

DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION AROMATISCHER N-OXYDE

A. Stüwe, M. Weber-Schäfer, H. Baumgärtel

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

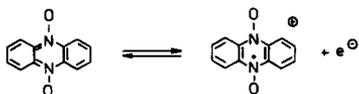
(Received in Germany 25 November 1971; received in UK for publication 31 December 1971)

Die elektrochemische Reduktion aromatischer N-Oxyde ist seit langem bekannt¹⁾. In aprotischem Medium verläuft sie in Einelektronenschritten, wobei zunächst Radikalanionen entstehen, die dann zu Dianionen weiter reduziert werden können. Die Dianionen reagieren in einer chemischen Folgereaktion ab.

Wir haben festgestellt, daß auch die elektrochemische Oxydation von aromatischen N-Oxyden möglich ist. Wir konnten folgende Verbindungen 1a-g an einer Platinelektrode in wasserfreiem Benzonitril, das n-Tetrabutylammonium-perchlorat als Leitsalz enthielt, oxydieren:

Chinoxalin-mono-N-Oxyd 1a, Chinoxalin-di-N-Oxyd 1b, Phenazin-mono-N-Oxyd 1c, Phenazin-di-N-Oxyd 1d, Benzo-[b]-phenazin-mono-N-Oxyd 1e, Benzo-[b]-phenazindi-N-Oxyd 1f, Benzo-[a]-phenazin-di-N-Oxyd 1g.

Die N-Oxyde 1a-g werden in einem Einelektronenschritt zu Radikalkationen 2a-g oxydiert; in der folgenden Gleichung ist die Reaktion am Beispiel des Phenazindi-N-Oxyds 1d formuliert



In der Tabelle sind die Ergebnisse von CV-Messungen an den Verbindungen 1a-g und an der Vergleichssubstanz 9,10-Diphenylanthracen 1h zusammengefasst.

Verbindung	v ^{a)}	E _p ^{Ox b)}	E _{p/2} ^{Ox c)}	E _p ^{Red d)}	I ^{e)}	n ^{f)}
<u>1a</u>	0,324	+2,24 ^{g)}	+2,12	----	0,43	----
<u>1b</u>	----	+1,72 ^{h)}	----	----	----	----
<u>1c</u>	0,500	+1,91	+1,86	----	0,49	1,01
<u>1d</u>	0,631	+1,53	+1,46	+1,46	0,49	1,00
<u>1e</u>	0,627	+1,54	+1,49	----	0,46	1,02
<u>1f</u>	0,525	+1,37	+1,31	+1,30	0,45	1,28
<u>1g</u>	0,360	+1,55	+1,47	+1,47	0,48	----
<u>1h</u>	0,500	+1,43	+1,36	+1,33	0,41	----

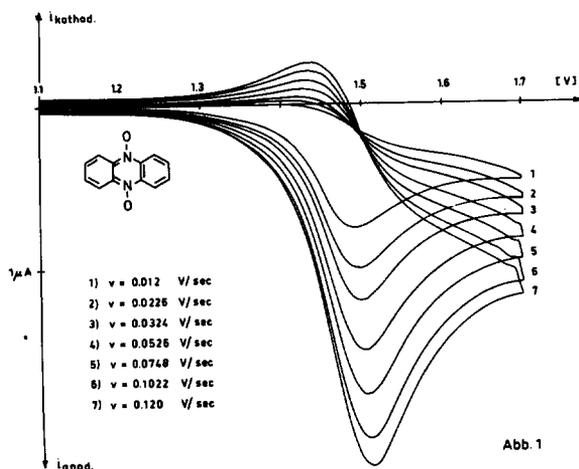
Erläuterungen zur Tabelle:

- a) Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs in V/sec
 b) Spitzenpotential der Oxydation in Volt; der iR-Abfall durch den nichtkompensierten Widerstand²⁾ ist unberücksichtigt.

- c) Potential beim halben Spitzenstrom i_p in Volt
- d) kathodisches Spitzenpotential in Volt
- e) normierter Spitzenstrom: $I = i_p / V^{1/2} \cdot c \cdot A$ in $\text{Amp} \cdot \text{sec}^{1/2} \cdot \text{l} / V^{1/2} \cdot \text{Mol} \cdot \text{cm}^2$
- f) Zahl der umgesetzten Elektronen in Faraday/Mol
- g) Merkbliche Belegung an der Elektrode
- h) Halbstufenpotential aus dem Gleichstrompolarogramm

Die in der Tabelle angegebenen Potentiale wurden gegen die Bezugsselektrode Ag/AgCl (Benzonitril, $N^+(\text{CH}_3)_4\text{Cl}^-$ gesättigt) gemessen. Unter Benützung des Redoxsystems Cobalticinium/Cobaltocen wurde ihr Potential gegenüber der Wasserstoffnormalelektrode zu $-0,18\text{V}$ bestimmt³⁾. Die Zahl der bei der Oxydation umgesetzten Elektronen/Mol wurde nach der Methode des normierten Spitzenstroms I unter Verwendung von 9,10-Diphenylantracen als Bezugssubstanz⁴⁾ und unabhängig davon in coulometrischen Messungen ermittelt. Die Differenz von anodischem und kathodischem Spitzenpotential⁵⁾ der Verbindungen 1d, f, g weisen darauf hin, daß die Durchtrittsreaktion leicht gehemmt ist.

In Abbildung 1 sind die cyclischen Voltammogramme von Phenazin-di-N-Oxyd 1d in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs wiedergegeben.



Die Stabilität der Radikalkationen 2a-g ist wesentlich geringer als die der entsprechenden Radikalanionen⁶⁾. Die quantitative Auswertung der cyclischen Voltammogramme⁷⁾, über die wir demnächst gesondert berichten werden, weist darauf hin, daß die Kationradikale 2 in einer irreversiblen chemischen Folgereaktion dimerisieren⁶⁾.

Das Radikalkation 2d des Phenazin-di-N-Oxyds kann ESR-spektroskopisch in situ nachgewiesen werden. Wir haben es durch potentialkontrollierte Elektrolyse bei $1,52\text{V}$ in der Meßzelle des ESR-Spektrometers erzeugt. In Abbildung 2 ist das experimentelle ESR-Spektrum von 2d wiedergegeben.

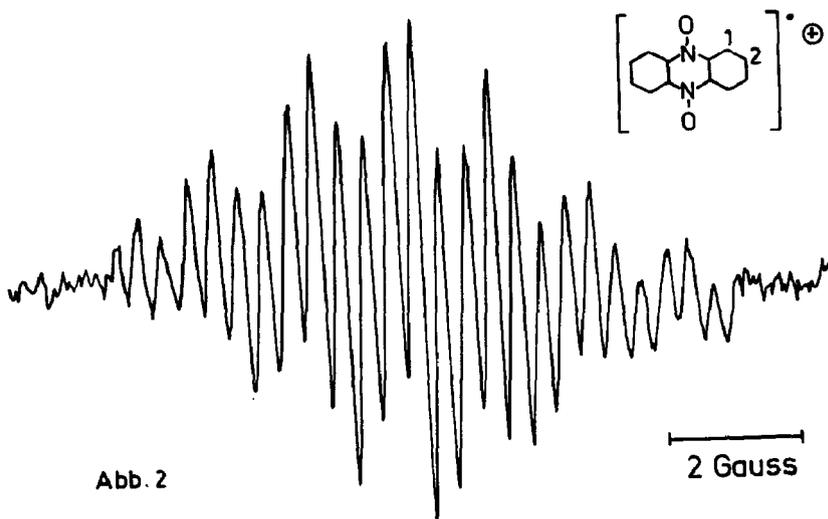


Abb. 2

Abb. 2: Experimentelles ESR-Spektrum des Phenazin-di-N-Oxyd-Kations 2d

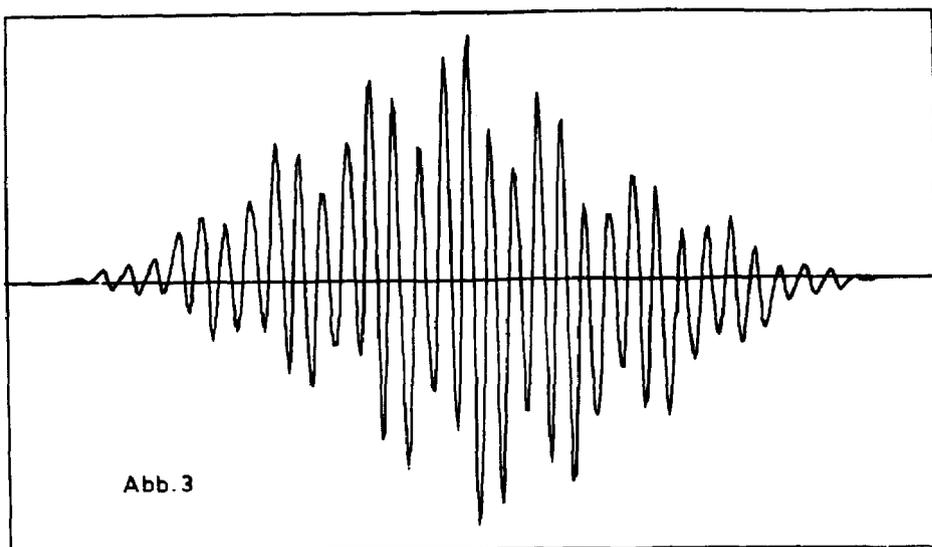


Abb. 3

Abb. 3: Simuliertes ESR-Spektrum des Phenazin-di-N-Oxyd-Kations 2d

Durch Simulation erhält man folgende Kopplungskonstanten:

4H 0,38 G; 4H 1,17 G; 2N 1,46 G;

Dem in Abbildung 3 wiedergegebenen simulierten ESR-Spektrum lagen folgende Parameter zu Grunde:

4H 0,376 G; 4H 1,168 G; 2N 1,455 G;

Ferner wurde für die Linien Lorentzform und eine Halbwertsbreite von 0,25 G angenommen.

McLachlan-Rechnungen⁸⁾ mit verschiedenen Parametern legen nahe, daß die kleinste Kopplungskonstante dem Proton der Position 2 zuzuordnen ist und die Kopplungskonstanten der beiden Protonenarten positives Vorzeichen besitzen.⁹⁾ Die McConnell-Konstante, die bei McLachlan-Rechnungen im allgemeinen relativ klein ausfällt¹⁰⁾, liegt dem Betrag nach etwas über 30 G in Übereinstimmung mit der Colpa-Bolton-Beziehung¹¹⁾, die für Kationen einen größeren Wert als sonst erwarten läßt. Die McLachlan-Spindichte am Sauerstoff liegt zwischen 0,5-0,6, während sie am Stickstoff sehr viel kleiner ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Personalmitteln und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Überlassung von Rechenzeit.

Literatur

- 1) T. Kubota, N. Nishikida, H. Miyazaki, K. Iwatai, Y. Oishi
J. Am. Chem. Soc. 90, 5080 (1968)
- I. L. Sadler, A. J. Bard J. Electrochem. Soc. 115, 343 (1968)
- 2) K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem. 11, 171 (1966)
- R. S. Nicholson Anal. Chem. 37, 667 (1965)
- 3) A. Strehlow in J. J. Lagowski "The Chemistry of Nonaqueous Solvents"
Academic Press, New York 1966, Vol. 1, S. 129
- W. Sümmermann, Dissertation Freiburg 1971
- 4) R. S. Nicholson Anal. Chem. 37, 1351 (1965)
- 5) M. E. Peover, B. S. White J. Electroanal. Chem. 13, 93 (1967)
- 6) A. Stüwe, Dissertation Freiburg 1972
- 7) R. S. Nicholson, I. Shain Anal. Chem. 36, 706 (1964)
- M. L. Olmstead, R. G. Hamilton, R. S. Nicholson Anal. Chem. 41, 260 (1969)
- 8) A. D. McLachlan Mol. Phys. 3, 233 (1960)
- 9) M. Weber-Schäfer, Diplomarbeit Freiburg 1972
- 10) I. Bernal, P. Rieger, G. K. Fraenkel J. Chem. Phys. 37, 1489 (1962)
- 11) J. P. Colpa, J. R. Bolton Mol. Phys. 6, 273 (1962)