

Dreiparameterbeschreibung von Lösungsmittleinflüssen auf Ionenpaar-Charge-Transfer-Banden

Kurze Mitteilung

Horst Hennig, Roland Billing und Roland Benedix

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-7010 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 5. September 1985. Angenommen 3. Oktober 1985)

Three Parameter Approach to Solvent Effects on Ion-Pair Charge-Transfer Bands

Solvent effects on the position of ion-pair charge-transfer absorption bands are described using a three parameter approach. The values of calculated coefficients are discussed considering specific and non-specific interactions.

(Keywords: Ion-pair charge-transfer; Main component analysis; Solvent effects)

Im Rahmen des Konzeptes der statischen spektralen Sensibilisierung von Koordinationsverbindungen¹ stellt die Bildung von Ionenpaarassoziaten mit Ionenpaar-Charge-Transfer (IPCT)-Eigenschaften eine wichtige Prinziplösung dar.

IPCT-Banden treten unter bestimmten Bedingungen zusätzlich zu den Absorptionen der einzelnen Ionen auf und werden der optischen Ladungsübertragung zwischen Anion und Kation zugeschrieben, die nach einem Outer-Sphere Mechanismus erfolgt².

Es ist bekannt, daß die Lage des Absorptionsmaximums der IPCT-Bande gewöhnlich stark von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Die Energie des Absorptionsmaximums, ΔG_{CT} , entspricht der Summe der Beiträge der Differenz zwischen den Potentialen der Ionen im Ionenpaar, ΔG_{PS} , und der bei der Ladungsübertragung auftretenden Franck-Condon-Energie, ΔG_{FC} ² (1).

$$\Delta G_{CT} = \Delta G_{PS} + \Delta G_{FC} \quad (1)$$

Der von *Marcus*³ vorhergesagte Zusammenhang zwischen ΔG_{FC} und dem Lösungsmittelparameter $(1/n^2 - 1/\epsilon)$ wurde an homonuclearen Mixed-Valence-Verbindungen mit Intervalence-Charge-Transfer-Verhalten⁴ und an Ionenpaarassoziaten in wäßrigen Lösungsmittelgemischen⁵ nachgewiesen.

Andererseits konnte gezeigt werden, daß sich die Lösungsmittelabhängigkeit der Redoxpotentiale der einzelnen Ionen, die den wesentlichen Beitrag zu ΔG_{PS} liefern, durch eine einfache Zweiparametergleichung unter Anwendung des Donor-Acceptor-Konzeptes hinlänglich beschreiben läßt⁶⁻⁸, wenn die Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösungsmittels größer als 10 ist.

Um die Absorptionsmaxima von IPCT-Verbindungen in bestimmten Lösungsmitteln vorausbestimmen zu können, versuchten wir, die Lösungsmittelabhängigkeit von ΔG_{CT} unter Berücksichtigung der wesentlichen Einflüsse des Lösungsmittels zu erfassen.

Zur Analyse der Hauptkomponenten bezüglich des Lösungsmiteleinflusses gingen wir von der allgemeinen Gleichung (2) aus. Ein zweiter Lösungsmittelparameter wurde dann berücksichtigt, wenn sich die Korrelation auf dem Niveau $\alpha = 0.05$ signifikant verbesserte⁹.

$$\Delta G_{CT} = C_0 + C_1'AN + C_2 \cdot DN + C_3(1/n^2 - 1/\epsilon) \quad (2)$$

Die Ergebnisse der Anwendung von Gl. (2) auf ausgewählte IPCT-Systeme sind in Tab. 1 angeführt. Der beobachtete Lösungsmiteleinfluß wird richtig wiedergegeben. Die Koeffizienten C_1 besitzen ein positives Vorzeichen, was in Übereinstimmung mit der zu erwartenden relativen Stabilisierung der oxydierten und deshalb niedriger geladenen Form des Anions mit abnehmender Acceptorstärke des Lösungsmittels steht und für die Richtigkeit unserer Zuordnung der IPCT-Banden spricht. Für das Iodid als Anion beträgt C_1 in allen untersuchten Fällen trotz unterschiedlicher Lösungsmittelauswahl etwa 200 cm^{-1} . Interessant ist hier der Vergleich mit dem von *Mayer*¹⁰ bestimmten Anstieg der freien Transferenthalpie des Iodidions mit steigender Acceptorzahl des Lösungsmittels, der 0.43 kcal/mol bzw. etwa 150 cm^{-1} beträgt.

Der durch elektrochemische Untersuchungen ermittelte¹¹ Anstieg des Oxydationspotentials von Octacyanomolybdat(IV) mit steigender Acceptorzahl entspricht 0.015 Volt bzw. 130 cm^{-1} und steht damit in guter Übereinstimmung mit dem durch lineare Regressionsrechnung gefundenen Wert C_1 des Systems $DPI^+/[Mo(CN)_8]^{4-}$ (Tab. 1).

Für die Ionenpaarsysteme ECP^+/I^- und speziell für KOS^+/I^- , das die Grundlage der von *Kosower*¹² aufgestellten Z-Skala darstellt, ist die Abhängigkeit von einem zweiten Parameter $(1/n^2 - 1/\epsilon)$, statistisch signifikant. Die Berechnung von C_3 für das Ionenpaar ECP^+/I^- mittels eines

Tabelle 1. Berechnete Koeffizienten der Mehrparameterregressionsgleichung (1) für die Lösungsmittelabhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums der IPCT-Bande

Ionenpaar ^a	Lösungsmittel ^b	C ₀ ^c	C ₁ ^c	C ₂ ^c	C ₃ ^c	r ^d
<i>TROP</i> ⁺ / <i>SCN</i> ⁻	10—16	19.8 (± 0.5)	0.19 (± 0.02)	e	e	0.966
<i>TROP</i> ⁺ / <i>I</i> ⁻	7, 10—16	16.5 (± 0.5)	0.21 (± 0.02)	e	e	0.977
<i>KOS</i> ⁺ / <i>I</i> ⁻	1—8, 10—13	16.2 (± 0.3)	0.21 (± 0.02)	e	8.7 (± 2.2)	0.983
<i>ECP</i> ⁺ / <i>I</i> ⁻	3, 11—15	16.3 (± 0.3)	0.19 (± 0.02)	e	6.4 (± 2.4)	0.993
<i>PQ</i> ²⁺ / <i>I</i> ⁻	6, 7, 10—16	19.1 (± 0.5)	0.20 (± 0.02)	e	e	0.973
<i>Co(en)</i> ₃ ³⁺ / <i>I</i> ⁻	4—8, 12—17	24.4 (± 0.6)	0.22 (± 0.02)	e	e	0.958
<i>DPI</i> ⁺ / <i>I</i> ⁻	7, 11—15, 18	27.3 (± 0.6)	0.20 (± 0.02)	e	e	0.936
<i>DPI</i> ⁺ / <i>Mo(CN)</i> ₈ ⁴⁻	7—10, 13—15	22.0 (± 0.3)	0.12 (± 0.02)	e	e	0.981

^a *TROP*⁺: Tropylium; *KOS*⁺: 1-Ethyl-4-carboxymethylpyridinium; *ECP*⁺: 1-Ethyl-4-cyanopyridinium; *PQ*²⁺: 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium; *DPI*⁺: Diphenyliodonium.

^b 1: Trimethylphosphat; 2: Benzonitril; 3: Pyridin; 4: Hexamethylphosphorsäuretriamid; 5: Sulfolan; 6: Formamid; 7: N,N-Dimethylformamid; 8: N,N-Dimethylacetamid; 9: Essigsäure; 10: Nitromethan; 11: Acetonitril; 12: Aceton; 13: Dimethylsulfoxid; 14: Methanol; 15: Ethanol; 16: Wasser; 17: Propandiol-1,2-carbonat; 18: 1,2-Dichlorethan.

^c In 10³ cm⁻¹; in Klammern: Standardabweichung; Nichtkorrelation der verwendeten mit den anderen Parametern wurde geprüft.

^d Korrelationskoeffizient.

^e Nicht statistisch signifikant.

einfachen Kugel-Dipol-Modells² unter Verwendung von bekannten Werten für das Dipolmoment, $\mu = 19.9$ Debye¹³ und das molare Volumen, $V_{\text{mol}} = 154 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ¹⁴ liefert in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Regressionsrechnung den Wert $7.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. In keinem der untersuchten Fälle wurde eine signifikante Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Donorzahl nachgewiesen. Während die Lösungsmittelabhängigkeit der Reduktionspotentiale niedriggeladener, aromatische Systeme enthaltender Kationen tatsächlich vernachlässigbar gering ist¹⁵, wurde für $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ eine starke Abhängigkeit gefunden¹⁶. Das steht jedoch nicht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen, da wegen der geringen Löslichkeit des Cobaltkomplexes der verwendete Satz von Lösungsmitteln bezüglich der Variation der Donorzahlen stark beschränkt war.

Die Anwendung von Gl. (2) gestattet eine gute Wiedergabe der Lösungsmittelabhängigkeit der Lage des IPCT-Absorptionsmaximums und eröffnet die Möglichkeit der Vorhersage der Bandenlage in reinen Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten $\epsilon > 10$.

Darüber hinaus lassen sich aus der Größe der Koeffizienten Rückschlüsse bezüglich des Lösungsmiteleinflusses auf die Differenz der Redoxpotentiale im Ionenpaar und auf die *Franck-Condon*-Energie der Elektronenübertragung ziehen.

Literatur

- ¹ Hennig H., Rehorek D., Archer R. D., *Coord. Chem. Rev.* **61**, 1 (1985).
- ² Cannon R. D., *Electron Transfer Reactions*. London: Butterworths. 1980.
- ³ Marcus R. A., *J. Chem. Phys.* **24**, 956 (1956).
- ⁴ Tom G. M., Creutz C., Taube H., *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7827 (1974).
- ⁵ Hennig H., Rehorek A., Rehorek D., Thomas P., *Inorg. Chim. Acta* **86**, 41 (1984).
- ⁶ Gutmann V., Wychra E., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2**, 257 (1966).
- ⁷ Mayer U., Gutmann V., Gerger W., *Monatsh. Chem.* **106**, 1235 (1975).
- ⁸ Jaworski J. S., *Monatsh. Chem.* **115**, 415 (1984).
- ⁹ Krygowski T. M., Radomski J. P., Rzeszowiak A., Wrona P. K., Reichardt C., *Tetrahedron* **37**, 119 (1981).
- ¹⁰ Mayer U., *Monatsh. Chem.* **108**, 1479 (1977).
- ¹¹ Billing R., Dissertation, Karl-Marx-Universität, Leipzig 1985.
- ¹² Kosower E. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3253 (1958).
- ¹³ Larsen J. W., Edwards A. G., Dobi P., *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 6780 (1980).
- ¹⁴ Larsen J. W., Dobi P., *Coord. Chem. Rev.* **25**, 129 (1979).
- ¹⁵ Curtis J. C., Sullivan B. P., Meyer T. J., *Inorg. Chem.* **22**, 224 (1983).
- ¹⁶ Mayer U., Kotocova A., Gutmann V., Gerger W., *J. Electroanal. Chem.* **100**, 875 (1979).