

Polarographische Reduktion Von Triarylmethylkationen.(1)

Heinrich Volz und Wolfgang Lotsch

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 25 April 1969; received in UK for publication 8 May 1969)

Im Zusammenhang mit intermolekularen Elektronenübertragungsreaktionen interessierten uns die relativen Elektronenaffinitäten von Triarylmethylkationen. Die Elektronenaffinitäten EA von  $\pi$ -Elektronensystemen lassen sich direkt mit der Energie  $E_j$  des untersten unbesetzten Molekülorbitals korrelieren(2).

$$EA = E_j.$$

Wie die graphische Darstellung (3) des untersten unbesetzten MO's des Triphenylmethylsystems Abb.1 zeigt, beeinflussen in den para-Stellungen der Benzolringe sitzende Substituenten das Energieniveau dieses MO's.

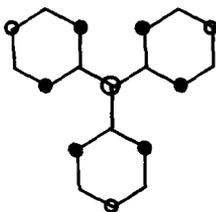


Abb. 1 Unterstes unbesetztes MO des Kations

Da es einen direkten Zusammenhang zwischen Halbwellenpotential  $E_{1/2}$  und Elektronenaffinität EA gibt (2,4), benutzten wir zur experimentellen Ermittlung der Elektronenaffinitäten der in Tabelle 1 angeführten Triarylmethylkationen die polarographische Reduktion dieser Carboniumsalze in Acetonitril. Die Bestimmung der Halbstufenpotentiale führten wir sowohl mittels Gleich- als auch Wechselstrompolarographie durch (5). Als Grundelektrolyt benutzten wir eine 0.1 n Lösung von tetra-n-Butylammoniumperchlorat in Acetonitril. Sämtliche Messungen wurden unter strengem Feuchtigkeitsschluß durchgeführt. Als Bezugs- elektrode verwendeten wir (6):

- a) gesättigte wässr. Kalomelelektrode
- b) Ag/AgCl in 0.1 n tetra-n-Butylammoniumperchlorat
- c) Ag/ 0.1 n  $\text{AgClO}_4$  in Acetonitril

Wie die Werte in Tabelle 1 zeigen wird mit zunehmender Carboniumionenstabilität das Halbstufenpotential negativer. Dabei zeigt sich wiederum, daß die Methylgruppe das Carboniumion besser stabilisiert als die tert-Butylgruppe. Die Cyclopropylgruppe ist von allen Alkylgruppen der am besten stabilisierende Substituent.

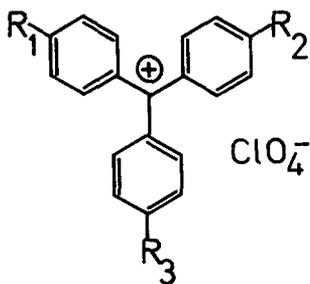


Tabelle 1 : Halbstufenpotentiale der Triarylmethylperchlorate bez.auf ges. wässr. Kalomelelektrode bei 25°C

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	E <sub>1/2</sub> ( V )
1	Cl	Cl	Cl	+0.38
2	F	F	F	+0.33
3	H	H	H	+0.27
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+0.19
5	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+0.13
6	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	+0.07
7	OCH <sub>3</sub>	H	H	+0.07
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+0.05
9	cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	-0.01
10	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-0.20
11 <sup>++</sup>	H	N( C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N( C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.64
12 <sup>++</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.79

Unter den gleichen Bedingungen finden wir für das Tropyliumperchlorat ein Halbstufenpotential von -0.17 V.

Daß die angegebenen Halbstufenpotentiale dem Einelektronenübergang von der Quecksilbertropfelektrode zum Kation entsprechen, wurde einmal durch die logarithmische Analyse der polarographischen Kurven der Salze 5,6,9,10,12 ( Neigung der Geraden 0.050V, 0.053V, 0.050V, 0.051V, 0.064V , theoret. Neig. bei Einelektronenübergang bei 25°C : 0.059 V) und durch die

Elektrolyse einzelner Carboniumionen im ESR-Spektrometer (7) gezeigt. Für das Triphenylmethylperchlorat findet man drei polarographische Stufen: +0.27 V, -1.2 V, -1.4 V. Führt man die Elektrolyse des Triphenylmethylperchlorates bei einem Potential von -0.4 V im ESR-Spektrometer aus, so beobachtet man das ESR-Spektrum des Triphenylmethylradikals.

Die zweite Reduktionsstufe (-1.2 V) des Triphenylmethylkations entspricht der Reduktion des Triphenylmethylradikals zum Anion, wie wir durch die polarographische Reduktion des Triphenylmethylradikals zeigen konnten.

#### Literaturzitate

- (1) 15. Mitt. über stabile Carboniumionen.  
14. Mitt. Angew. Chem. 80, 246 (1968)
  - (2) G. Briegleb, Angew. Chem. 76, 326 (1964)
  - (3) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968
  - (4) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley & Sons, New York 1961, S. 175.
  - (5) Metrohm Polarecord E 261, Metrohm AC-Modulator E 393.  
Zur Kompensation des Potentialabfalles benutzten wir den Metrohm iR-Compensator E 446.
  - (6) J. Heyrovsky und J. Kuta, Grundlagen der Polarographie.  
Akademie-Verlag Berlin 1965
  - (7) Den Herren Dr. Eiben und Dr. Vacek vom Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danken wir für die Unterstützung bei den ESR-Aufnahmen.
- ( ++ ) Anion :  $\text{Cl}^-$