

## ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN 1,1-DIARYLCARBENIUM-IONEN

G. HEUBLEIN und M. HELBIG

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 20 November 1973; Received in the UK for publication 1 February 1974)

**Zusammenfassung**—Mit Hilfe der Elektronenspektroskopie wird an 1, 1-Diarylcarbenium-Ionen der Einfluss von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Stabilität von Carbenium-Ionen untersucht. Die spektralen Veränderungen ergeben lineare Abhängigkeiten von Struktur- und Lösungsmittelparametern, wie  $\sigma^+$ ,  $\sigma^*$ ,  $E_T(\text{Reichardt})$ .

**Abstract**—With the help of electron-spectroscopy 1, 1-diarylcarbenium-ions are investigated in different solvents. The stability of the carbenium-ions depends on the influence of the substituents in *p*-position of the aryl-groups and the nature of the alkyl-substituents. There is also an effect depending on the solvents. The spectroscopic dates fulfils linear correlations with parameters characterizing the structure—or the solvent- influence ( $\sigma^+$ ,  $\sigma^*$ ,  $E_T(\text{Reichardt})$ ).

Die UV- Spektroskopie ist neben der NMR- und IR- Spektroskopie oder auch der Konduktometrie eine geeignete Methode zum Nachweis und zur Untersuchung von Carbenium-Ionen. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch an die Bedingung geknüpft, dass bei der Bildung des Carbenium-Ions ein mesomeriefähiges System entsteht, das hinreichend leicht anregbar ist, um eine Absorption im zugänglichen Spektralbereich hervorzurufen.

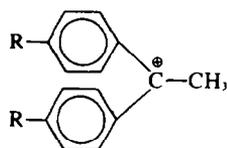
Auf Grund seiner relativ leichten Darstellbarkeit aus dem 1, 1-Diphenyläthylen durch Protonierung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Lewisäure-Wassergemischen in organischen Lösungsmitteln sowie infolge des modellartigen Charakters der dabei stattfindenden Dimerisierungsreaktion, ist das 1, 1-Diphenyläthylkation von besonderem Interesse.<sup>2</sup>

**Elektronische Einflüsse** Das 1,1-Diphenyläthylkation wird vorwiegend durch die Mesomerie des Carbeniumzentrums mit den beiden Phenylresten und darüber hinaus auch durch den induktiven Effekt der 1-ständigen Methylgruppe stabilisiert. Im folgenden wurde untersucht, inwieweit sich die Veränderung der Stabilität des Kations sowohl durch Einführung von +M- bzw. +I-Substituenten in die *p*-Stellung der aromatischen Kerne als auch durch Variation des 1-ständigen Alkylrestes im Spektrum widerspiegelt. Dazu wurde die Korrelierbarkeit der gefundenen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  bzw. der nach

$$E_T = N_L \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{max}}}$$

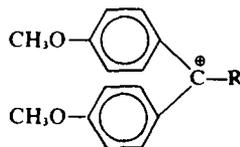
berechneten Übergangsenergien  $E_T$  mit solchen bekannten Substituentenparametern  $\sigma^+$  and  $\sigma^*$  überprüft.

Abb 1 zeigt die Korrelation der Übergangsenergien  $E_T$  einiger Carbenium-Ionen vom Typ



mit den  $\sigma^+$ -Konstanten<sup>3</sup> der jeweiligen Substituenten R.

Man erkennt, dass in Übereinstimmung mit der Erwartung mit zunehmender Stabilität der Ionen durch Erhöhung der Elektronendichte in den aromatischen Kernen eine Erniedrigung der Übergangsenergien und damit eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima erfolgt. Den Einfluss des induktiven Effekts verschiedener Substituenten R in einem Kation vom Typ



auf die Größe der Übergangsenergien zeigt Abb 2, in dem die Übergangsenergien mit den Taft'schen  $\sigma^*$ -Konstanten<sup>4</sup> korreliert sind.

Es ist zu ersehen, dass ein 1-ständiger +I-Substituent wie die Methyl-Gruppe im Vergleich zum H-Atom als Substituent die positive Ladung des kationischen Zentrums verringert und damit den Elektronenzug auf die aromatischen Reste abschwächt. Die dadurch verringerte Mesomerie zeigt sich in einer hypsochromen Verschiebung d. h. einer Erhöhung der Übergangsenergien. Andererseits erhöht sich mit steigendem Elektronenzug

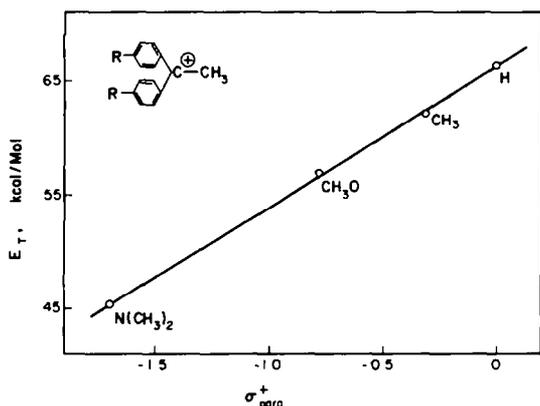


Abb 1. Korrelation der Übergangsenergien der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenen Spektren  $p,p'$ -disubstituierter 1,1-Diphenyläthyl-Kationen mit den Substituentenkonstanten.

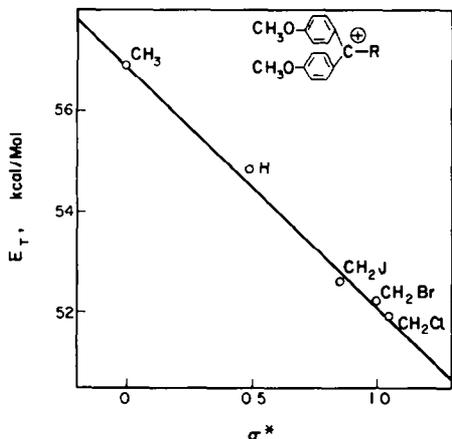


Abb 2. Korrelation der Übergangsenergien der in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenen Spektren 1-substituierter Dianisylmethyl-Kationen mit den Substituentenkonstanten.

des 1-ständigen Substituenten die positive Ladung am Carbeniumzentrum; die dadurch zunehmende Mesomerie mit beiden Anisyl-Gruppen äussert sich in einer leichteren Anregbarkeit der Elektronen. So werden die Absorptionen der halogenmethylsubstituierten Ionen mit zunehmender Elektronegativität des Halogens nach grösseren Wellenlängen hin verschoben.

Daraus ist ersichtlich, dass in derartig gebauten aromatischen Carbenium-Ionen nicht nur die Grösse des mesomeren Systems, sondern auch in starkem Masse der vom Carbeniumzentrum auf den Aromaten ausgeübte Elektronenzug die Lage des Absorptionsmaximums bestimmt. Die Ergebnisse machen weiterhin deutlich, dass es prinzipiell möglich ist, die in Carbenium-Ionen wirkenden stabilisierenden elektronischen Einflüsse, die so-

wohl mesomerer als auch induktiver Natur sein können, aus dem Spektrum abzuleiten.

**Lösungsmiteleinflüsse.** Bei der Untersuchung der in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Spektren zeigte es sich, dass neben der inneren Stabilisierung auch die äussere Stabilisierung durch Solvatation einen Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums besitzt. Das äussert sich in einer negativen Solvatochromie, d.h. mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels erfolgt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima. Dieser Befund ist anhand des Onsager'schen Modells<sup>5</sup> sowie auf der Grundlage neuerer Vorstellungen von Lippert<sup>6</sup>, Suppan<sup>7,8</sup>, Briegleb<sup>9</sup> und Liptay<sup>10,11</sup> so zu interpretieren, dass die Absorption das System in einen Franck-Condon-Anregungszustand überführt, in dem die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels die gleiche ist wie im Grundzustand, d.h. es wirkt auch im angeregten Zustand das Reaktionsfeld des Grundzustandes. Da jedoch das Dipolmoment des angeregten Zustandes in Betrag und Richtung von dem des Grundzustandes verschieden ist, wird nur seine Komponente in Richtung des Grundzustand-Dipolmoments stabilisiert. Aus diesem Sachverhalt resultiert in unserem Fall eine beim Übergang zu polareren Medien relativ stärkere Stabilisierung des Carbeniumion-Grundzustandes. In Abb. 3 wird dies qualitativ verdeutlicht.

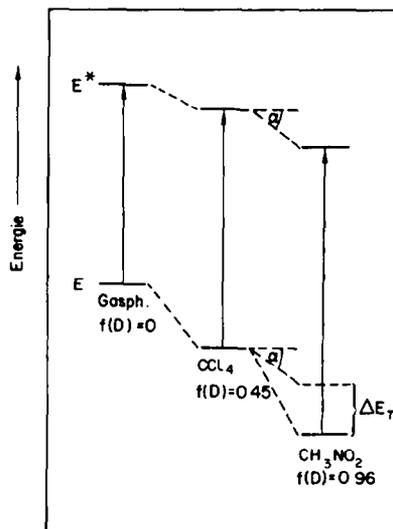


Abb 3. Energieniveau-Diagramm für die Absorption von Carbenium-Ionen in Medien verschiedener Polarität.

Dabei stellt  $f(D)$  folgende Funktion der Dielektrizitätskonstanten  $D$  dar:

$$f(D) = \frac{2(D-1)}{2(D+1)}$$

In Tabelle 1 sind die Übergangsenergien der nachstehenden Ionen in Abhängigkeit von den

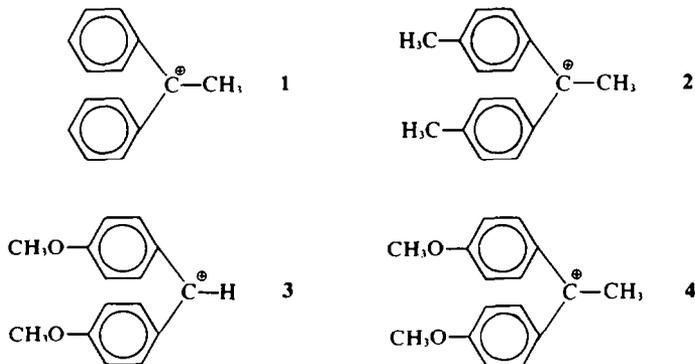
Tabelle 1. Lösungsmittelverschiebung der Absorptionsmaxima einiger Carbenium-Ionen

Lösungsmittel	D	f(D)	$E_{T(\text{Reichardt})}$	1		2		3		4	
				$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$E_T$						
1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84	0.982	63.1							476	60.0
2 CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	39.4	0.963	46.3	424	67.4	453	63.0	516	55.4	488	58.5
3 CH <sub>3</sub> CN	38.8	0.962	46.0							484	59.1
4 Acetanhydrid	20.5	0.930	—							497	57.5
5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	10.65	0.865	41.9	431	66.3	460	62.1	521	54.8	498	57.4
6 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.9	0.840	41.1	431	66.3	460	62.1	522	54.7	499	57.3
7 CH <sub>3</sub> COOH	6.29	0.780	51.9							489	58.5
8 CHCl <sub>3</sub>	5.1	0.732	39.1	433	65.7	461	62.0	524	54.5	500	57.2
9 CCl <sub>4</sub>	2.25	0.455	32.5	440	65.0	470	60.7	533	53.6	501	57.0

$$*E_T = N \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \text{ (kcal/mol).}$$

Dielektrizitätskonstanten bzw. den Reichardt'schen Lösungsmittelparametern  $E_{T(\text{Reichardt})}$ <sup>12</sup> der verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Dielektrizitätskonstante als makroskopische Konstante die wirklichen Verhältnisse der Solvatstruktur des Kations nur in grober Näherung erfasst und



In Abb 4 sind die Übergangsenergien gegen  $f(D)$  aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang ist nur annähernd gewahrt, was darauf hinweist, dass die

dass offensichtlich spezifische Solvatationseffekte zusätzlich wirken.

Erwartungsgemäss ist deshalb die lineare Abhängigkeit wesentlich besser, wenn die Übergangsenergien mit den von Reichardt empirisch ermittelten Lösungsmittelparametern  $E_{T(\text{Reichardt})}$  korreliert werden, da in diesen spezifische Solvatationseffekte bereits enthalten sind. Ein Vergleich der Abb 4 und 5 zeigt dies deutlich.

In Tabelle 2 werden die nach

$$\Delta E_T = E_{T(\text{CH}_3\text{NO}_2)} - E_{T(\text{CCl}_4)}$$

ermittelten Differenzen der Übergangsenergien der Carbenium-Ionen in den Lösungsmitteln Nitromethan und Tetrachlorkohlenstoff einander gegenübergestellt.

Es ist zu erkennen, dass die  $\Delta E_T$ -Werte eine Abhängigkeit von der aus den elektronischen Einflüssen resultierenden Stabilität der Ionen zeigen. Mit zunehmender innerer Stabilisierung verringert sich die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, was sich aufgrund der obigen Überlegungen in stärkerem Masse auf die Solvatstabilisierung des Grundzustandes auswirken sollte und

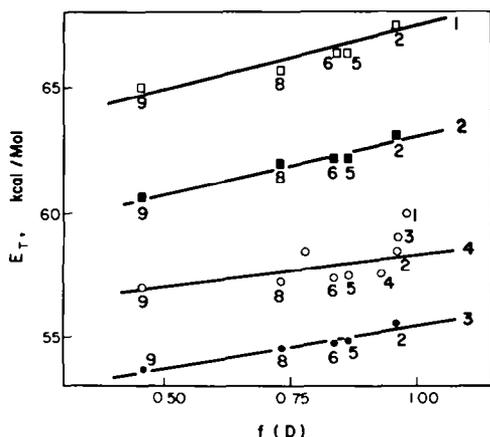


Abb 4. Abhängigkeit der Übergangsenergien  $E_T$  von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Für die Bezeichnung der Ionen und des Lösungsmittels gelten die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen.

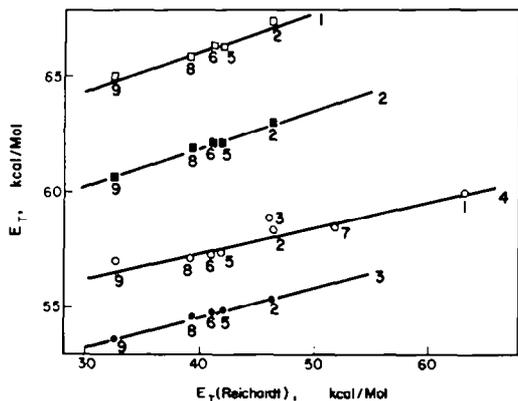


Abb 5. Abhängigkeit der Übergangsennergien  $E_T$  von den Reichardt'schen  $E_T$ -Werten. Für die Bezeichnung der Ionen und der Lösungsmittel gelten die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen.

Tabelle 2. Vergleich der Differenzen der Übergangsennergien in Nitromethan und Tetrachlorkohlenstoff

Ion	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_T$ (kcal/Mol)	$\Delta E_T$ (kcal/Mol)
1	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	424	67.4	2.4
	$\text{CCl}_4$	440	65.0	
2	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	453	63.0	2.3
	$\text{CCl}_4$	470	60.7	
3	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	516	55.4	1.8
	$\text{CCl}_4$	533	53.6	
4	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	488	58.5	1.5
	$\text{CCl}_4$	501	57.0	

damit das Absinken der  $\Delta E_T$ -Werte erklärt. Die  $\Delta E_T$ -Werte stellen somit ein relatives Mass für die Stabilität von Carbenium-Ionen dar.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-Spektren wurden mit dem registrierenden Spektrometer "Specord UV-VIS" des VEB Carl Zeiss Jena in verschliessbaren 10 mm Quarzküvetten bei Raumtemperatur aufgenommen.

Alle verwendeten Olefine und Carbinole wurden in gas-

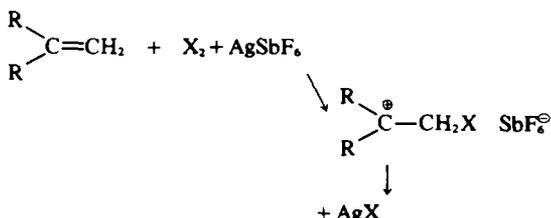
bzw. säulenchromatographisch reiner Form eingesetzt.

Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>13</sup> gereinigt, getrocknet und destilliert.

$\text{SnCl}_4$  wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt. Silberhexafluoroantimonat  $\text{AgSbF}_6$  wurde von der Firma Schuchardt, München, bezogen und in dieser Reinheit eingesetzt.

Je nach der molaren Extinktion der Kationen variierten die Konzentrationen der eingesetzten Olefine bzw. Carbinole zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-7}$  Mol/l. Die Vereinigung mit einem Überschuss der Lewis-Säure wurde in der Küvette durchgeführt, wobei bei Anwesenheit geringer Wasserreste die Kationen gebildet werden. Zur Aufnahme der Spektren in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden entsprechende Mengen des Olefins bzw. Carbinols langsam in gekühlte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen.

Die Darstellung der Halogencarbenium-Ionen erfolgte in der bereits von uns beschriebenen Weise nach folgender Reaktion<sup>14</sup>:



Dazu wurden die einzelnen Lösungen in der Reihenfolge Olefin-AgSbF<sub>6</sub>-Halogen in einer kühlbaren Küvette vereinigt.

#### LITERATUR

- G. A. Olah und C. U. Pittman *Adv. Phys. Org. Chem.* **4**, 305 (1966)
- G. Heublein und M. Helbig *Z. Chem.* in Vorbereitung
- H. C. Brown und Y. Okamoto *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 4979 (1958)
- R. W. Taft *Steric Effekte in Organic Chemistry* (Herausgeber: M. S. Newman) Wiley, New York 1956), Kap. 13
- L. Onsager *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936)
- E. Lippert *Z. Elektrochem.* **61**, 962 (1957)
- M. B. Ledger und P. Suppan *Spectrochim. Acta* **23**, Part Z, 641 (1967)
- P. Suppan *J. Chem. Soc. (London) A*, 3125 (1968)
- G. Briegleb *Optische Anregung organischer Systeme* (Herausgeber: W. Foerst) Verlag Chemie Weinheim/Bergstrabe 1966, S. 391 ff
- W. Liptay *ibid.*, S. 263 ff
- W. Liptay *Angew. Chem.* **81**, 195 (1969)
- Ch. Reichardt und K. Dimroth *Fortschr. chem. Forsch.* **11/1**, 1 (1968)
- Houben-Weyl *Methoden der organischen Chemie Bd. 1/2*, S. 765 ff Georg Thieme, Stuttgart 1955
- G. Heublein und M. Helbig; *J. prakt. Chem.* **314**, 1 (1972)