwelligsten CT-Bande lässt sich angenähert durch Gl. 4 [9] beschreiben,

$$h\nu_{CT} = I^D - E^A - W \quad (4)$$

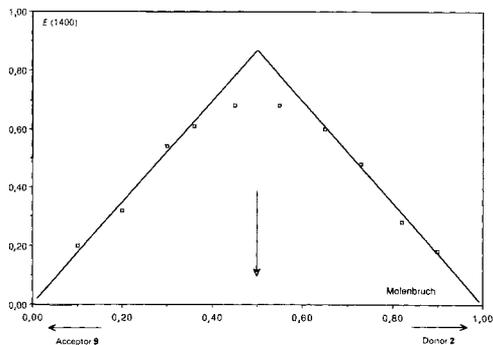


Fig. 1. Job-Kurve für den CT-Komplex 2/9.
Gesamtkonzentration 0,002M;
in Dichloroethan, 25°.

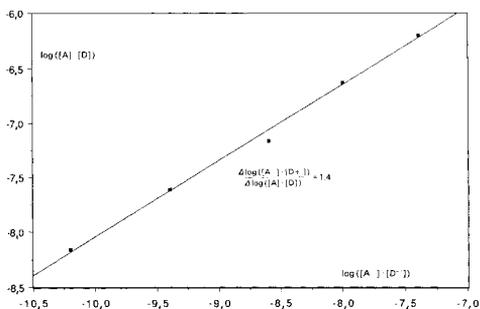


Fig. 2. Konzentration der Radikationen $2^+ / 11^-$
in Abhängigkeit von $[A] \cdot [D]$
In Dichloroethan, 25°.

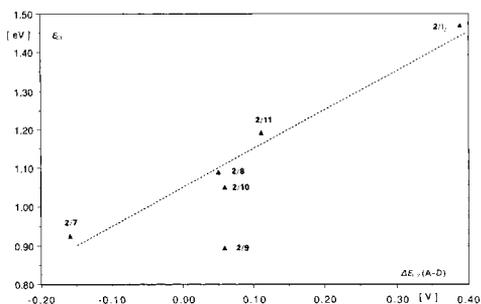


Fig. 3. Wellenzahlen $1/\lambda_{\max}$ (CT; [eV]) für die
Donor/Akzeptorpaare 2/7 bis 2/12 in Abhängigkeit
von $\Delta E_{1/2}(A-D)$. Zur Orientierung wurde die
Gerade mit der Steigung 1 eV/V eingezeichnet.

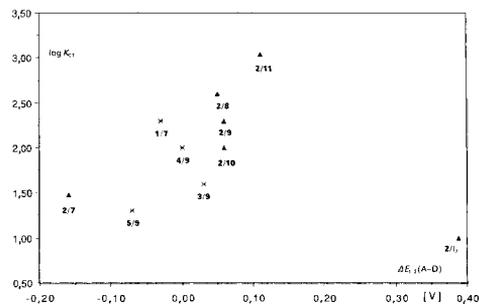


Fig. 4. $\log K_{CT}$ in Abhängigkeit von $\Delta E_{1/2}(A-D)$

wobei I^D die Ionisierungsenergie des Donors, E^A die Elektronenaffinität des Akzeptors und W die Dissoziationsenergie des angeregten CT-Zustandes ist. Für $(I^D - E^A)$ kann man die Differenz $\Delta E_{1/2}$ der voltammetrischen Halbstufenpotentiale von Donor und Akzeptor einsetzen. Man findet für konstantgehaltene Donor- bzw. Akzeptorsubstanzen und variierte Akzeptor- bzw. Donorsubstanzen lineare Zusammenhänge von $h\nu_{CT}$ mit $\Delta E_{1/2}$ [10].

In Fig. 3 ist für die Donor/Akzeptorpaare 2/7 bis 2/12 die Wellenzahl $1/\lambda_{\max}$ der langwelligen CT-Bande (in eV) gegen die Potentialdifferenz $\Delta E_{1/2}(A-D)$ aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang nach Gl. 4 ist angenähert zu erkennen, doch spielen offensichtlich weitere Faktoren eine bedeutende Rolle. Eindeutig ist aus den Tabellenwerten ein Zusammenhang von $\Delta E_{1/2}(A-D)$ mit der Radical-Ionenbildung zu erkennen, mit zunehmender Potentialdifferenz wird K_p grösser, die Komplexsalze sollten dann zunehmend zu 'Class I'-Halbleitern bzw. Isolatoren bzgl. Leitfähigkeit werden [11].

Maximale Wechselwirkungen von Donor und Akzeptor und damit maximale Werte für K_{CT} sollten bei sehr ähnlichen Werten von I^D und E^A erhalten werden, zusätzliche

Einflüsse ergeben sich aus den sterischen Wechselwirkungen und durch Lösungsmittel-einfluss [9b] [12] [13]. Unter diesen Bedingungen kann ein günstiger Zustand mit einem Ladungstransfer von *ca.* 0,5 erwartet werden. Mit *ca.* 0,5 Ladungstransfer bei einer kristallinen Komplexverbindung wird auch bei 'organischen Metallen' metallische Leitfähigkeit ('Class II') oder sogar Supraleitfähigkeit erreicht [11] [13] [14].

In Fig. 4 sind die Konstanten K_{CT} (als $\log K_{CT}$) gegen die Potentialdifferenz $\Delta E_{1/2}(A-D)$ aufgetragen. Die K_{CT} -Werte durchlaufen ein Maximum bei $\Delta E_{1/2}$ von *ca.* +0,10 V. Die starken Streuungen zeigen auch hier, dass weitere Faktoren wie z. B. sterische Hinderung einen wichtigen Beitrag geben.

Der grösste gefundene Wert für K_{CT} mit $1100M^{-1}$ für **2/11** ist vergleichbar mit der Donor-Akzeptorkombination *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin/**11** mit $K_{CT} = 1900M^{-1}$ und $\epsilon_{max}(CT) = 3600M^{-1}cm^{-1}$ (960 nm) in Et_2O . In polaren Lösungsmitteln wurden für diese Donor/Akzeptor-Kombination grössere Anteile von Solvens-getrennten Radikal-Ionenpaar und von Kontakt-Radikal-Ionenpaar gefunden [15]. Auch das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von 0,16 V bzgl. Ag/AgCl in Benzonitril [16] für diesen Donor ist sehr ähnlich dem von **2** mit 0,19 V. Es ist anzunehmen, dass bei Verwendung eines weniger polaren Lösungsmittels als Dichloroethan bei den vorliegenden Messungen ein grösserer Wert für K_{CT} und ein entsprechend kleinerer Wert für K_{IP} gefunden wird. Aus Löslichkeitsgründen waren diese Messungen leider nicht möglich. Umgekehrt findet man im polaren Lösungsmittel MeCN ausschliesslich die Radikal-Ionen im Gleichgewicht mit den Edukten.

Bei grösseren Konzentrationen als *ca.* 0,002M fällt aus den Lösungen von **2/8**, **2/9**, **2/10** und **2/11** in Dichloroethan ein schwarzer, kristalliner Niederschlag der Komplexverbindung aus.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2000-5.103) und durch die Fa. Ciba-Geigy AG unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th. Eichenberger, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1521.
- [2] B. Hellrung, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1531.
- [3] J. Lecoultré, E. Heilbronner, Th. Eichenberger, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1661.
- [4] Th. Eichenberger, B. Hilti, H. Balli, unveröffentlicht.
- [5] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 534.
- [6] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
- [7] P. Job, *C.R. Séances Acad. Sci.* **1925**, *180*, 928; *Ann. Chim. Phys.* **1928**, *9*, 113.
- [8] G. Briegleb, 'EDA-Komplexe', Springer-Verlag, Berlin, 1961, a) p. 181ff; b) p. 45ff.
- [9] E. Rabinowitch, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, 112.
- [10] A. H. Maki, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1852; E. S. Pysh, N. C. Yang, *ibid.* **1963**, *85*, 2124.
- [11] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79.
- [12] A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 232; R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3926.
- [13] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 332.
- [14] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H. P. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 759.
- [15] W. Liptay, G. Briegleb, K. Schindler, *Z. Elektrochem.* **1962**, *66*, 331.
- [16] J. Chang, D. H. Hercules, D. K. Roe, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1197.