

ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MONO-, DI- UND TRICARBONIUMIONEN, CARBANIONEN UND RADIKALEN DER TRIPHENYLMETHANREIHE

G. KOTHE, W. SÜMMERMANN,* H. BAUMGÄRTEL und H. ZIMMERMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i.Br.

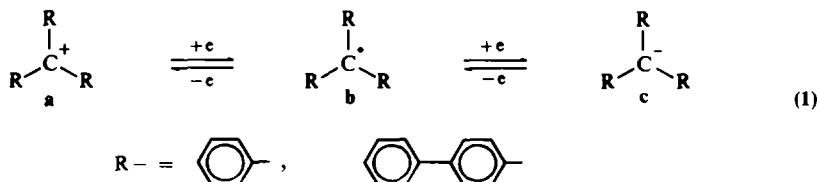
(Received in Germany 25 July 1972; Received in the UK for publication 14 August 1972)

Zusammenfassung— Es wurden Mono-, Di- und Tricarboniumionen, Carbanionen und Radikale der Triphenylmethanreihe elektrochemisch in wasserfreiem Benzonitril mit Gleichstrompolarographie, cyclischer Voltammetrie und potentialkontrollierter Elektrolyse untersucht. Halbstufenpotentiale und Zuordnung der Redoxgleichgewichte werden mitgeteilt. Bei bi- und tri-funktionellen Verbindungen wurden Radikalkationen und Radikal-anionen als stabile Zwischenstufen nachgewiesen.

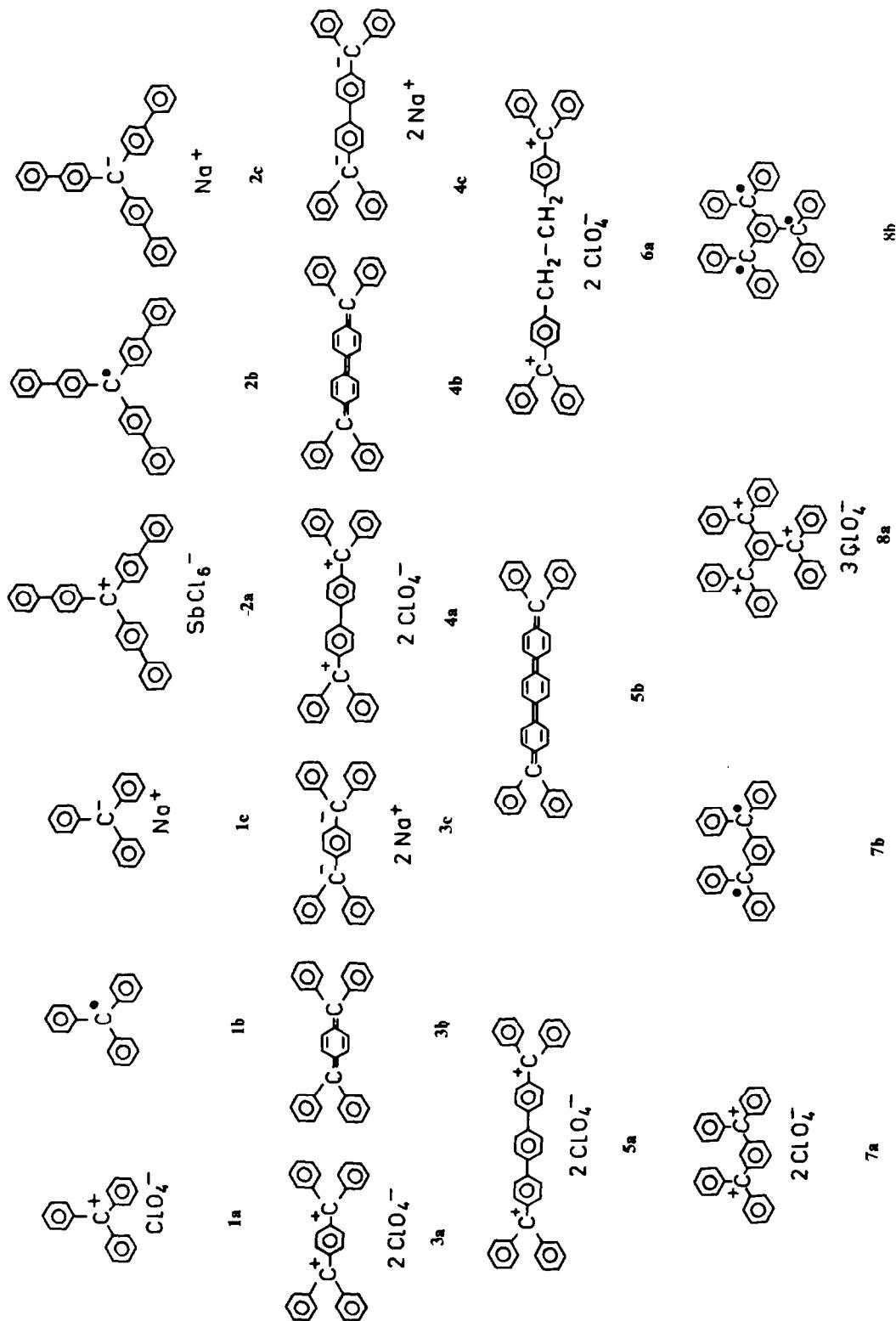
Abstract— Electrochemical investigations of mono-, di- and tri-carboniumions, carbanions and radicals of the triphenyl-methane series have been carried out in dry benzonitrile, using DC voltammetry, cyclic voltammetry and potential controlled coulometry. Half wave potentials and assignments of the redox equilibria are given. Radical cations and radical anions have been established as stable intermediates in the redox equilibria of bi- and trifunctional compounds.

CARBONIUMIONEN und Radikale der Triphenylmethanreihe waren Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Wir haben die polarographische Reduktion dieser Verbindungen früher untersucht und darüber berichtet.^{1,2} In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse polarographischer Messungen an folgenden Verbindungen zusammenfassend diskutiert (siehe Seite 5950).

Mit Ausnahme der Carbanionen haben wir sämtliche Substanzen isoliert und in analysenreiner Form eingesetzt. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden mit Gleichstrompolarographie cyclischer Voltammetrie und potentialkontrollierter Elektrolyse untersucht. Bei allen Messungen haben wir Benzonitril als Lösungsmittel und 0.1 m Tetra-n-butylammonium-perchlorat als Leitsalz verwendet. Die Arbeitselektrode war eine rotierende bzw. stationäre Pt-Scheibenelektrode. Als Bezugselektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode in Benzonitril, das mit Tetramethylammoniumchlorid gesättigt war. Einzelheiten der Messanordnung sind an anderer Stelle beschrieben.³



* Fetzige Adresse: Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Institut für Biochemie, Neuherberg, W-Deutschland.



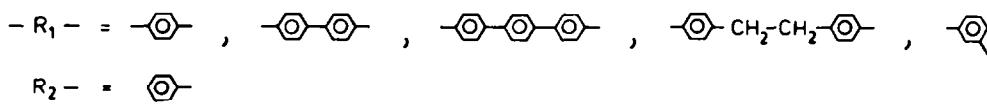
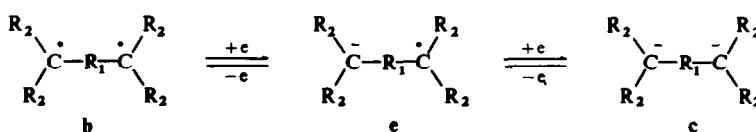
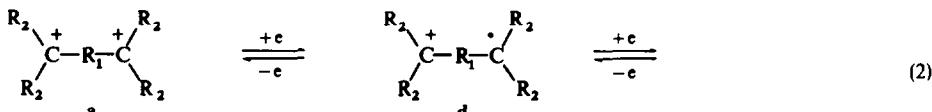
Carboniumionen und Carbanionen der Triphenylmethanreihe bilden im einfachsten Fall ein zweistufiges Redoxgleichgewicht entsprechend Gleichung (1):

Die Reduktion des Triphenylcarboniumions **1a** wurde früher mehrmals unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht.⁴⁻¹⁰ In sauer Lösung verläuft die Reduktion nach einem komplizierten Schema. Im Gegensatz dazu lassen sich unsere Messungen in wasserfreiem Benzonitril als Lösungsmittel in einfacher Weise interpretieren. Sie sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Messwerten ist ersichtlich, dass die Carboniumionen **1a** und **2a** in zwei Einelektronenschritten entsprechend Gleichung (1) zu den Carbanionen **1c** und **2c** reduziert werden. Die Halbstufenpotentiale bei 0·4 V sind dem Redoxsystem Carboniumion/Radikal zuzuordnen. Die Grenzströme dieser Stufen sind proportional zur Wurzel aus der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode. Nach Levich¹² sind dann die Grenzströme vollständig durch Diffusion kontrolliert. Die Halbstufenpotentiale bei 1 V charakterisieren das Redoxgleichgewicht Radikal/Carbanion. Wiederum enthalten die Grenzströme keinen kinetischen Anteil. Die logarithmische Analyse sämtlicher Stufen nach Tomes¹³ ergibt Richtungsfaktoren, die dem theoretischen Wert von $S = 0\cdot060$ V für Einelektronenübergänge entsprechen.

Tabelle 1 entnimmt man ferner, dass die Reduktionshalbstufenpotentiale von **2a** und **2b** mit den Oxidationshalbstufenpotentialen von **2b** und **2c** im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Damit sind beide Redoxgleichgewichte des Tri-*p*-biphenylylmethyls **2b** reversibel. Triphenylmethyl **1b** ist in Lösung weitgehend dimerisiert.¹⁴ Die Reversibilität seiner Redoxgleichgewichte kann daher nicht durch Vergleich entsprechender Halbstufenpotentiale geprüft werden. Wir haben deshalb die Reduktion von **1a** und die Oxidation von **1c** zusätzlich mit cyclischer Voltammetrie untersucht. Das Verhältnis von kathodischem Spitzenstrom i_p^k zu anodischem Spitzenstrom i_p^a ergibt sich unabhängig von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs zu $i_p^k/i_p^a = 1$. Daraus folgt, dass die nachgelagerte Assoziation von **1b** langsam verläuft und die Elektrodenreaktion nicht beeinflusst. Die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Spitzenpotential beträgt bei beiden Stufen 0·07 V. Nach Sevčík¹⁵ sind dann beiden Redoxprozessen reversible Einelektronenübergänge zuzordnen.

Für Dicarboniumionen und Dicarbanionen erwartet man in Analogie zu (1) das vierstufige Redoxsystem Gleichung (2) mit fünf Verbindungen unterschiedlicher



Oxidationsstufen. Wir haben die Systeme 3–7 daraufhin untersucht. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Bei der Reduktion der Dicarboniumionen 3a bis 7a werden im Bereich zwischen 0·4 und 1 V zwei Elektronen auf die Dicarboniumionen übertragen, Tabelle 2, Spalte 7. Dabei entstehen die neutralen Kohlenwasserstoffe. Die Übertragung erfolgt entsprechend Gleichung (2) in 2 Einelektronenschritten unter Bildung von Radikalcarboniumionen als Zwischenstufen. Bei 3a und 4a sind 1. und 2. Reduktionshalbstufenpotential deutlich getrennt und können den experimentellen Polarogrammen direkt entnommen werden. Die gute Übereinstimmung dieser Reduktionspotentiale mit den Oxidationspotentialen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe 3b und 4b zeigt, dass beide Redoxgleichgewichte reversibel sind. Bei den Verbindungen 5a, 6a und 7a beobachtet man jedoch nur eine einzige breite Reduktionsstufe im Bereich um 0·4 V. Wie die Analyse dieser Reduktionsstufe unter Verwendung eines Rechenprogramms¹⁷ ergibt, überlagern sich hier zwei dicht benachbarte Stufen mit gleichem Grenzstrom.

Die Grenzströme der Reduktionsstufen sämtlicher Dicarboniumionen mit Ausnahme von 3a sind diffusionskontrolliert. Über die Besonderheiten bei der Reduktion von 3a, das noch eine weitere Stufe bei 0·49 V zeigt, wird an anderer Stelle berichtet.

TABELLE 1. POLAROGRAPHISCHE HALBSTUFENPOTENTIALE $E_{1/2}$, RICHTUNGSFAKTOREN S UND GRENZSTRÖME i_g VON CARBONIUMIONEN, RADIKALEN UND CARBANIONEN DER TRIPHENYLMETHANREIHE

Verbindung	Arbeitselektrode ^a	$E_{1/2}^b$ V	S ^c V	n ^d	i_g^e	Zuordnung ^f
1a	K	0·475	0·060	1·10(PE)	dif	a/b
1c*	A	-1·075	0·070		dif	b/c
2a ¹¹	K	0·385	0·065	0·85(NG)	dif	a/b
2b	A	0·385	0·075			a/b
2b	K	-0·975	0·075	0·90(NG)	dif	b/c
2c*	A	-0·955	0·070		dif	b/c

^a K = Kathode, A = Anode.

^b Gegen Ag/AgCl-Elektrode in Benzotrifluorid bei 25°. Reproduzierbarkeit = ± 0·01 V.

^c Richtungsfaktor $S = dE/d \log(i_g/i)$.

^d n = Zahl der in der Elektrodenreaktion ausgetauschten Elektronen, PE = bestimmt durch potentialkontrollierte Elektrolyse unter Verwendung eines Coulometers, NG = bestimmt nach der Methode der normierten Grenzströme, Bezugssubstanz 1a.

^e Art des Grenzstroms bestimmt durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode, dif = diffusionskontrolliert, kin = kinetisch kontrolliert.

^f Definition der Redoxgleichgewichte siehe Gleichung (1) bis (3).

* Durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Natriumamalgam hergestellt.

Die Reduktion der Kohlenwasserstoffe 3b und 4b zu den Dicarbonionen 3c und 4c verläuft analog zur Reduktion der Dicarboniumionen über Radikalationen als stabile Zwischenstufen. Damit sind für die Systeme 3 und 4 sämtliche 5 Oxidationsstufen der Gleichung (2) nachgewiesen. Eine Zuordnung der Reduktionspotentiale von 5b und 7b ist nicht möglich,^{18, 19} weil diese Verbindungen als Polymere unterschiedlicher Größen vorliegen.

TABELLE 2. POLAROGRAPHISCHE HALBSTUFENPOTENTIALE $E_{1/2}$, RICHTUNGSFAKTOREN S UND GRENZSTRÖME i_g VON DICARBONIUMIONEN, KOHLENWASSERSTOFFEN UND DICARBANIONEN DER TRIPHENYLMETHANREIHE

Verbindung	Arbeitselektr. ^a	$E_{1/2}^1$ ^b V	S ^c V	$E_{1/2}^2$ ^b V	S ^d V	$n^1 + n^{2d}$	i_g^1 ^e $i_g^1 + i_g^{2e}$	Zuordnung ^f $E_{1/2}^1$ $E_{1/2}^2$
3a ¹⁶	K	1.040 ^f	0.065	0.850 ^g	0.055	2.2(NG)	0.90 ^h	kin
3b	A	1.050 ^h	0.055 ^h	0.845 ^h	0.065 ^h	2.1(NG)	0.90 ^h	dif ^h
3b	K	-1.450 ^h	0.070 ^h	-1.745 ^h	0.070 ^h	2.1(NG)	0.90 ^h	b/e
3c*	A	-1.460	0.065	-1.720	0.070		0.90	b/e
4a ¹¹	K	0.680	0.065	0.460	0.065	1.8(NG)	0.85	a/d
4b	A	0.685	0.060	0.465	0.065	2.1(NG)	0.95	dif
4b	K	-1.045	0.075	-1.385	0.055	2.0(NG)	1.30	b/e
4c*	A	-1.050	0.060	-1.360	0.060		1.30	b/e
5a ¹¹	K	0.445 ^h	0.070 ^h	0.425 ^h	0.070 ^h	2.6(PE)	0.65 ⁱ	dif
5b	K	-0.990 ^j					k	d/b
6a ¹¹	K	0.415 ^l	0.080 ^l	0.370 ^l	0.050 ^l	1.9(PE)	1.05 ^l	a/d
7a ¹¹	K	0.455 ^l	0.065 ^l	0.425 ^l	0.070 ^l	2.1(PE)	1.25 ^l	a/d
7b	K	-0.915 ^l					k	d/b

^{a-f} Siehe Legende zu Tabelle 1.

^g 3a zeigt eine zusätzliche intensive Stufe bei 0.490 V.

^h Gemessen bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2500 U/min. Bei niedrigeren Drehzahlen beobachtet man ein kleineres Verhältnis i_g^1/i_g^2 .

ⁱ Messwerte durch Computeranalyse des experimentellen Polarogramms ermittelt.

^j Breite Reduktionsstufe, die auf Überlagerung mehrerer Stufen hindeutet.

^k Keine Zuordnung möglich.

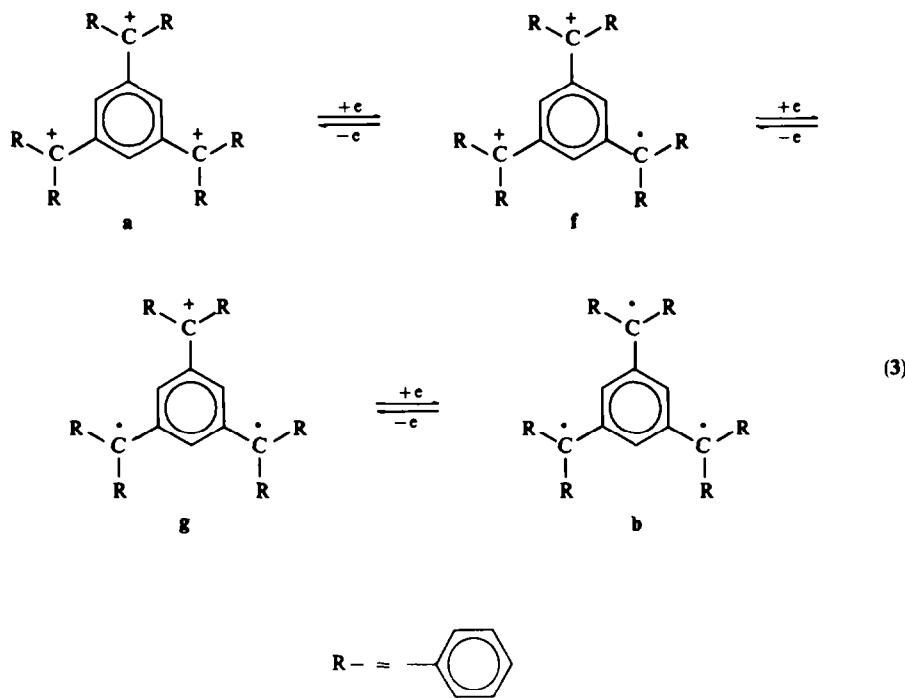
* Durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Natriumamalgam hergestellt.

TABELLE 3. POLAROGRAPHISCHE HALBSTUFENPOTENTIALE $E_{1/2}$, RICHTUNGSFAKTOREN S UND GRENZSTRÖME i_g EINES DICARBONIUMIONS UND EINES DREISPINSYSTEMS DER TRIPHENYLMETHANREIHE

Verbindung	Arbeitselektr. ^a	$E_{1/2}^1$ ^b V	S ^c V	$E_{1/2}^2$ ^b V	S ^d V	$E_{1/2}^3$ ^b V	S ^e V	Zuordnung ^f $E_{1/2}^1$ $E_{1/2}^2$ $E_{1/2}^3$
8a ¹¹	K	0.640 ⁱ	0.080 ⁱ	0.485 ⁱ	0.085 ⁱ	0.450 ⁱ	0.085 ⁱ	3.1(PE)
8b ²¹	K	-1.045 ^j						diff

^{a-k} Siehe Legenden zu Tabelle 1 und 2

Repräsentativ für eine Reihe kürzlich beschriebener Tricarboniumionen der Triphenylmethanreihe²⁰ haben wir die Reduktion von **8a** im Detail untersucht. **8a** sollte sich über Radikalcarboniumionen entsprechend Gleichung (3) zum Radikal **8b** reduzieren lassen



Das Gleichstrompolarogramm von **8a** zeigt im positiven Potentialbereich jedoch nur eine einzige breite Reduktionsstufe bei 0,5 V. Der Grenzstrom dieser Stufe ist diffusionskontrolliert und entspricht einem Umsatz von 3 Elektronen. Eine potentialkontrollierte Elektrolyse bei 0,3 V führt zum gleichen Ergebnis. Wie die Analyse mit Hilfe eines Rechenprogramms¹⁷ ergibt, überlagern sich bei 0,5 V drei Stufen nahezu gleicher Höhe. Die Richtungsfaktoren dieser Stufen betragen 0,08 V. Daraus folgt, dass alle drei Stufen leicht gehemmten Einelektronenübergängen zuzuordnen sind und an der Elektrode Teilchen im Gleichgewicht stehen, die sich nur um eine Ladungseinheit unterscheiden. Damit sind die Radikalcarboniumionen aus Gleichung (3) als Zwischenprodukte bei der Reduktion nachgewiesen. In Tabelle 3 sind die Messergebnisse zusammengefasst. Die Reduktionsstufe des Radikals **8b** kann nicht zugeordnet werden, da **8b** zu Polymeren unterschiedlicher Grösse assoziiert.²¹

Halbstufenpotentiale können durch Adsorption und durch Ionenassoziation verfälscht werden. Adsorptionseffekte äussern sich in zusätzlichen Adsorptionsstufen,²² die von uns nicht beobachtet wurden. In Lösungsmitteln mit hoher DK wie Benzonitril ist Ionenassoziation von untergeordneter Bedeutung, da das Halbstufenpotential nach neueren Untersuchungen²³ durch Ionenpaarbildung nur geringfügig beeinflusst wird.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- ¹ G. Kothe, W. Sümmermann, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Tetrahedron Letters* 2185 (1969)
- ² W. Sümmermann, G. Kothe, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Ibid.* 3807 (1969)
- ³ W. Sümmermann, Dissertation, Universität Freiburg i.Br. (1971)
- ⁴ S. Wawzonek, R. Berkey und J. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 513 (1956)
- ⁵ R. Breslow, W. Bahary und W. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1763 (1961)
- ⁶ M. I. James und P. H. Plesch, *Chem. Commun.* 508 (1967)
- ⁷ H. Volz und W. Lotsch, *Tetrahedron Letters* 2275 (1969)
- ⁸ M. Feldman und W. C. Flythe, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4577 (1969)
- ⁹ P. H. Plesch und I. Šestáková, *J. Chem. Soc. (B)* 87 (1970)
- ¹⁰ P. H. Plesch und I. Šestáková, *Ibid. (B)* 1337 (1971)
- ¹¹ G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, Veröffentlichung in Vorbereitung
- ¹² V. G. Levich, *Acta Physicochem. USSR* **17**, 257 (1942)
- ¹³ J. Tomeš, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **7**, 198 (1935)
- ¹⁴ K. H. Fleurke, J. de Jong und W. Th. Nauta, *Rec. Trav. Chim.* **82**, 713 (1965)
- ¹⁵ A. Sevčík, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **13**, 349 (1948)
- ¹⁶ H. Hart, J.-S. Fleming und J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2079 (1964)
- ¹⁷ H. Werner, Zulassungsarbeit, Universität Freiburg (1971)
- ¹⁸ W. Schlenk und M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **48**, 716 (1915)
- ¹⁹ E. Müller und H. Pfanz, *Ibid.* **74**, 1051 (1941)
- ²⁰ G. Kothe, N. Fliegen, E. Schulte Steinberg, J. Heinze und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **74**, 617 (1970)
- ²¹ G. Schmauss, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **77**, 619 (1965)
- ²² B. Kastening und L. Holleck, *Talanta* **12**, 1259 (1965)
- ²³ M. E. Peover, *Electroanalytical Chemistry*, Bd. 2, Seite 15 Marcel Dekker, (1967)