

Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 47 [1] Titrations von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol und 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinoxidimethan mit Natriummetall in aprotischen Lösungen

Electron Transfer and Ion Pair Formation, 47 [1]

Titrations of 1,2,4,5-Tetracyanobenzene and 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane with Sodium Metal in Aprotic Solutions

Hans Bock*, Markus Kleine

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt

Gewidmet Professor H. Müller-Buschbaum zum 65. Geburtstag

Z. Naturforsch. **51 b**, 1215–1221 (1996); eingegangen am 25. Januar 1996

1,2,4,5-Tetracyanobenzene, 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane, Sodium Metal Reduction, UV/VIS Spectra

In an especially designed and sealed glass apparatus, a combination of UV/VIS and ESR spectroscopy measurements are performed to follow electron transfer reactions in aprotic ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 0,1$ ppm) solution. For the sodium metal reductions of the tetracyano-substituted title compounds, the novel technique provides the following detailed information: 1,2,4,5-tetracyanobenzene is uniformly reduced to its radical anion, for which additional geometry-optimized MNDO calculations predict an already significant cyanine distortion. For 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane, UV/VIS band shape analysis allows to detect in the saturated THF reduction solution the 16300 cm^{-1} absorption of the donor/acceptor complex formed in the equilibrium $\text{TCNQ}^{\ominus} + \text{TCNQ} = \{\text{TCNQ}^{\ominus} \cdots \text{TCNQ}\}$, which according to a literature search has been crystallized and structurally characterized in paramagnetic salts such as $[\text{Me}_2^{\oplus}(\text{TCNQ}^{\ominus})_2(\text{TCNQ})]$.

Ausgangspunkte

Ein- und Mehrelektronentransfer-Reaktionen sind von aktuellem Interesse [2, 3] und neuentwickelte Meßmethoden tragen weitere Detailinformationen bei: So erlaubt die Elektronenspektroskopie durch transparente Elektroden bislang unidentifizierte Redox-Adsorbate an deren Oberflächen nachzuweisen [4]. Unter vielen weiteren Möglichkeiten war es insbesondere erstrebenswert, Metall-Reduktionen organischer Verbindungen in der gleichen Meßanordnung sowohl UV/VIS- als auch ESR/ENDOR-spektroskopisch verfolgen zu können. Für derartige Untersuchungen unter aprotischen Bedingungen ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 0,1$ ppm) bewährt sich eine einfache, an einer Vakuum-Apparatur füllbare Ganzglas-Meßanordnung [5] (vgl. Exp. Teil, Abb. 7). Geschicktes Drehen der abgewinkelten und kühlbaren Präparations- und Meßzelle erlaubt Herstellen, Verdünnen und Konzentrieren der Untersu-

chungslösungen (L + S), ihren zeitlich begrenzbaren Kontakt mit einem blanken Metallspiegel (M) und das Registrieren ihrer UV/VIS- sowie ESR/ENDOR-Spektren (K + E).

Repetierend aufgezeichnete Elektronenspektren (K) von Reaktionslösungen können sich mit ihren Absorptionskurven in einem oder mehreren isosbestischen Punkten [6 - 8] konstanter Extinktion schneiden. Hierdurch wird belegt, daß eine einzige unabhängige Teilreaktion abläuft. Vorsicht bei der Interpretation isosbestischer Punkte ist vor allem bei parallel verlaufenden oder bei aufeinander folgenden, zeitlich getrennten Teilreaktionen geboten.

Die neue Elektronentransfer-Untersuchungsmethode ist am klassischen π -Akzeptor Tetracyanethen und dessen „Titration mit Alkalimetallen“ getestet worden [1]. Hier seien die in aprotischen Dimethoxyethan-Lösungen durchgeführten Reduktionen mit Lithiummetall und an einem Cäsiummetall-Spiegel (Abb. 1) zur Illustration ausgewählt.

Die „Alkalimetall-Titrations“ von Tetracyanethen mit Lithium und Cäsium, den Kationen mit

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.

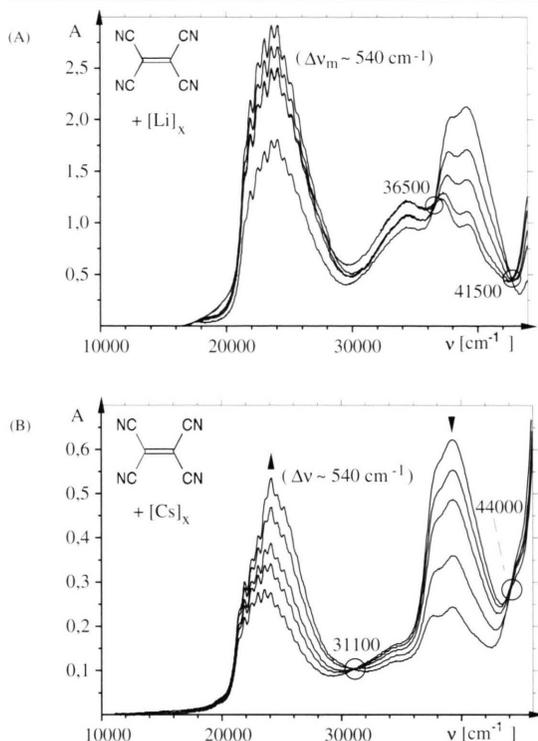


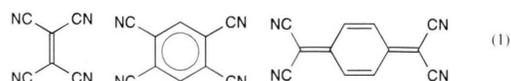
Abb. 1. „Alkalimetall-Titrationen“ von Tetracyanethen in Dimethoxyethan bei 295 K: (A) mit Lithiummetall und (B) an einem Cäsiummetall-Spiegel (○: isosbestischer Punkt; vgl. Text).

der größten und der kleinsten Hydratationsenthalpie verlaufen nach UV/VIS-Untersuchungen unterschiedlich: Der für die Cäsium-Reduktion ermittelte isosbestische Punkt bei 31100 cm^{-1} weicht von den beiden für alle anderen untersuchten Alkalimetalle aufgefundenen bei 36500 cm^{-1} und 41500 cm^{-1} ab. Dieser Befund läßt sich auf den großen Ionenradius des Cs^{\oplus} -Kations von 169 pm und dessen daher geringe Solvatationsenthalpie [3] zurückführen. Hiermit und mit dem in allen Fällen möglichen ESR-spektroskopischen Nachweis des Tetracyanethen-Radikalanions in den mit der Apparatur (Abb. 7) untersuchten Lösungen übereinstimmend, kristallisiert Cäsium-Tetracyanethylenid lösungsmittelfrei [9], während die Natrium- und Kalium-Radikalanion-Salze [10, 11] Dimethoxyethan-solvatisierte Gegenkationen enthalten.

Die Vorteile der (ESR/ENDOR + UV/VIS)-Kombination liegen auf der Hand und betreffen insbesondere Strukturhinweise für paramagnetische Redox-Produkte, den Nachweis auch diamagnetischer Molekülonen in Lösungen und Gleichgewichtskonzentrations-Abschätzungen aus

integrierten Bandenintensitäten [10]. Für unsere Kristallzüchtungen und Strukturbestimmungen zur Kationen-Solvatation und insbesondere zur Kontaktionen-Bildung [1-3] konnten zahlreiche wichtige Informationen über die komplexen Gleichgewichts-Netzwerke aus Elektronentransfer-, Kontaktionenpaar-Bildungs- oder Solvatationsprozesse [3] gewonnen werden.

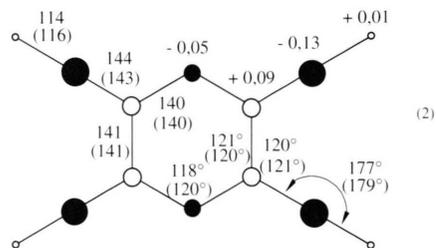
Aus den vorgenannten Gründen sind die Untersuchungen auf zahlreiche weitere Verbindungen ausgedehnt worden, so auf die „benzologen“ und „chinologen“ tetracyan-substituierten π -Akzeptormoleküle:



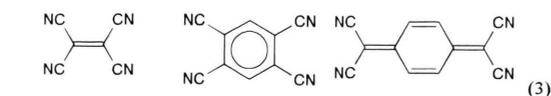
Die kombinierten elektronen- und ESR-spektroskopischen Messungen in der geschlossenen Glasapparatur (Abb. 7) eignen sich insbesondere, um die Kontaktionenpaar-Bildung bei reversiblen Ein-elektronentransfer-Reaktionen zu studieren.

Die Reduktion von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol mit Natriummetall

Die Natrium-Reduktion von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol, welches mit π -Donatoren zahlreiche UV/VIS-spektroskopisch sowie strukturell charakterisierte Donator/Akzeptor-Komplexe bildet [3, 12], soll als weiteres Beispiel unter aprotischen Bedingungen dienen. Seine Molekül-Eigenschaften werden weitgehend vom „Elektronenakzeptor-Effekt“ der vier Cyano-Substituenten und deren D_{2h} -symmetrische Störung des Benzolkerns bestimmt. Die Molekülstrukturdaten [13] lassen sich mit geometrie-optimierten MNDO-Berechnungen zufriedenstellend reproduzieren (berechnete Werte in Klammern):



Die in Anbetracht der zufriedenstellenden Strukturdaten-Reproduktion vertrauenswürdige MNDO-



$E_{1/2}^{\text{Red I}}$ [V]	- 0,17	- 1,02	- 0,19
$E_{1/2}^{\text{Red II}}$ [V]	- 1,17	- 2,07	- 0,75

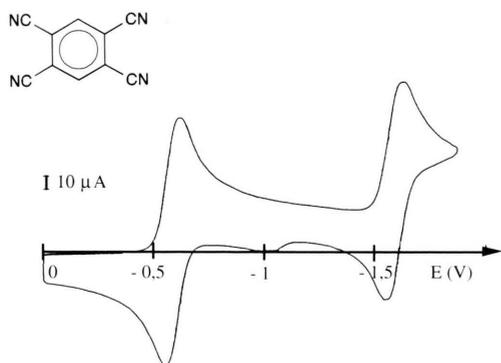


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol in Dimethylformamid mit 0,1 m Tetrabutylammonium-perchlorat bei 293 K (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

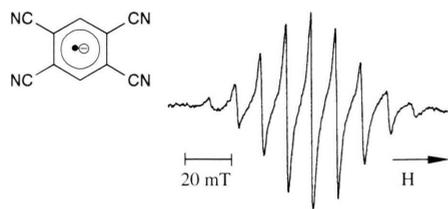


Abb. 3. ESR-Spektrum des 1,2,4,5-Tetracyanbenzol-Radikalanions in Dimethoxyethan-Lösung bei 300 K.

Ladungsverteilung ist unerwartet weitgehend ausgeglichen und weist negative Ladungen vor allem an den Cyano-Kohlenstoffzentren aus.

Cyclovoltametrische Bestimmungen [14] in Dimethylformamid mit Tetrabutylammonium-perchlorat als Leitsalz belegen zwei reversible Halbstufenpotentiale bei $-0,59 \text{ V}$ ($\Delta E = 80 \text{ mV}$) und bei $-1,59 \text{ V}$ ($\Delta E = 90 \text{ mV}$) (Abb. 2).

Hiernach ist 1,2,4,5-Tetracyanbenzol ein schwächerer Elektronenakzeptor als Tetracyanethen mit $E_{1/2}^{\text{Red}} = + 0,33 \text{ V}$ [1]. Ein Vergleich literaturbekannter [15], polarographisch bestimmter Halbstufen-Reduktionspotentiale bestätigt diesen Sachverhalt und bezieht zusätzlich 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan mit ein (3).

Bei Reduktion einer Dimethoxyethan-Lösung von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol an einem Natrium-

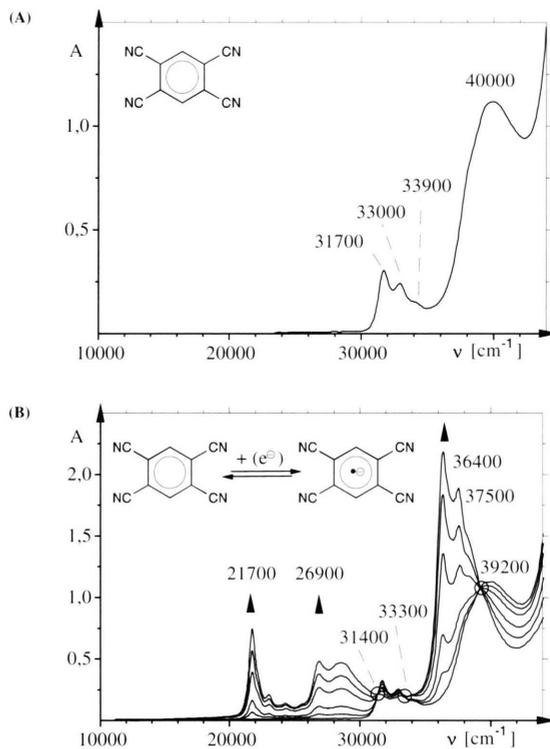


Abb. 4. UV/VIS-spektroskopische Untersuchung von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol in Dimethoxyethan-Lösung bei 295 K: (A) Elektronenspektrum des Neutralmoleküls und (B) Redox-Titration zu seinem Radikalanion an einem Natriummessing-Spiegel (\blacktriangle : steigende Intensität, \circ : isobestischer Punkt [cm^{-1}]).

metall-Spiegel bei 300 K wird das ESR-Spektrum seines Radikalanions beobachtet [16] (Abb. 3), welches ein Nonett der dominierenden ^{14}N -Kopplung zeigt und mit den Literaturwerten ($g = 2,0024$ und $a_{\text{N}} = 0,116 \text{ mT}$ [17]) übereinstimmt.

Nach den ESR-Untersuchungen, bei denen Alkalimetall-Kopplungen nicht beobachtet werden [16], liegen nach Natriummessing-Reduktion in Kationen-solvatisierenden Lösungsmitteln wie Dimethoxyethan, welches auch für die elektronenspektroskopischen Untersuchungen verwendet wird, solvens-separierte Ionenpaare vor [16].

Das Absorptionsspektrum von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol in Dimethoxyethan-Lösung zeigt Ma-

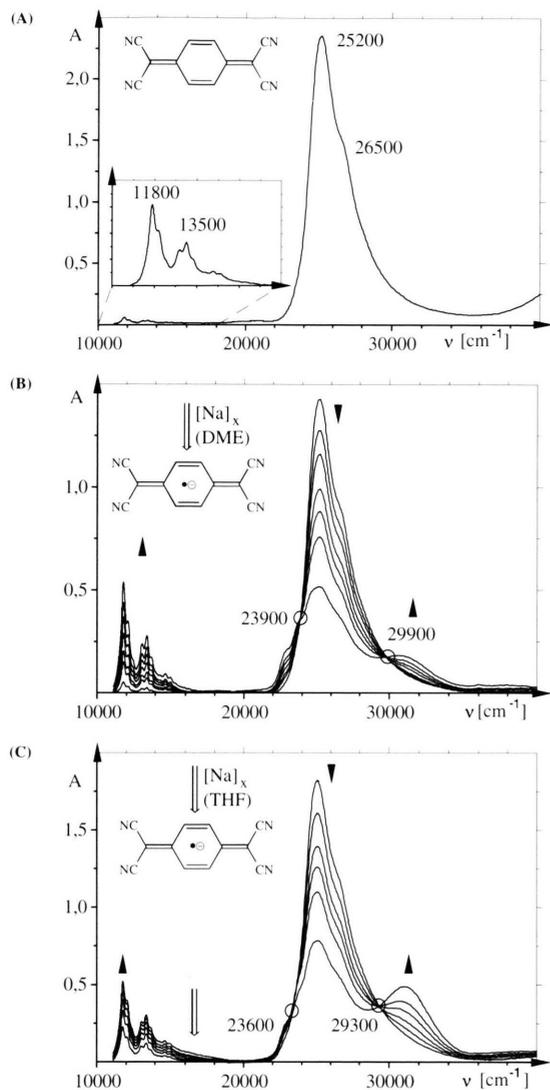


Abb. 5. UV/VIS-Spektren von Tetracyan-*p*-chinodimethan: (A) in Lösungen von Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethoxyethan (DME) mit Ausschnittsvergrößerung des Bereiches von 10.000 - 18.000 cm^{-1} , (B) bei Reduktion an einem Natriummessing-Spiegel in Dimethoxyethan-Lösung und (C) in Tetrahydrofuran-Lösung (\blacktriangle und \blacktriangledown Intensitätsänderungen; \circ : isosbestischer Punkt; \downarrow : zusätzliche Absorption).

neuen Banden sind jeweils die literaturbekannten [24] Signalmuster des Tetracyan-*p*-chinodimethan-Radikalanions im ESR-Spektrum nachzuweisen.

Die Natrium-Reduktion in einer gesättigten Dimethoxyethan-Lösung von Tetracyan-*p*-chinodimethan scheitert daran, daß sich das bei höheren Konzentrationen nicht mehr lösliche Elektronentransfer-Produkt am Metallspiegel abscheidet.

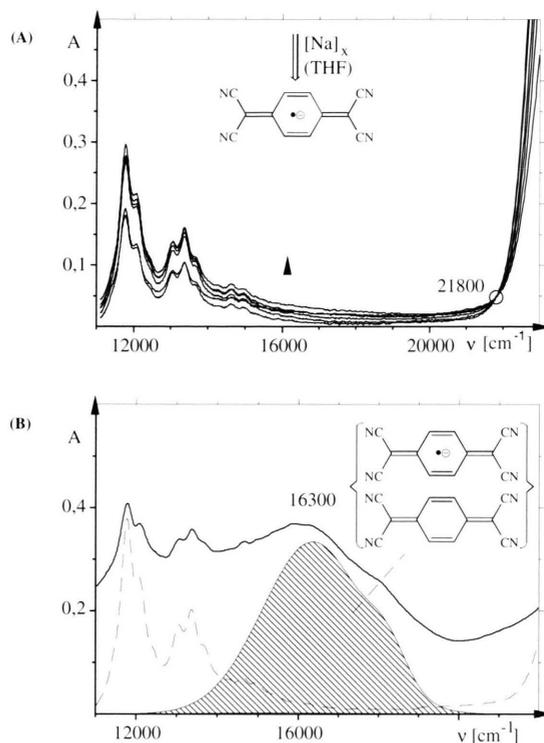


Abb. 6. UV/VIS-Spektren der Natrium-Reduktion einer gesättigten Tetracyan-*p*-chinodimethan-Lösung in Tetrahydrofuran: (A) „Titrationen-Verlauf“ (\blacktriangle : steigende Intensität der zusätzlichen Absorption; \circ : isosbestischer Punkt [cm^{-1}]) und (B) durch digitale Subtraktion ermitteltes Absorptionsspektrum des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{\text{TCNQ}^{\bullet-} \cdot \text{TCNQ}\}$ (schattiert; vgl. Text).

Es gelingt jedoch, den Reduktionsverlauf in einer gesättigten THF-Lösung elektronenspektroskopisch zu verfolgen: Hierbei wird ein weiterer isosbestischer Punkt bei 21800 cm^{-1} beobachtet (Abb. 6: A), der vermutlich durch das Komplexbildungsgleichgewicht bedingt wird:



Diese Annahme liefert für die Analyse der UV/VIS-Spektren wichtige Anhaltspunkte: Die digitale Subtraktion der Banden des Tetracyan-*p*-chinodimethan-Radikalanions in verdünnter THF-Lösung (Abb. 6: B, - - -) von denen in der gesättigten THF-Lösung registrierten (Abb. 6: B, —) liefert die gesuchte Absorptionsbande des Donator/Akzeptor-Komplexes $\{\text{TCNQ}^{\bullet-} \cdot \text{TCNQ}\}$ mit Natrium bei 16300 cm^{-1} (Abb. 6: schattiert).

Zusammenfassend ergeben die UV/VIS- und ESR-spektroskopischen Messungen (Abb. 5 und 6),

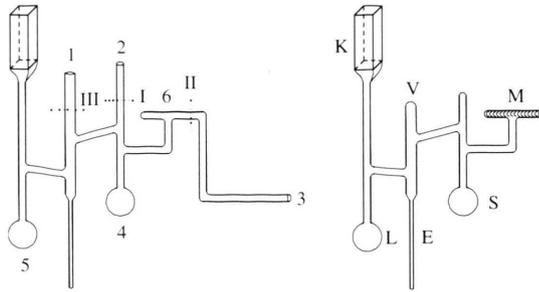


Abb. 7. Glasapparatur für kombinierte UV/VIS- und ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen unter aprotischen Bedingungen. Es bedeuten I - III: Abschmelzstellen; K: Küvette; V: abgeschmolzener Vakuum-Anschluß; M: Metallspiegel; S: Substanz und E: ESR-Kapillare (vgl. Text).

daß die Reduktion von 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan am Natriummetall-Spiegel zu seinem Radikalanion - wie die isosbestischen Punkte belegen - einheitlich verläuft. Die in gesättigter Tetrahydrofuran-Lösung beobachtete zusätzliche Absorptionsbande bei 16300 cm^{-1} kann nach digitaler Spektren-Subtraktion dem Donator/Akzeptor-Komplex $\{\text{TCNQ}^{\ominus} \cdots \text{TCNQ}\}$ zugeordnet werden.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen: 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan ist ein Handelsprodukt und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol wird aus Pyromellitsäureanhydrid durch literaturbekannte [25] Synthese dargestellt.

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran werden zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung Rückfluß gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß mit Anschluß zur Evakuierung abdestilliert.

Elektronenspektroskopische Untersuchungen unter aprotischen Bedingungen erfolgen in für kombinierte UV/VIS- und ESR-Messungen geeigneten Glasapparaturen (Abb. 7), an welche durch ein Übergangsstück von

Suprasil-Quarzglas auf Duran-Glas spezielle Küvetten (Hellma QS-221.001) angeschmolzen werden.

Die Glasapparatur wird bei (1) an eine Hochvakuum-Linie angeschlossen, bei (2) und (3) mit Gummistopfen verschlossen, evakuiert und ausgeheizt. Nach Abkühlen werden die zu untersuchenden Substanzen in einem Ar-Strom in den Kolben (4) eingebracht und an der Stelle (I) abgeschmolzen. Das zur Reduktion verwendete Alkalimetall wird bei (3) in einem Ar-Strom eingebracht, in Richtung (6) mehrfach sublimiert, und an der Stelle (II) wird abgeschmolzen. Das Lösungsmittel wird aus einer Vorratsampulle in den Kolben (5) einkondensiert und mehrfach entgast. Nach erneutem Evakuieren wird bei (III) abgeschmolzen. Die Titration mit Alkalimetall erfolgt durch mehrere, jeweils kurzzeitig ($< 1\text{ s}$) Kontakte der Lösung mit dem Metallspiegel (M).

UV/VIS-Spektren werden mit einem Spektralphotometer Beckman DU-64 aufgezeichnet, das durch einen Rechner 80386 mit mathematischem Coprozessor gesteuert wird. Die Spektrenauswertung und digitale Subtraktion erfolgt mit dem Programm DataLeader der Firma Beckman.

ESR-Spektren werden mit einem Varian E-9-Spektrometer (Meßfrequenz $\sim 9,1\text{ GHz}$, Magnetfeldstärke $\sim 330\text{ mT}$, Feldmodulation $\sim 100\text{ kHz}$) aufgenommen. Die Meßtemperatur regelt eine Temperiereinheit Bruker ER 4111 VT. Eichung zur g-Faktor-Bestimmung erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lösung des Perylen-Radikalanions ($g = 2,002656$) in einer Doppelcavity.

MNDO-Berechnungen werden mit einem von Herrn Dr. Z. Havlas (Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag) modifizierten Programmpaket VAMP 4,50 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt.

Dank

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Hessen und der A. Messer-Stiftung gefördert.

- [1] 46. Mitteilung: H. Bock, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **79**, (1996); im Druck.
- [2] H. Bock, M. Kleine, *Z. Phys. Chem.*, (1996); im Druck und zit. Lit.
- [3] Zusammenfassung: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992). Vgl. auch H. Bock, *Acta Nova Leopoldina* **38**, 221 (1993), *Mol. Crystallogr. Liq. Crystallogr.* **240**, 155 (1994) oder *Akad. Wiss. Lit. Mainz, Abh. Math.-Naturw. Klasse, Jhrg. 1994, Nr. 1*, F. Steiner Verlag Wiesbaden GmbH, Stuttgart und jeweils zit. Lit.
- [4] Vgl. A. Neudeck, L. Dunsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 407 (1993) und zit. Lit.
- [5] Vgl. Dissertation M. Kleine, Universität Frankfurt/Main (1996).
- [6] Vgl. z. B. H. L. Schläfer, O. Kling, *Z. Elektrochem.* **65**, 142 (1960) oder *Angew. Chem.* **68**, 667 (1956).
- [7] H. Mauser, *Formale Kinetik - Experimentelle Methoden der Physik und der Chemie*, Band 1, S. 297 ff., Bertelsmann Universitätsverlag (1974).
- [8] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers Inc., New York (1995).
- [9] H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.* **31**, 5094 (1992).
- [10] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **614**, 109 (1992).
- [11] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, H. Goessmann; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **595**, 275 (1991).
- [12] H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **108**, (1996); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35**, (1996), im Druck sowie *Chem. Ber.* **129**, (1996) im Druck. Vgl. auch Dissertation W. Seitz, Universität Frankfurt/Main (1995).
- [13] K. Prout, I. J. Tickel; *J. Chem. Soc. Perkin II* 1973, 520.
- [14] Diplomarbeit W. Seitz, Universität Frankfurt/Main (1990). Vgl. hierzu A. Zweig, W. G. Hodgson; *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3937 (1963).
- [15] P. H. Rieger, G. W. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 683 (1963).
- [16] Dissertation B. Hierholzer, Universität Frankfurt/Main (1988).
- [17] R. F. C. Claridge, C. M. Kirk; *J. Magn. Reson.* **74**, 503 (1987).
- [18] J. S. Miller, A. J. Epstein; *Angew. Chem.* **106**, 399 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 385 (1994) und zit. Lit.
- [19] M. Konno, Y. Saito; *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1294 (1974) sowie **31**, 2007 (1975).
- [20] M. Konno, T. Ishii, Y. Saito; *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 763 (1977) sowie P. Richard, J.-C. Zanghi, J.-F. Guedon, N. Hota; *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 788 (1978).
- [21] B. van Bodegom, J. L. de Boer, A. Vos; *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 602 (1977) und zit. Lit.
- [22] M. Messaoudi, A. Kuhn, J. Toulouse, J. Duran; *Phys. Status Solidi A* **84**, 411 (1984), vgl. auch C. J. Fritchie, P. Arthur; *Acta Crystallogr.* **21**, 139 (1966).
- [23] R. J. van der Wal, B. van Bodegom; *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 2003 (1979) sowie **34**, 1700 (1978).
- [24] ESR: $g = 2,0025$, $a_H = 1,57$, $a_N = 1,10$. Vgl. hierzu Landolt Börnstein, New Series, Chapt. II, Vol. 1, 84, P. H. Rieger, G. H. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2795 (1962) sowie C. Corvaja, G. Farnia, B. Lanelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **71**, 1293 (1975).
- [25] E. A. Lawton, D. D. McRitchie, *J. Org. Chem.* **24**, 26 (1959).