

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CARBONIUMIONEN UND RADIKALEN
DER TRIPHENYLMETHAN-REIHE

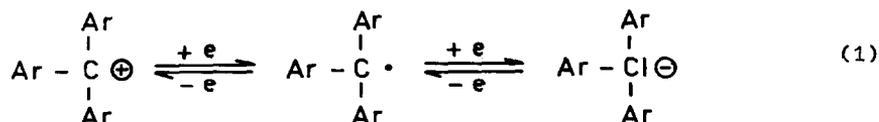
G.Kothe, W.Sümmermann, H.Baumgärtel, H.Zimmermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

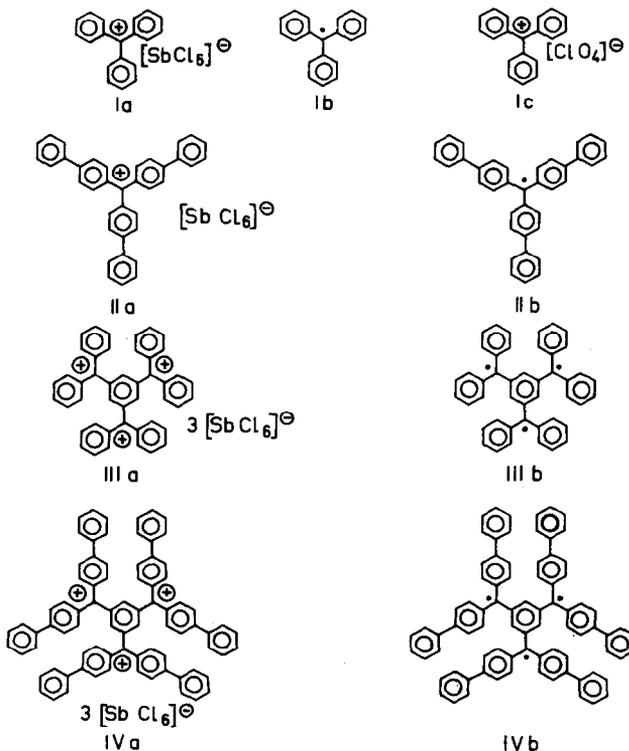
78 Freiburg, Albertstraße 21 Deutschland

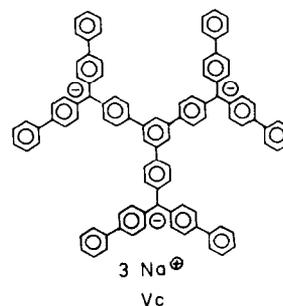
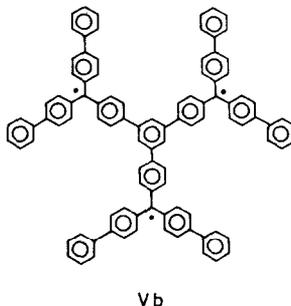
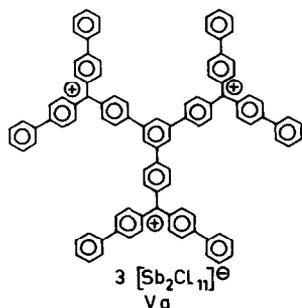
(Received in Germany 29 March 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Carboniumionen, Radikale und Carbanionen bilden das zweistufige Redoxgleichgewicht (1):



Die folgenden Mono- und Tricarboniumionen, sowie die entsprechenden Radikale wurden untersucht und ihre polarographischen Eigenschaften verglichen:





Die polarographischen Messungen wurden in wasserfreiem Benzonnitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz ausgeführt. Als Meßelektrode wurde eine rotierende Platinelektrode verwendet. Die Bezugselektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode in Benzonnitril. Die Depolarisatorkonzentration betrug 10^{-4} Mol/l, der Spannungsvorschub 0,16 V/min¹⁾. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Reduktions-Halbstufenpotential: $E_{1/2}$; Richtungsfaktor: $S = dE/d \log(i/i_d - i)$ ²⁾

Verbindung	Literatur	$E_{1/2}$ (mV)	S (mV)	Reversibilität
Ia	3	467 ± 5	65 ± 5	reversibel
Ic	4, 5	474 ± 5	62 ± 5	reversibel
IIa	6	384 ± 5	64 ± 5	reversibel
IIIa	7	472 ± 5	65 ± 5	reversibel
IVa	6	455 ± 5	65 ± 5	reversibel
Va	6	390 ± 10	56 ± 5	reversibel
Ib	8	-1075 ± 10	113 ± 10	irreversibel
IIb	9	-995 ± 5	90 ± 5	irreversibel
IIIb	10	-1045 ± 10	97 ± 5	irreversibel
IVb	10	-981 ± 5	94 ± 5	irreversibel
Vb	6	-912 ± 5	82 ± 5	irreversibel
Vc	6	-899 ± 10 ^{x)}	103 ± 10	irreversibel

Die Meßanordnung und die Darstellung der neuen Verbindungen werden demnächst publiziert.

x) Oxidations-Halbstufenpotential des Carbanions Vc; über die polarographische Oxidation von Carbanionen wird demnächst berichtet.

Die Carboniumionen werden in zwei Stufen zu den entsprechenden Carbanionen reduziert. Das Potential bei 0,4 V wird dem Redoxsystem Carboniumion/Radikal zugeordnet. Das Potential bei -1,0 V entspricht dem System Radikal/Carbanion. Die Untersuchungen von Wawzonek ¹¹⁾, der Triphenylmethanol in stark saurem Medium polarographisch reduziert hat, können mit den vorliegenden Experimenten in protonenfreier Lösung nicht verglichen werden. Bei Carboniumionen, die Chloroantimonate als Anion enthalten, treten zwischen 0,2 und -0,5 V zusätzliche Reduktionsstufen des komplexen Anions auf. Aus diesem Grund wurden die Reduktionspotentiale des Systems Radikal/Carbanion von den Radikalen ausgehend bestimmt. Bei wesentlich größerem Spannungsvorschub (6,0 V/min) gelingt es beide Reduktionsstufen in der Lösung der Carboniumionen zu messen. Die Reversibilität der Elektrodenreaktionen wurde durch cyclische Voltammetrie geprüft. Die polarographische Reduktion der Carboniumionen verläuft reversibel, die der Radikale irreversibel.

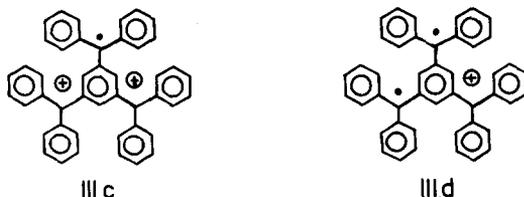
Die Verbindungen Ia und Ic werden beim gleichen Potential reduziert und zeigen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsstroms. Sie sind unter den Versuchsbedingungen weitgehend in Ionen dissoziiert. Mit zunehmender Ausdehnung des Konjugationssystems werden die Halbstufenpotentiale der Carboniumionen in negativer Richtung verschoben. Die Mono-Radikale Ib und IIb sind in Lösung teilweise assoziiert ¹²⁾. Die Tri-Radikale IIIb, IVb und Vb stehen mit Polymeren unterschiedlicher Größe im Gleichgewicht ^{6) 10)}. Bei -1,0 V werden freie Radikale beziehungsweise Radikalzentren der Assoziatete reduziert. Dieser Befund wird durch die Lage des Oxidations-Halbstufenpotentials von Vc bestätigt. Das Halbstufenpotential der Reduktion von Ib entspricht dem von Hoijtink ¹³⁾ in wässrigem Dioxan gemessenen Wert von -1,05 V.

Die Richtungsfaktoren S stimmen in allen reversiblen Fällen gut mit dem für Einelektronen-Übergänge berechneten Wert von 59 mV überein. Die an der Elektrode im Gleichgewicht stehenden Teilchen unterscheiden sich also um eine Ladungseinheit. Mono-Carboniumionen und entsprechende Tri-Carboniumionen werden in Einelektronenschritten bei gleichen Potentialen reduziert. Die untersten leeren Terme der Tri-Carboniumionen sind deshalb nahezu entartet. Entsprechendes gilt für die Radikalterme der Tri-Radikale. An den Verbindungen Ia und IIIa

wurde der Proportionalitätsfaktor k der Gleichung (2) bestimmt.

$$i_d = k \cdot c \quad (2) \quad i_d = \text{Diffusionsgrenzstrom} \quad c = \text{analyt. Konzentration}$$

Für das Verhältnis $k(\text{IIIa})/k(\text{Ia})$ wurde der Wert 2,9 gemessen. Damit ist nachgewiesen, daß alle drei positiven Zentren von IIIa reduziert werden. An der Elektrode stehen die Radikal-Carboniumionen IIIc und IIId mit



dem Tri-Carbonium IIIa und dem Tri-Radikal IIIb im Gleichgewicht.

Literatur:

- 1) W. Sümmermann, Dissertation, Freiburg 1969
- 2) J. Tómes, Collect. czechoslov. chem. Commun. 7, 198 (1935)
- 3) P. W. A. Sharp, W. Sheppard, J. chem. Soc. (London) 1957, 674
- 4) M. Gomberg, L. H. Cone, Liebigs Ann. d. Chemie 370, 142 (1909)
- 5) R. Breslow, W. Bahary, W. Reimuth, J. Am. Chem. Soc. 83, 1763 (1961)
- 6) G. Kothe, Dissertation, Freiburg 1969
- 7) H. Volz, M. I. Volz de Lecea, Tetrahedron Letters 1966, 4683
- 8) M. Gomberg, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 33, 3150 (1900)
- 9) W. Schlenk, T. Weickel, A. Herzenstein, Liebigs Ann. d. Chemie 372, 1 (1910)
- 10) G. Schmauss, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Angew. Chemie 77, 596 (1965)
- 11) S. Wawzonek, R. A. Berkey, D. Thomson, J. Electrochem. Soc. 103, 513 (1956)
- 12) H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Letters 1968, 249
- 13) G. J. Hoijsink, Rec. trav. chim. 74, 1525 (1955)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG. danken wir für Personal- und Sachbeihilfen.