

Radikationen von Azulenen in Lösung:

Reversible Bindungsbildung unterschiedlicher Regiochemie bei oxidativen und reduktiven

Elektronentransferprozessen – Eine elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchung

J. Salbeck, J. Daub

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Zusammenfassung

Die chinoiden und hydrochinoiden Azulene 3, 4 und 5 weisen ein komplexes und doch strukturtypisches Elektronentransferverhalten (ET-Verhalten) auf, wie ausführliche Untersuchungen mit der Cyclovoltammetrie (CV) und der Dunnschicht-UV/VIS-Spektroelektrochemie zeigen. Der Bildung des Radikalkations $5^{\cdot+}$ und der Radikalanionen $3^{\cdot-}$ und $5^{\cdot-}$ schließen sich jeweils C-C-Verknüpfungen unter der Bildung von dimeren Dikationen bzw. dimeren Dianionen an (EC-Mechanismus). Die Reaktionszyklen sind in der CV-Zeitskala reversibel. Die Regiochemie der Dimerisierungen wird durch die Absorptionsspektren und durch spektroskopische Daten von Vergleichsverbindungen abgesichert. "Ringselektive" C-C-Verknüpfung erfolgt: Fünfringverknüpfung bei der Oxidation und Siebenringverknüpfung bei der Reduktion.

Summary

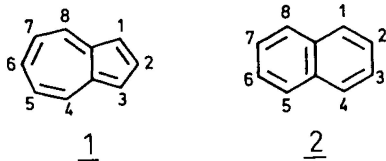
Cyclovoltammetry and UV/VIS-spectroelectrochemistry are used to disclose the complex and unique electron transfer behaviour of the quinonoid and hydroquinonoid azulenes 3, 4, and 5. The radical cation $\underline{5}^{\cdot+}$ and the radical anions $\underline{3}^{\cdot-}$ and $\underline{5}^{\cdot-}$ which were formed in the first step are chemically transformed to the dimers 9, 10, and 13 (EC-type mechanism) in a regiospecific way. Structure assignments of 9, 10, and 13 are made using the absorption spectra obtained with UV/VIS-spectroelectrochemistry and by comparison with spectral data from authentic compounds. Reaction mechanisms are discussed with special emphasis on nonalternant π -systems.

Résumé

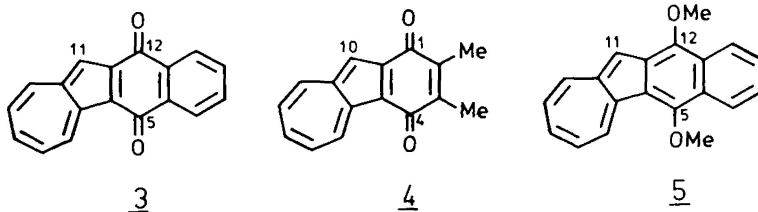
Les azulènes quinoniques et hydroquinoniques 3, 4 et 5 font preuve d'un comportement de transfert d'électrons complexe et pourtant typique à la structure (comportement ET), comme des analyses détaillées par cyclovoltamétrie (CV) et par spectroélectrochimie UV/VIS à couche mince le montrent. La formation du cation radicalaire $\underline{5}^{\cdot+}$ et des anions radicalaires $\underline{3}^{\cdot-}$ et $\underline{5}^{\cdot-}$ est suivie de liaisons C-C sous formation de bications ou de bi-anions dimères (mécanisme EC). Les cycles de réaction sont réversibles dans l'échelle de temps CV. La régiochimie des dimérisations est sécurisée par les spectres d'absorption et par les données spectroscopiques des composés de comparaison. La liaison C-C à cycle sélectif est suivie d'une liaison à cinq cycles lors de l'oxydation et d'une liaison à sept cycles lors de la réduction.

1. Einleitung

Azulen 1 und Naphthalin 2 sind zwei herausragende Vertreter nichtalternierender bzw. alternierender Kohlenwasserstoffe. Darauf sind auch die stark unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beider $C_{10}H_8$ -Verbindungen zurückzuführen/1/.



Dies belegen beispielsweise die Dipolmomente ($\mu \approx 1.0$ D für 1 /2/ und $\mu = 0$ D für 2) und die Absorptions- und Emissionsspektren/3/. Auch das Elektronentransferverhalten der beiden Verbindungen läßt deutliche Unterschiede erwarten. Dies muß sich dann auch in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der durch Oxidation und Reduktion erhaltenen Radikationen zeigen. Welchen Einfluß hat demnach die Topologie des Grundgerüsts auf die Elektronentransfereigenschaften? Sind π -Verbindungen mit nichtalternierender Verknüpfung aufgrund der Polarisierung im Grundzustand für Funktionen, die eine Elektronenübertragung beinhalten, besonders geeignet /4/ ? Im folgenden sind einige elektrochemische Unter-



suchungen, die vorwiegend die chinoiden und hydrochinoiden Azulene 3, 4 und 5 betreffen, zusammengefasst. Die Anwendungsmog-

lichkeiten der Cyclovoltammetrie und der Dünnschicht-UV/VIS-Spektroelektrochemie bei einer derartigen Problemstellung sollten in diesem Zusammenhang getestet werden.

2. Apparatives und Experimentelles

Die elektrochemischen Messungen wurden durchgeführt mit dem Funktionsgenerator Amel 568, Potentiostat Amel 553, Interface Amel 560A und X-Y/t Recorder Amel 863. Über einen 12 Bit Analog/Digitalwandler (ANA86/3 Rechenzentrum Universität Regensburg) erfolgt Online-Messwerterfassung auf einem Olivetti M24 PC. Die CV-Messungen erfolgten in ungeteilten Zellen unter Stickstoff an Pt-Scheibenelektroden .

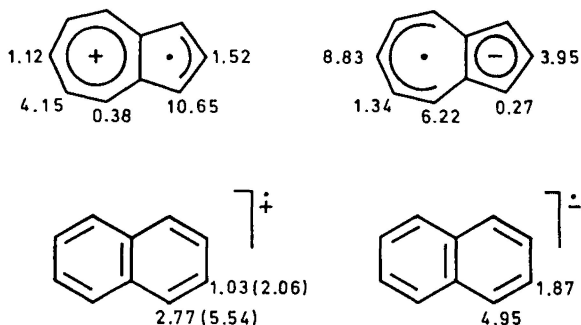
Für die spektroelektrochemischen Messungen /5/ wurde eine selbstentwickelte Dünnschichtzelle /6/ in einem modifizierten Shimadzu UV 210-A Spektrometer verwendet.

Die Darstellung der Verbindungen 3, 4 und 5 ist bereits beschrieben /7/.

3. Einige Eigenschaften der Radikationen von Azulen und Naphthalin

Die Topologie hat einen großen Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Radikationen von 1 und 2. Dies ist mit den folgenden Angaben gezeigt: Die ESR- Spektren liefern Informationen über die Verteilung des ungepaarten Elektrons in den Radikalkationen und Radikalanionen von 1 und 2. In Schema 1 sind hierfür die Hyperfeinkopplungskonstanten zusammengestellt /8,9/.

Schema 1: Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie; Kopplungskonstanten (in G)



Alternierende Verbindungen verhalten sich deutlich anders als nichtalternierende Verbindungen: Sowohl im Radikalkation als auch im Radikalanion des Naphthalins/9/ ist die Spindichte an C-1 höher als an C-2. Im Gegensatz dazu erfährt das Azulen eine "ringselektive" Verteilung je nach Oxidationsstufe/8/. Die Oxidation zum Radikalkation 1^+ dirigiert höhere Spindichte in den Funfring und dort bevorzugt an C-1 und C-3, beim Radikalanion 1^- hält sich das "freie" Elektron bevorzugt an C-6 und im Siebenring auf.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist auch das chemische Verhalten der Radikalkationen 1^+ und 2^+ . Azulen führt bei der elektrochemischen Oxidation zur Polymerisation unter Bildung eines Films elektrisch leitenden Polyazulens /10/. Demgegenüber führt die oxidative Elektrokrystallisation von Naphthalin zu einem Material der Zusammensetzung $[(C_{10}H_8)_2PF_6]_x$, das im Festzustand aus einer Columnarstruktur, bestehend aus Neutramolekülen und Radikalkationen aufgebaut ist /11/.

4. Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie von Naphth[2,3-a]azulen-5,12-dion 3

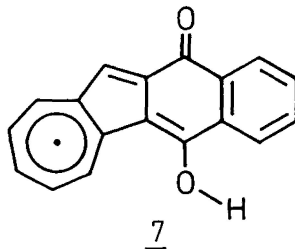
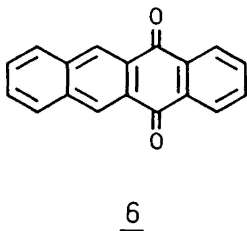
Die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) für die Bildung der Radikalanionen $\underline{3}^{\cdot-}$, $\underline{4}^{\cdot-}$ und $\underline{6}^{\cdot-}$ sind in Tab.1 zusammengestellt. Sämtliche Messungen wurden unter jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt. Die "nichtalternierenden" Chinone sind - wie zu erwarten - leichter zu reduzieren als das zu $\underline{3}$ konstitutionsisomere Naphthacenchinon $\underline{6}$. Die Differenz der Halbstufenpotentiale für die Radikalanionen von $\underline{3}$ und $\underline{6}$ beträgt 250 mV.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale der Radikalanionbildung

$E_{1/2}$ (in mV vs. FOC)

$\underline{3}/\underline{3}^{\cdot-}$	- 1160
$\underline{4}/\underline{4}^{\cdot-}$	- 1180
$\underline{6}/\underline{6}^{\cdot-}$	- 1410
$\underline{5}/\underline{5}^{\cdot-}$	- 1820

Weitere charakteristische Unterscheidungsmerkmale für die "alternierenden" und "nichtalternierenden" Chinone $\underline{3}$ und $\underline{6}$ ergeben sich aus den CV-Gesamtcyclen. Das Cyclovoltammogramm von $\underline{3}$ für den reduktiven Bereich ist in Abb.1 dargestellt /12,13/.



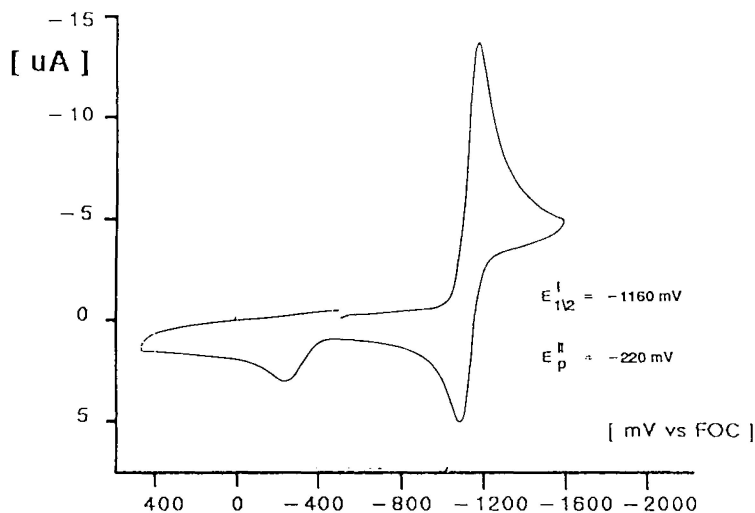


Abb.1. Cyclovoltammogramm von 3 - Reduktion zum Radikalanion und Rückoxidation

Zusätzlich zu den Peaks für die Bildung des Radikalanions bei einem Halbstufenpotential von -1160 mV erscheint bei der Rückoxidation ein weiterer Peak bei $E_p = -220 \text{ mV}$. Ein vergleichbares Signal wird bei 6 nicht beobachtet. Der Gesamtprozeß ist chemisch reversibel, wie Multisweep-Experimente zeigen.

Welche Struktur hat die durch den zusätzlichen Peak detektierte Verbindung? Handelt es sich um das protonierte Radikalanion mit der Struktur 7 oder um die Verbindung 9, die aus 3 durch Dimerisierung entsteht? Aufklärung darüber geben spektroelektrochemische Untersuchungen und die spektroskopischen Daten einer Vergleichsverbindung.

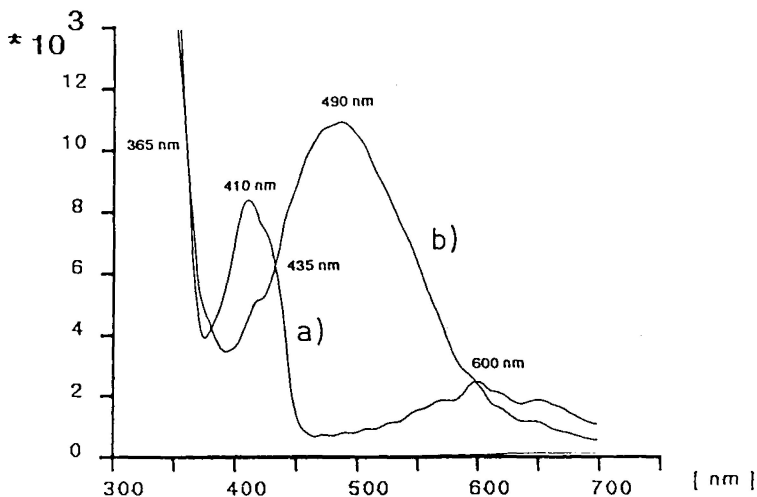
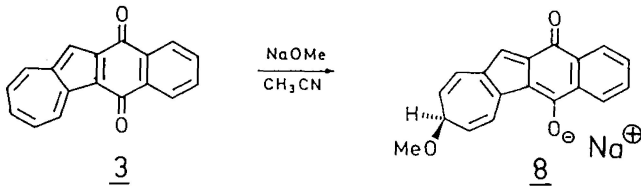
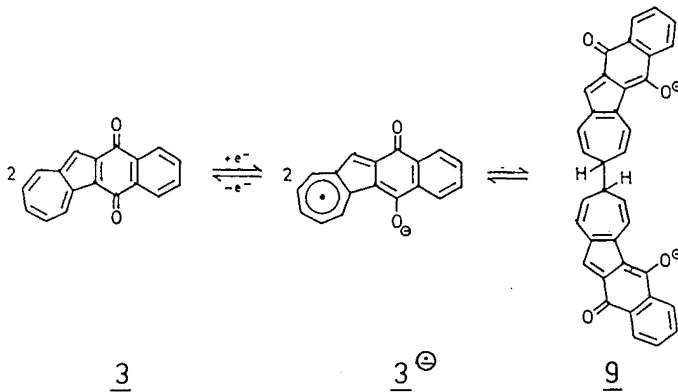


Abb.2. Spektren erhalten durch Spektroelektrochemie von 3 ($c = 1.5 \cdot 10^{-3}$ M, TBAHFB als Leitsalz, in Acetonitril). Kurve a Ausgangsverbindung 3, Kurve b Stationärpotential -1300 mV (vs. FOC).

Das Absorptionsspektrum, der bei der elektrochemischen Reduktion von 3 entstehenden Verbindung wird durch die spektroelektrochemische Meßanordnung erhalten und ist aus Abb.2 zu entnehmen. Die Verbindung hat eine ausgeprägte Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm. Die Vergleichsverbindung 8 wurde durch die Umsetzung von 3 mit Natriummethylat hergestellt. Bekannterweise geben substituierte Azulene sehr leicht Meisenheimerkomplexe mit vergleichbarer Struktur /14/. Die Methoxyverbindung 8 weist tatsächlich ebenfalls eine intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm auf.



Schema 2: Reduktion von 3 (EC-Mechanismus)



Die Gesamtreaktion, die bei der reduktiven Bildung des Radikal-anions $\underline{3}^{\bullet-}$ aus dem Chinon 3 abläuft, beschreiben wir demnach wie folgt (Schema 2): Der Bildung des Radikal-anions $\underline{3}^{\bullet-}$ folgt ein Dimerisierungsschritt mit einer Verknüpfung über die Siebenringkohlenstoffe. Aufgrund sterischer und elektronischer Effekte erfolgt die C-C-Verknüpfung bevorzugt an C-8.

Die elektrochemische Oxidation von Chinon 3 verläuft irreversibel. Nach dem Cyclovoltammogramm führt das zunächst entstehende Radikalkation $\underline{3}^{\bullet+}$ durch Folgereaktionen zur Belegung der Anodeno-

berfläche. Im Gegensatz zu 3 weist die C-10-Methoxyverbindung 4 für den gleichen oxidativen Prozess reversibles Verhalten auf. Die Folgereaktion von 3⁺ sollte somit unter Beteiligung des Fünfringkohlenstoffs C-11 ablaufen.

5. Elektronentransfereigenschaften von 5,12-Dimethoxynaphth[2.3-a]azulen 5

Welche Bedeutung kommt den Substituenten bei dem für 3 beschriebenen Elektronentransferverhalten zu? Mit dem Hydrochinodimethylether 5 wird dies überprüft. Das Cyclovoltammogramm der Reduktion von 5 zeigt Abb.3 /13,15/. Die Ähnlichkeit mit dem des Chinons 3 ist offensichtlich. Wiederum wird bei der Rückoxidation ein zusätzlicher Peak beobachtet. Sämtliche Signale sind allerdings, wie zu erwarten, zu negativerem Potential verschoben (Tab.1). Weitere Informationen liefert die Spektroelektrochemie: Bei der Reduktion von 5 entsteht eine Verbindung mit ausgeprägter Absorption bei $\lambda_{max} = 450\text{nm}$. Sowohl die spektroelektrochemischen als auch die elektrochemischen Messungen zeigen, daß der gesamte Reaktionsablauf reversibel ist.

Die Strukturveränderungen bei der Reduktion von 5 sind somit wiederum durch einen EC-Mechanismus zu beschreiben (Schema 3)/17/.

Recht aufschlußreich ist das Cyclovoltammogramm der Oxidation von 5 (Abb.4). Dieses unterscheidet sich von 3. Der Oxidationsschritt ($E_s = +140\text{mV}$) ist diffusionskontrolliert und über eine irreversible chemische Folgereaktion entsteht eine Spezies, die bei $E_s = -450\text{mV}$ reduziert wird unter Rückbildung der Ausgangsverbindung 5. Der Gesamtzyklus ist somit reversibel. Die Einzelschritte sind dies jedoch nicht/16/.

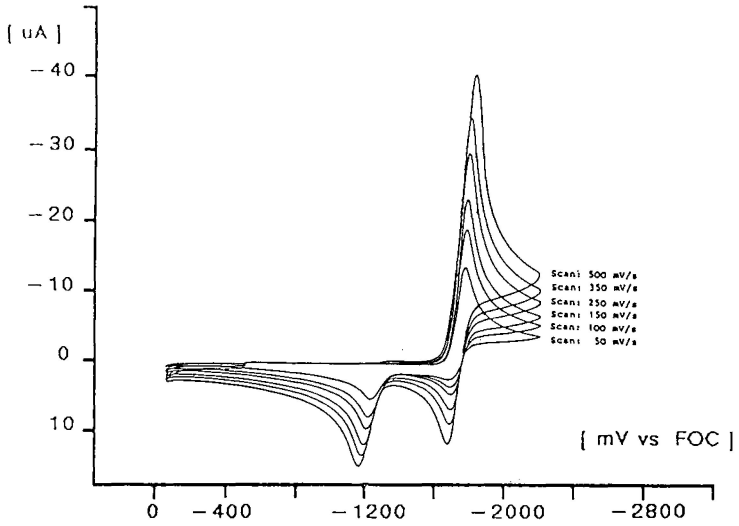
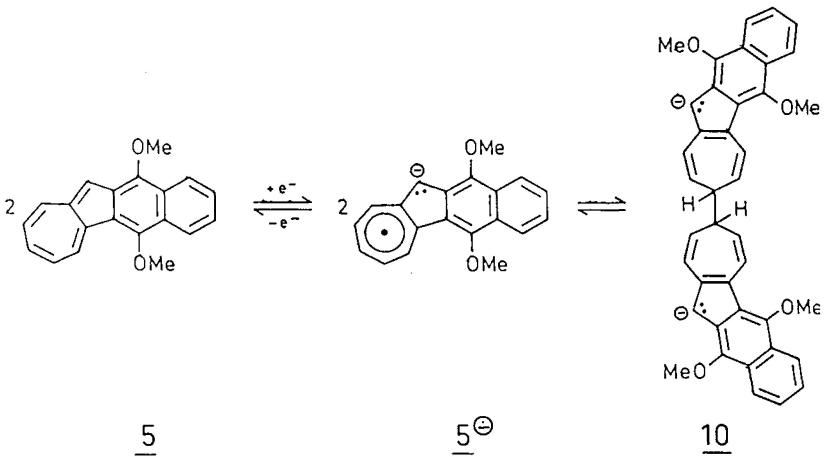


Abb.3. Cyclovoltammogramm der Reduktion von 5

Schema 3: Reduktion von 5 (EC-Mechanismus)



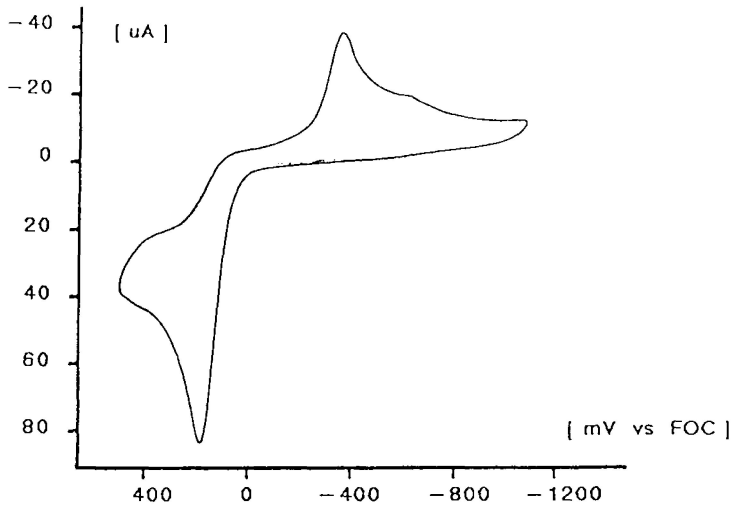
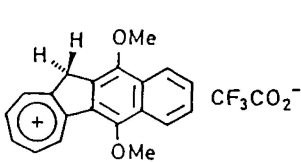
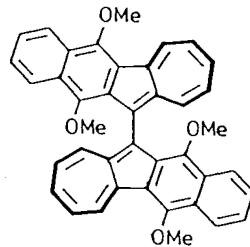


Abb.4. Cyclovoltammogramm der Oxidation von 5.

Reversibles Verhalten für den gesamten Zyklus wird wiederum auch durch die Spektroelektrochemie festgestellt. Die bei der Oxidation von 5 entstehende Spezies hat ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}=390$ nm. Zum Vergleich wurde durch Protonierung von 5 mit Trifluoressigsäure die Tropyliumverbindung 11 hergestellt.



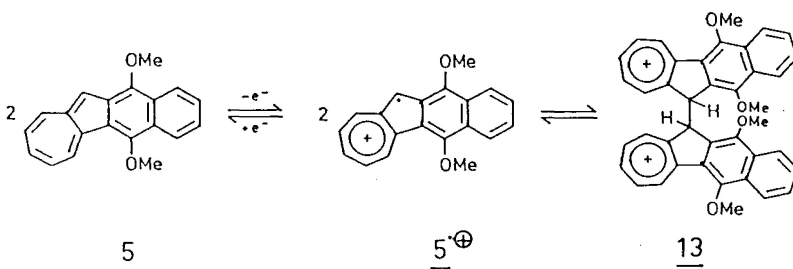
11



12

Diese weist nahezu das gleiche Spektrum mit einer Absorption bei $\lambda_{\text{max}}=390 \text{ nm}$ auf. Der bei der Oxidation von 5 entstehenden Verbindung wird daher die Struktur 13 zugeordnet. Als weiterer Beweis für diese Strukturzuordnung dient die chemische Oxidation (FeCl_3 in DMF) von 5 /16/. Bei dieser Reaktion entsteht das Biazulen 12. Das Reaktionsgeschehen bei der Oxidation von 5 kann

Schema 4: Oxidation von 5 (EC-Mechanismus)



somit durch die Reaktionsgleichungen in Schema 4 beschrieben werden. Wiederum ist der Radikalkationbildung ein Folgeprozess mit C-C-Verknüpfung unter Bildung von 13 angeschlossen. Der Gesamtprozess ist chemisch reversibel.

6. Zusammenfassung und Gesamtbild des Reaktionsverhaltens von 3 und 5

Die Besonderheiten der Elektronentransfereigenschaften der Verbindungen 3 und 5 mit nichtalternierender topologischer Struktur werden im vorliegenden Beitrag auf der analytischen Grundlage der Cyclovoltammetrie und der Spektroelektrochemie ermittelt und

diskutiert. Abb. 5 und Schema 5 geben eine zusammenfassende Darstellung des Verhaltens von $\underline{5}$ bei der Aufnahme und bei der Abgabe eines Elektrons. Sowohl die Oxidation als auch die Reduktion von $\underline{5}$ sind von Folgereaktionen begleitet. In beiden Fällen entstehen durch C-C-Bindungsknüpfungen Dimere mit allerdings schwachen Bindungen. Eine Änderung des Oxidations- bzw. Reduktionszustandes führt deshalb wiederum zur sofortigen Bindungsspaltung /18/. Die Ausgangsverbindung $\underline{5}$ wird zurückgebildet.

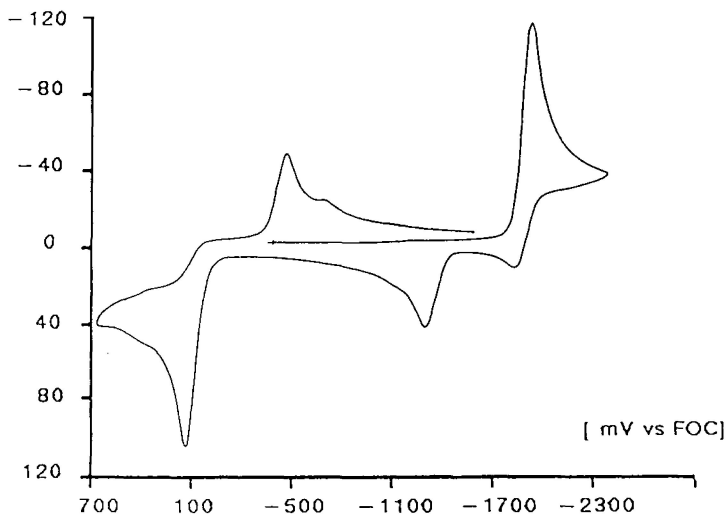
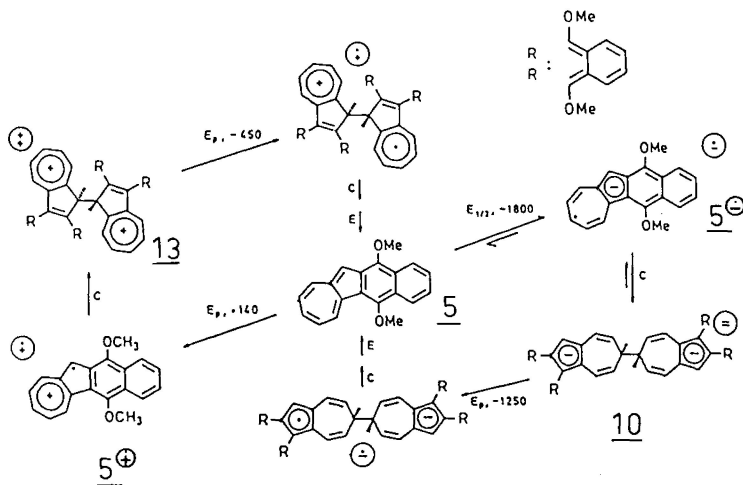


Abb.5. Cyclovoltammetrie von $\underline{5}$ im Meßbereich +700 mV bis -2500 mV (in Acetonitril, TBAHPF als Leitsalz, scan 250 mV/sec)

Schema 5: Chemie von 5 bei den oxidativen und reduktiven
Einelektrontransfer-Reaktionen



Radikationen von Verbindungen mit nichtalternierender topologischer Struktur führen je nach Ladung zu positionsspezifischer Lokalisation von Spindichte. Dies führt dann auch zur verstärkten "positionsselektiven" Ausbildung einer C-C-Bindung: Fünfring-Fünfring-Verknüpfung erfolgt bei der Oxidation und Siebenring-Siebenring-Verknüpfung bei der Reduktion.

An möglichen Anwendungen dieser Befunde im Hinblick einer vektoriiellen Elektronenübertragung bei räumlich fixierten Verbindungen wird gearbeitet.

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Prfs. A. Merz (Universität Regensburg) und J. Heinze (Universität Freiburg) danken wir für Diskussionen und experimentelle Hilfen zu Beginn dieser Untersuchungen.

7. Literatur

- /1/ Übersichtsartikel: K.-P. Zeller: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl, H. Kropf, Ed.) Bd. V/2c, S. 127, Thieme Verlag, Stuttgart 1985; D. Lloyd, Non-benzenoide Conjugated Carbocyclic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1984.
- /2/ G.W. Wheland, D.E. Mann: J. Chem. Phys. 17(1949) 264.
- /3/ J. Michl, E.W. Thulstrup: Tetrahedron 32(1976) 205.
- /4/ J.Daub: Chimia 41(1987) 52.
- /5/ Spektroelektrochemie: J. Kuwana, W.R. Heineman: Acc. Chem. Res. 9 (1976) 241.
- /6/ J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub: Dechema Monographien, gleicher Band; Vgl. auch /16/.
- /7/ J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K.M. Rapp: Chem.Ber.116(1983) 2408; U. Seitz, J. Daub: Synthesis 1986, 686.
- /8/ Azulen: I. Bernal, P.H. Rieger, G.K. Fraenkel: J. Chem. Phys. 37(1962) 1489; A.H. Reddoch: J. Chem. Phys. 41(1964) 4444; H. Sakurai, H. Umino; A. Okada: Chem. Lett. 1973, 671; R.M.Dessau, S. Shih: J. Chem. Phys.53(1970) 3169.
- /9/ Naphthalin: I.C. Lewis, L.S. Singer: J. Chem. Phys. 43(1965) 2712; J. P. Colpa, J.R. Bolton: Mol. Phys. 6(1963) 273; A. Carrington, J. Dos Santos-Veiga: Mol. Phys. 5(1962) 285.

- /10/ J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon: J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1452; J. Bargon, S. Mohmand, R.J. Waltman: Mol.Cryst. Liq. Cryst. 93 (1983) 279.
- /11/ H.P.Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes, U. Schubert: Z. Naturforsch. 33b (1978) 498.
- /12/ M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K.M. Rapp: Angew. Chem. 93 (1981) 196; Angew.Chem., Int. Ed. Engl. 20 (1981) 198.
- /13/ J. Salbeck: Dissertation Universität Regensburg, in Vorbereitung.
- /14/ C.M. Lok, M.E. den Boer, J. Cornelisse: Rec. Trav.Chim. Pays Bas 92 (1973) 340; R. N. McDonald, H. E. Petty, N. L. Wolfe, J.V.Paukstelis: J. Org. Chem. 39 (1974) 1877.
- /15/ J. Bindl, J. Salbeck, J. Daub: Chimia 39 (1985) 360.
- /16/ J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, I. Salbeck, J. Daub: Chem Ber. 120 (1987) 1747.
- /17/ Die Reduktion mit einem Natriumspiegel führt ebenfalls zur Bildung von 10 /13/; vgl. auch, U. Edlund, B. Eliasson: J.Chem.Soc., Chem. Comm. 1982, 950.
- /18/ J.M.Savéant, E.Vianello: Electrochim.Acta 12 (1967) 1545