

Zur Rolle von EDA-Komplexen bei kationischen Polymerisationen. IV [23]

## Untersuchungen an Modellsystemen in Lösung

G. HEUBLEIN, G. SCHUBERT, P. HALLFAP

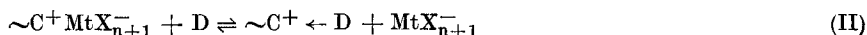
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

### On the Role of Charge-Transfer Complexes in Cationic Polymerization. IV. Investigation of Model Systems in Solution

**Abstract.** For the purpose of modelling the influence of donors on the cationic polymerization the complex formation between triphenylmethyl salts of the type  $(p-R-C_6H_4)_3C^+MtX_{n+1}^-$  and aromatic  $\pi$ - and n-donors was investigated. The position of the charge-transfer bands, the equilibrium constants as well as the enthalpies and entropies of complex formation were correlated with the acceptor strength of the cations resp. the basicity of the donors. The complex formation equilibrium was found to be strongly influenced not only by electronic but also steric effects. Strong  $\pi$ -donors like hexamethylbenzene and anthracene as well as n-donors like dialkylethers show a deviating behaviour.

#### 1. Einleitung

Der Einfluß von Donatorzusätzen auf die kationische Homo- und Kopolymerisation konnte an vielen Beispielen experimentell gezeigt werden [1]. Die Diskussion der Effekte führte zu der Erkenntnis [2], daß die Donatoren mit mehreren Partnern im polymerisierenden System in konkurrierende Wechselwirkung treten, wobei insbesondere Komplexbildung mit den Initiator-Lewis-Säuren(I) und mit dem kationischen Kettenende (II) infrage kommt:



Um die für die Wachstumsreaktion wichtige Wechselwirkung zwischen aktivem Kettenende und Donator isoliert erfassen zu können, wurden als Modelle für das aktive Kettenende Triphenylmethylsalze des Typs  $Ph_3C^+MtX_{n+1}^-$  eingesetzt, wobei folgende Variationen untersucht wurden (Abb. 1):

a) unterschiedliche Substituenten R in para-Stellung der Phenylringe des Kations, um die Veränderung der Elektrophilie und damit der Reaktivität der Kationen zu modellieren;

b) verschiedene komplexe Anionen  $MtX_{n+1}^-$  als Modelle für die in Polymerisationen mitwirkenden Gegenionen und

c) Donatoren unterschiedlicher Donatorfähigkeit, wobei auch die Monomeren selbst als Donatoren mitberücksichtigt wurden.

Die Wechselwirkung zwischen Triphenylmethylsalz und den eingesetzten Donatoren führt in Methylenchlorid zu Farbvertiefungen und im UV-Vis-Spektrum zu gegenüber der Eigenabsorption des Kations längerwellig verschobenen Banden. Bei stärkeren Donatoren lassen sich diese durch Kompensation mit der reinen Salzlösung isolieren (Abb. 2).

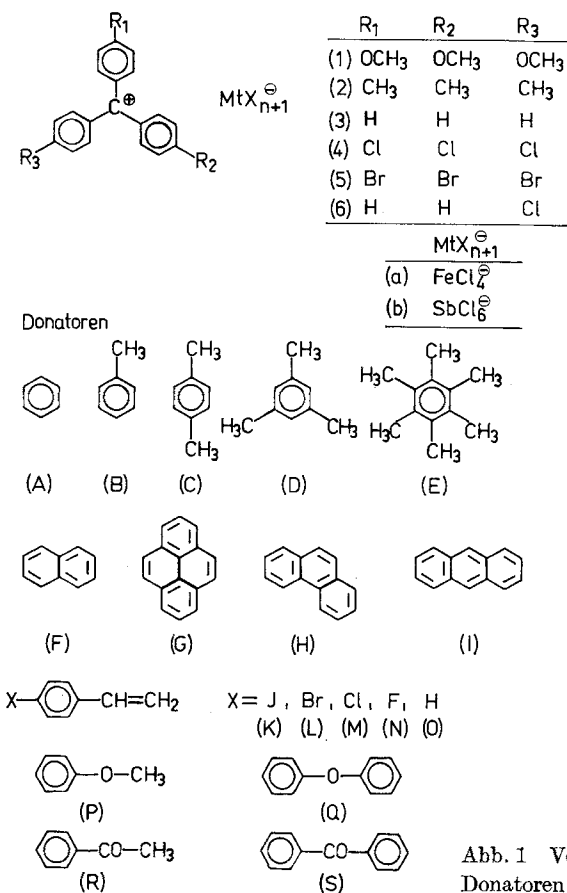
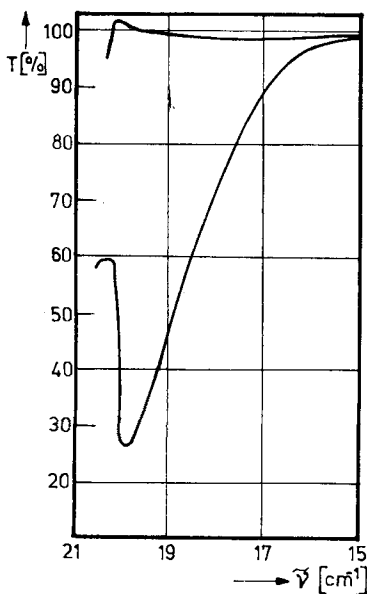


Abb. 1 Verwendete Triphenylsalze und Donatoren

Abb. 2 CT-Bande für das System  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-/\text{Mesitylen}$  bei Kompensation mit der Salzlösung (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$ )

Bei schwachen Donatoren liegen die zusätzlichen Banden so nahe bei der starken Eigenabsorption der Triphenylmethylsalze, daß sich nur ihre langwelligen Flanken nachweisen lassen. In diesen Fällen kann die Bandenlage nur qualitativ angegeben (in Klammern gesetzt) und diskutiert werden.

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Triphenylmethylsalz und Donator wurde elektronenspektroskopisch durch Bestimmung der Bandenlagen der längstwelligen neuen Banden  $\tilde{\nu}_{\max}$  bzw. aus deren Konzentrationsabhängigkeit durch Bestimmung der Komplexbildungskonstanten  $K_c$  und der thermodynamischen Komplexbildungsgrößen  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  charakterisiert.

Die experimentellen Ergebnisse sollen unter Nutzung von HMO-Ergebnissen [3] interpretiert werden, wobei von der vereinfachten Vorstellung ausgegangen wird, daß die Charge-Transfer-Absorption durch einen Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten MO (HOMO) des Donators in das niedrigste unbesetzte MO (LUMO) des Akzeptors beschrieben werden kann [4].

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der Lage der CT-Bande für die Akzeptoren Chloranil, Tetracyanethylen und Triphenylmethyltetrachlorferrat(III) (**3a**) mit dem Donator Naphthalin (F) zeigt, daß das Tritylkation eine mit dem Tetracyanethylen vergleichbare Akzeptorfähigkeit besitzt (Tab. 1).

Die bathochrome Verschiebung der CT-Bande und die Absenkung des LUMO bzw. die Erhöhung der Elektronenaffinität des Akzeptors laufen parallel.

Tabelle 1 Elektronenaffinität  $E_A$  und Energie des LUMO  $\epsilon(\text{LUMO})$  für einige Akzeptoren sowie Lage der CT-Bande für die Wechselwirkung der Akzeptoren mit Naphthalin

| Akzeptor         | Solvens                           | $\tilde{\nu}_{\max}$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $\epsilon(\text{LUMO})$<br>in $\beta$ | $E_A$ [6]<br>in eV |
|------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------------|--------------------|
| Chloranil        | $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 20560                                       | -0,293                                | 2,45               |
| Tetracyanethylen | $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 18160                                       | -0,196                                | 2,88               |
| ( <b>3a</b> )    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$          | 17440                                       | 0,060                                 |                    |

Die Wechselwirkung eines Donators mit dem Tritylkation als Akzeptor sollte über das zentrale C-Atom des Kations erfolgen. Dafür spricht einmal die Tatsache, daß die positive Ladung am zentralen C-Atom ihren größten Wert (+0,25) zeigt, wie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen und CNDO/2-Rechnungen zeigen [7], und zum anderen das LUMO des Kations am zentralen C-Atom sein Maximum besitzt.

Für die CT-Komplexe zwischen den Tritylsalzen und  $\pi$ -Donatoren konnte mit Hilfe der Job-Methode [8] am Beispiel des Systems (**3a**)/(C) in Methylenchlorid die Komplexstöchiometrie bestimmt werden. Bei systematischer Variation des Konzentrationsverhältnisses Akzeptor/Donator ergab sich das Maximum der Extinktion der Komplexbande bei der Zusammensetzung der Mischung von 1:1.

### 2.1. Variation des Kations

Die Akzeptorfähigkeit des Tritylkations wurde durch Variation der para-Substituenten in den Phenylringen verändert (Abb. 1). Die erhaltenen CT-Banden mit Mesitylen (D) als Donator liegen im Bereich zwischen 20600 und 19000  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 2).

Die Lage der CT-Banden ist ein Maß für den Einfluß der Substituenten auf das LUMO des Kations. In dem Maße, wie durch die Substituenten Elektronen vom kationischen Zentrum abgezogen werden, sollte dieses seinen Akzeptorcharakter erhöhen

Tabelle 2 Spektrale und thermodynamische Daten für die Komplexbildung von Salzen des Typs  $(p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+\text{MtX}_{n+1}^-$  mit Mesitylen (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ )

| Akzeptor | $\tilde{\nu}_{\text{max}}$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $K_c$<br>in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta H$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S$<br>in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\text{K}^{-1}$ | Akzeptor | $\tilde{\nu}_{\text{max}}$<br>in $\text{cm}^{-1}$ |
|----------|---|--|--|--|--|----------|---|
| (2a)     | (20320)   | 0,3  | 0,7  | -2,5   | -11,8  | (2b)     | 20520   |
| (3a)     | 19640   | 3,3  | -0,6   | -1,3   | -2,5   | (3b)     | 19720   |
| (4a)     | 19120   | 2,6  | -0,5   | -2,2   | -6,2   | (4b)     | 19520   |
| (5a)     | 19280   | 0,5  | 0,4  | -1,8   | -7,8   | (5b)     | 20320   |
| (6a)     | 19560   | 2,2  | -0,4   | -2,8   | -8,5   | (6b)     | 19680   |

Tabelle 3 Quantenchemische Daten für die Styrylkationen  $p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2^+$

| R             | $\epsilon(\text{LUMO})$ in $\beta$ | qc+   |
|---------------|------------------------------------|-------|
| $\text{CH}_3$ | -0,021                             | 0,446 |
| H             | 0,000                              | 0,429 |
| Br            | 0,013                              | 0,422 |
| Cl            | 0,017                              | 0,419 |

bzw. eine bathochrome Verschiebung des CT-Übergangs bewirken. Folgerichtig erscheint, parallel zur Zunahme der HAMMETTschen Substituentenkonstanten  $\sigma_p$  (Abb. 3), der CT-Übergang mit  $\text{FeCl}_4^-$  in folgender Reihenfolge zunehmend bathochrom verschoben:

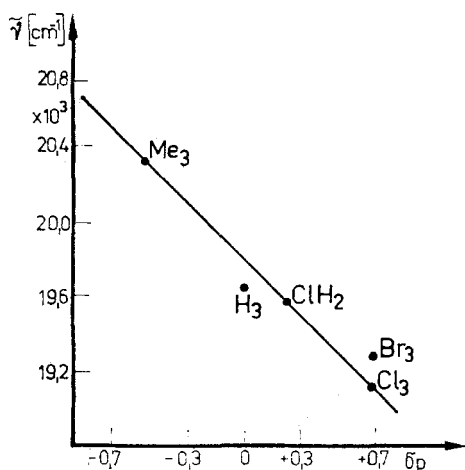
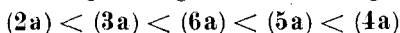


Abb. 3 Zusammenhang zwischen Lage der CT-Bande ( $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ) und der Summe der HAMMETTschen Substituentenkonstanten ( $\Sigma\sigma_p$ ) für die Systeme  $(p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-/\text{Mesitylen}$

In der gleichen Reihenfolge sinkt die Elektronendichte am  $\text{C}^+$  bzw. die Energie des LUMO der entsprechenden Styrylkationen  $p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  im Sinne der Zunahme der Akzeptorfähigkeit (Tab. 3). Mit  $\text{SbCl}_6^-$  als Gegenion werden ähnliche Ergebnisse erhalten (Tab. 2), nur das bromsubstituierte Tritylkation (5b) ordnet sich anders ein.

Für das Kation (1) mit Methoxysubstituenten ergibt die Rechnung eine gegenüber dem methylsubstituierten Kation (2) weiter stark verringerte Akzeptorfähigkeit durch den mesomeren Effekt der Methoxygruppe, wie die Werte für die Energie des LUMO bzw. die Elektronendichte am  $\text{C}^+$  zeigen ((1):  $\epsilon(\text{LUMO}) = -0,160 \beta$ ,  $q_{\text{C}^+} = 0,729$ ; (2):  $\epsilon(\text{LUMO}) = -0,008 \beta$ ,  $q_{\text{C}^+} = 0,627$ ). Tatsächlich konnte für das Kation (1) keine Komplexbildung nachgewiesen werden.

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  der Komplexbildung für die gleichen Systeme liegen im Bereich von  $0,2 \dots 3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Tab. 2). Es fällt auf, daß sie nicht die gleiche Abstufung wie die bathochromen Verschiebungen zeigen. Während die CT-Bandenlage die elektronischen Verhältnisse im gebildeten Komplex widerspiegelt, drückt sich in den Gleichgewichtskonstanten das Verhältnis Komplex zu unkomplexierten Partnern aus, in dem auch der entropische Einfluß zum Tragen kommt. Die Komplexbildungsentropie  $\Delta S$  ist in ihrer Wirkung auf  $\Delta G$  der Enthalpie  $\Delta H$  entgegengerichtet und zeigt dabei Beträge, die denen der Enthalpie vergleichbar sind (Tab. 2). Offensichtlich beeinflussen sterische Bedingungen das Ausmaß der Komplexbildung stark, worauf auch die Zunahme von  $\Delta G$  mit wachsendem Substituentenvolumen hindeutet.

## 2.2. Variation des Donators

Bei den Donatoren wurde sowohl die Natur des Donators als auch seine Donatorfähigkeit variiert. Zur Komplexbildung wurden reine  $\pi$ -Donatoren (methylsubstituierte Benzole (A) ... (E), kondensierte Aromaten (F) ... (I)), typische Monomere (substi-

tuerte Styrole (K)...(O)) sowie gemischte  $\pi/n$ -Donatoren (aromatische Ether (P) und (Q), aromatische Ketone (R) und (S)) eingesetzt.

Über die Komplexbildung von methylsubstituierten Benzolen mit dem Akzeptor (**3b**) wurde schon berichtet [9]. Mit dem Akzeptor (**3a**) konnten vergleichbare Ergebnisse erhalten werden (Tab. 4):

Die Komplexe mit den Donatoren (A)...(D) zeigten jeweils eine CT-Bande, für die sich qualitativ eine bathochrome Verschiebung mit wachsender Methylsubstitution ähnlich wie beim TCNE [5] ergibt. Die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung steigt mit fallendem Ionisierungspotential bzw. ansteigendem HOMO des Donators (Tab. 4). Dabei haben die  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte für die verschiedenen Donatoren vergleichbare Größe. Nur die Entropiewerte für die räumlich besonders anspruchsvollen Donatoren (D) und (E) liegen unerwartet hoch. Für den Fall des Akzeptors (**3b**) wurde dieses Verhalten mit dem größeren Einfluß der Desolvatation des Kations bei großen Donatoren erklärt [9].

Die Abweichung für p-Xylol (C) in der Reihe der HOMO-Energien findet sich auch in den Werten für die Komplexbildungsenthalpie wieder. Hexamethylbenzol (E) zeigt zwei CT-Banden. Ihre bathochrome Verschiebung sowie die Gleichgewichtskonstante sind wesentlich höher als nach dem Ionisierungspotential erwartet würde. Das gleiche Verhalten wird aber auch bei der Wechselwirkung mit anderen Akzeptoren gefunden [5] und steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Fähigkeit von (E) zu einer weitergehenden Ladungsübertragung auf den Akzeptor, die sich auch in dem allmählichen Abbau der ursprünglichen CT-Banden und der Herausbildung einer noch weiter längerwellig verschobenen neuen Bande bei  $15280\text{ cm}^{-1}$  andeutet (Abb. 4).

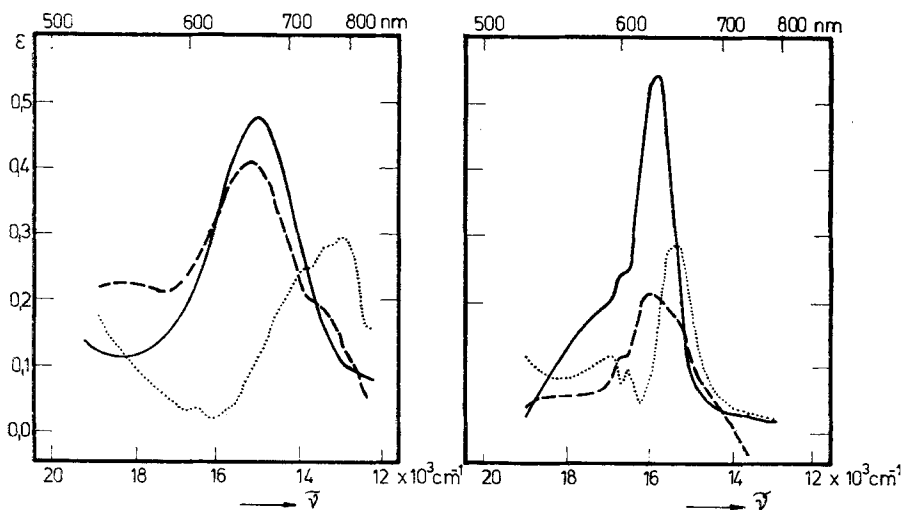


Abb. 4 Zeitliche Veränderung der Spektren der Komplexe des Anthracens und des Hexamethylbenzols mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$

$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$ -Anthracen

— Spektrum bei  $t = 5\text{ min}$

--- Diff.-spektrum für ( $t = 322\text{ min}$ )—  
( $t = 5\text{ min}$ )

..... Diff.-spektrum für ( $t = 1689\text{ min}$ )—  
( $t = 322\text{ min}$ )

$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$ -Hexamethylbenzol

— Spektrum bei  $t = 4\text{ min}$

--- Diff.-spektrum für ( $t = 294\text{ min}$ )—  
( $t = 4\text{ min}$ )

..... Diff.-spektrum für ( $t = 1431\text{ min}$ )—  
( $t = 294\text{ min}$ )

Tabelle 4 Spektrale und thermodynamische Daten für die Komplexbildung zwischen  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$  und methylsubstituierten Benzolen (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 0 °C)

| Donator | $\tilde{\nu}_{\text{max}}$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $K_c$<br>in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta H$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S$<br>in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $I_p$ [6]<br>in eV | $\varepsilon$ (HOMO)<br>in $\beta$ |
|---------|---|--|--|--|---|--------------------|------------------------------------|
| (A)     | (19800)   | 0,27   | 0,7  | -1,1   | -6,7  | 9,25               | 1,000                              |
| (B)     | (19760)   | 0,70   | 0,2  | -1,2   | -5,2  | 8,84               | 0,822                              |
| (C)     | (19680)   | 2,6  | -0,5   | -2,2   | -6,3  | 8,44               | 0,784                              |
| (D)     | 19640   | 3,3  | -0,6   | -1,3   | -2,5  | 8,41               | 0,806                              |
| (E)     | 15920<br>17120                                    | 67,6   | -2,3   | -3,2   | -3,5  | 7,85               | 0,750                              |

Tabelle 5 Spektrale und thermodynamische Daten für die Komplexbildung zwischen  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$  und para-substituierten Styrolen  $\text{p-X-C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 0 °C)

| Donator | $\tilde{\nu}_{\text{max}}$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $K_c$<br>in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta H$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S$<br>in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\sigma_p(X)$ |
|---------|---|--|--|--|---|---------------|
| (K)     | (19840)   | 2,7  | -0,5   | -3,7   | -11,7   | 0,18          |
| (L)     | (19800)   | 4,0  | -0,75  | -3,9   | -11,6   | 0,23          |
| (M)     | (19760)   | 4,7  | -0,8   | -3,2   | -8,6  | 0,23          |
| (N)     | (19760)   | 2,3  | -0,5   | -2,0   | -5,6  | 0,06          |
| (O)     | 19340   | 5,0  | -0,9   | -1,4   | -1,9  | 0             |

Mit der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Tritylsalz und p-substituierten Styrolen  $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$  sollte die primäre Wechselwirkung zwischen kationischen aktivem Zentrum und Monomer modelliert werden. Die Daten der Tab. 5 zeigen, daß die Styrole eine mit den methylsubstituierten Benzolen vergleichbare Donatorstärke besitzen. Die Abstufung der bathochromen Verschiebung und die Gleichgewichtskonstanten verändern sich dabei parallel. Nur das Fluorstyrol zeigt einen unerwartet kleinen Wert für die Gleichgewichtskonstante, was auf seine Wirkung als Akzeptor in der kationischen Polymerisation hindeutet [10]. In Übereinstimmung mit den positiven HAMMETTSchen Substituentenkonstanten der Halogene (Tab. 5) und den niedrigeren Energien der HOMO der Halogenstyrole (z.B.:  $\text{X}=\text{Cl}$ :  $\epsilon(\text{HOMO}) = 0,6743 \beta$ ) gegenüber dem Styrol ( $\text{X}=\text{H}$ :  $\epsilon(\text{HOMO}) = 0,6622 \beta$ ) sind die bathochromen Verschiebungen und die Gleichgewichtskonstanten bei den Halogenstyrolen kleiner als beim Styrol. Das korrespondiert mit den geringeren Bruttogeschwindigkeitskonstanten der Halogenstyrole gegenüber dem Styrol bei der kationischen Polymerisation mit Lewis-Säuren [11]. Im Gegensatz dazu steht die höhere Akzeptorfähigkeit der das aktive Kettenende modellierenden halogensubstituierten Tritylkationen im Vergleich zum unsubstituierten Tritylkation.

Offensichtlich spielt im komplexen Mechanismus der kationischen Polymerisation der Basizitätsunterschied der angreifenden Monomeren eine entscheidend größere Rolle als die Abstufung des Akzeptorcharakters der kationischen Kettenenden. Dieser Gedanke war auch der Ausgangspunkt unserer Deutung des Donatoreinflusses auf kationische Kopolymerisationen [12].

Ähnlich wie bei der Untersuchung der substituierten Tritylkationen zeigt sich auch bei den substituierten Styrolen eine enge Verknüpfung der Entropiewerte mit dem Substituentenvolumen.

Kondensierte Aromaten besitzen aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Systems eine höhere Donatorstärke als die substituierten Benzole und Styrole, wie die Ionisierungspotentiale bzw. die Energien der HOMO belegen (Tab. 6). Die Wechselwirkung mit dem Akzeptor  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$  (**3a**) führt zum Auftreten zweier neuer, bathochrom verschobener Banden, von denen die längerwellige ( $\tilde{\nu}_\alpha$ ) stark und die kürzerwellige ( $\tilde{\nu}_\beta$ ) kaum von der Struktur des Donators abhängt (Tab. 6). Die Extinktionen beider Banden zeigen die gleiche Konzentrationsabhängigkeit.

Die längerwellige Bande wird mit abnehmendem Ionisierungspotential und wachsender Energie des HOMO des Donators zunehmend bathochrom verschoben und kann deshalb einem Elektronenübergang aus dem HOMO zugeordnet werden.

Die kürzerwellige Bande ist in ihrer Lage der des Benzol-Komplexes mit (**3a**) ( $\tilde{\nu}_{\max} = 19800 \text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbar. Tatsächlich kann für die angegebenen kondensierten Aromaten ein tieferliegendes MO mit einer dem HOMO des Benzols entsprechenden Symmetrie und Energie ( $\epsilon(\text{MO}) \approx 1 \beta$ ) gefunden werden.

Die Gleichgewichtskonstanten laufen nicht mit den elektronischen Verhältnissen parallel. Die für den Übergang Benzol-Naphthalin (F) erwartete Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten setzt sich bei den weiteren Aromaten nicht fort, wobei die gegenüber den substituierten Benzolen drastisch fallenden Entropiewerte auf sterische Hinderungen zwischen dem extrem großen Akzeptor  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  und den ebenfalls ausgedehnten Donatoren als Ursache hinweisen. Das gilt insbesondere für das Pyren (G), das auch eine gegenüber der Erwartung geringere bathochrome Verschiebung zeigt. Ähnliche Diskrepanzen zwischen den Abstufungen der bathochromen Verschiebung der CT-Bande und den Gleichgewichtskonstanten konnten für die kondensierten Aromaten auch gegenüber anderen Akzeptoren beobachtet werden [13].

Die thermodynamischen Daten für den Komplex mit Anthracen (I) konnten nicht bestimmt werden, weil sich die unmittelbar nach der Vermischung zeigenden langwelligen Banden zeitlich verändern, wobei eine neue Bande bei  $13000 \text{ cm}^{-1}$  aufgebaut wird



Tabelle 6 Spektrale und thermodynamische Daten für die Komplexbildung zwischen  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$  und kondensierten Aromaten (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ )

| Donator | $\tilde{\nu}_\alpha$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_\beta$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $K_c$<br>in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta H$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S$<br>in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\text{K}^{-1}$ | $I_p$ [6]<br>in eV | $\epsilon(\text{HOMO})$<br>in $\beta$ |
|---------|---|--|--|--|--|--|--------------------|---------------------------------------|
| (A)     | (19800)                                     | —  | 0,27   | 0,7  | -1,1   | -6,7   | 9,26               | 1,000                                 |
| (F)     | 17440                                       | (19800)                                    | 5,9  | -0,96  | -4,7   | -13,6  | 8,12               | 0,618                                 |
| (G)     | 17120                                       | (19680)                                    | 0,91   | 0,05   | -9,8   | -36,1  | 7,55               | 0,445                                 |
| (H)     | 16880                                       | (20240)                                    | 1,34   | -0,2   | -2,4   | -8,3   | 7,95               | 0,605                                 |
| (I)     | 15000                                       | (19960)                                    | —  | —  | —  | —  | 7,25               | 0,414                                 |

Tabelle 7 Spektrale und thermodynamische Daten für die Komplexbildung zwischen  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$  und aromatischen Ethern (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ )

| Donator | $\tilde{\nu}_\alpha$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $\tilde{\nu}_\beta$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $K_c$<br>in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta H$<br>in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S$<br>in $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$\text{K}^{-1}$ |
|---------|---|--|--|--|--|--|
| (P)     | 18400                                       | (19800)                                    | 2,8  | -0,5   | -4,2   | -13,2  |
| (Q)     | 18320                                       | (19720)                                    | 0,5  | 0,35   | -3,1   | -12,6  |

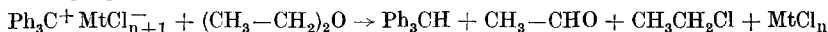
(Abb. 4). Es kann vermutet werden, daß die ursprüngliche CT-Wechselwirkung im Falle des starken Donators Anthracen zum vollen Elektronenübergang unter langsamer Bildung von Radikationen führt. So konnte für die Wechselwirkung von Anthracen mit  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$  (3b) die Bildung organischer Radikale mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Aliphatische Ketone wirken gegenüber Akzeptoren als schwache n-Donatoren. Bei den aromatischen Ketonen Acetophenon (R) und Benzophenon (S) wird die Donatorfähigkeit durch die Einbeziehung des Heteroatoms in das ausgedehnte  $\pi$ -System weiter verringert, gleichzeitig wird die Grenze zwischen n- und  $\pi$ -Donatoren fließend. Selbst mit dem starken Akzeptor  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{FeCl}_4^-$  (3a) konnte keine CT-Bande längerwellig als die Eigenabsorption des Tritylkations beobachtet werden. Das steht in Übereinstimmung mit den relativ hohen Ionisierungspotentialen [5] und den niedrigen Werten für die Energie der HOMO der Donatoren ((R):  $I_p = 9,65 \text{ eV}$ ,  $\epsilon(\text{HOMO}) = 0,8820 \beta$ ; (S):  $I_p = 9,45 \text{ eV}$ ,  $\epsilon(\text{HOMO}) = 1,000 \beta$ ).

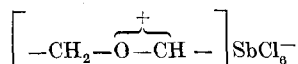
Für die aromatischen Ether Anisol (P) und Diphenylether (Q), deren aliphatische Analoga starke n-Donatoren sind, ist eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit dem Akzeptor (3a) zu erwarten, wie die Ionisierungspotentiale [5] und die Energien der HOMO der Donatoren zeigen ((P):  $I_p = 8,20 \text{ eV}$ ,  $\epsilon(\text{HOMO}) = 0,6302 \beta$ ; (Q):  $I_p = 8,82 \text{ eV}$ ,  $\epsilon(\text{HOMO}) = 0,4812 \beta$ ).

Für beide Donatoren wurden jeweils zwei CT-Banden beobachtet (Tab. 7). Die längerwellige Bande  $\tilde{\nu}_\alpha$  verändert sich mit der Energie des HOMO. Die kürzerwellige Bande  $\tilde{\nu}_\beta$  läßt sich wieder dem Übergang aus dem nächsttieferen MO der Donatoren, das die gleiche Symmetrie und Energie wie das HOMO des Benzols hat, zuordnen. Die höhere Gleichgewichtskonstante für das Anisol (P) ist auf den Beitrag der Komplexbildungsenthalpie zurückzuführen, der mit der zunehmenden elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Tritylkation aufgrund der höheren Ladung am Sauerstoff ((P):  $q_0 = 1,84$ ; (Q):  $q_0 = 1,73$ ) wächst.

Aliphatischen Ethern R—O—R gegenüber wirken die Tritylsalze als Hydridakzeptoren nach [14]:



Die bei der Wechselwirkung der Ether mit (3b) kurzzeitig beobachtbare neue Bande (R =  $-\text{C}_2\text{H}_5$ :  $\tilde{\nu} = 19120 \text{ cm}^{-1}$ ; R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ :  $\tilde{\nu} = 18800 \text{ cm}^{-1}$ ; R =  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ :  $\tilde{\nu} = 18400 \text{ cm}^{-1}$ ) könnte dann dem intermediär gebildeten Kation



zugeordnet werden, das als protonierter Vinyether im Mechanismus der kationischen Polymerisation von Vinyether mit Lewis-Säuren auftreten sollte, bei der ebenfalls eine Absorptionsbande bei 500 nm gefunden wurde [15]. Mit den noch stärkeren n-Donatoren Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid treten Folgereaktionen dieser Art sofort ein, wobei die Tritylsalzlösung entfärbt wird.

## Beschreibung der Versuche

Die eingesetzten Tritylsalze wurden in einer Dreistufenreaktion hergestellt:

1. Darstellung des substituierten Triphenylcarbinols aus substituiertem Halogenbenzol und substituiertem Benzoessäureethylester durch Grignard-Reaktion [16];
2. Umsetzung des Carbinols mit Acetylchlorid zum substituierten Tritylchlorid [17];
3. Herstellung des Tritylsalzes aus Tritylchlorid und Metallhalogenid [18].

Als Lösungsmittel wurde für alle Untersuchungen Methylenchlorid verwendet. Es wurde wie die eingesetzten Donatoren nach den für die kationische Polymerisation üblichen Standardmethoden [19] gereinigt und getrocknet. Die Herstellung der substituierten Styrole erfolgte nach [20].

Die festen Donatoren Naphthalin und Anthracen wurden zweimal im Vakuum sublimiert, Phenanthren und Pyren je zweimal aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Der Wassergehalt des Lösungsmittels und der flüssigen Donatoren lag unterhalb der Nachweisgrenze der Karl-Fischer-Titration. Die UV-Vis.-Untersuchungen wurden am „Specord UV/VIS“ des VEB Carl Zeiss Jena durchgeführt. Dazu wurde ein Küvettensystem mit zwei verschließbaren und temperierten Küvetten gleicher Schichtdicke mit Küvettenfensterheizung für die Messung bei tiefen Temperaturen eingesetzt.

Die Konzentration der eingesetzten Salze betrug einheitlich  $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , die der Donatoren lag je nach Donatorstärke im Bereich zwischen  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die durch die Komplexbildung neu auftretenden Banden äußerten sich bei den schwächeren Donatoren in einer Verstärkung der langwelligen Flanke der Eigenabsorption des Triphenylmethylkations. Die Banden konnten durch Kompensation mit der Tritylsalzlösung gleicher Konzentration separiert werden.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und der thermodynamischen Parameter basiert auf Messungen bei je mindestens sieben Donatorkonzentrationen bei jeweils 273, 283 und 293 K. Die Temperaturen wurden mit Hilfe des Kryostaten UK 80 DW mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 1 \text{ K}$  konstant gehalten.

Bei den starken Donatoren wurden die Extinktionsänderungen ohne Kompensation an fünf Wellenlängen des Bandenausläufers der Tritylabsorption bestimmt; bei den schwachen Donatoren wurden die Extinktionsänderungen der mit Kompensation erhaltenen Banden verfolgt.

Es konnte gezeigt werden, daß beide Methoden an einem System nahezu identische Werte für  $K_c$  und die thermodynamischen Parameter liefern.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte nach BENESI und HILDEBRAND [21] auf graphischem Wege. Die erhaltenen  $K_c$ -Werte sind mit einem mittleren Fehler von  $\pm 20\%$  behaftet. Die HMO-Rechnungen [3] wurden mit Heteroatomparameter-Sätzen nach [22] durchgeführt.

## Literaturverzeichnis

- [1] L. AMBROZ u. Z. ZLAMAL, J. Polym. Sci. **53**, 203 (1961);  
D. H. JENKINSON u. D. C. PEPPER, Proc. R. Soc. London, Ser. A **263**, 82 (1961);  
N. KANO, T. HIGASHIMURA u. S. OKAMURA, Makromol. Chem. **56**, 65 (1962);  
M. IMOTO u. S. AOKI, Makromol. Chem. **63**, 141 (1963);  
G. HEUBLEIN u. W. RÖMER, Makromol. Chem. **163**, 143 (1973) und J. prakt. Chem. **315**, 801 (1973);  
G. HEUBLEIN u. O. BARTH, J. prakt. Chem. **316**, 649 (1974).
- [2] G. HEUBLEIN, Plaste Kautsch. **21**, 334 (1974).
- [3] A. STREITWIESER jr., „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists“, John Wiley & Sons, New York/London 1962.
- [4] R. S. MULLIKEN, J. Am. Chem. Soc. **74**, 811 (1952); J. Phys. Chem. **56**, 801 (1952).
- [5] G. BRIEGLEB, „Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe“, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- [6] W. J. WEDENEJEW, L. W. GURWITSCH, W. H. KONDRATJEW, W. A. MEDWEDEW, E. L. FRANKEWITSCH, „Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.
- [7] G. J. RAY, R. J. KURLAND u. A. K. COLTER, Tetrahedron **27**, 735 (1971).
- [8] P. JOB, Ann. Chim. **9**, 113 (1928).
- [9] G. HEUBLEIN u. G. SCHUBERT, Z. Chem. **16**, 192 (1976).
- [10] G. HEUBLEIN u. R. WONDRAKZEK, Z. Chem. **17**, 22 (1977).
- [11] G. HEUBLEIN u. H. DAWCZYNSKI, J. prakt. Chem. **314**, 557 (1972).
- [12] P. HALLPAP u. G. HEUBLEIN, Z. Chem. **14**, 438 (1974).
- [13] L. J. ANDREWS u. R. M. KEEFER, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4500 (1952);  
G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA u. G. REUSS, Z. Phys. Chem. (Frankfurt a. M.) **30**, 333 (1961);  
G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA u. A. HAUSER, Z. Phys. Chem. (Frankfurt a. M.) **21**, 99 (1959);  
M. CHOWDHURY u. S. BASU, Trans. Faraday Soc. **56**, 335 (1960).
- [14] „Organic Synthesis“, Collect. Vol. I, S. 548, John Wiley & Sons, New York 1956.

- [15] G. HEUBLEIN, M. GÖRING u. U. LAHNE, Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe **21**, 391 (1972).
- [16] „Organic Synthesis“, Collect. Vol. III, S. 839, John Wiley & Sons, New York 1955.
- [17] „Organic Synthesis“, Collect. Vol. III, S. 841, John Wiley & Sons, New York 1955.
- [18] G. W. COWELL u. A. LEDWITH, J. Chem. Soc. B **1970**, 228.
- [19] P. H. PLESCH, „The Chemistry of Cationic Polymerization“, Pergamon Press, Oxford 1963.
- [20] C. S. MARVEL u. G. L. SCHERTZ, J. Chem. Soc. **65**, 2056 (1943);  
D. BRAUN, R. JUNG u. W. KERN, J. prakt. Chem. **14**, 24 (1961).
- [21] H. A. BENESI u. J. H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949).
- [22] G. DERFLINGER u. H. LISCHKA, Monatsh. Chem. **100**, 1003 (1969);  
H. J. HOFFMANN u. M. SCHOLZ, J. prakt. Chem. **313**, 349 (1971).
- [23] III. Mitt. vgl.: G. HEUBLEIN, ST. SPANGE u. P. HALLPAP, Z. Chem. **17**, 234 (1977).

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1977.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. HEUBLEIN, Dr. G. SCHUBERT, Dr. P. HALLPAP, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Univ., DDR-69 Jena, Humboldtstr. 10