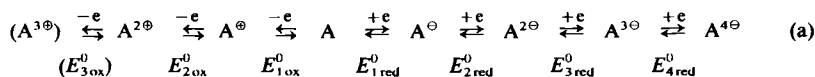


9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril, ein aromatisches π -System mit sechs Einelektronen-Redoxstufen^[**]

Von Jürgen Heinze^[*]

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften elektrochemisch erzeugter Radikationen aromatischer Kohlenwasserstoffe werden seit längerem untersucht^[1]; Arbeiten über elektrochemisch stabile Di- und Tri-kationen oder -anionen beschränken sich dagegen auf wenige Beispiele^[2]. Aro-

eine spezielle Arbeitstechnik, die den totalen Ausschluß von Wasser und anderen protonischen Verunreinigungen ermöglichte^[6]. Die Messungen erfolgten in Propionitril mit Tetra-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆, 0.1 M) als Grundelektrolyt. Als Arbeitselektrode diente eine in Weichglas eingeschmolzene Pt-Scheibenelektrode. Das elektrochemische Verhalten der Verbindung wurde durch cyclische Voltammetrie (CV) untersucht (siehe Abb. 1 und Tabelle 1).



matische Systeme, die mehr als vier reversible Einelektronen-Redoxstufen aufweisen, sind noch nicht beschrieben worden^[3]. Die Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Erzeugung mehrfach geladener organischer Ionen beruhen häufig auf der Reaktivität von Verunreinigungen, die bei der üblichen Probenvorbereitung im Lösungsmittel verbleiben^[4], oder ergeben sich aus Konkurrenzreaktionen des Solvens-Elektrolytsystems, wobei die elektroaktive Spezies durch elektrophile oder nucleophile Additionsreaktionen abgefangen wird^[5].

In der Gruppe der Arene haben wir erstmals bei 9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril, dessen Ionen durch die beiden Cyangruppen hinreichend stabilisiert sind, *sechs* reversible Einelektronen-Redoxstufen beobachtet. Voraussetzung war

Das Molekül (A) kann in vier aufeinanderfolgenden Einelektronen-Übertragungsreaktionen bis zum Tetraanion reduziert werden [Gl. (a)].

Überraschenderweise gelingt in anodischer Richtung die sukzessive Oxidation bis zum Dikation. Oberhalb +2.7 Volt wird eine weitere Stufe sichtbar, die den Übergang zum Tri-kation anzeigt. Da in diesem Bereich die Elektrode passiviert wird und weiterhin das Lösungsmittel das Tri-kation über einen CE-Mechanismus nucleophil angreift, wurde diese Stufe nicht untersucht. Alle sechs Stufen sind in der Zeitskala des elektrochemischen Experimentes stabil. Beim Tetraanion und beim Dikation treten jedoch im Falle längerer Meßzeiten ($v < 200$ mV/s) Folgeprodukte in Erscheinung, die aus der Reaktion mit dem Solvens-Elektrolytsystem resultieren.

Da das Molekül aus zwei gleichen Teilen besteht, zwischen denen schwache Wechselwirkung auftritt, liegen die Redoxpotentiale der beiden Mono- und Diionen sowie des Tri- und Tetraanions relativ nahe beieinander^[7]. Aus den unterschiedlichen Abstandswerten $\Delta E_{2red} > \Delta E_{1red} > \Delta E_{1ox}$ läßt sich eine Abnahme der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Zentren mit gleichartiger Ladung in der Reihenfolge Tetraanion, Dianion und Dikation ablesen. Beim Übergang vom Monokation zum Dikation beträgt der Redoxpotentialabstand nur 176 mV – ein Befund, der auf eine starke gegenseitige Verdrilling der beiden Molekülhälften hindeutet.

9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril ist ein ausgezeichnetes Modellsystem zum Studium von Solvationseffekten bei organischen Molekülen. CV-Messungen im Temperaturbereich zwischen 20 und –60 °C ergeben, daß sich die ΔE -Werte mit sinkenden Temperaturen deutlich verringern. Dies stützt in Einklang mit dem Bornschen Modell die Annahme einer verstärkten Solvation der Spezies in den höheren Ladungszuständen^[8]. In die gleiche Richtung weisen die Veränderungen von k_s (Tabelle 1), dessen Werte bei der Bildung des Di-, Tri- und Tetraions signifikant kleiner werden.

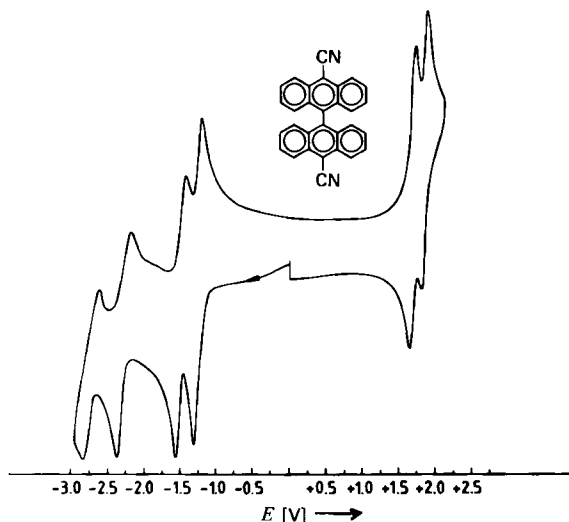


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril in reinem Propionitril/0.1 M TBAPF₆ an einer Pt-Scheibenelektrode vs. Ag/AgCl, $v = 300$ mV/s.

Tabelle 1. Standardpotentiale und heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstanten k_s der kathodischen und anodischen Redoxstufen von 9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril in Propionitril/0.1 M TBAPF₆ vs. Ag/AgCl.

Redoxstufe	E^0 [mV]	ΔE_n [mV] [a]	k_s [cm/s]
1 red	–1270	—	0.25
2 red	–1538	268	0.10
3 red	–2328	—	0.039
4 red	–2712	384	0.015
1 ox	1702	—	0.044
2 ox	1878	176	0.027
3 ox	(2700)	—	—

[a] $\Delta E_n = E_{2n}^0 - E_{2n-1}^0$ ($n = 1, 2$).

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Eingegangen am 21. April 1980 [Z 689]

CAS-Registry-Nummern:

9,9'-Bianthryl-10,10'-dicarbonitril: 1467-03-4.

- [1] N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974); A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 156 (1966).
- [2] A. J. Bard, J. Phelps, J. Electroanal. Chem. 25, App. 2 (1970); K. Deuchert, S. Hünig, Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978); O. Hammerich, V. Parker, Electrochim. Acta 18, 537 (1973); W. Kaim, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 100, 6504 (1978).
- [3] T. Saji, S. Aoyagi, J. Electroanal. Chem. 102, 139 (1979); J. Rieser, G. Abou-Elenien, K. Wallenfels, H. Baumgärtel, Tetrahedron Lett. 1976, 2363.
- [4] M. M. Batzer: Organic Electrochemistry. Marcel Dekker, New York 1973.
- [5] O. Hammerich, V. D. Parker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 245.
- [6] J. Heinze, C. Heyne, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] K. Itaya, A. J. Bard, M. Szwarc, Z. Phys. Chem. N. F. 112, 1 (1978).
- [8] F. Ammar, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem. 47, 115 (1973).