

„Elektrochemische Direktsynthese von Organonitrilkupfer(I)- verbindungen.“

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Mike Günther
geb. am: 02.05.1970 in: Rodewisch

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Wieland Schäfer
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Karl-Heinz Thiele
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Rau

Halle (Saale), den 29.03.1999

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Darstellungsmethoden kupfer(I)-organischer Verbindungen	4
2.1. Klassische Synthesepinzipien	4
2.2. Elektrochemische Darstellung von Metallorganyle	9
2.2.1. Methodik der Elektrosynthesen	9
2.2.2. Lösemiteleinflüsse	10
2.2.3. Leitsalzeinflüsse	12
2.2.4. Vorteile elektrochemischer Synthesen	14
2.2.5. Allgemeine Methoden	16
2.3. Elektrosynthesen von Organokupferverbindungen	19
2.4. Organonitrilkupfer(I)-verbindungen	20
2.4.1. Einfluß der CN-Gruppe	20
2.4.2. Synthesemethoden und Eigenschaften von Organonitrilkupferverbindungen	23
3. Ergebnisse und Diskussion	29
3.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen am Grundelektrolytsystem	29
3.2. Elektrochemische Untersuchungen von Malonsäuredinitril an Platin- und Kupferelektroden	30
3.3. Elektrosynthesen mit Malonsäuredinitril	34
3.3.1. μ -Cyano-tris(acetonitril)dikupfer(I)-dicyanomethanid	34
3.3.2. μ -Cyano-tetrakis(triphenylphosphan)dikupfer(I)-dicyanomethanid	39
3.3.3. Strukturvorschläge der dargestellten μ -Cyano-dikupfer(I)-dicyanomethanide	45
3.4. Elektrochemische Untersuchungen von 1,1,3,3-Tetracyanpropan	49
3.5. Elektrosynthesen mit 1,1,3,3-Tetracyanpropan	52
3.5.1. Tetrabutylammonium-(tetracyanpropanido)tetrafluoroboratokuprat(I)	52
3.5.2. Acetonitril-(1,1,3-tricyan-3-iminoformyl-propenyl)kupfer(I)	56
3.6. Elektrochemie des Isophthalsäuredinitrils	63

3.6.1. Elektrochemische Untersuchungen	63
3.6.2. Elektrochemische Synthese mit Isophthalsäuredinitril	66
3.7. Quantenchemische Berechnungen	70
4. Experimenteller Teil	72
4.1. Arbeitsmethodik und Ausgangsstoffe	72
4.2. Analysenverfahren und Vorbereitung der Proben	72
4.2.1. Elementaranalyse	72
4.2.2. Massenspektroskopie	72
4.2.3. Infrarot- und Ramanspektroskopie	73
4.2.4. NMR-Spektroskopie	73
4.2.5. Thermoanalyse	73
4.2.6. Röntgenkristallstrukturanalytische Untersuchung	74
4.3. Elektrochemische Zellen	75
4.3.1. Meßzelle für cyclovoltammetrische und coulometrische Messungen	75
4.3.2. Meßzelle der Quarzmikrowaage	76
4.3.3. Synthesezelle	76
4.4. Verwendete Potentiostaten und Geräte	77
4.5. Vorbehandlung der Elektroden	77
4.6. Anmerkung zu den elektroanalytischen Versuchen	78
4.7. Synthesevorschriften	78
4.7.1. Darstellung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$	78
4.7.2. Darstellung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$	79
4.7.3. Darstellung von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$	80
4.7.4. Darstellung von $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$	81
4.7.5. Darstellung von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$	82
4.7.6. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	86
5. Zusammenfassung	89
6. Literaturverzeichnis	92

Liste der verwendeten Abkürzungen

a	Abstand
A_0	Elektrodenoberfläche
Bu	Butyl-
c	Konzentration
Cp	Cyclopentadienyl-
DPAN	Diphenylacetonitril
e	Abschwächungsverhältnis
e^-	Elektron
e_0	Elementarladung
E	Potential
E_{A_i}	Anodenpotential (bei Stromfluß)
E_{K_i}	Kathodenpotential (bei Stromfluß)
E_p	Peakpotential
ΔE_{DP}	Deprotonierungsenergie
ΔE_{el}	Änderung der elektrostatischen Energie
Et	Ethyl-
F	FARADAY-Konstante
FIR	fernes Infrarot ($400 - 80 \text{ cm}^{-1}$)
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
H·	Wasserstoffradikal
iR	Spannungsabfall
I	Stromstärke
IPDN	Isophthalsäuredinitril
j	Stromdichte
j_G	Grenzstromdichte
k	Kraftkonstante
L	Neutralligand
LM	Lösemittel
m	1 Äquivalent eines Metallions unter Berücksichtigung der Ionenwertigkeit
m_R	reduzierte Masse
m/e	Massenzahl
M	Metall
<i>M</i>	Mesomerieeffekt
Me	Methyl-
MIR	mittleres Infrarot ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$)
MSDE	Malonsäurediethylester
MSDN	Malonsäuredinitril
Ph	Phenyl-
Phen	1,10-Phenanthrolin
Pr	Propyl-
R	organischer Ligand
R_n	„Dummy“-Ligand
R_t	übertragbarer organischer Ligand

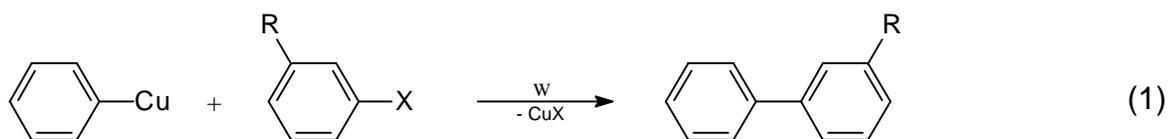
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
SCE	gesättigte Kalomelelektrode
$T_{\text{dec.}}$	Zersetzungstemperatur
TCP	reduzierte Form des 1,1,3,3-Tetracyanpropans
TCPH	1,1,3,3-Tetracyanpropan
U_{z_i}	Zellspannung unter Stromfluß
v_{Scan}	Potentialvorschub
X	anionischer Ligand
Y	Standardsubstituent
W	Wärme
z	Ladungszahl
δ	chemische Verschiebung
δ	Deformationsschwingung
δ_{as}	asymmetrische Deformationsschwingung
δ_{s}	symmetrische Deformationsschwingung
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
γ	Gerüstschwingung
v	Valenzschwingung
v	Wellenzahl
Δv	Änderung der Wellenzahl
ρ	Reaktionskonstante
σ	HAMMETT-Konstante
σ^*	TAFT-Konstante
ω	Winkelgeschwindigkeit

Einleitung

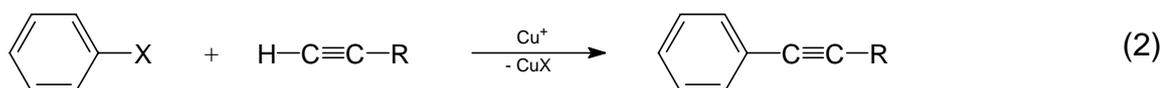
Kupferorganische Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen haben durch eine Reihe katalytischer Reaktionen Bedeutung in der organischen Synthese erlangt. Das Interesse an dieser Substanzklasse reicht bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück. Bereits 1859 versuchte BUCKTON^[1] durch Umsetzung von Dimethylzink mit Kupfer(I)-chlorid Methylkupfer darzustellen. Zur selben Zeit beobachtete BÖTTGER^[2] die Bildung eines explosiven roten Niederschlages von Kupferacetylid bei der Einleitung von Leuchtgas in eine ammoniakalische Kupfer(I)-lösung. Die erste erfolgreiche Synthese einer Arylkupferverbindung gelang REICH^[3] 1923 mit der Präparation von Phenylkupfer. GILMAN und STRALEY erhielten 1936 Ethylkupfer^[4] als erste Alkylkupferverbindung. Diese Kupferorganyle konnten jedoch nicht als reine Substanzen isoliert werden. Einen Meilenstein in der Organokupferchemie stellte 1952 die Entdeckung von löslichen Lithiumdiorganokupferspezies durch GILMAN et al.^[5] dar. Als reine Organokupferverbindungen sind erstmalig 1968 CuC_6F_5 und 1971 $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -3 durch CAIRNCROSS et al.^[6, 7] beschrieben worden. Die Chemie der Kupfer(I)-organyle wird in einer Monographie von TAYLOR^[8] ausführlich behandelt.

Zu den wichtigsten durch kupferorganische Verbindungen katalysierten Reaktionen gehören C–C-Bindungsbildungen:

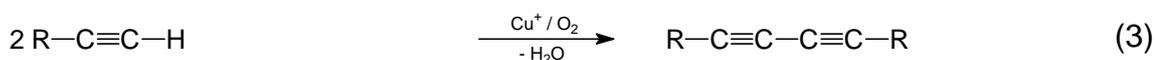
- die Ullmann-Reaktion (Gl. 1),



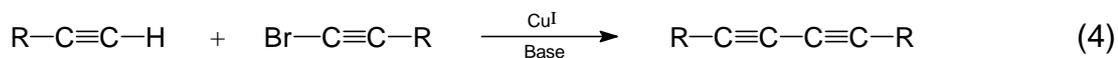
- die Castro-Reaktion (Gl. 2),



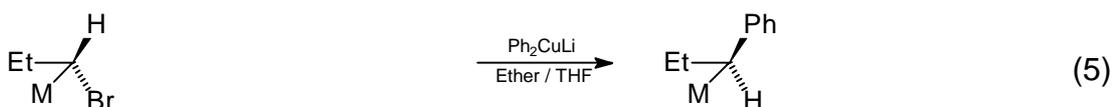
- die Glaser-Reaktion (Gl. 3)



- und die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion (Gl. 4).

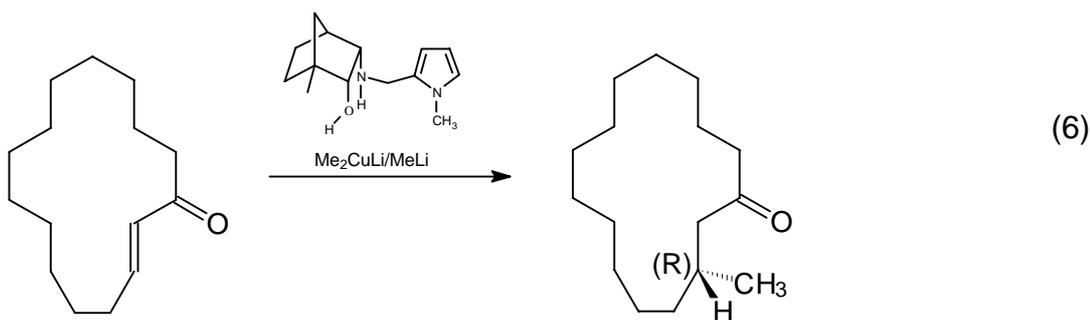


Andere Reaktionstypen stellen Substitutionen (Gl. 5) und besonders die 1,4-Additionen an α,β -ungesättigten Ketonen (Gl. 6) dar.



Eine Reihe von Reviewartikeln^[9 - 12] führt die Einsatzmöglichkeiten kupferorganischer Reagenzien insbesondere für stereoselektive organische Synthesen detailliert aus.

Von großer Bedeutung für die Naturstoffsynthese sind die 1,4-Additionen an α,β -ungesättigte Ketone, die als stereoselektive Reaktionen^[13 - 15] ablaufen. Die Methylierung des (E)-2-Cyclopentadecenon zum Muscon^[16, 17] (Gl. 6), der geruchsaktiven Komponente des Moschusöls, verläuft beispielsweise mit einem Enantiomerenüberschuß von ee = 100 % in Gegenwart von Organokuprat-Katalysatoren.



Häufig verwendete kupferorganischen Katalysatoren besitzen die allgemeinen Zusammensetzungen $\text{Li}[\text{CuR}_2]$, $\text{Li}[\text{CuRR}']$, $\text{Li}[\text{Cu}(\text{CN})\text{R}]$, $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{CN})\text{R}_2]$ oder $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{CN})\text{RR}']$. Eine andere Gruppe von katalytisch aktiven Verbindungen sind die funktionalisierten Zink-Kupfer-Organyle vom Typ $\text{RCu}(\text{CN})\text{ZnX}$. In vielen Fällen wird auf die Isolierung der aktiven Spezies bei der Synthese verzichtet, statt dessen werden Kupfer(I)-salze als Ausgangsmaterialien für Organokupferreagenzien eingesetzt. Verwendete Ausgangsstoffe sind Kupferhalogenide,

Kupferpseudohalogenide^[18], $\text{CuOSO}_2\text{CF}_3$ ^[19], CuSPh ^[20, 21] oder lösliche Kupferkomplexe wie $[\text{CuBr}(\text{DMS})]$ ^[22] oder $[\text{n-Bu}_3\text{PCuI}]_4$ ^[23]. In diesen Fällen treten die katalytisch wirksamen Kupferspezies intermediär auf.

Zur Optimierung der durch Organokupferverbindungen katalysierten Synthesen sind Kenntnisse über die Reaktivität der Kupferintermediate und die ablaufenden Reaktionsmechanismen von Interesse. Die Darstellung der Kupferorganyle erfolgt gewöhnlich durch die klassischen Syntheseprinzipien wie Metallierung und Transmetallierung.

Eine Alternative zu diesen Präparationsmethoden stellt die Elektrosynthese metallorganischer Verbindungen dar. Die elektrochemische Darstellung hat gegenüber den klassischen Synthesemethoden verschiedene Vorteile. So lassen sich Organometallverbindungen durch elektrochemische Direktsynthese unmittelbar aus den entsprechenden Metallen und geeigneten organischen Substanzen darstellen. Weitere Vorteile der Elektrosynthese liegen in der Vermeidung gefährlicher Ausgangsstoffe (z.B. n-BuLi) und der Umgehung von Hilfsmetallen. Ein Aspekt der ebenfalls für die elektrochemische Synthese spricht, ist die Selektivität von Reaktionen. Übersichten zur Elektrosynthese von Organometallverbindungen wurden von LEHMKUHL^[24], TUCK^[25], BATTAGLINI et al.^[26], MORRIS^[27], VECCHIO-SADUS^[28], DE MONTAUZON^[29] et al. und CONNELLY et al.^[30] publiziert.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der elektrochemischen Direktsynthese von kupferorganischen Verbindungen des Typs $[\text{CuR}]_n$ aus metallischen Kupfer und Substanzen, die über aktivierte C–H-Bindungen verfügen. In einer kathodischen Reaktion sollten durch Spaltung der polarisierten C–H-Bindung Anionen erzeugt werden, die mit den anodisch generierten Kupfer(I)-ionen zu den gewünschten Kupferorganylen reagieren.

Für den organischen Rest R wurden Nitrile mit mehreren $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen ausgewählt, wobei die CH-Acidität solcher Verbindungen die reduktive Spaltung einer C–H-Bindung erleichtern sollte. Durch elektroanalytische Methoden sollte geprüft werden, inwieweit Nitrile einer elektrochemischen Direktsynthese kupferorganischer Komplexe zugänglich sind.

2. Darstellungsmethoden kupfer(I)-organischer Verbindungen

2.1. Klassische Syntheseprinzipien

Die häufigste Darstellung von Organokupferkomplexen besteht in der Transmetallierung von Kupfer(I)-salzen mit Organylen der Elemente Lithium, Magnesium oder Zink (Gl. 7).



Nach diesem Reaktionsschema lassen sich Alkyl-^[31 - 33], Alkenyl-^[34], Alkynyl-^[18], Aryl-^[18], Ferrocenyl-^[35] und Cyclopentadienylkomplexe^[36, 37] in Reinsubstanz synthetisieren. Gewöhnlich werden die Transmetallierungen bei tiefen Temperaturen (≤ -78 °C) durchgeführt, da die Kupfer(I)-verbindungen vom Typ CuR (vor allem die Alkylkomplexe; Tab. 1) thermisch instabil sind. Die Thermostabilität kupferorganischer Verbindungen wird stark durch die koordinativen Fähigkeiten bzw. durch den sterischen Anspruch des organischen Restes bestimmt. So läßt sich eine Erhöhung der Zersetzungstemperaturen von Kupfer(I)-komplexen in der Reihe Alkyl < Aryl = Alkenyl < Alkynyl beobachten. Alkylsubstituenten an Aromaten in der m- bzw. p-Stellung bezüglich der Kupfer-Kohlenstoff-Bindung führen ebenso zu einem Anstieg der Stabilität^[38] wie auch die Einführung koordinierender Gruppen^[39]. Der Einsatz perfluorierter Alkyl- oder Arylliganden^[7] erhöht die Zersetzungstemperatur kupferorganischer Komplexe drastisch (CuPh: $T_{\text{dec.}} = 100$ °C, CuC_6F_5 : $T_{\text{dec.}} = 210 - 220$ °C). Stabilisierend wirken perfluorierte Verbindungen durch die Elektronendichteverchiebung^[40, 41] zum Fluor hin und durch die hohe Bindungsenergie der Kohlenstoff-Fluor-Bindung (486 kJ/mol). Zudem ist der oxidative Angriff am fluorierten Kohlenstoffatom erschwert, da dieses schon als partiell oxidiert zu betrachten ist, gegensätzlich zum Kohlenstoff in einer C-H-Bindung. Stabile Alkylkupferverbindungen lassen sich auch durch die Verwendung β -hydridfreier Liganden wie $\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ ^[31, 32] erhalten, da die β -Hydrideliminierung der erste Schritt im Zersetzungsmechanismus von Alkylkupfer(I)-organylen ist. Ein stabilisierender Einfluß wird auch durch sterische Hinderungen in der Nähe der Kupfer-Kohlenstoff-Bindung erreicht^[42, 43]. Versuche zur Stabilisierung von Kupfer(I)-organylen durch Koordination mit phosphor- oder stickstoffhaltigen Liganden führten bei Alkylkomplexen ebenfalls zu einer Erhöhung der Thermostabilität^[44], bei Arylkomplexen wurden dagegen keine Effekte oder ein Absinken der Zersetzungstemperatur festgestellt^[45].

Eine weitere charakteristische Eigenschaft von Kupfer(I)-organyle ist die Schwerlöslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösemitteln. Ursache ist ihr polymerer Aufbau, der durch die Ausbildung von 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (Elektronenmangel) und durch Koordination (Koordinationspolymere) ermöglicht wird. Löslich sind einige Alkyl- und Arylkupferkomplexe wie $\text{CuCH}_2\text{SiMe}_3$ ^[31, 32] und $2\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cu}$ ^[42, 46, 47] bzw. $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cu}$ ^[39, 48]. Diese löslichen Verbindungen bilden bevorzugt tetramere Strukturen aus. Es sind jedoch auch 6- oder 8-kernige Komplexe bekannt (Tab.1). Augenfällig ist, daß hohe thermische Stabilität bevorzugt bei Kupferverbindungen mit niedrigen Assoziationsgraden auftritt. Der Grund ist, daß die für hohe Thermostabilität verantwortlichen Gruppen und Seitenketten durch Koordination oder VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen bzw. sterische Hinderungen die typischen Zerfallsreaktionen für Metallorganyle (z.B. β -Hydrideliminierung) blockieren.

Tabelle 1: Thermische Stabilität von Kupferorganyle (entnommen aus [49])

Kupferorganyl	Zersetzungstemperatur in °C	Assoziationsgrad
Alkylkupferverbindungen		
CuMe	> -15	
CuCH ₂ SiMe ₃	78 - 79 (m.p.)	tetramer (Benzol) hexamer (Cyclohexan)
Arylkupferverbindungen		
CuPh	100	polymer
CuC ₆ H ₄ Me-2	134 (Cyclohexan) 110 - 120	tetramer
CuC ₆ H ₄ Me-3	> 100	
CuC ₆ H ₄ Me-4	110 - 120	tetramer
CuC ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2	175 - 185	tetramer
CuC ₆ H ₄ CF ₃ -3	158	oktamer
CuC ₆ F ₅	210 - 220	tetramer
Alkynylkupferverbindungen		
Cu-acetylid	> 200	polymer

Elektronische Einflüsse wie Isomerie- und Mesomerieeffekte der Substituenten beeinflussen

ebenfalls die thermische Stabilität kupferorganischer Verbindungen. Bei Alkynylverbindungen wird durch koordinative Netzstrukturen die thermische Instabilität gemindert.

Werden Kupferorganyle mit einem weiteren Äquivalent an LiR umgesetzt, bilden sich Kuprate (Gl. 8). Dieselben Verbindungen können durch Reaktion von 1 Äquivalent Kupfer(I)-salz mit 2 Äquivalenten Lithiumorganyl erhalten werden (Gl. 9). Letztere Umsetzung hat jedoch den Nachteil der Verunreinigung durch Lithiumsalze, die bei der Reaktion entstehen.

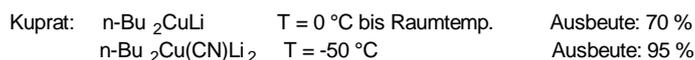
Die in den Gleichungen 8 und 9 dargestellten Kuprate werden als Neutralkomplexe oder Homokuprate (GILMAN-Reagenz) bezeichnet. Homokuprate werden am meisten in der organischen Synthese verwendet. Lithiumkuprate haben eine höhere thermische Stabilität als die entsprechenden Monoorganokupfer(I)-verbindungen (CuMe: $T_{\text{dec.}} < -15\text{ °C}$, LiCuMe₂: $T_{\text{dec.}} = 0\text{ °C}$) und sind in gebräuchlichen Lösemitteln löslich.



Für organische Synthesen sind auch Kuprate mit unterschiedlichen organischen Resten interessant (LiCuR_tR_n). Diese Mischkuprate lassen sich gemäß Gleichung 8 darstellen. Sie werden bevorzugt für Additionsreaktionen an α,β -ungesättigte Ketone verwendet. R_t steht für den übertragbaren, organischen Rest und R_n für den am Kupfer verbleibenden Rest („Dummy“-Ligand). Mischkuprate werden verwendet, wenn der zu übertragende Rest R_t kostenintensiv oder aufwendig herzustellen ist. Bei Additionsreaktionen mit dem vergleichbaren Homokuprat (LiCuR_tR_t) wird lediglich nur ein Organoligand übertragen. Als „Dummy“-Liganden eignen sich Alkynylreste^[50 - 54] (z.B. C≡CPr, C≡CSiMe₃), der (Methylsulfinyl)methylrest^[55], Sulfo-
ne^[56], der 2-Thienyl-^[57] und der Mesitylligand^[58].

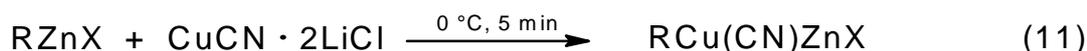
Besteht R_n aus CN⁻^[59], NR₂⁻^[10], PR₂⁻^[20, 21] oder SR⁻^[20, 21] werden die Verbindungen als Heterokuprate bezeichnet. Heterokuprate besitzen wie Mischkuprate die Fähigkeit zur Ligandenübertragung, sind jedoch weniger reaktiv. Die Vorteile dieser Verbindungsklasse liegen in der höheren Thermostabilität^[60, 61] gegenüber den gemischten Homokupraten und der leichten Verfügbarkeit der „Dummy“-ligandtragenden Kupfer(I)-ausgangsverbindungen. Organyle mit einem Lithium : Kupfer-Verhältnis von 1 : 1 werden als low-order Kuprate bezeichnet.

Ist das Li : Kupferverhältnis $\neq 1$ spricht man von high-order Kupraten. Bei den high-order Verbindungen wird ebenfalls zwischen Homokupraten (z.B. R_3CuLi_2) bzw. Heterokupraten (z.B. $R_2Cu(CN)Li_2$) unterschieden. Synthetisiert werden die high-order Heterokuprate durch Umsetzung von 2 Äquivalenten RLi bzw. jeweils einem Äquivalent R_tLi und R_nLi mit $CuCN$.

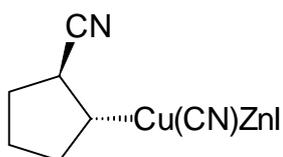
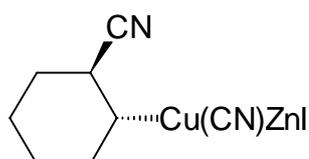


High-order Organokuprate besitzen gegenüber den GILMAN-Kupraten (R_2CuLi) eine erhöhte Reaktivität (Gl. 10) und eine größere Diastereoselektivität bei 1,4-Additionen.

Kupratkomplexe werden auch mit magnesiumorganischen Verbindungen (GRIGNARD-Reagentien)^[62, 63] und mit Zinkorganyle vom Typ $RZnX$ ($X = \text{Halogen}$) gebildet.



Zur Darstellung der funktionalisierten Zink-Kupfer-Reagentien werden die Zinkorganyle mit $CuCN \cdot 2LiCl$ bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Gl. 11)^[64]. Der Einsatz von $CuCN \cdot 2LiCl$ erfolgt wegen seiner guten Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Die von KNOCHEL et al.^[8, 65 - 68] dargestellten funktionalisierten Zinkkuprate, z.B. Verbindung **a** und **b**, sind bedeutsam für die orga-

**a****b**

nische Synthese optisch aktiver Verbindungen. Diese Kuprate wurden in-situ erzeugt und umgesetzt.

Aufgrund der Löslichkeit der Kuprate konnten durch eine Reihe spektroskopischer Verfahren^[22, 69] (NMR, RKSA, IR) die Strukturen aufgeklärt werden. So liegen einfache Homokuprate als Dimere vor, während bei den high-order Komplexen solventabhängige Gleichgewichte^[70, 71] existieren.

Kupfer(I)-organische Verbindungen lassen sich ebenfalls durch direkte Metallierung CH-acider Verbindungen darstellen. Ausgangsstoffe dafür sind Kupferorganyle wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuMe}$ ^[72] (Gl. 12). Der Nachteil dieser Synthesemethode ist die lange Reaktionsdauer. Verursacht wird dies durch die Schwerlöslichkeit der Monoorganokupferverbindungen und der damit verbundenen heterogenen Umsetzung.



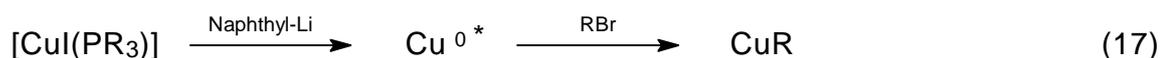
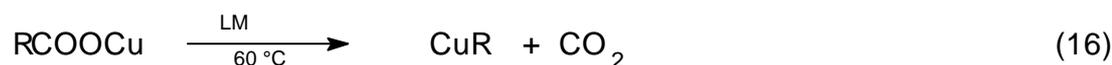
Diese Darstellungsmethode wird auch zur Synthese von Alkynylkupfer(I)-verbindungen durch Umsetzung von ammoniakalischen CuCl mit terminalen Alkinen genutzt^[73, 74] (Gl. 13).

Zur Metallierung CH-acider Verbindungen eignet sich auch Kupfer(I)-tert.-butoxid^[75]. Es wird ebenfalls zur Synthese von CpCuL eingesetzt. Die Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{O}i\text{Bu})$ in organischen Lösemitteln erweist sich als Vorteil gegenüber den in Gleichung 12 aufgeführten Verbindungen vom Typ CuR.

Zur direkten Metallierung von Cyclopentadien eignet sich Kupfer(I)-oxid^[76] (Gl. 14).



Neben der Metallierung und der Transmetallierung gibt es noch Synthesemethoden, die in ihrer Anwendbarkeit jedoch nur begrenzt einsetzbar sind. Zu diesen Reaktionen gehört der Kupfer-Halogen-Austausch (Gl. 15), der zur Darstellung von Perfluor-tert.-butylkupfer(I)^[6] verwendet werden kann und die Decarboxylierung von Kupfer(I)-carboxylaten^[77] (Gl. 16).



Alternativ kann auch die Umsetzung von aktiviertem, nullwertigem Kupfer (RIEKE-Kupfer) mit Alkylhalogeniden^[78] (Gl. 17) durchgeführt werden. Das aktivierte Kupfer wird durch Re-

duktion von Kupfer(I)-salzen mit Naphthyllithium erhalten. Synthesen mit RIEKE-Kupfer verlaufen in hohen Ausbeuten.

Die Reaktion von Isocyaniden mit Kupfer(I)-organylen führt durch Insertion der Isocyanide in die Kupfer-Kohlenstoff-Bindung von Arylkupferverbindungen zu neuen kupferorganischen Komplexen^[79]. Die durch diese Insertionsreaktionen erhaltenen Produkte fallen in hohen Ausbeuten an.

2.2. Elektrochemische Darstellung von Metallorganylen

2.2.1. Methodik der Elektrosynthesen

Die Elektrosynthesen von Organometallverbindungen unterliegen grundsätzlich den gleichen elektrischen und elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten wie jedes elektrolytische Verfahren. Nach dem FARADAYschen Gesetz ist die umgesetzte Stoffmenge dem Produkt aus geflossener Stromstärke und Zeitdauer der Elektrolyse proportional. Dagegen bestimmt das Elektrodenpotential E der Arbeitselektrode ob der gewünschte Elektrodenprozeß energetisch möglich ist.

$$\Delta G = -zFE \quad (18)$$

Man unterscheidet, je nachdem welche dieser elektrischen Größen während einer Elektrolyse kontrolliert wird, zwischen galvanostatischen und potentiostatischen Elektrolysen. Bei galvanostatischen Elektrolysen ist die Stromdichte konstant. Unter Stromdichte ist die auf die Elektrodenoberfläche A_0 bezogene Stromstärke I zu verstehen (Gl. 19).

$$j = \frac{I}{A_0} \quad (19)$$

Wird das Elektrodenpotential konstant gehalten, spricht man von potentiostatischen Elektrolysen. Man bedient sich hierbei gewöhnlich elektronischer Regler, sogenannter Potentiostaten.

Die großtechnischen anorganischen Elektrolysen werden unter galvanostatischen Bedingungen betrieben. Dabei liefert die Zellstrom Informationen über den Stoffumsatz der Elektrolyse.

Die Zellspannung setzt sich aus der Potentialdifferenz von Anode und Kathode und dem Spannungsabfall im Elektrolyten (iR) zusammen. Zusätzlich treten an stromdurchflossenen Elektro-

den noch Überspannungsanteile auf, die dazu führen, daß die benötigte Zellspannung U_{Z_i} größer ist als die thermodynamisch notwendige Differenz der Elektrodenpotentiale für die elektrochemische Reaktion.

$$U_{Z_i} = E_{A_i} - E_{K_i} + iR \quad (20)$$

Bei diesen Verfahren sind neben der Hauptreaktion entweder keine anderen elektrochemischen Reaktionen möglich, oder sie laufen bei Potentialen ab, die sich auch unter galvanostatischen Bedingungen während des technischen Verfahrens nicht einstellen.

Die Situation ist in der organischen Elektrochemie und bei der Elektrosynthese organometallischer Verbindungen deutlich anders. Organische Verbindungen unterliegen häufig mehreren Durchtrittsreaktionen, deren Potentiale nur wenig differieren. Um definierte Prozesse ablaufen zu lassen, sind eine genaue Potentialkontrolle und die Potentialkonstanz unumgänglich. Die potentiostatische Arbeitsweise ermöglicht dies während der gesamten Elektrolyse und ist häufig die Voraussetzung für eine selektive Elektrosynthese. Für die Anwendung im Labormaßstab und Synthesen kleinerer Substanzmengen ist die potentiostatische Arbeitsweise deshalb der galvanostatischen Methode überlegen und vorzuziehen. Aufgrund des hohen technischen Aufwandes durch Verwendung von drei Elektroden und der nötigen Regelelektronik kann jedoch die potentiostatische Elektrosynthese für großtechnische Maßstäbe kaum eingesetzt werden. In diesen Fällen muß auf eine kontinuierliche, in Kaskadenzellen durchgeführte Elektrolyse zurückgegriffen werden, wobei eine schrittweise Reduzierung der Zellspannung dem Stoffumsatz angeglichen sein muß.

2.2.2. Lösemiteleinflüsse

Neben der Methodik der Elektrolyse spielen auch die eingesetzten Lösemittel eine wichtige Rolle, da diese die elektrochemischen Eigenschaften von Ionen und Radikationen beeinflussen. Die am häufigsten eingesetzten Lösemittel sind Wasser oder wäßrige Mischungen organischer Solventien, die jedoch für eine Synthese metallorganischer Verbindungen nicht verwendet werden können. Die Elektrosynthese von Organylverbindungen muß deshalb in nichtwäßrigen Medien durchgeführt werden, wobei einige Sachverhalte zu berücksichtigen sind.

Das Lösemittel sollte so gewählt werden, daß die stattfindenden Elektrolysen (Reduktion wie

auch Oxidation) im sogenannten Potentialfenster liegen. Als Potentialfenster wird der Potentialbereich bezeichnet, in dem weder ein anodischer noch ein kathodischer Angriff des Lösemittels erfolgt (Abb. 1).

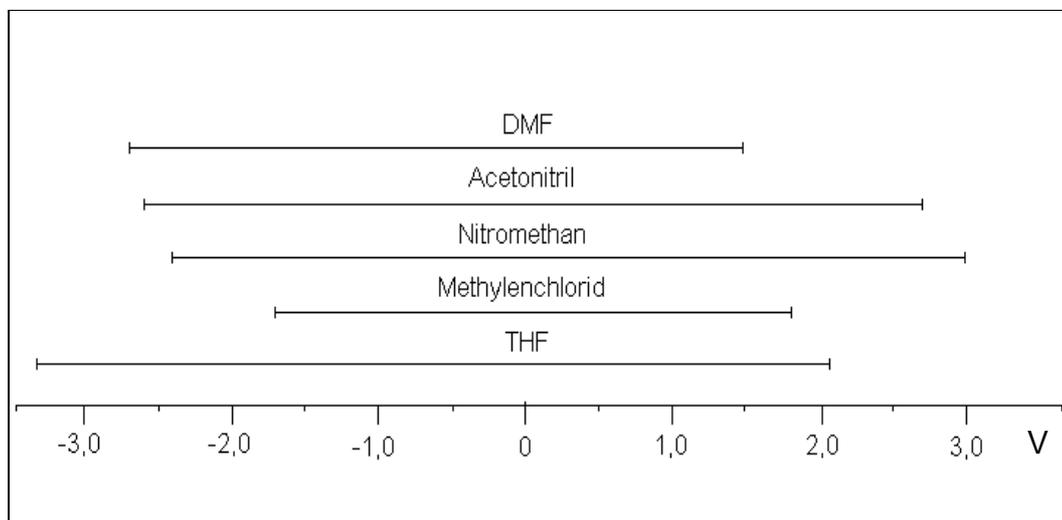


Abb. 1: Potentialfenster einiger Lösemittel an der Platinelektrode (entnommen aus [80])

Für die Elektrolyse sind protische wie auch aprotische Lösemittel geeignet, wobei den aprotischen Solventien der Vorrang zu geben ist, da Folgereaktionen mit Radikationen zurückgedrängt werden. Ein für die Elektrosynthese häufig eingesetztes Solvens ist trotz seiner merklichen Toxizität Acetonitril. Durch den niedrigen Siedepunkt kann eine leichte Abtrennung aus der Reaktionsmischung erfolgen. Soll jedoch erreicht werden, daß die elektrochemisch aktiven Substanzen direkt ohne Einbeziehung des Lösemittels an der Elektrodenoberfläche reagieren, müssen für kathodische Prozesse basische bzw. nukleophile Solventien und für anodische Prozesse saure bzw. elektrophile Solventien verwendet werden.

Ein wichtiger Aspekt für die Auswahl eines geeigneten Lösemittel zur elektrochemischen Synthese metallorganischer Verbindungen ist die Komplexierung in der Lösung enthaltener Metallionen durch das Solvens. So werden in Acetonitril vorhandene Kupfer(I)-kationen als Komplexion der Form $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ solvatisiert.

Nach dem Konzept von PEARSON sind Komplexierungsreaktionen als Säure-Basen-Reaktionen zu betrachten, bei denen weiche Säuren mit weichen Basen und harte Säuren mit harten Basen reagieren. Der Begriff „weich“ steht dabei für eine hohe Polarisierbarkeit der Elektronensysteme, „hart“ für eine schwache Polarisierbarkeit. Die Komplexierung von Ionen durch das Lösemittel hängt somit von der Donor- bzw. Akzeptorfähigkeit des Lösemittel ab.

Die Donor- und Akzeptoreigenschaften von organischen Solventien lassen sich durch die GUTMANNschen Zahlen^[81] beschreiben. Die Fähigkeit zur Komplexierung von Kationen wird durch die „Donorzahl“ und für die Komplexierung von Anionen durch die „Akzeptorzahl“ ausgedrückt. Eine hohe Donorzahl bzw. hohe Akzeptorzahl steht für eine starke Komplexierungsfähigkeit des Lösemittels.

Lösemiteleinflüsse auf Ionen bewirken nachhaltige Veränderungen an den Redoxeigenschaften entsprechender Redoxpaare. Wechselwirkungen des Solvens mit der höher oxidierten Spezies eines Redoxpaares führt zur Verschiebung des Redoxpotentials zu negativeren Potentialen, da ΔG dieser Spezies erniedrigt wird (Gl. 18). Im Gegenzug erhöht sich das Redoxpotential bei Wechselwirkungen mit der reduzierten Form des Redoxpaares. Prinzipiell sind Solvenseinflüsse mit Kationen im höheren Oxidationszustand stärker. Ist jedoch das Lösemittel in der Lage als π -Akzeptor zu fungieren, und hat die reduzierte Form die Fähigkeit zur back donation, sind die Wechselwirkungen mit dem niederwertigen Metallion erhöht. Dieser Fall kann bei der Komplexierung weicher Kationen durch weiche Lösemittel auftreten, wobei eine Stabilisierung der niederwertigeren Oxidationsstufe erfolgt, wie sie in harten Solventien nicht auftritt. Diese Wechselwirkungen sind der Grund für die erhöhte Stabilität von Kupfer(I)-Ionen in Acetonitril, während in Wasser ausschließlich Kupferionen in der zweiten Oxidationsstufe vorhanden sind. Für die Elektrosynthese von Kupfer(I)-organen ist somit Acetonitril das Lösemittel der Wahl.

2.2.3. Leitsalzeinflüsse

Der Stofftransport in einer elektrochemischen Zelle erfolgt durch Diffusion, Konvektion und Migration, dem Transport von Ionen durch die Wirkung des elektrischen Feldes. Diese Transportprozesse bilden einen Beitrag zu den Überspannungen, die die bei einer Elektrolyse wirksame Zellspannung gemäß Gleichung 20 beeinflussen. Um die für einen bestimmten elektrochemischen Prozeß benötigte Spannung U_{z_i} möglichst niedrig zu halten, muß der Überspannungsanteil gering bleiben.

In gut leitenden Lösungen (vorwiegend wäßrige Systeme, die gut dissoziierte Verbindungen enthalten) ist der Ionentransport durch Migration gering. Bei der Verwendung von nichtwäßrigen Solventien kann jedoch dieser Transportmechanismus hohe Beträge erreichen. Zum Ausschalten der Migration wird daher ein Leitelektrolyt zugesetzt. Als Leitsalze werden neben

Alkalimetallsalzen vorwiegend Tetraalkylammoniumsalze verwendet, da diese eine ausreichende Löslichkeit in den meisten organischen Solventien besitzen.

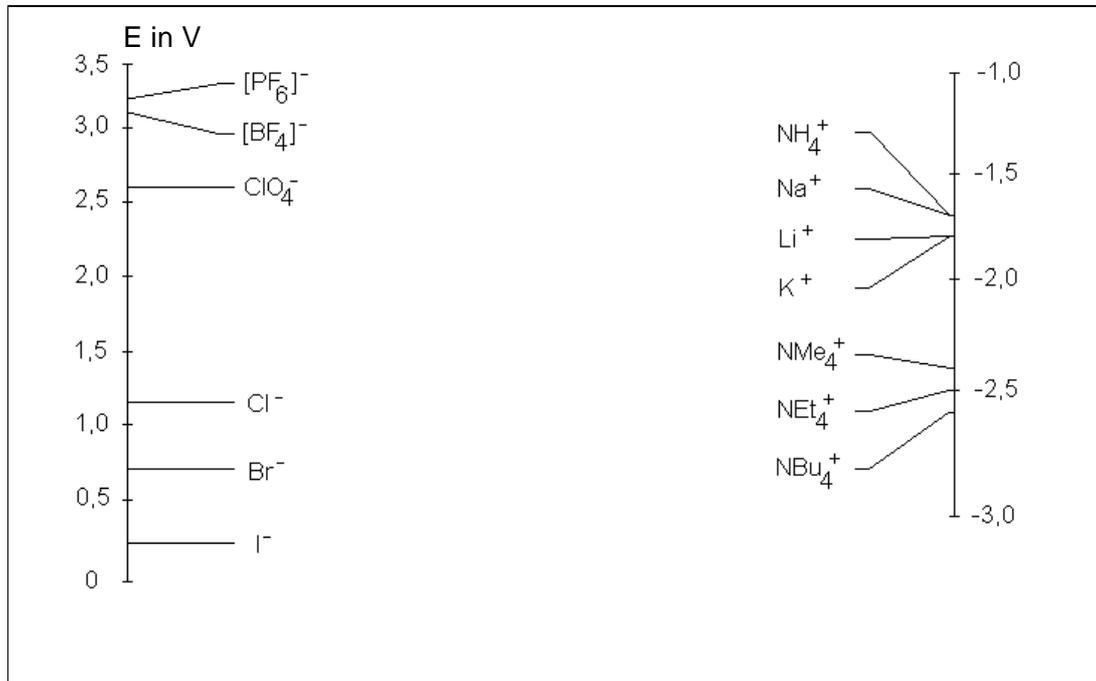


Abb. 2: Grenzpotentiale verschiedener Leitsalzionen in Acetonitril mit $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ an der Platinelektrode (Anionen) bzw. Quecksilberelektrode (Kationen) [80]

Zudem haben Tetraalkylkationen eine höhere kathodische Stabilität als die Kationen der Alkalimetalle (Abb. 2). Die kathodischen Grenzpotentiale der NR_4 -Ionen steigen in der Reihe $\text{H} < \text{Methyl} < \text{Ethyl} < \text{n-Butyl}$. Anodisch sind die Tetraalkylkationen sehr beständig, der oxidative Angriff erfolgt am jeweiligen Anion. Durch die Verwendung großer Anionen wie Perchlorat, Tetrafluorborat oder Hexafluorophosphat wird eine hohe anodische Stabilität erreicht.

Neben der elektrochemischen Stabilität wird die Wahl eines Leitelektrolyten auch durch den Einfluß auf das Redoxsystem der aktiven Verbindungen bestimmt. Die im Verlauf einer Elektrolyse entstehenden Ionen beziehen ihre Gegenionen aus dem Leitelektrolyten. Für die Elektrosynthese von metallorganischen Verbindungen sind die Wechselwirkungen der gelösten Metallionen mit Anionen des Leitsalzes von Bedeutung, da bei Komplexbildung die Bildung des gewünschten Organyls behindert und sogar verhindert werden kann. So bewirkt die Verwendung eines Chlorids als Leitsalz bei der Auflösung einer Kupferanode, daß in organischen Solventien mäßig lösliches CuCl oder der gut lösliche Chlorokomplex $[\text{CuCl}_2]^-$ entsteht. Die Bildung der erwarteten Kupfer(I)-organyle wird dadurch negativ beeinflusst, da die Kupfer(I)-ionen abgefangen werden und somit für eine Bindungsbildung mit den kathodisch generierten

Carbanionen bzw. Radikalanionen nicht in ausreichendem Maß verfügbar sind.

Die Wahl eines Leitsalzes kann auch den an Elektroden ablaufenden Mechanismus von Reaktionen verändern. Diese Einwirkung läßt sich durch den Gewinn an elektrostatische Energie bei der Bildung eines Ionenpaares beschreiben^[82]:

$$\Delta E_{el} = -\frac{e_0^2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot a} \quad (21)$$

Bei kleinen Werten von ΔE_{el} , die durch polare Lösemitteln (ϵ ist groß) in Kombination mit großen Leitsalzionen (a ist groß) erhalten werden, tritt bei Radikationen der Ionencharakter in den Vordergrund. In diesem Fall werden Reaktionsprodukte erhalten, die durch elektrophile bzw. nukleophile Reaktionsmechanismen entstehen. Dagegen ist in unpolaren Solventien (ϵ ist klein) bei Verwendung kleiner Leitelektrolytionen (a ist klein) mit Reaktionsprodukten zu rechnen, welche durch radikalische Folgereaktionen gebildet werden. Der Grund liegt im hohen Energiegewinn ΔE_{el} , der einer festeren Ionenbindung von Kation und Anion entspricht. Dadurch wird der ionische Anteil von Radikationen abgeschirmt und der Radikalcharakter verstärkt. Elektrochemische Reaktionen lassen sich so durch die Wahl des Lösemittels und Leitsalzes dahingehend steuern, daß Produkte erhalten werden können, die aus radikalischen oder elektrophilen/nukleophilen Folgereaktionen stammen.

Die Auswahl eines Leitelektrolyten hat auch Einfluß auf die Auflösung von Metallanoden, da die Anionen zu Veränderungen des Oxidationspotentials des betreffenden Metalles beitragen. So stellten DRAZIC et al.^[83a] für Aluminium und SCHÄFER et al.^[83b] für Kupfer fest, daß kleine, wenig polarisierbare Anionen dazu führen, daß sich die Metalle unedler verhalten als in Gegenwart von großen, polarisierbaren Gegenionen. Für die anodische Kupferauflösung wurde in der Reihe $\Gamma^- < \text{SCN}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^- < \text{ClO}_4^-$ ein Ansteigen des Oxidationspotentials beobachtet. Erklärt wird dieses Verhalten mit den unterschiedlichen Adsorptionenergien der Anionen und dem daraus folgenden Potential, bei dem die Adsorption am Metall erfolgen kann und dadurch die Metallauflösung ermöglicht wird.

2.2.4. Vorteile elektrochemischer Synthesen

Bei der Elektrosynthese kann auf die Darstellung chemischer Zwischenprodukte verzichtet werden, die Synthese der gewünschten Produkte erfolgt auf direktem Weg. Solche Direktsyn-

thesen sind die in Gleichung 29 und 30 aufgeführten Präparationen von $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ durch KUMAR und TUCK^[84] sowie von CuCH_2NO_2 durch BUCHTJAROW et al.^[85]. Bei diesen Reaktionen erfolgt die Darstellung der Kupfer(I)-verbindung durch die Reduktion des organischen Eduktes und die Oxidation des metallischen Kupfers. Beide elektrochemischen Schritte verlaufen zeitgleich. Mit Ausnahme des Leitsalzes kann auf den Einsatz weiterer Substanzen verzichtet werden. Nach KUMAR und TUCK stellt die Elektrosynthese eine signifikante Verbesserung gegenüber den herkömmlichen Methoden dar. Eine Reihe von Vorteilen der elektrochemischen Synthese wurde von BERSIER^[86] aufgeführt:

- 1) bessere Kontrolle jedes Reaktionsschrittes,
- 2) geringere Kosten (Tab. 2),
- 3) weniger ungewollte Nebenprodukte,
- 4) sicherere Arbeitsbedingungen.

Die Verringerung unerwünschter Nebenprodukte und die Reaktionskontrolle erfolgt durch die Konstanz des Arbeitselektrodenpotentials (Gl. 18). Von Interesse für die Synthese ist die Substitution gefährlicher Ausgangssubstanzen^[87]. Zudem verursacht das „Elektron“ im Vergleich mit den üblicherweise eingesetzten Reduktionsmitteln die geringsten Kosten (Tab. 2). Der Preis für kostenintensive Reduktionsmittel (LiAlH_4 , NaBH_4) ergibt sich zumeist aus dem aufwendigen Herstellungsprozeß, der über Zwischenprodukte geführt wird. Billigere Reduktionsmittel (Zinkstaub, Eisenpulver) sind dagegen wegen der geringeren Reaktivität nur begrenzt einsetzbar.

Tabelle 2: Preise verschiedener Reduktionsmittel im Verhältnis zur elektrochemischen Reduktion^[86]

Reduktionsmittel	Preisverhältnis pro Tonnenäquivalent
Elektron	1,0
Eisenpulver	3,4
Zinkstaub	3,6
NaBH_4	7,4
LiAlH_4	52,1

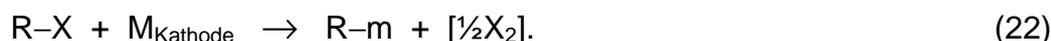
Ein weiterer Nachteil dieser Reduktionsmittel gegenüber dem „Elektron“ sind die in der Reaktionslösung enthaltenen metallhaltigen Nebenprodukte, die vom Endprodukt abgetrennt und

entsorgt werden müssen. Nachteilig bei der elektrochemischen Reduktion wirkt sich der Einsatz von Leitelektrolyten aus, da die Reinigung der Endprodukte teilweise arbeitsintensiv ist.

2.2.5. Allgemeine Methoden

Für die Präparation metallorganischer Verbindungen mittels Elektrosynthesen haben sich verschiedene Varianten bewährt.

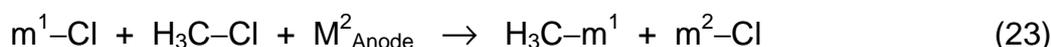
1) Durch Reduktion von organischen Verbindungen werden Radikale erzeugt, die mit dem Kathodenmaterial zu Metallorganen reagieren. Auf diese Weise wurden vor allem organometallische Verbindungen der Elemente Zinn, Blei und Quecksilber dargestellt. Die elektrochemische Synthese verläuft nach folgendem allgemeinen Schema:



R = Benzyl, Methyl, Ethyl

Dabei kennzeichnet M allgemein Metalle. Bei der Berücksichtigung der Ionenwertigkeit z_1 und zur Darstellung von jeweils einem Äquivalent eines Metallions wird die Bezeichnung m ($m = \frac{1}{z_1} M$) verwendet.

Zur Vermeidung einer anodischen Halogenentwicklung, die zur Zersetzung der Organometallverbindung führen würde, werden Opferanoden aus stark elektronegativen Metallen wie Magnesium, Aluminium oder Alkalimetallen eingesetzt. Eine Variante dieser Elektrosynthese ist die Darstellung von Organen der Elemente Zink, Aluminium, Antimon und Quecksilber in Salzschnmelzen dieser Metalle^[88].



$M^1 = Al, Sn, Sb, Hg$; $M^2 = Al, Zn, Mg, Sn, Alkalimetalle$

Die eingesetzten Metallchloride werden mit Chloralkanen umgesetzt (Gl. 23). Zum Abfangen des dabei freigesetzten Chlors verwendet man Opferanoden, die aus einem elektronegativeren

Metall als das des eingesetzte Metallchlorids ($m^1\text{-Cl}$) bestehen. Die weitere elektrolytische Spaltung dieser Chloride ($m^2\text{-Cl}$) (Gl. 23.a) ist jedoch von Nachteil.

2) Vielfältige Synthesemöglichkeiten ergeben sich aus der Reduktion metallorganischer Verbindungen, die sowohl zu Verbindungen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen (Gl. 24) führen können, oder es werden aus Organometallhalogeniden Radikalanionen gebildet, die unter Halogenidabstraktion in Organometallradikale zerfallen.



Diese intermediär erzeugten Radikale können in verschiedener Weise abreagieren. Als Folgereaktionen wurden Dimerisierungen, Disproportionierungen, Homolysen, Ligandenaustausch sowie Reaktionen mit dem Lösemittel nachgewiesen. Viele dieser Folgereaktionen liefern stabile Organometallverbindungen. Ausführlich werden diese Reaktionsmöglichkeiten von DES-SY^[89] und LEHMKUHL^[90] behandelt.

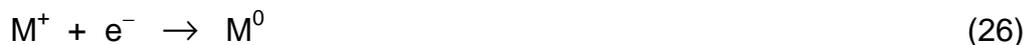
3) Durch anodische Oxidation organometallischer Substanzen werden aus den organischen Resten Radikale erzeugt, die mit dem Anodenmetall zu Organylen reagieren. Es handelt sich hierbei um einen elektrochemisch induzierten Metallaustausch der bereits von HEIN^[91] 1924 beobachtet wurde und nach Gleichung (25) abläuft.



Wenn die aus dem Metall M^2 gebildeten Organometallverbindungen stabil sind, verläuft die Reaktion gemäß Gleichung 25. Im Fall instabiler Verbindungen treten Disproportions- oder Dimerisationsprodukte der organische Komponente auf. Als Ausgangsverbindungen eignen sich Alkalimetallorganyle und Organyle des Aluminiums bzw. des Magnesiums. Auf diese Weise wurden metallorganische Verbindungen von Metallen der 2. Nebengruppe und 3., 4. sowie 5. Hauptgruppe dargestellt^[92].

4) Eine interessante Synthesemöglichkeit von Übergangsmetall- π -Komplexen besteht in der Reduktion von Metallverbindungen und aliphatischen sowie cyclischen Di- oder Polyenen in geeigneten Lösemitteln. Je nach der Lage der Redoxpotentiale wird entweder die Metallver-

bindung oder das Olefin reduziert. In der sich anschließenden chemischen Reaktion wird der Organometall- π -Komplex gebildet.

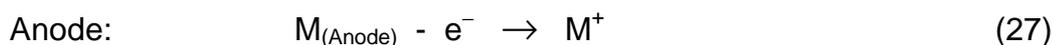


oder



Dieses Syntheseprinzip ist von LEHMKUHL^[93, 94] umfangreich bearbeitet worden, insbesondere hinsichtlich der Elektropräparation von Organoübergangsmetallkatalysatoren für die Diene-polymerisation. Die erste elektrochemische Synthese dieser Art wurde 1966 von MANAHAN^[95] ausgeführt. Als Komplex wurde Bis(1,5-cyclooctadien)kupfer(I)-perchlorat erhalten.

5) Eine Elektrosynthesemethode, die für die Präparation von Organylen mit Hauptgruppen- wie auch Nebengruppenmetallen Verwendung findet, ist die Reduktion der organischen Komponente bei gleichzeitigem Einsatz einer Opferanode. Durch die Reduktion werden Radikalanionen oder Carbanionen erzeugt (Gl. 27.a), die mit den in Lösung befindlichen Metallionen aus dem Anodenmaterial in einem chemischen Folgeschritt reagieren (Gl. 27.b).



Für RH können Nitroverbindungen^[85], Nitrile^[96, 97], Alkohole^[98], Thioalkohole^[99], Amine^[100] und weitere organische Substanzen verwendet werden. Beim Einsatz von Halogenderivaten ist zu vermerken, daß die Kohlenstoff-Halogen-Bindung gespalten wird und die entstehenden Halogenidanionen mit den von der Opferanode stammenden Kationen reagieren. In einem Fol-

geschritt können dann durch oxidative Insertion und Komplezierungen Verbindungen vom Typ RMX_2 bzw. RMX_3^- gebildet werden (Gl. 28 - 28.c).



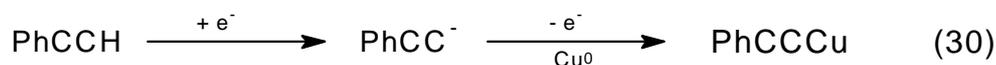
Bei Vorhandensein von Komplexbildnern sind Verbindungen mit der Zusammensetzung RMX_nL_m und mit geeigneten Leitelektrolyten vom Typ $\text{R}_4\text{N}[\text{RMX}_3]$ erhalten worden.

2.3. Elektrosynthese von Organokupferverbindungen

Die Elektrosynthese kann als alternative Darstellungsmethode für Kupfer(I)-komplexe angewandt werden. Durch Elektrolyse von Phenylacetylen in Acetonitril bzw. Aceton stellten KUMAR und TUCK^[84] die Kupfer(I)-verbindung des Phenylacetylen her (Gl. 30). Als Kathodenmaterial wurde Pt-Blech und für die Anode Cu-Folie verwendet. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösemittel ist Et_4NClO_4 eingesetzt worden. Die Zellspannung betrug 20 V bei einem Anfangsstrom I_0 von 20 mA. Bezüglich der aufgelösten Kupfermenge war die Ausbeute an Kupfer(I)-komplex quantitativ.



M = Co, Ni, Cu



Die elektrochemische Darstellung von Nitroalkylmetallorganen (Gl. 29) durch BUCHTJAROW et al.^[85] unterscheidet sich von der vorher beschriebene Methode durch die potentiostatische Arbeitsweise. Als Kathodenmaterial wurde ebenfalls Platin eingesetzt. Die Anode bestand aus den entsprechenden Metallen (Co, Ni, Cu). Die Konzentration an Leitsalz (Et_4NBr) lag im Bereich von 0,05 - 0,1 mol/l. Auch hier ist Acetonitril als Lösemittel verwendet worden.

Von BANAIT und PAHIL^[96, 97] konnten Organokupferverbindungen des zweiwertigen Kupfers synthetisiert werden. Die Darstellung der Kupferverbindungen erfolgte durch galvanostatische Reduktion der organischen Edukte an der Platinkathode und Verwendung einer Kupferopferanode, vergleichbar mit den Arbeiten von KUMAR und TUCK^[84]. Durchgeführt wurden die Elektrosynthesen in DMF mit $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ als Leitsalz. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist besonders die Kupfer(II)-verbindung mit Malonsäuredinitril interessant. Im Gegensatz zu dem von uns synthetisierten Kupfer(I)-komplexen wurde die Kupfer(II)-verbindung von BANAIT und PAHIL durch galvanostatische Elektrolyse bei einer Zellspannung von 5 V erhalten. Schwerlöslichkeit in gebräuchlichen Lösemitteln sowie eine grünbraune Farbe sind charakteristisch für diese Kupfer(II)-verbindung, die folgende Zusammensetzung hat: $\text{CuC}(\text{CN})_2$. Interessant ist, daß bei der Reduktion des Malonsäuredinitrils alle Wasserstoffatome abgespalten werden.

Die von den einzelnen Arbeitsgruppen synthetisierten Kupferverbindungen wurden durch unterschiedliche Arbeitsmethoden erhalten. BUCHTJAROW et al. verwendeten die potentialkontrollierte Elektrosynthese. Mit dieser Methode kann eine höhere Selektivität der Elektrolyse erzielt werden, da über das Elektrodenpotential E der entsprechende Elektrodenprozeß gesteuert wird (Gl. 18). BANAIT und PAHIL gaben der stromkontrollierten Arbeitsweise den Vorzug. Diese Arbeitsmethode ist weniger vorteilhaft als die potentiostatische Elektrolyse, da mehrere Elektrodenreaktionen ablaufen können. Vorteilhaft ist diese Elektrolyse, wenn an den Elektroden Deckschichten auftreten, da befriedigende Stoffumsätze erzielt werden können. Deckschichten führen bei potentiostatischen Elektrolysen zu einem starken Absinken des Zellstromes und damit zu geringen Raum-Zeit-Ausbeuten.

2.4. Organonitrilkupfer(I)-verbindungen

2.4.1. Einfluß der CN-Gruppe

Organische Verbindungen mit Substituenten die einen ausgeprägten $-I$ -Effekt besitzen, sind in der Lage, stabile Carbanionen zu bilden. Die Stabilisierung erfolgt durch Verschiebung von Elektronendichte vom Kohlenstoffatom zu den Substituenten. BUCHTJAROW et al.^[85] konnte bei der Elektrosynthese von Nitroalkylmetallorganyle das Auftreten von NO_2 -haltigen Carbanionen beobachten, die durch Reduktion der entsprechenden Nitroalkane entstanden. Aufgrund der vergleichbaren elektronischen Effekte von NO_2 - und CN-Gruppe darf davon ausgegangen

werden, daß Organonitrile bei der elektrochemischen Reduktion ebenfalls stabile Carbanionen ausbilden.

Nitrile mit in α -Stellung zur Nitrilgruppe gebundenem Wasserstoff sind elektrochemisch leicht reduzierbar. Der Grund für dieses elektrochemische Verhalten von Nitrilen ist die erwähnte Elektronendichteverchiebung in Richtung der Substituentengruppe, bei der benachbarten Wasserstoffatomen Elektronendichte entzogen wird, so daß eine leichte Abspaltung von Protonen erfolgen kann (Gl. 31). Dieser Effekt ist als CH-Acidität bekannt^[101].



Die Elektronendichte am Reaktionszentrum einer Verbindung beziehungsweise die Elektronendichteänderung durch Substituenten beeinflussen die Gleichgewichts- und die Geschwindigkeitskonstanten möglicher Reaktionen. Durch Elektronenverschiebung werden die Reaktivität der Verbindung und deren physikalischen Eigenschaften, wie das Dipolmoment oder das Redoxpotential, verändert.

Der elektronische Einfluß von Substituenten läßt sich auch durch Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen (LFE-Beziehungen) beschreiben. LFE-Beziehungen sind empirisch und lassen sich nicht unmittelbar aus thermodynamischen Gesetzen ableiten. Ihre Gültigkeit ist nur durch das chemische Experiment gesichert^[41]. Sie gelten für Moleküle mit einem gleichen oder chemisch hinreichend ähnlichen Reaktionszentrum und einem variablen Substituenten. Methoden zur Aufstellung von LFE-Beziehungen beschreiben LEFFLER und GRUNEWALD^[102], PALM^[103], WOLD^[104] und SJÖSTRÖM^[104, 105]. Zur Bestimmung von LFE-Beziehungen lassen sich Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten für Modellreaktionen, Dipolmomente, pK-Werte, chemische Verschiebungen und andere Molekülparameter verwenden.

Als Resultat von LFE-Beziehungen können elektronische Substituentenkonstanten, wie die HAMMETT-Konstanten (σ_{para} und σ_{meta}) für aromatische Verbindungen oder die TAFT-Konstante σ^* für aliphatische Reihen, beschrieben werden. Die Bestimmung der HAMMETT-Konstanten erfolgt durch die Dissoziation von m- und p-substituierten Benzoesäuren bei 25 °C in Wasser, wobei die Dissoziation von reiner Benzoesäure als Standardreaktion dient^[106]. Durch base- und säurekatalysierte Esterhydrolysen von YCOOR werden Substituentenkonstanten für aliphatische Verbindungen (TAFT-Konstante σ^*) erhalten^[107]. Als Standardsubstituent Y wird die CH₃-Gruppe verwendet. HAMMETT- wie auch TAFT-Konstanten sind ein

Maß für die elektronenziehende Wirkung von Substituenten relativ zu Wasserstoff^[41], dem der Wert 0 zugeordnet wird. Hohe positive Werte der Substituentenkonstanten treten bei elektronenziehenden Substituenten auf. Zu diesen Substituenten gehört die Nitrogruppe mit einer TAFT-Konstante von $\sigma^* = 0,63$. Die Nitrilgruppe verursacht ebenfalls einen ausgeprägten Elektronenzug, der sich in hohen HAMMETT-Konstanten ($\sigma_{\text{para}} = 0,66$, $\sigma_{\text{meta}} = 0,56$) bzw. einer hohen TAFT-Konstante ($\sigma^* = 0,58$)^[40, 41] widerspiegelt.

Unter dem Begriff Substituenteneffekte sind neben Isomerie- auch Mesomerieeffekte zusammengefaßt. Die Eigenschaften von Alkylverbindungen werden durch den Isomerieeffekt der Substituenten ($-I$ für Elektronenzug und $+I$ für Elektronendruck) stark beeinflußt. Bei aromatischen Verbindungen (z.B. Isophthalsäuredinitril) wird zusätzlich der Mesomerieeffekt M beobachtet, der durch Wechselwirkung mit delokalisierten Elektronen auftritt.

Für Mehrfachsubstitutionen an Benzolderivaten fand JAFFÉ^[108], daß sich der Substituenteneinfluß σ näherungsweise additiv verhält. Nach Prüfung von zahlreichen Reaktionen stellte er fest, daß folgende Beziehung:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sum \sigma \quad (32)$$

erfüllt ist. Mehrfachsubstitutionen führen ebenfalls bei Alkylverbindungen zur Verstärkung des Substituenteneinflusses. So erhöht sich beim Malonsäuredinitril im Vergleich zu Acetonitril die CH-Acidität. Wachsende CH-Acidität spiegelt sich in negativeren Reduktionspotentialen wider.

Eine Abschwächung der elektronischen Effekte von Substituenten erfolgt durch zwischengeschaltete Kohlenstoffketten (z.B. Methylengruppen, $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe). Mit steigender Kettenlänge verstärkt sich die Abschwächung der Substituenteneffekte. Ein Maß für die Abschwächung des Substituenteneffektes ist das Abschwächungsverhältnis e , das für eine Methylengruppe $0,43 \pm 0,06$ ^[40] beträgt. Für weitere Gruppen hat MILLER^[109] durchschnittliche e -Werte zusammengestellt.

Für Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen bedeutet der $-I$ -Effekt benachbarter Nitrilgruppen, daß eine erhöhte Polarisierung der Bindung eintritt. Der partielle Ionencharakter der kovalenten Kupfer(I)-Kohlenstoff-Bindung wird verstärkt, was sich in der Stabilisierung der betreffenden

Bindung widerspiegelt. Als Maß für solch eine Bindungsstabilisierung kann die Zersetzungstemperatur von Kupfer(I)-organyle dienen (Tab.4).

Zusätzlich zu den elektronischen Einflüssen tritt noch die Ausbildung von Koordinationsbindungen auf, die von YAMAMOTO et al.^[72], MARSICH und CAMUS^[110], BANAIT und PAHIL^[96, 97] für Organonitrilkupferverbindungen und von JÄGER et al.^[111, 112] für pseudoelementmodifizierte Nitritonen beschrieben wurden. Durch röntgenkristallographische Untersuchungen von $[\text{CuNCC}\{\text{C}(\text{CN})_2\}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[113] wurde festgestellt, daß die Koordination über den Stickstoff der endständigen CN-Gruppen erfolgt. Zudem zeigten quantenchemische Berechnungen zur Ladungsdichteverteilung von pseudoelementmodifizierten Nitritonen, daß an den terminalen Nitrilgruppen der höchste Ladungsanteil vorhanden ist.

Die Koordination der Nitrilgruppe bei Organonitrilkupfer(I)-verbindungen läßt sich im IR- bzw. Ramanspektrum durch eine Erniedrigung der CN-Valenzschwingung, verglichen mit dem reinen Nitril, erkennen. Die Änderung $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ der Wellenzahl beträgt dabei mehr als 100 cm^{-1} (Tab. 4).

2.4.2. Synthesemethoden und Eigenschaften von Organonitrilkupferverbindungen

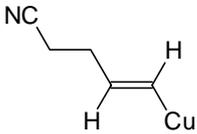
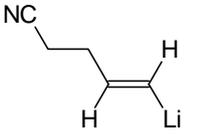
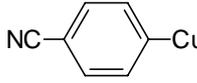
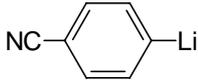
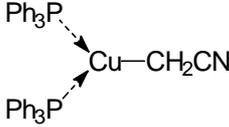
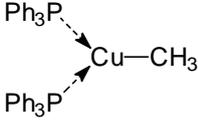
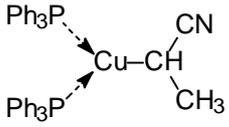
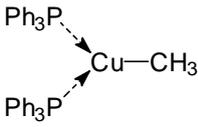
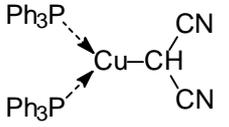
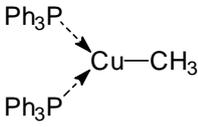
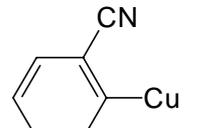
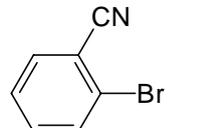
Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der in der Literatur beschriebenen Organonitrilkupfer(I)-verbindungen sind in Tabelle 3 zusammenfassend aufgeführt. Es können 4 Syntheseprinzipien unterschieden werden: Transmetallierung, Metallierung, Decarboxylierung und Umsetzung mit RIEKE-Kupfer.

Die Kupfer(I)-verbindungen **2** und **3** wurden von KNOCHEL et al.^[114] durch Transmetallierung von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ mit dem entsprechenden Lithiumorganyl, das bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Bromaren bzw. dem Iodalken dargestellt wurde, erhalten.

Von COREY und KUWAJIMA^[115] ist Cyanmethylkupfer(I) **1** aus CuI und metalliertem Acetonitril bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert worden. Das so dargestellte Kupferorganyl wurde nicht isoliert, sondern in-situ mit organischen Reaktionspartnern umgesetzt.

YAMAMOTO et al.^[72] erhielten durch Direktmetallierung mit Methylbis(triphenylphosphan)-kupfer aus Acetonitril $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCH}_2\text{CN}$ **4** bzw. aus Propionitril und Malonsäuredinitril die entsprechenden Organyle $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCH}(\text{Me})\text{CN}$ **5** und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuCH}(\text{CN})_2$ **6**. Die Umsetzungen wurden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in THF durchgeführt. Dieser Synthesemethode sind organische Verbindungen zugänglich, die über ausreichende CH-Acidität verfügen.

Tabelle 3: Darstellungsmethoden von Organonitrilkupfer(I)-verbindungen

Produkt	Edukt	Syntheseverfahren	Lit.
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}$ 1	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Li}$	Transmetallierung Gl. 7	[115]
 2		Transmetallierung Gl. 7	[115]
 3		Transmetallierung Gl. 7	[114]
 4		Metallierung Gl. 12	[72]
 5		Metallierung Gl. 12	[72]
 6		Metallierung Gl. 12	[72]
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cu}$ 7	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	Umsetzung mit RIEKE-Kupfer Gl. 17	[78]
 8		Umsetzung mit RIEKE-Kupfer Gl. 17	[117]
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}$ 1	$\left(\text{NC}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O} \right)_2 \text{Cu}$	Decarboxylierung Gl. 16	[116]
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}$ 1	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OCu}$	Decarboxylierung Gl. 16	[116]

Durch Decarboxylierung wurde von TSUDA et al.^[116] ebenfalls Cyanmethylkupfer **1** aus dem Cu(II)-salz der Cyanoessigsäure gemäß Gleichung 16, bzw. aus Kupfer(I)-acetat präpariert. In Gegenwart von Triphenylphosphan entsteht Cyanmethylbis(triphenylphosphan)kupfer(I) **4**. Bei der Decarboxylierung von Kupfer(II)-cyanoacetat tritt als Nebenprodukt Succinonitril auf.

Als weitere Synthesemöglichkeit für Organonitrilkupfer(I)-verbindungen hat sich die direkte Umsetzung von Bromnitrilen mit aktiviertem nullwertigem Kupfer nach RIEKE^[78, 117] bewährt. Die Kupferspezies wurde im Fall der Alkylverbindung **7** durch Reduktion von n-Bu₃PCuI erhalten. CuCl · S(CH₃)₂ diente als Edukt für aktives Kupfer zur Umsetzung mit 2-Cyanphenylkupfer **8**.

Das thermische Verhalten von Organonitrilkupfer(I)-komplexen wird durch die elektronenziehenden Nitrilgruppen deutlich mitbestimmt. Dieses Verhalten ist bei den Alkylkupferverbindungen erheblich stärker ausgeprägt als bei den Arylkupferkomplexen, da für die erstgenannten Substanzen der Einfluß der Nitrilgruppe (–I-Effekt) stärker ist. Grundsätzlich bestimmt die elektronische Struktur (z.B. Elektronendichteverteilung; delokalisierte Elektronen) einer Verbindung wie stark Substituenteneffekte wirken. Bei aromatischen Systemen wird der Einfluß von Substituenten besonders durch die delokalisierten Elektronen im Ring bestimmt. Die freien Elektronen des Ringsystems werden leichter in Richtung des Elektronenzuges (in Richtung der Nitrilgruppe) verschoben. Das führt dazu, daß der –I-Effekt des Substituenten abgeschwächt wird.

Die Bindungspolarisierung durch die CN-Gruppe spiegelt sich besonders in der Erhöhung der Zersetzungs- oder Schmelztemperatur wieder. In Tabelle 4 ist deutlich der stabilisierende Effekt des CN-Restes erkennbar, der mit zunehmender Anzahl an Nitrilgruppen zunimmt. So zersetzt sich Methylkupfer unterhalb 0 °C, während bei den nitrilsubstituierten Methylkupferverbindungen eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur zu verzeichnen ist. Mit sinkender Acidität des Nitrils (z.B. MeCH₂CN) wird dagegen eine Abnahme der Thermostabilität beobachtet, weil der polarisierende Effekt der CN-Gruppe durch den Elektronendruck der Methylgruppe verringert wird. Durch Komplexbildung mit z.B. Phosphanliganden wird eine Steigerung der thermischen Stabilität beobachtet.

Der Stabilisierungseffekt durch Triphenylphosphan ist jedoch geringer als die Stabilisierung durch die Nitrilgruppe. Gründe für die höhere Thermostabilisierung der CN-Gruppe sind nicht nur in der Polarisierung der Kupfer-Kohlenstoff-Bindung, sondern auch in der Koordinationsfähigkeit der Nitrilgruppe zu suchen.

Tabelle 4: Zersetzungstemperaturen einiger Organonitril-
kupfer(I)-komplexe

Komplex	Zersetzungstemperatur in °C	$\Delta\nu_{C\equiv N}$ (cm ⁻¹)
CuMe	> -15 ^[73]	–
CuCH ₂ CN	100 ^[116]	k.A.
CuCH(CN) ₂	200 ^[110]	k.A.
(Ph ₃ P) ₂ CuMe	75 - 76 ^[44]	–
(Ph ₃ P) ₂ CuCH ₂ CN	188 ^[72]	- 120
(Ph ₃ P) ₂ CuCH(CN) ₂	216 ^[72]	- 120 - 175
(Ph ₃ P) ₂ CuCH(Me)CN	179 ^[72]	- 140

Durch intermolekulare π -Bindungen werden Koordinationspolymere erhalten, die zur Stabilisierung der Organonitrilkupferverbindungen beitragen. Die Komplexierung benachbarter Kupferatome durch die CN-Gruppe lässt sich durch eine Erniedrigung der CN-Valenzschwingung von mehr als 100 cm⁻¹ im IR-Spektrum lokalisieren.

Eine Eigenschaft, die eng mit der Ausbildung der polymerer Strukturen verbunden ist, besteht in der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in gebräuchlichen Lösemitteln. Kupfer(I)-organyle sind jedoch in der Lage, lösliche Kuprate zu bilden, die über katalytische Aktivitäten verfügen (Kap. 2.1.). Lösliche Kupfer(I)-verbindungen werden erhalten, wenn schwerlösliche Cu-Verbindungen zum Beispiel mit Organylen vom Typ RLi, RMgX, RZnX umgesetzt werden.

Neben der erhöhten Thermostabilität wird bei Organonitrilkupferverbindungen auch eine Erniedrigung der Luftempfindlichkeit beobachtet. Unter Schutzgas sind diese Substanzen über mehrere Wochen haltbar. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff erfolgt insbesondere bei den Cyanoarylkupferverbindungen eine oxidative Kupplung^[117].

Durch die Unlöslichkeit in gebräuchlichen organischen Solventien ist die Aufklärung der Struktur der Organonitrilkupfer(I)-verbindungen erschwert. YAMAMOTO et al.^[72] beschrieben mögliche tautomere Formen von Cyanoalkylkupferderivaten (Abb. 3).

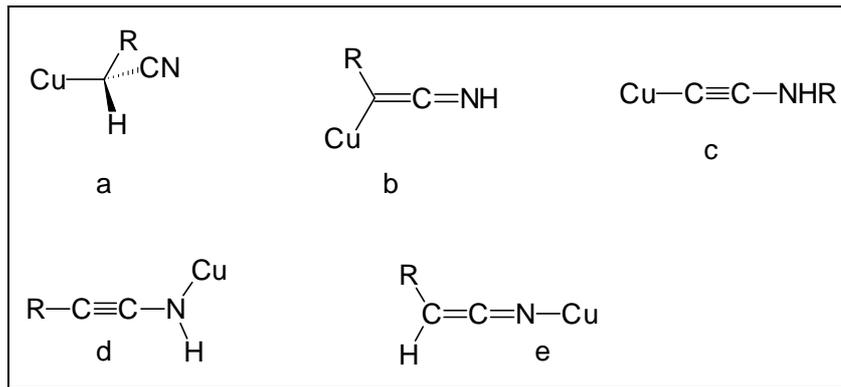


Abb. 3: Von YAMAMOTO^[72] diskutierte tautomere Strukturen von Cyanoalkylkupferderivaten

Zur Identifizierung dieser Strukturen können charakteristische IR- und/oder Ramanschwingungen herangezogen werden. So sollten bei den Verbindungen a - e die folgende Banden in den Schwingungsspektren auftreten:

Verbindung a :	Cu–C-Valenzschwingung	350 - 400 cm ⁻¹ [118]
	C≡N-Valenzschwingung	2240 - 2260 cm ⁻¹ (Normalbereich)
In Cu-organischen Verbindungen können Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen bis zu 175 cm ⁻¹ (Tab. 4) erreichen.		
Verbindung b :	Cu–C-Valenzschwingung	350 - 400 cm ⁻¹ [118]
	C=N-Valenzschwingung	1625 - 1725 cm ⁻¹
	C=C-Valenzschwingung	1635 - 1690 cm ⁻¹
	=N–H-Valenzschwingung	3100 - 3500 cm ⁻¹
Verbindung c :	Cu–C-Valenzschwingung	350 - 400 cm ⁻¹ [118]
	C≡C-Valenzschwingung	2100 - 2260 cm ⁻¹
	–NH–R-Valenzschwingung	3300 - 3450 cm ⁻¹
Verbindung d :	wie Verbindung c , aber keine Cu–C-Valenzschwingung	
	dafür: Cu–N-Valenzschwingung	200 - 300 cm ⁻¹ [118]
Verbindung e :	Cu–N-Valenzschwingung	200 - 300 cm ⁻¹ [118]
	C=N-Valenzschwingung	1625 - 1725 cm ⁻¹
	C=C-Valenzschwingung	1635 - 1690 cm ⁻¹

Mit Ausnahme der Cu–C- und Cu–N-Schwingungen handelt es sich bei den Werten für alle Valenzschwingungsbanden (entnommen aus [119]) um die Normalbereiche in organischen Substanzen. Bei metallorganischen Verbindungen, hier Kupfer(I)-organyle, muß mit Verschiebungen der Banden zu niedrigen Wellenzahlen gerechnet werden, da gemäß Gl. 33 eine Erhöhung der reduzierten Masse (m_R) zu einer kleineren Wellenzahl ν führt.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_R}} \quad (33)$$

3. Ergebnisse und Diskussion

Aus organischen Verbindungen, die über aktivierte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen verfügen, wurde versucht, mit Hilfe elektrochemischer Direktsynthesen Kupfer(I)-organyle darzustellen. Durch die Elektrosynthese sollten die Nachteile herkömmlicher Synthesemethoden für Kupfer(I)-verbindungen, besonders der Einsatz von Hilfsmetallen wie z.B. Lithium, umgangen werden. Zu diesem Zweck ist metallisches Kupfer, bei gleichzeitiger Reduktion von CH-aktivierten Substanzen, anodisch aufgelöst worden. Die Kupfer(I)-kationen bildeten mit den generierten Carbanionen/Radikalanionen in der Synthesezelle Kupfer(I)-verbindungen.

Als organische Substanzen wurden Malonsäuredinitril (MSDN), 1,1,3,3-Tetracyanpropan (TCPH), Isophthalsäuredinitril (IPDN), Diphenylacetonitril und Malonsäurediethylester ausgewählt, da in diesen Verbindungen aufgrund der elektronischen Effekte der Nitrilgruppe bzw. der Estergruppe die gewünschte CH-Aktivierung vorhanden sein sollte. In Fall von MSDN, TCPH und IPDN konnten Kupferverbindungen erhalten werden. An allen organischen Substanzen erfolgten elektrochemische Untersuchungen zum Reduktionsverhalten mittels Platin- und Kupferelektroden.

3.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen am Grundelektrolytssystem

Zur Bestimmung des möglichen Potentialfensters des Grundelektrolytssystems dienten cyclovoltammetrische Untersuchungen. Vor den Messungen mit den CH-aciden Verbindungen mußte außerdem abgeklärt werden, ob im interessierenden kathodischen Potentialbereich Durchtrittsreaktionen auftreten, die von Verunreinigungen des Lösemittels oder des Leitsalzes stammen. Zu diesem Zweck wurde das Grundelektrolytssystem aus Acetonitril und $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (Leitsalz) im Potentialgebiet von -2200 bis -270 mV (vs. SCE) untersucht.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich, verhält sich das System sowohl an der Kupfer- wie auch an der Platinelektrode im kathodischen Potentialbereich elektrochemisch inert, das heißt, daß erwartungsgemäß^[82] weder Leitsalz noch das Lösemittel elektrochemisch angegriffen werden und keine störenden Verunreinigungen vorhanden sind.

An der Kupferelektrode läßt sich bei einem Potential von -270 mV die beginnende anodische Oxidation von Cu zu Cu^+ beobachten (Abb. 4a). Die Ladungsstufe der Kupferionen ist coulometrisch nachgewiesen worden. Die gebildeten Kupfer(I)-kationen liegen durch Komplexie-

rung mit Acetonitril in Form von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Ionen vor, die eine tetraedrische Struktur^[120] aufweisen.

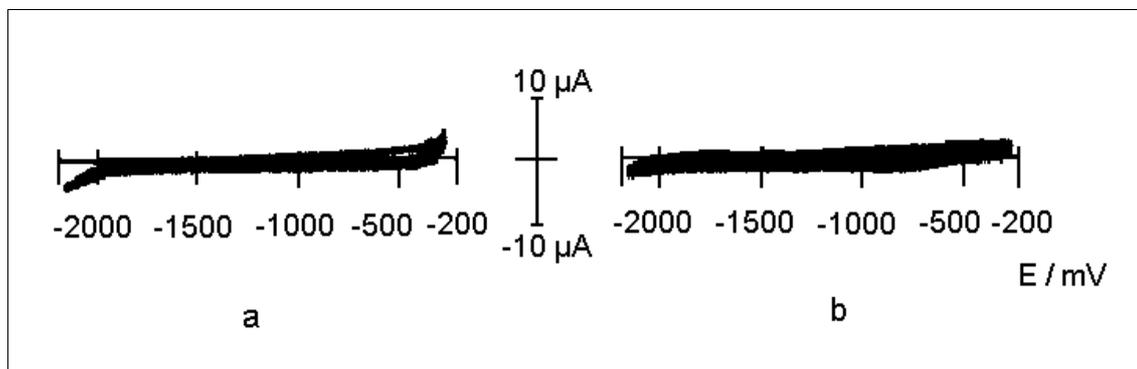


Abb. 4a und 4b: Cyclovoltammogramme des Grundelektrolyten Acetonitril + $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) an der Kupfer- (a) und Platinelektrode (b)

Durch das Leitsalz werden die Gegenionen zur Verfügung gestellt, so daß $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in gelöster Form vorliegt, welches mit organischen Anionen zu Kupfer(I)-verbindungen reagieren kann.

3.2. Elektrochemische Untersuchungen von Malonsäuredinitril an Platin- und Kupferelektroden

Als erste Substanz wurde das MSDN verwendet, da durch Addition der Substituenteneffekte (–I-Effekt) der beiden geminalen Nitrilgruppen eine deutliche Schwächung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung auftreten sollte. Diese CH-Acidität ist gekennzeichnet durch eine leichte Abspaltung des Wasserstoff vom Kohlenstoffatom. Die Reduktion des MSDN erfolgte mit dem Ziel, das entsprechende Carbanion zu erzeugen.

Das Reduktionspotential von Malonsäuredinitril wurde cyclovoltammetrisch bei 100 mV/s Vorschubgeschwindigkeit an der stationären Platinelektrode mit -1680 mV bestimmt (Abb. 5). Beim diesem Potential entsteht das Dicyanmethyl-Anion unter H-Abstraktion.

Nach BUCHTJAROW^[85] verläuft die Bildung von Carbanionen nach folgendem Mechanismus:



In einem Einelektronenschritt wird eine aktivierte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung unter Bildung atomaren Wasserstoffs gespalten. Die negativ geladenen Carbanionen bilden dann mit den entsprechenden Gegenionen, die vom Leitsalz stammen, salzartige Verbindungen vom Typ $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+[\text{RR}'\text{C}]^-$ ^[85]. Der Peak bei einem Potential von +360 mV im Cyclovoltammogramm in Abb. 5 ist auf die elektrochemische Oxidation von $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+[\text{RR}'\text{C}]^-$ zurückzuführen. Im vorliegenden Fall handelt es sich um $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$.

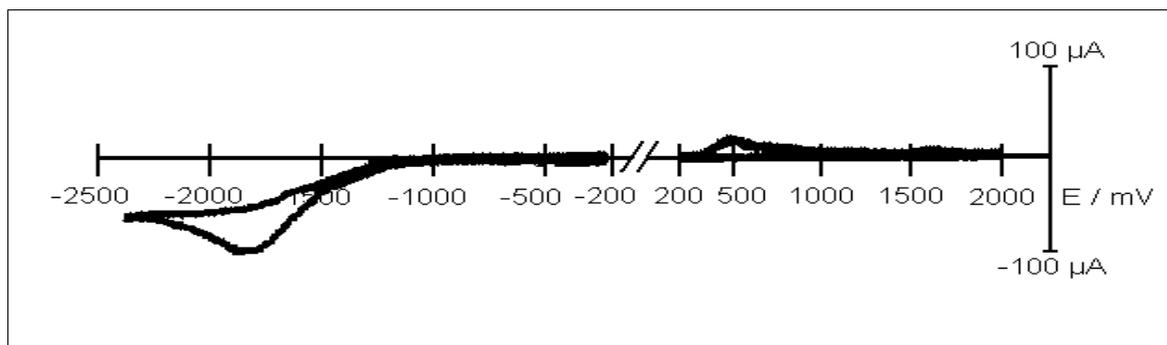


Abb. 5: Cyclovoltammogramm von Malonsäuredinitril an Platin: $c_{\text{MSDN}} = 0,1 \text{ mol/l}$; $v_{\text{Scan}} = 100 \text{ mV/s}$

Für weitere cyclovoltametrische Untersuchungen, hinsichtlich der Elektrosynthese kupferorganischer Verbindungen durch Einsatz einer Opferanode, wurde eine stationäre Kupferelektrode verwendet.

In Abb. 6a ist die Reduktion des Malonsäuredinitrils bei einem Potential von -1875 mV erkennbar. Bei Potentialen positiver -270 mV beginnt die Auflösung der Kupferanode. Mit der Kupferauflösung ist der Reduktionspeak bei -450 mV eng verbunden, da hier die solvatisierten Kupfer(I)-kationen reduziert werden. Die Abhängigkeit dieses Reduktionspeaks von der Kupferoxidation äußert sich darin, daß eine Erhöhung des anodischen Potentials/Stromes und/oder eine Verlängerung der Verweildauer im anodischen Potentialgebiet zu einem höheren Peakstrom bei -450 mV führt. Findet keine Auflösung der Anode statt (Umkehrpotential < -270 mV), ist keine Reduktion bei diesem Potential beobachtbar.

Wird der Arbeitsmodus geändert, indem das Potential für 60 s bei -1875 mV und anschließend bei -200 mV ebenfalls 60 s verweilt, so tritt bei -980 mV ein Reduktionspeak auf, der von der gebildeten Kupferverbindung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ stammt (Abb. 6b). Dafür verschwindet der Peak für die Reduktion der $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Ionen ($E = -450 \text{ mV}$), da die Bildung der Kupfer(I)-verbindung durch Reaktion der solvatisierten Kupfer(I)-kationen mit

den in Lösung befindlichen Dicyanmethylcarbanionen erfolgt. Die Elektrolytlösung verarmt somit in Elektrodennähe an Kupfer(I)-ionen, so daß keine Reduktion dieser Kationen mehr möglich ist.

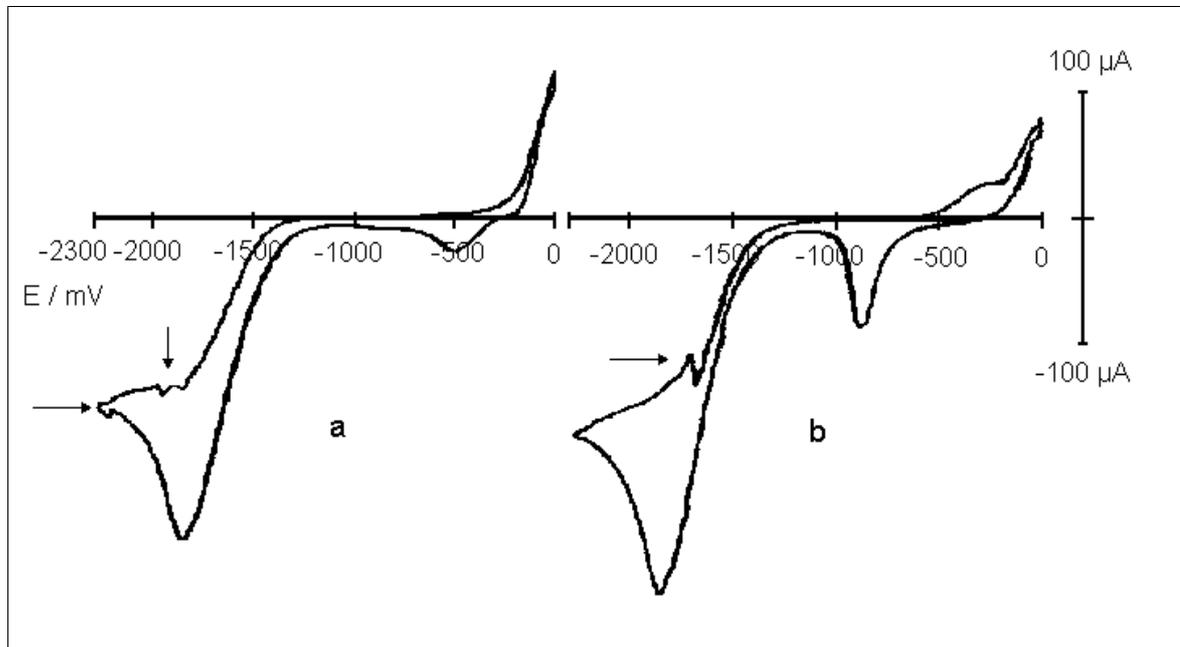


Abb. 6: Cyclovoltammogramme von Malonsäuredinitril an der Kupferelektrode, $c_{\text{MSDN}} = 0,1$ mol/l; $v_{\text{scan}} = 100$ mV/s; a: „normales“ Cyclovoltammogramm; b: Cyclovoltammogramm nach jeweils 60 s Verweildauer bei -1875 mV und anschließend -200 mV

Das $\text{HC}(\text{CN})_2$ -Anion kann dabei als zweizähniger Ligand, vergleichbar mit der $\text{Zn}(\text{II})$ -verbindung^[121], wirken. Es trägt auf jeden Fall zum polymeren Aufbau der Kupfer(I)-verbindung bei.

Die Vorschubgeschwindigkeit betrug in beiden Cyclovoltammogrammen 100 mV/s. Sind mehrere Zyklen nach der in Abb. 6b beschriebenen Methode längere Zeit durchgeführt worden, so reicherte sich die Reaktionslösung mit $\text{HC}(\text{CN})_2$ -Anionen an. In diesem Fall war der Reduktionspeak bei -980 mV trotz gereinigter Elektrodenoberfläche permanent vorhanden.

Durch Gasblasenbildung treten in den Cyclovoltammogrammen bei Potentialen kathodischer als -1875 mV Störungen auf, die in Abb. 6a und 6b durch Pfeile gekennzeichnet sind.

Der elektrochemische Nachweis der schwerlöslichen Kupferverbindung sollte durch Deckschichtuntersuchung an einer elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQMB) durchgeführt werden. Zur Erzeugung der Deckschicht wurde die mit Kupfer beschichtete Elektrode zunächst 10 s bei -2000 mV (Bildung von Carbanionen) und im Anschluß daran 10 s lang bei

-200 mV (Kupferauflösung) polarisiert.

In der Abbildung 7 ist deutlich die Schichtbildung bzw. das Schichtwachstum an der Massenänderungskurve zu erkennen. So führt die Kupferoxidation bei -200 mV (10 s) zu einem Massenverlust von 493 ng. Durch die zuvor erzeugten Anionen bildet sich die Kupfer(I)-verbindung. Die daraus entstehende Deckschicht wird nach Abschalten des Stromes durch einen Massenanstieg erkennbar (Abb. 7). Der Massenzuwachs beträgt 653 ng. Wird die Bildung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ zugrundegelegt, sollte der Massenanstieg jedoch bei 1320 ng liegen.

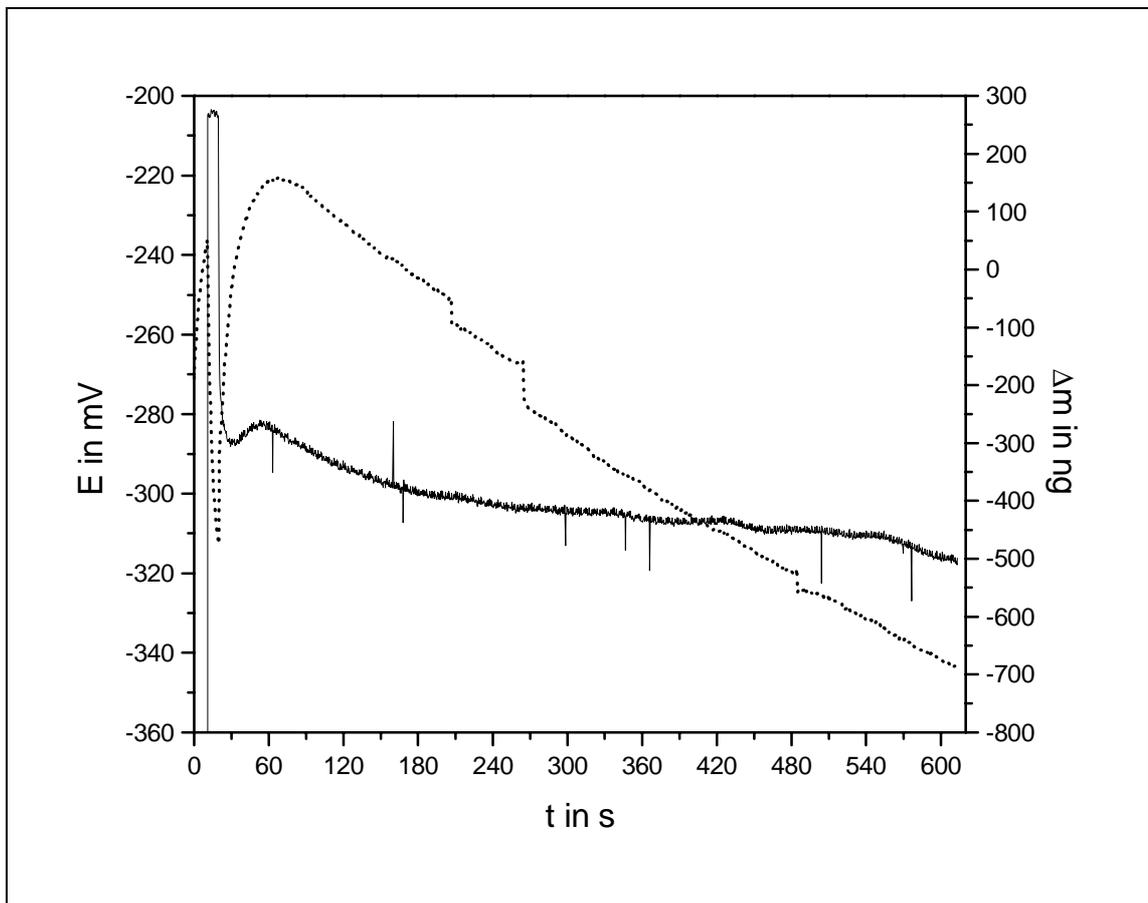


Abb. 7: Potentialverhalten und Massenänderung der Deckschicht an der Quarzmikrowaage

..... Massenänderung — Potential

Die Abweichung von der theoretischen Massenzunahme ist durch die Diffusion von Kupferionen ins Lösungsinere zu erklären. Das heißt, es wird nur ein Teil der in Lösung gegangenen Kupfer(I)-ionen nach der Komplexbildung mit Dicyanmethylocarbanionen als Deckschicht auf der Anode abgeschieden. Zudem ist zu beobachten, daß sobald ein Maximum durchlaufen wurde, die Deckschichtauflösung einsetzt. Erkennbar ist die Auflösung der Schicht am Masse-

verlust. Die in der Massenkurve vorhandenen Sprünge deuten auf die Ablösung größerer Deckschichtteile hin. Das Ruhepotential der Kupferelektrode weist während der Auflösung der Deckschicht keinen Potentialsprung auf, der für eine Deckschichtablösung typisch ist.

Im Bereich der Reduktion, der ersten 10 s ($E = -2000$ mV), ist eine geringe Massenzunahme zu verzeichnen, die auf Dichteänderungen an der Elektrode zurückzuführen ist.

Die elektrochemischen Untersuchungen des MSDN zeigen, das bei einem Potential von -1875 mV die Reduktion zum Carbanion stattfindet. Dieses Anion reagiert mit Kupferionen zu einer schwerlöslichen Verbindung (Deckschicht). Das Dicyanmethylcarbanion besitzt eine ausreichende Stabilität (Abb. 6b), so daß eine Elektrosynthese der entsprechenden Kupfer(I)-verbindung möglich ist.

3.3. Elektrosynthesen mit Malonsäuredinitril

3.3.1 μ -Cyano-tris(acetonitril)dikupfer(I)-dicyanmethanid

Durch die elektrochemische Reduktion von Malonsäuredinitril und der gleichzeitigen Auflösung von metallischen Kupfer in Acetonitril sollte Dicyanmethylkupfer(I) präpariert werden. Acetonitril ist als Lösemittel für die Elektrosynthese wegen des nutzbaren Potentialfensters von ca. $5,5$ V und der Stabilität gegenüber eines kathodischen Angriffes verwendetet (Kap. 2.2.2) worden. Von Bedeutung war auch die Löslichkeit aller verwendeten Ausgangskemikalien. Das verwendete Leitsalz Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat entsprach der Erfordernis nach hoher kathodischer Stabilität. Außerdem wurde die Bildung schwerlöslicher Deckschichten auf der Kupferanode verhindert und dadurch hohe Stromdichten von 50 bis maximal 135 mA/cm² bei der Elektrolyse erreicht, was sich in kurzen Reaktionszeiten widerspiegelte.

Die Synthese des Kupfer(I)-komplexes konnte bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Der Reaktionsumsatz mußte aber auf maximal $2/3$ des theoretischen Umsatzes bezüglich der eingesetzten Stoffmenge an Malonsäuredinitril begrenzt werden. Dies war nötig, um die unerwünschte kathodische Reduktion der gebildeten Kupfer(I)-verbindung zu unterdrücken. Der Reaktionsabbruch erfolgte durch Unterbrechung des Stromkreises zwischen Kathode und Anode. Die schwach cremefarbene Kupfer(I)-verbindung konnte nach entsprechender Aufarbeitung in reiner Form und Ausbeuten von 90 % erhalten werden.

Sie hat einen Zersetzungspunkt von 134 °C. Außerdem zeichnet sie sich durch geringe Luftempfindlichkeit aus und ist unter Schutzgas bei Raumtemperatur mindestens drei Monate la-

gerbar. Zersetzungserscheinungen infolge eines Sauerstoffangriffs sind durch eine braungrüne Verfärbung gekennzeichnet. Die Schwerlöslichkeit der gebildeten Kupfer(I)-verbindungen ist bei der Abtrennung des leitsalzhaltigen Acetonitrils von Vorteil, sie bedeutet jedoch für die weitere Aufarbeitung der Substanz und die Strukturaufklärung einen großen Nachteil.

Anhand analytischer und spektroskopischer Befunde zeigte sich, daß bei der Elektrosynthese ein Produkt mit der komplexen Zusammensetzung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ entsteht. Vermutlich führen radikalische Nebenreaktionen bei der MSDN-Reduktion dazu, daß neben der H-Abstraktion auch eine Abspaltung von CN-Gruppen erfolgt. Diese CN-Abspaltung kann der Grund dafür sein, daß kein vollständiger Reaktionsumsatz bezüglich eingesetzter MSDN-Menge erreicht werden kann.

Bedingt durch den polymeren Strukturaufbau von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ (und der damit verbundenen Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösemitteln) wurde die Substanz nur durch Elementar- und Thermoanalyse sowie durch Massen- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Aufgrund der Feinkristallinität konnte keine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Daten der Elementaranalyse

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
experimentelle Werte	35,19	2,30	25,08	36,8
theoret. Werte	35,23	2,21	24,91	37,1
	35,20	2,94	24,63	37,23

Im Massenspektrum der Verbindung findet sich kein Molpeak, sondern nur ein Massenfragment mit $m/e = 66$ und einer Intensität von 100 %. Dieses Fragment ist dem Malonsäuredinitril-Radikalkation zuzuweisen. Ein Fragment des komplexgebundenen Acetonitrils ist nicht vorhanden, da das Spektrum wegen der Verwendung von Argon als Schutzgas nur bis zu einer Massenzahl $m/e = 40$ aufgenommen wurde.

Das koordinativ gebundenen Acetonitrils konnte durch eine Thermoanalyse der Kupferverbindung nachgewiesen werden. Bei der Durchführung der thermoanalytischen Untersuchung mit Luft als Atmosphärenmedium läßt sich der Austritt von zwei Äquivalenten Acetonitril ab einer Temperatur von $93,7^\circ\text{C}$ beobachten. Diese Abspaltung ist bei $165,3^\circ\text{C}$ abgeschlossen.

Dieser Vorgang ist endotherm und geht mit einem Massenverlust von 22,83 % einher, welcher mit dem theoretischen Wert von 24,10 %, innerhalb des Toleranzbereiches, übereinstimmt.

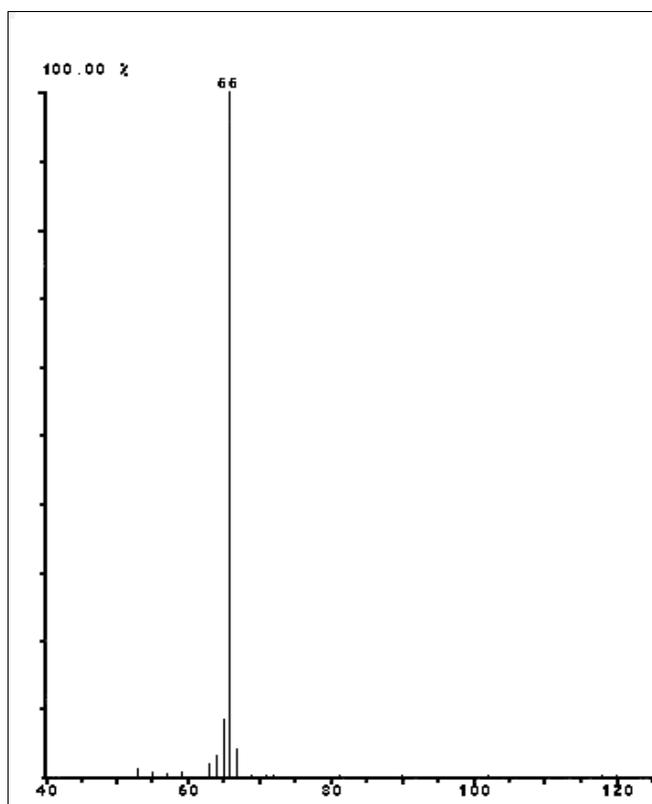


Abb. 8: Massenspektrum von
 $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

Ab einer Temperatur von 229,5 °C werden anschließend zwei weitere thermische Zersetzungsschritte beobachtet. Die Abspaltung des dritten Acetonitrilmoleküls (Massenverlust von 13,50 %) läuft als stark exothermer Vorgang zwischen 229,5 °C und 277,9 °C ab. In einem weiteren exothermen Prozeß wird das Dicyanmethylfragment abgespalten. Der Gesamtmassenverlust beträgt 57,2 % und deutet auf die vollständige Entfernung aller organischen Bestandteile hin.

Wird die Thermoanalyse dagegen unter Schutzgas (Helium) durchgeführt, verläuft der Zersetzungsmechanismus über 3 Teilschritte. In diesem Fall sind die ablaufenden Zersetzungsschritte nicht bekannt und wegen der polymeren Struktur schwer zu ermitteln. Interessant ist der exotherme Schritt, der mit einem geringen Massenverlust von 0,5 % einhergeht. Hierbei könnte es sich um die Abspaltung von Wasserstoff handeln. Insgesamt tritt ein Gesamtmassenverlust von nur 30,2 % ein.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen liefern folgende Befunde:

❶ Bei $\nu = 387 \text{ cm}^{-1}$ liegt eine Kupfer-Kohlenstoff-Schwingung vor. Das ist auch der Bereich, der in der Literatur^[118] angegeben wird. Die von MARSICH und CAMUS^[110] angegebenen möglichen Werte für die Kupfer-Kohlenstoff-Schwingung ($\nu = 515, 600$ und 708 cm^{-1}) der

kupferorganische Verbindung $[\text{CuCH}(\text{CN})_2]_n$ konnten im MIR nicht beobachtet werden. In diesem Bereich liegen Banden, die im ungebundenen Malonsäuredinitril auftreten. Außerdem ist die Bandenintensität gering.

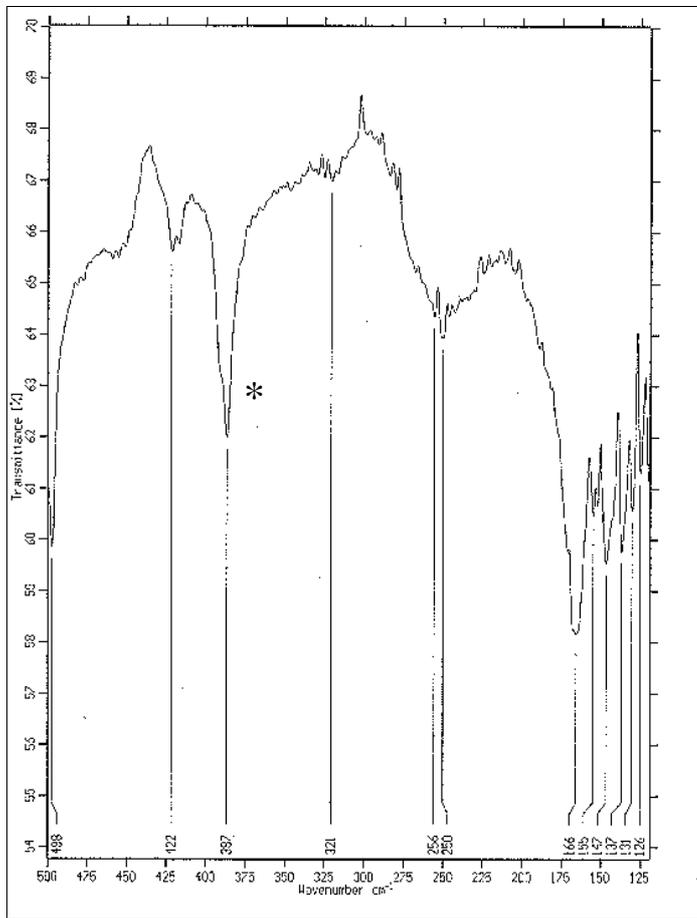


Abb. 9: FIR-Spektrum von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ (* markiert die Bande der Cu–C-Valenzschwingung von 387 cm^{-1})

② Im Bereich der CN-Valenzschwingung werden Verschiebungen der Banden zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Der Betrag für die Erniedrigung der CN-Valenzschwingung liegt mit 98 cm^{-1} (von 2265 cm^{-1} ^[122] nach 2167 cm^{-1}) im Bereich, der von YAMAMOTO et al. für Organonitrilkupfer(I)-verbindungen^[72] beschrieben wird. Diese starke Verschiebung deutet auf eine hohe Elektronendichte im Bereich der CN-Gruppen hin. Andererseits wird durch die Ausbildung von Koordinationsbindungen zwischen dem Nitrilgruppenstickstoff und Kupferatomen (polymerer Charakter der Verbindung) ebenfalls eine Verschiebung der CN-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen erwartet. Diese Verschiebung der Nitrilgruppen durch Komplexbildung hängt damit zusammen, daß am betreffenden N-Atom die reduzierten Masse m_R erhöht wird. Über Schwingungskopplung führt das zur Frequenzerniedrigung (Gl. 33) der betreffenden Molekülschwingung. Eine Unterscheidung zwischen den Nitrilgruppen des organischen Anions, des koordinativ gebundenen Acetonitrils bzw. des einzelnen CN-Liganden ist im MIR-

Spektrum nicht möglich.

③ Im Ramanspektrum sind ebenfalls Verschiebungen der $C\equiv N$ -Valenzschwingung nach niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten. Es tritt jedoch im Gegensatz zum IR-Spektrum eine Aufspaltung der CN-Banden (2267 , 2203 und 2169 cm^{-1}) auf. Die Bande bei 2169 cm^{-1} stammt vom $CH(CN)_2$ -Anion, da hier aufgrund der hohen Elektronendichte durch die negative Ladung die stärkste Bandenverschiebung zu erwarten wäre. Die Banden bei 2267 cm^{-1} und 2203 cm^{-1} können dem enthaltenen Acetonitril sowie dem CN-Liganden zugeordnet werden, wobei die größere Verschiebung beim CN-Liganden auftreten dürfte. Eine Aufspaltung der CN-Bande von CH_3CN durch FERMI-Resonanz^[123 - 125] wird nicht beobachtet.

④ Bei den im FIR existenten Banden bei 250 cm^{-1} und 422 cm^{-1} handelt es sich um Kupfer-Stickstoff-Schwingungen, die nach Literaturangaben^[118] im Bereich von $200 - 480\text{ cm}^{-1}$ auftreten können. Der CN-Brückenligand und das entsprechende Kupferatom bilden dabei eine lineare Kupfer-Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung aus^[126]. Ob die zweite Kupfer-Stickstoff-Schwingung von einer möglichen Koordinationsbindung des Dicyanmethylcarbanions oder vom im Molekül gebundenen Acetonitril stammt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Weiteren Schwingungsfrequenzen sind aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6: IR- und Ramanschwingungen von $\{[Cu_2(\mu-CN)(CH_3CN)_3]CH(CN)_2\}_n$
(Bandenzuordnung nach [119])

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Schwingungsart
	3012	νCH_3
2925	2926	$\nu C-H$
2853		$\nu C-H$
	2267	$\nu C\equiv N$
	2203	$\nu C\equiv N$
2169	2169	$\nu C\equiv N$
1460		$\delta_{as} CH_3$
1377	1370	
1308	1307	$\delta_s CH_3$
1113	1111	$\gamma CH_3 + \gamma CH$
	996	$\gamma CH_3 + \gamma CH$
	957	$\gamma CH_3 + \gamma CH$
	932	$\gamma CH_3 + \gamma CH$
723		δCH
667	674	δCH
	585	
	515	

498	497	
422	422	vCu–N
387	390	vCu–C
250	254	vCu–N
	166	
155		
147		
137		
131		
126	123	
	90	

Eine schwingungsspektroskopische Unterscheidung zwischen der zweikernigen Verbindung und einer eventuell auftretenden einkernigen Spezies ist durch den polymeren Aufbau der Verbindung nicht möglich.

3.3.2. μ -Cyano-tetrakis(triphenylphosphan)dikupfer(I)-dicyanmethanid

Die Darstellung von komplexstabilisierten kupferorganischen Verbindungen erfolgt hauptsächlich wegen der erhöhten Thermostabilität bzw. der verringerten Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Triphenylphosphan ist ein häufig eingesetzter π -bindender Komplexligand und wurde für die Elektrosynthese der phosphanstabilisierten Dicyanmethylverbindung verwendet. Diese Verbindung weist ebenfalls eine komplexe zweikernige Struktur vom Typ $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2$ auf.

Zur Klärung des elektrochemischen Verhaltens von Triphenylphosphan im Potentialbereich von -2200 bis +100 mV sind in Acetonitril an der Kupferelektrode cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt worden. Die Konzentration an $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ betrug 0,1 mol/l. Das Cyclovoltammogramm in Abb. 10 entstand bei einem Potentialvorschub von 100 mV/s.

In Abbildung 10 läßt sich die Kupferauflösung bei $E > -270$ mV erkennen. Der entsprechende Reduktionspeak ($E = -450$ mV) fällt jedoch gering aus. Das heißt, die Ladungsmenge für den anodischen Prozeß ist sehr viel größer als für den kathodischen Prozeß. Die Reduktion des komplexierten Kations kann vernachlässigt werden. Durch eine Verunreinigung des Triphenylphosphans tritt ein Reduktionspeak bei -1110 mV. Dieser Reduktionsprozeß wird nicht durch die Kupferauflösung beeinflusst. Zum Beweis erfolgte die Oxidation des Kupfers unterschiedlich lang bei +100 mV. Im anschließendem Zyklus konnte beobachtet werden, daß nur der Peakstrom bei -450 mV signifikant steigt. Triphenylphosphan unterliegt im betrachteten Potential

keiner elektrochemischen Durchtrittsreaktion und kann für die Elektrosynthese als komplexstabilisierende Komponente eingesetzt werden.

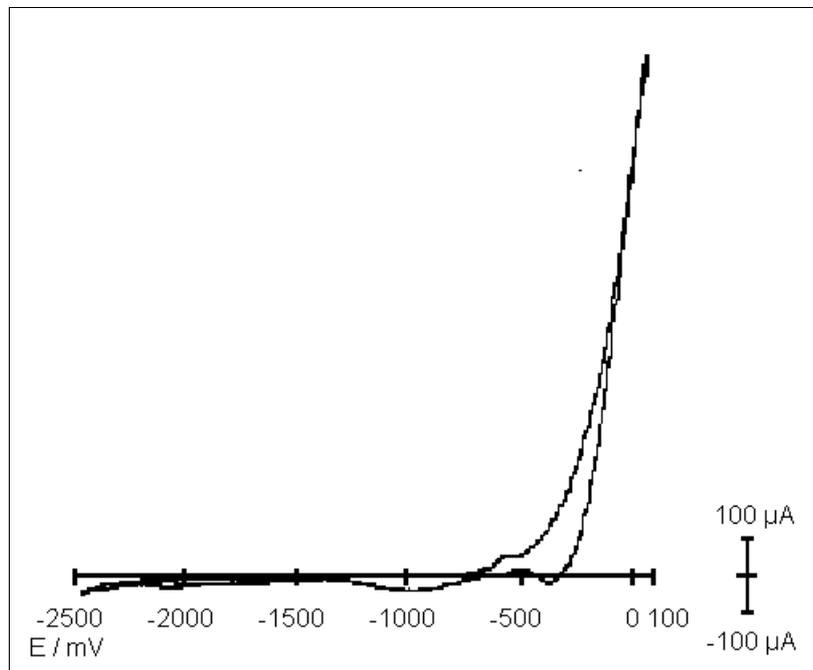


Abb. 10: Cyclovoltammogramm von Triphenylphosphan in Acetonitril an der Kupferelektrode ($v_{\text{scan}} = 100 \text{ mV/s}$)

Das Triphenylphosphanaddukt der Malonsäuredinitrilverbindung ließ sich elektrochemisch durch Zusatz von Triphenylphosphan im Verhältnis zu Malonsäuredinitril von 2 : 1 darstellen. Die Elektrosynthese führte zu einer farblosen Substanz. Die Parameter der Elektrosynthese wie Reaktionstemperatur, Stromdichte, Leitsalz und Reaktionsdauer sind mit denen der phosphanfreien Verbindung identisch. Der Umsatz der Reaktion ist ebenfalls auf $2/3$ der theoretischen Umsetzung bezüglich Malonsäuredinitril begrenzt worden, um die kathodische Reduktion des Kupfer(I)-komplexes zu verhindern.

Die Kupfer(I)-verbindung besitzt ebenfalls eine polymere Struktur, die die Ursache für die geringe Löslichkeit der Substanz ist. Gegenüber der phosphanfreien Verbindung ist eine deutliche Verringerung der Luftempfindlichkeit feststellbar. So läßt sich trotz Aufbewahrung an der Luft nach einem Monat keine Zersetzungserscheinung erkennen. Der Kupfer(I)-komplex besitzt einen Zersetzungspunkt von über $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Ursache liegt im Donorverhalten des Phosphanliganden, da dadurch eine Stabilisierung des Zentralatoms erreicht wird. Zusätzlich zum Donorverhalten bewirken die Phosphanliganden eine sterische Hinderung am Kupferatom. Ein

oxidativer Angriff ist so erschwert.

Da die Verbindung in feinkristalliner Form anfällt, ist die röntgenstrukturanalytische Charakterisierung der Substanz nicht möglich. Untersucht wurde $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ durch Schwingungs-, Massenspektroskopie und Thermo- sowie Elementaranalyse.

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, zeigen die experimentellen Ergebnisse gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Tabelle 7: Daten der Elementaranalyse von



	C in %	H in %	N in %	Cu in %
experimentelle Werte	71,38	4,94	4,20	9,85
theoret. Werte	71,52	4,87	4,21	9,57
theoret. Werte	72,02	4,85	3,32	10,03

Im Massenspektrum wurden die Fragmente des Triphenylphosphans und des Malonsäuredinitrils gefunden (Tab. 8). Ein weiteres Bruchstück bei $m/e = 152$ entsteht aus Zerfallsprodukten des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$. Der Grund ist die thermische Zersetzung der Verbindung, die auch dafür verantwortlich ist, daß kein Molpeak auftritt.

Tabelle 8: Fragmentierung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ im Massenspektrometer

Fragment	m/e
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\cdot+}$	262
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\cdot+}$	185
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot+}$	152
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}^{\cdot+}$	108
$\text{CH}_2(\text{CN})_2^{\cdot+}$	66

Im Infrarotspektrum werden grundsätzlich die gleichen Schwingungen wie in der phosphorfreien Verbindung beobachtet. Bei $\nu = 380 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 11) tritt im FIR die Kupfer-Kohlenstoff-Deformationsschwingung auf, die 7 cm^{-1} niedriger liegt als im phosphanfreien Komplex. Die Banden für die Kupfer-Stickstoff-Bindung, welche durch Koordination der Nitrilgruppen des

Dicyanmethylrestes bzw. des Brückenliganden mit einem benachbarten Kupferatom resultieren, sind wahrscheinlich den Absorptionen bei 248 und 434 cm^{-1} zuzuordnen.

Im $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungsbereich tritt ebenfalls eine Verschiebung der Wellenzahl auf. Es erfolgt jedoch eine Aufspaltung der CN-Valenzschwingung (2183 und 2098 cm^{-1}), die auf eine unterschiedliche chemische Umgebung hinweisen. Das sind einmal die CN-Gruppen des organischen Anions $\text{CH}(\text{CN})_2^-$ und des Cyanidliganden. Da die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung von negativ geladenen CN-Gruppen stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind^[119], könnte die Bande mit $\Delta\nu = 167 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu = 2098 \text{ cm}^{-1}$) dem Dicyanomethylcarbanion zugeordnet werden. Demzufolge dürfte bei $\nu = 2183 \text{ cm}^{-1}$ die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung des CN-Brückenliganden liegen.

Die Erniedrigung der Wellenzahlen entsteht auch hier zusätzlich durch die Ausbildung von Kupfer-Stickstoff-Bindungen (Koordinationspolymer) und der damit verbundenen Erhöhung der reduzierten Masse im Schwingungssystem (Molekül). Durch Schwingungskopplung werden alle Valenzschwingungen im Molekül mehr oder weniger stark beeinflusst.

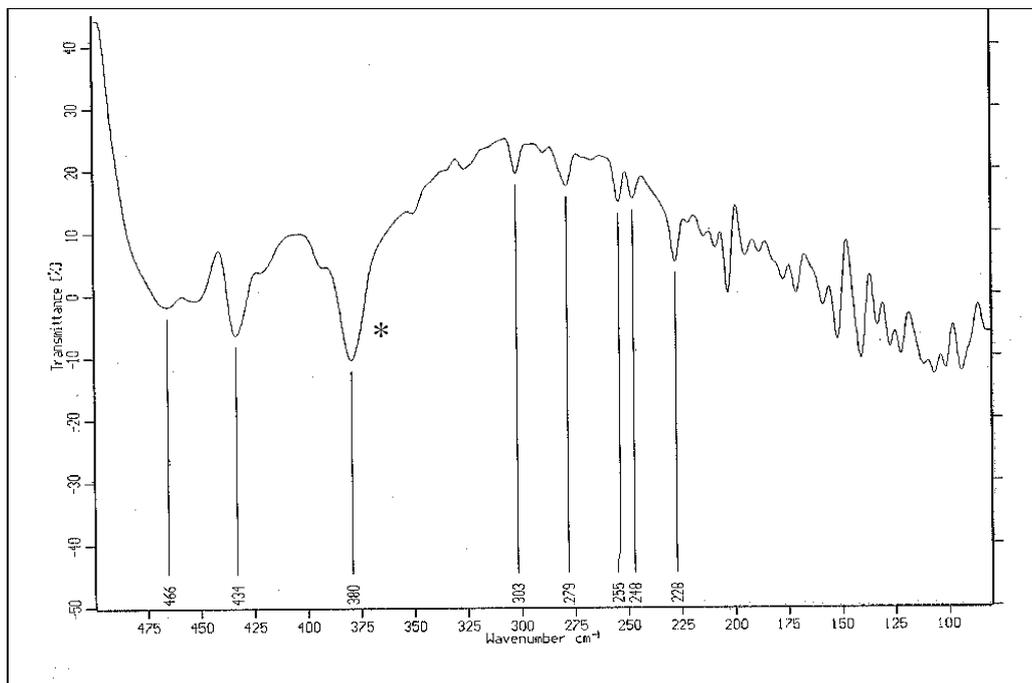


Abb. 11: FIR-Spektrum von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ (* markiert die Bande der Cu–C-Valenzschwingung von 380 cm^{-1})

Analoge Verschiebungen für den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bereich zu niedrigeren Wellenzahlen werden auch in den Ramanspektren beobachtet.

Tabelle 9: IR- und Ramanschwingungen von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$
(Bandenzuordnung nach [119])

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Schwingungsart
3049	3054	$\nu\text{CH}_{\text{arom.}}$
2183	2187	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
2098	2105	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
1583	1586	$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}}$
	1570	$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}}$
1477		$\delta\text{CH}-\text{CN}$
1431	1435	
1345		$\delta\text{P}-\text{C}-\text{H}$
1179	1186	$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}} + \gamma\text{CH}_{\text{aliph.}}$
1138		$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}} + \gamma\text{CH}_{\text{aliph.}}$
1090	1097	$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}}$
1025	1029	$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}}$
995	999	$\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}}$
741		$\nu\text{P}-\text{C} + \delta_{\text{oop}}\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}}$
692	688	$\delta\text{CH} + \gamma\text{CH}_{\text{arom.}}$
	634	δCH
	617	δCH
535		
504		
466		
434		$\nu\text{Cu}-\text{N} ?$
380		$\nu\text{Cu}-\text{C}$
303		
279		
255		
248	250	$\nu\text{Cu}-\text{N} ?$
228	228	
	92	

Da phosphan-stabilisierte Kupfer(I)-alkylverbindungen thermisch stabiler sind als die entsprechenden phosphanfreien Substanzen, sollten sich der thermoanalytischen Abbau von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ bezüglich $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ unterscheiden.

Die Thermoanalysen der Kupferverbindung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ wurden analog zu denen der phosphanfreien Verbindung jeweils unter Schutzgas und unter Luft durchgeführt. Eine Interpretation der Daten hinsichtlich möglicher thermischer Zerfallsreaktionen ist durch den hohen Gehalt an Triphenylphosphan jedoch problematisch. So beträgt der summarische Massenverlust unter Heliumatmosphäre 69,8 % und unter Luftatmosphäre 77,94 %. Bei voll-

ständiger Abspaltung aller organischen Bestandteile ohne Berücksichtigung etwaiger Nebenreaktionen sollte die theoretische Massenabnahme 87,92 % betragen. Bei der thermischen Zersetzung unter Luftatmosphäre ist die Bildung von Cu_2O für diese Massendifferenz verantwortlich. Dies spricht für einen oxidativen Zerfall der organischen Bestandteile, der durch zwei starke exotherme Prozesse bei 223 °C und 311 °C gekennzeichnet ist. Auch bei der Untersuchung unter Edelgasatmosphäre treten 2 Zersetzungspeaks jeweils bei 227 °C und 317 °C auf. Diese werden jedoch durch endotherme Prozesse verursacht. Ein weiterer Hinweis auf unterschiedliche thermische Zerfallsreaktionen sind verschiedene Zersetzungsprodukte. Diese bewirken, daß die Massenverluste bei der thermischen Untersuchung nicht identisch sind (Tab. 10).

Tabelle 10: Thermoanalytische Zersetzungsstufen von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ unter Luft- und Heliumatmosphäre

	Massenverlust in %	Temperaturbereich in °C
Luft	21,3	156 - 265
	40,4	265 - 365
	11,9	365 - 452
Helium	17,9	188 - 274
	7,9	274 - 295
	44,0	295 - 375

Der erste Zersetzungspeak von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ an Luft (223 °C) ist mit der optisch beobachteten Zersetzung identisch, die sich durch Schmelzen der Verbindung und gleichzeitiger Schwarzfärbung der ansonsten farblosen Verbindung ankündigt. Im Thermogramm, daß unter Schutzgas durchgeführt wurde, deutet ein endothermer Prozeß in der DSC-Kurve bei 227,4 °C auf einen Schmelzvorgang hin. Vermutlich handelt es sich weniger um einen Übergang fest-flüssig der Kupfer(I)-verbindung, als vielmehr um das Schmelzen des abgespaltenen Triphenylphosphans.

3.3.3. Strukturvorschläge für die dargestellten μ -Cyano-dikupfer(I)-dicyanmethanide

Durch die Umsetzung der elektrochemisch präparierten Kupfer(I)-verbindungen mit stickstoffhaltigen Komplexbildnern wurde versucht, lösliche Kupfer(I)-verbindungen zu synthetisieren. Hiervon sollten Einkristalle gezüchtet werden, um Aussagen über die Molekülstrukturen der synthetisierten Verbindungen zu treffen. Dieser Umweg mußte gewählt werden, da die eigentlichen Kupferkomplexe in gebräuchlichen Lösemitteln schwerlöslich sind.

Als N-Donormoleküle wurden 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin verwendet. Die Umsetzungen mit 2,2'-Bipyridyl führte zu einer löslichen Verbindung, die aber nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnte.

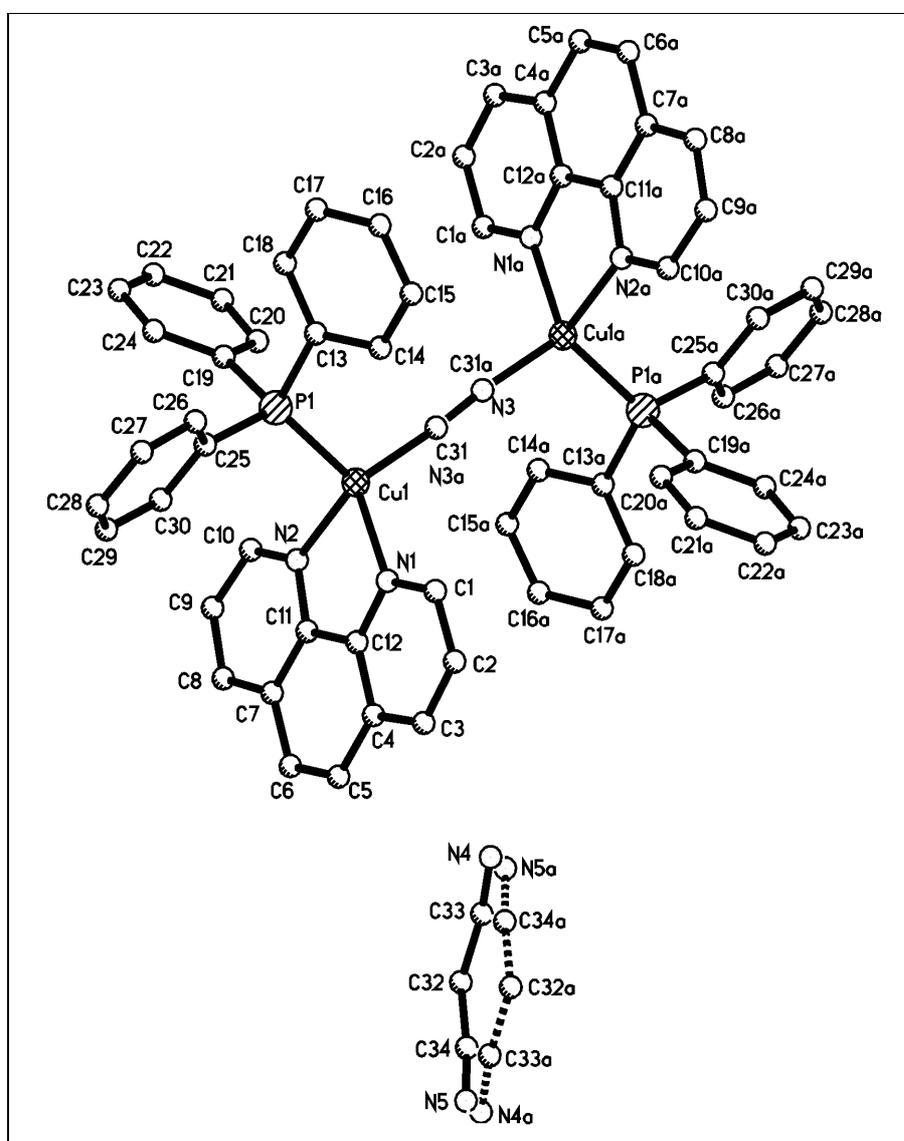


Abb. 12: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ mit Angabe der Atomnummerierung (ohne Darstellung der H-Atome)

Dagegen führte die Reaktion von 1,10-Phenanthrolin mit $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ nach der Methode von RYABOVA^[127] zu μ -Cyano-bis(phenanthrolin)bis(triphenylphosphan)-dikupfer(I)-dicyanmethanid, von dem es gelang geeignete Kristalle zu züchten.

Die RKSA-Untersuchung zeigt, daß die Verbindung als zweikerniger Komplex mit einer Cyanidgruppe als Brückenligand vorliegt (Abb. 12). Drei weitere Koordinationsstellen der beiden Kupferatome werden jeweils durch ein Triphenylphosphan- und ein Phenanthrolinmolekül besetzt. Der Kupferkomplex besitzt zwischen den Atomen C31 und N3 ein Symmetriezentrum. Es liegt jedoch eine Lagenfehlordnung vor, da die Ausrichtung der CN-Gruppe von Moleküllage zu Moleküllage wechselt.

Das Dicyanmethylanion liegt interessanterweise im Kristallgitter separat vor. Es ist nicht am Kupfer koordiniert, da alle Koordinationsstellen des Kupferatoms belegt sind. Dieser Sachverhalt ist der Grund, daß dieser Kupfer(I)-komplex nicht polymer vorliegt.

Der in Abb. 12 dargestellte Komplex besitzt ein triklines Kristallsystem. Eine Elementarzelle enthält 2 diskrete Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in tabellarischer Form (Tab. 11) dargestellt.

Tabelle 11: Bindungslängen und -winkel von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$

Bindungslängen in Å (Standardabweichung)				Bindungswinkel in ° (Standardabweichung)			
Cu1-C31	1,945(2)	C31-N3	1,159(4)	C31-Cu1-N1	112,6(1)	C31-Cu1-N2	120,7(1)
Cu1-N1	2,070(2)	C32-C34	1,400(1)	N1-Cu1-N2	80,1(1)	C31-Cu1-P1	112,5(1)
Cu1-N2	2,119(2)	C32-C33	1,401(1)	N1-Cu1-P1	120,6(1)	N2-Cu1-P1	107,2(1)
Cu1-P1	2,232(1)	C33-N4	1,142(1)	C13-P1-Cu1	114,2(1)	C19-P1-Cu1	110,5(1)
P1-C13	1,824(2)	C34-N5	1,141(1)	C25-P1-Cu1	121,5(1)	N3-C31-Cu1	174,1(2)
P1-C19	1,829(2)	P1-C25	1,829(2)	N4-C33-C32	172,0(7)	N5-C34-C32	174,8(8)
				C34-C32-C33	119,9(2)		

μ -Cyano-bis(phenanthrolin)bis(triphenylphosphan)dikupfer(I)-dicyanmethanid wurde zusätzlich IR-spektroskopisch untersucht. Neben den Schwingungsbanden, die dem Triphenylphosphan bzw. dem 1,10-Phenanthrolin zugeordnet werden können, interessierte besonders der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbereich. In diesem Bereich wurden drei Banden bei 2181 cm^{-1} , 2131 cm^{-1} und 2098 cm^{-1} registriert, die vom Cyanobrückenligand und vom Dicyanmethylanion stammen. Die Verschiebungen der Wellenzahlen $\Delta\nu_{\text{CN}}$ bezüglich Malonsäuredinitril ($\nu_{\text{CN}} =$

2265 cm^{-1}) betragen 84 cm^{-1} , 134 cm^{-1} bzw. 167 cm^{-1} . Ähnliche Werte wurden auch bei den schwerlöslichen Verbindungen der Zusammensetzung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ sowie der Zusammensetzung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ beobachtet und von YAMAMOTO^[72] für Kupfer(I)-organyle beschrieben.

Der genaue strukturelle Aufbau von μ -Cyano-tris(acetonitril)dikupfer(I)-dicyanmethanid und μ -Cyano-tetrakis(triphenylphosphan)dikupfer(I)-dicyanmethanid konnte nicht bestimmt werden. Lediglich der Vergleich mit $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ gibt Hinweise auf den Strukturaufbau. In den beiden schwerlöslichen Kupferkomplexen kann anhand vergleichbarer Banden im CN-Valenzschwingungsbereich mit $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ geschlossen werden, daß das Dicyanmethylcarbanion seinen ionischen Charakter beibehält. Die Bildung einer Kupfer-Kohlenstoff-Bindung durch das Carbanion ist unwahrscheinlich. Dagegen weisen die im FIR aufgetretenen Banden für eine Kupfer-Kohlenstoff-Bindung ($\nu = 387 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\nu = 380 \text{ cm}^{-1}$) auf den CN-Brückenliganden.

Bei $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ und $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ kann durch freie Koordinationsstellen am Kupferatom angenommen werden, daß das Dicyanmethylanion Kupfer-Sickstoff-Donorbindungen ausbildet. Diese würden zu einem Koordinationspolymer führen, was die Schwerlöslichkeit der Verbindungen erklärt.

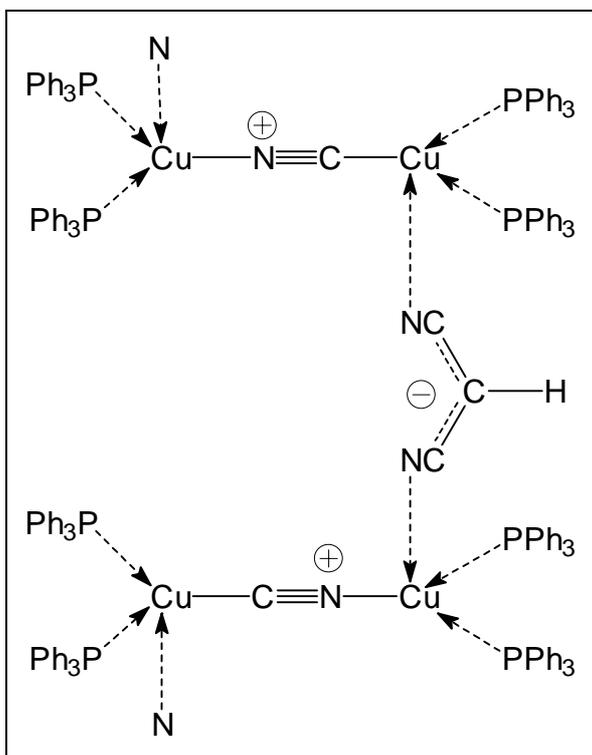


Abb. 13: Strukturvorschlag für $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

Die Bindungsverhältnisse des im Kupferkomplex $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ enthaltenen Acetonitrils sind nicht genau geklärt. Bei der thermoanalytischen Zersetzung unter Luftatmosphäre wurde beobachtet, daß sich zwei Moleküle Acetonitril pro Kupferkomplexmolekül leichter abspalten lassen (zwischen 93,7 °C und 165,3 °C) während das dritte Acetonitrilmolekül erst bei höherer Temperatur (zwischen 229,5 °C und 277,9 °C) und unter Energieabgabe austritt.

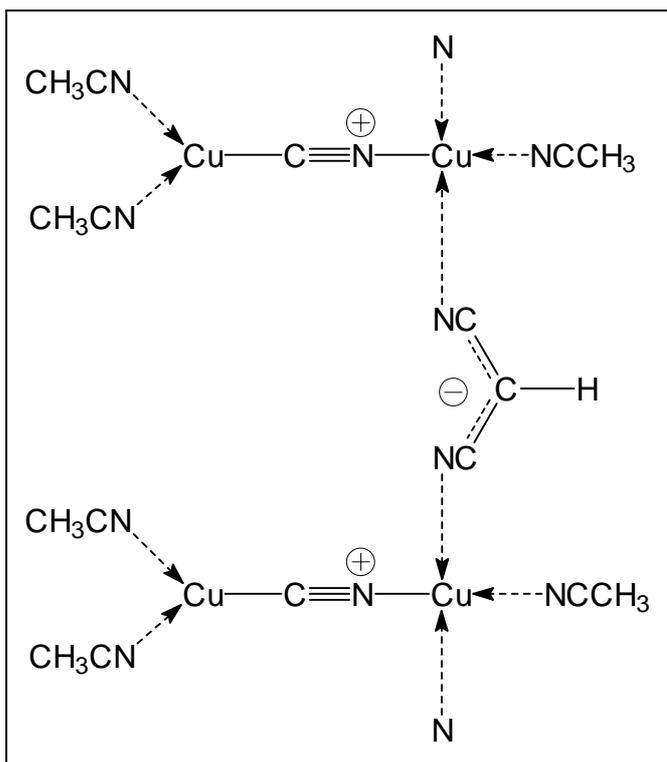


Abb. 14: Strukturvorschlag für $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

Der Strukturaufbau des elektrochemisch synthetisierten $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ bzw. $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Durch den Vergleich der IR-Spektren mit dem von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$, dessen Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte, steht fest, daß das Dicyanomethylcarbanion den ionischen Charakter beibehält, die gewünschte Ausbildung einer Kupfer-Kohlenstoff- σ -Bindung findet nicht statt. Durch eine Nebenreaktion bei der Reduktion des MSDN entstehen Cyanidionen, die zur Bildung eines Cu-CN-Cu-Gerüsts führen. Ein Hinweis auf diese Zersetzung des MSDN ist die Tatsache, daß bei einem Reaktionsumsatz $> 2/3$ des theoretischen Umsatzes (bezüglich eingesetzter MSDN-Menge) die gebildete Kupferverbindung an der Kathode reduziert wird. Zu erklären wäre dieser Sachverhalt damit, daß das MSDN durch die CN-Abspaltung nicht mehr in ausreichender Menge vorliegt.

3.4. Elektrochemische Untersuchungen mit 1,1,3,3-Tetracyanpropan

Als weitere Verbindung ist TCPH verwendet worden, da die endständigen geminalen Nitrilgruppen zur CH-Aktivierung an den terminalen Kohlenstoffatomen und an der zentralen CH_2 -Gruppe führen. Die CH-Acidität an der Methylengruppe muß aufgrund der größeren Entfernung von den CN-Gruppen kleiner sein als an den $-\text{CH}(\text{CN})_2$ -Gruppierungen. Cyclovoltammetrische Untersuchungen von TCPH an der stationären Platinelektrode zeigen deshalb auch zwei Reduktionspeaks bei -1380 mV bzw. bei -1720 mV (Abb. 15). Auf eine Untersuchung des anodischen Gebietes von $E > -200$ mV wurde verzichtet.

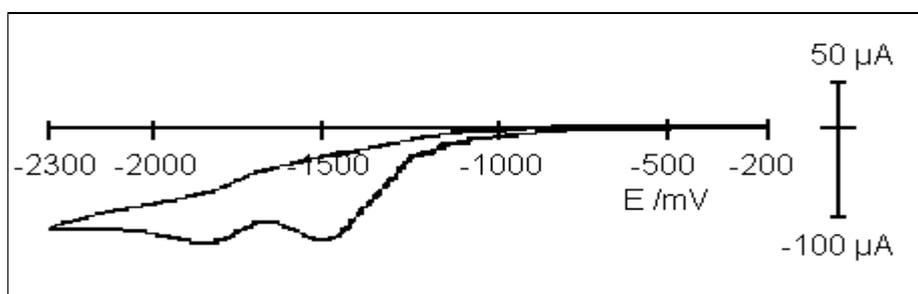


Abb. 15: Cyclovoltammogramm von TCPH an der stationären Platinelektrode bei 100 mV/s Scangeschwindigkeit

Wie aus dem an der Kupferelektrode (siehe Abb. 16) aufgenommenen Cyclovoltammogramm erkennbar ist, finden an dieser Elektrode ebenfalls 2 Reduktionsprozesse des TCPH (bei -1680 mV und -1860 mV) statt.

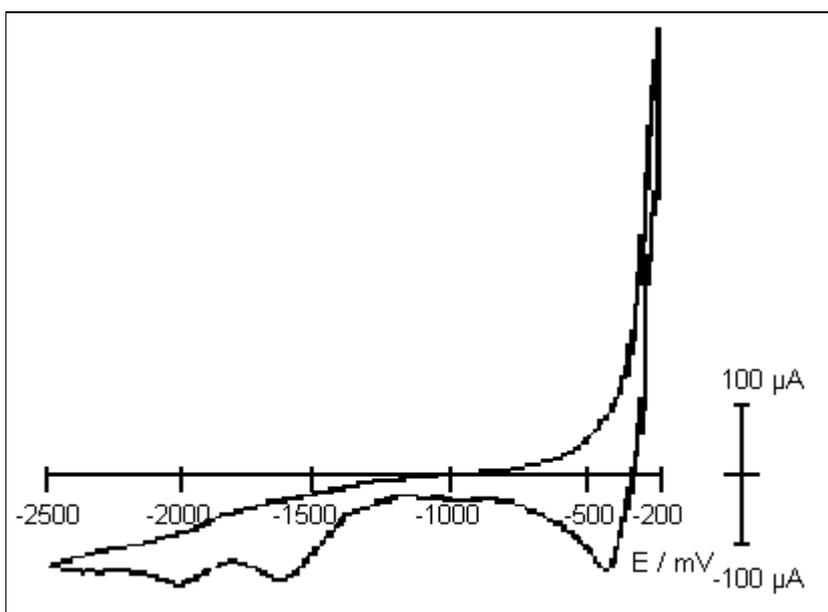


Abb. 16: Cyclovoltammogramm von TCPH an der stationären Kupferelektrode; $v_{\text{Scan}} = 100$ mV/s

Diese Reduktionspotentiale sind im Vergleich zur Platinelektrode zu negativeren Werten verschoben. Bei beiden Reduktionen handelt es sich um die Abspaltung von Wasserstoff. Diese läßt sich bei Stromdichten größer 15 mA/cm^2 durch eine deutliche Gasentwicklung beobachten. In Abbildung 16 ist ebenfalls die Kupferauflösung zu sehen ($E > -270 \text{ mV}$) und die dazugehörige Reduktion der Kupfer(I)-ionen bei $E = -450 \text{ mV}$.

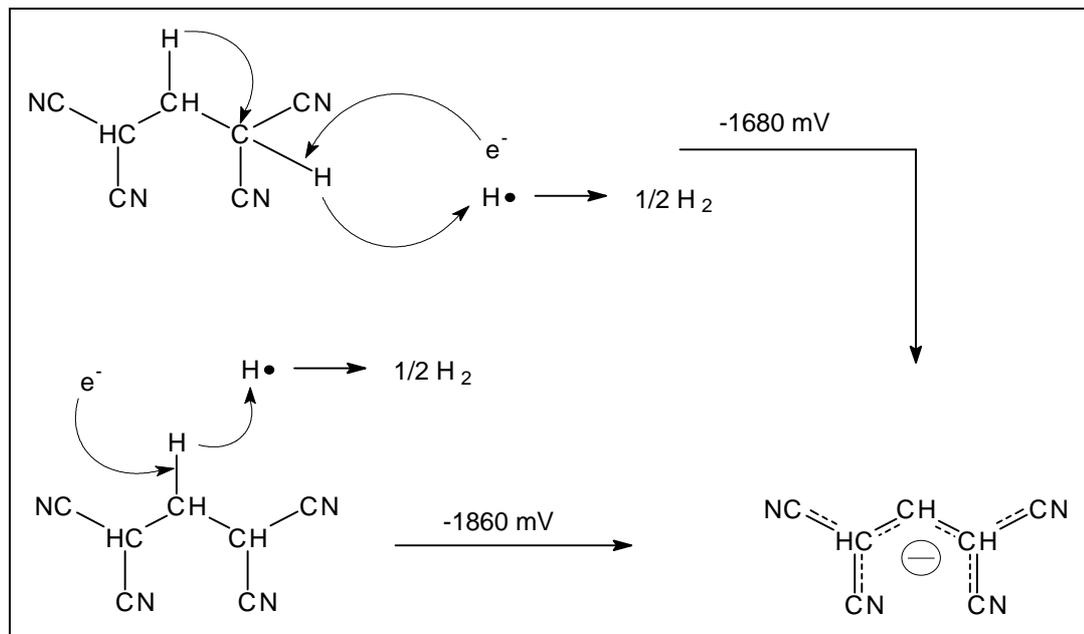


Abb. 17: Elektrochemische Reduktion von TCPH bei unterschiedlichen Potentialen

Bei einem Potential von -1680 mV dürfte die Wasserstoffabspaltung am Kohlenstoffatom mit den geminalen Nitrilgruppen erfolgen (Abb. 17), da hier die größere CH-Aktivierung vorliegt. Folglich unterliegt die zentrale Methylengruppe bei -1860 mV der Reduktion.

Die Ursache für diese Differenz in der Säurenstärke kann anhand der Lage der CN-Gruppen zu den verschiedenen C-Atomen erklärt werden. Am terminalen Kohlenstoffatom des Propangerüsts ist der elektronische Einfluß der Nitrilgruppen infolge der direkten Bindung größer als am zentralen C-Atom. An diesem wird der Elektronenzug ($-I$ -Effekt) durch den Seitenketteneffekt (Kap. 2.4.1) abgeschwächt. Die Größe des Substituenteneinflusses bestimmt jedoch die elektronischen Verhältnisse am betreffenden Atom, so daß ein starker Elektronenzug zu hoher CH-Acidität und ein niedriger $-I$ -Effekt zu geringerer CH-Acidität führt. Ist eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung acider als eine andere, so ist auch deren Bindungsstärke geringer. Zur Spaltung der Bindung wird weniger Energie benötigt, in diesem Fall ist ein geringeres Reduktionspotential nötig.

Nach der Reduktion bei -1680 mV erfolgt eine Protonenwanderung, so daß beide Prozesse zum gleichen Tetracyanpropyl-Anion führen (Abb. 17). Die negative Ladung ist delokalisiert.

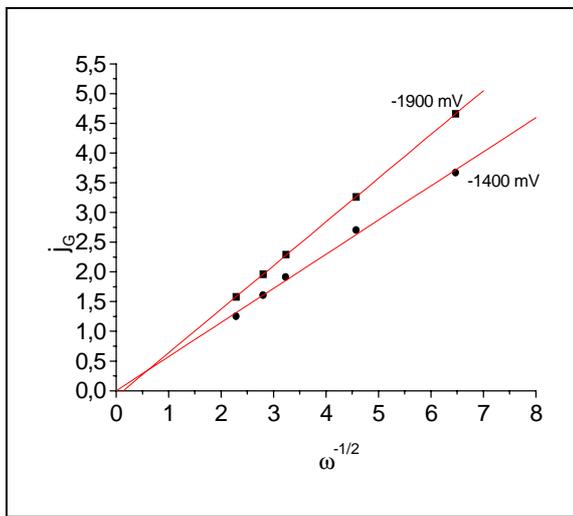


Abb. 18: Drehzahlabhängigkeit der Reduktion von TCPH an Platin

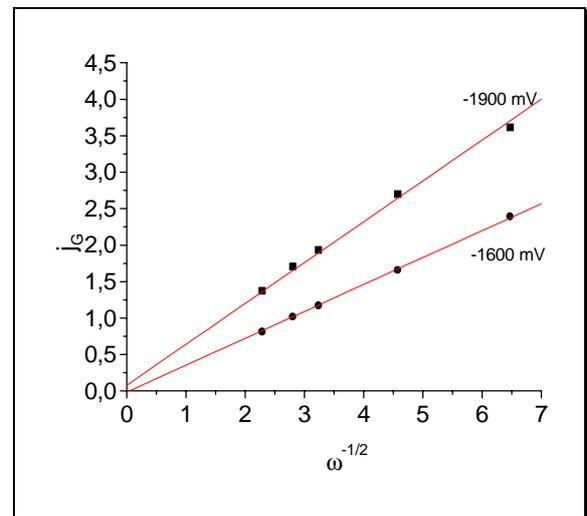


Abb. 19: Drehzahlabhängigkeit der Reduktion von TCPH an Kupfer

Zur Klärung des Diffusionseinflusses auf die Kinetik der Reduktionsprozesse wurden Untersuchungen mit rotierenden Scheibenelektroden aus Platin bzw. Kupfer durchgeführt.

Die Drehzahlabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes ist für die Platinelektrode in Abb. 18 und für die Kupferelektrode in Abb. 19 dargestellt. In der Abtragung j_G vs. $\omega^{1/2}$ ^[128] ergeben sich Geraden, die den Koordinatenursprung schneiden. Es handelt sich somit an beiden Elektroden um diffusionskontrollierte Prozesse.

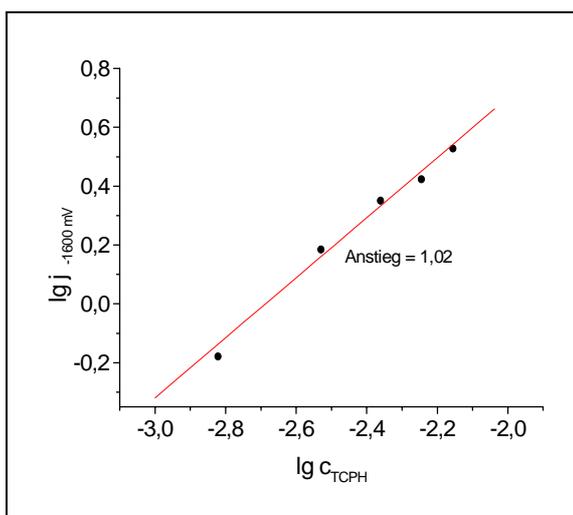


Abb. 20: Reaktionsordnung für die Reduktion bei -1600 mV an einer Kupferelektrode

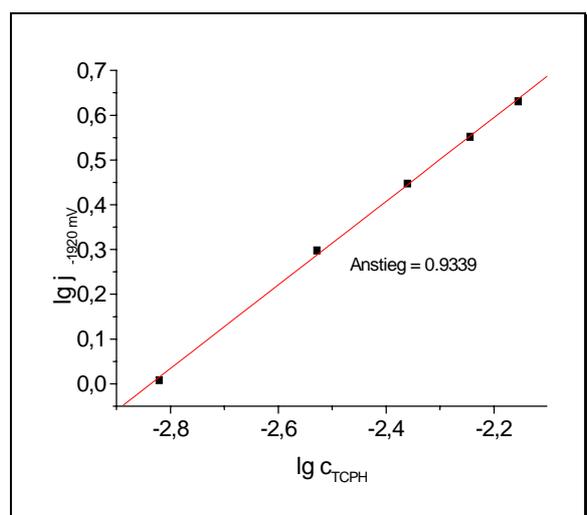


Abb. 21: Reaktionsordnung für die Reduktion bei -1920 mV an einer Kupferelektrode

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung $\frac{\partial \lg j}{\partial \lg c}$ wird die Stromdichte j bei einem bestimmten Potential an der ruhenden Elektrode mit der Änderung der Konzentration an aktiver Spezies (TCPH) registriert. Aus dem Anstieg der Auftragung von \lg Peakstromdichte gegen \lg Konzentration der aktiven Spezies folgt dann die Reaktionsordnung^[129 - 132]. Für die TCPH-Reduktion (Wasserstoffabspaltung) konnte an der Kupferelektrode bei -1600 mV und bei -1920 mV (Abb. 20 und 21) jeweils ein Anstieg (Reaktionsordnung) von ca. 1 erhalten werden. Dies entspricht der erwarteten Reaktionskinetik erster Ordnung. Für die Reduktion an der Platinelektrode wurden vergleichbare Anstiege erhalten.

Anhand der elektrochemischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß TCPH zwei Durchtrittsreaktionen besitzt. Durch Protonenwanderung kann wahrscheinlich nur eine reduzierte Form erhalten werden (Abb. 17). Die Kinetik der Reduktionen erfolgt in der erwarteten Reaktionsordnung von 1. Bei beiden Reduktionen an der Kupferelektrode (-1600 mV und -1900 mV) handelt es sich um diffusionskontrollierte Prozesse.

3.5. Elektrosynthesen mit 1,1,3,3-Tetracyanpropan

3.5.1. Tetrabutylammonium-(tetracyanpropanido)tetrafluoroboratokuprat(I)

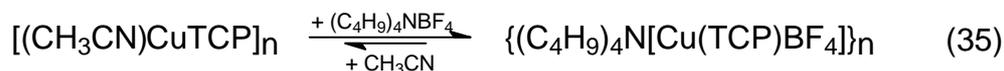
Der Einsatz von TCPH erfolgte unter dem Gesichtspunkt der Elektrosynthese einer neuen kupfer(I)-organischen Verbindung. Aufgrund der hohen Anzahl an Nitrilgruppen und der damit verbundenen elektronischen Effekte wurde eine stabile Kupfer(I)-verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{CuTCP}]_n$ erwartet. Bei der Anwesenheit von $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ als Leitsalz führte die Elektroreduktion von TCPH in Acetonitril zum Kuprat-Komplex. Es bildet sich eine Verbindung mit der Zusammensetzung $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$.

Das Synthesepotential der Elektrolyse betrug -1920 mV, und es wurde eine Stromdichte von 94 mA/cm^2 erreicht. Die Abspaltung von Wasserstoff konnte als Gasentwicklung an der Kathode beobachtet werden.

Zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen, hier ist besonders die Reduktion des Kuprates beim Kathodenpotential (-1920 mV) zu nennen, wurde der Umsatz auf 50 %, bezogen auf die eingesetzte TCPH-Menge, begrenzt. Die Elektrosynthese erfolgte bei Raumtemperatur. Die Verbindung konnte als farblose, amorphe Substanz erhalten werden.

$\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$ ist nicht temperaturempfindlich, in herkömmlichen Lösemitteln schwerlöslich und weist nur eine geringe Luftempfindlichkeit auf. Die Zersetzung des Komplexes beginnt ab einer Temperatur von 143 °C.

Das Produkt konnte nicht rein erhalten werden. Offensichtlich stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches zwischen Kupratkomplex und $(C_4H_9)_4NBF_4$ -freier Verbindung vorliegt (Gl. 35).



Wird der Kupratkomplex intensiv mit Acetonitril gewaschen, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des $(C_4H_9)_4NBF_4$ -freien Komplexes. Diese Gleichgewichtsverschiebung läßt sich im IR-Spektrum verfolgen. Im Bereich der CN-Schwingung (Abb. 22a) ist ein Anwachsen der Absorption zu beobachten, während die Bande für die Bor-Fluor-Schwingung (1065 cm^{-1} ^[119, 133, 134]) an Intensität verliert (Abb. 22b). Die Veränderungen der Bandenintensitäten sind im Fall der BF-Schwingung durch die Verringerung der BF_4 -Ionenkonzentration und im Bereich der CN-Banden wegen der Erhöhung des Nitrilgruppenanteils im Feststoff gemäß Gleichung 35 zu erklären. Da $\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$ in Acetonitril schwerlöslich ist, finden offensichtlich Feststoffreaktionen statt. Aus diesem Grund liegt der Kupratkomplex mit einer Verunreinigung durch $[(CH_3CN)CuTCP]_n$ vor.

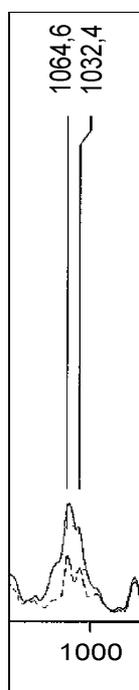
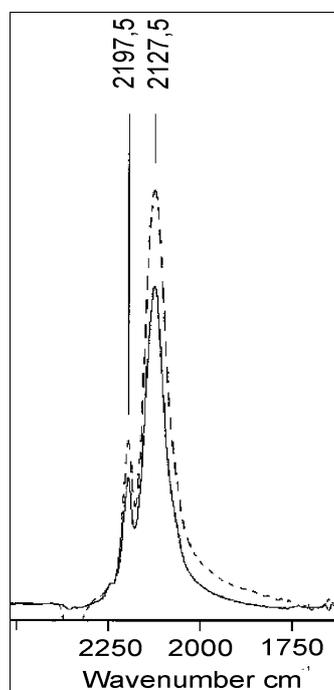


Abb. 22a (linkes Bild):

Bereich der $C\equiv N$ -Valenzschwingung von $\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$ vor (—) und nach (-----) dem Waschen mit Acetonitril

Abb. 22b (rechtes Bild):

Bereich der $B-F$ -Valenzschwingung von $\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$ vor (—) und nach (-----) dem Waschen mit Acetonitril

Der Effekt der Bandenintensitätsveränderung durch intensives Waschen mit Acetonitril ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt. Wird frisch hergestelltes $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ in Acetonitril vereinigt, fällt sofort $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$ aus. Das bedeutet, daß das Gleichgewicht in Gl. 35 auf der Seite des Kuprates liegt.

Die Substanz wurde elementaranalytisch, massen- und schwingungsspektroskopisch untersucht.

Tabelle 12: Elementaranalysendaten

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
experimentelle Werte	53,50	6,69	15,48	11,90
theoret. Werte	51,54	7,34	13,07	11,87

In Tabelle 12 sind die Werte der Elementaranalyse aufgeführt. Die erhöhten Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte und der gleichzeitig abgesenkte Wasserstoffanteil weisen auf eine Verunreinigung durch die $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ -freie Verbindung hin.

Im Massenspektrum der Verbindung erscheint bei einer Probenkammertemperatur von 200 °C der Basispeak bei $m/e = 142$. Dieser kann dem Tetracyanpropylrest zugeordnet werden. Die Signale mit $m/e = 242$, 185, 71 und 57 entstehen durch den thermischen Zerfall des $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$ -Kations (Tab. 13).

Tabelle 13: Fragmentierung von $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]$
im Massenspektrometer

Fragment	m/e
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^{\cdot+}$	242
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^{\cdot+}$	185
$\text{C}_3\text{H}_2(\text{CN})_4^{\cdot+}$	142
$\text{NBF}_4^{\cdot+}?$	100
$\text{C}_3\text{H}_3(\text{CN})_2^{\cdot+}$	91
$\text{BF}_4^{\cdot+}$	86
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^{\cdot+}$	71
$\text{C}_4\text{H}_9^{\cdot+}$	57

Ein Massenfragment mit $m/e = 91$ ist in geringer Intensität (weniger 10 %) vorhanden, welches ebenfalls ein Bruchstück des TCP-Restes darstellt. Bei diesem Fragment erfolgt wahrscheinlich die Abspaltung von zwei CN-Gruppen. Der Molpeak von $\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$ kann wegen der thermischen Zersetzung nicht beobachtet werden.

Die Infrarotspektren lassen eine Aufspaltung und gleichzeitige Verschiebung der Valenzschwingung der Nitrilgruppe zu niedrigeren Wellenzahlen erkennen. Die Verschiebung erfolgt von 2265 cm^{-1} (2260 cm^{-1} in der Literatur^[122]) nach 2197 und 2127 cm^{-1} . Diese Aufspaltung der CN-Valenzschwingung deutet auf chemisch unterschiedliche CN-Gruppen hin. Koordinativ gebundene Nitrilgruppen werden hierbei stärker verschoben als ungebundene CN-Gruppen.

Bei 1065 cm^{-1} erscheint die Bande der Bor-Fluor-Schwingung mit einer im Vergleich zur $C\equiv N$ -Valenzschwingung (2127 bzw. 2197 cm^{-1}) geringen Intensität. Banden für das $(C_4H_9)_4N$ -Kation (z.B. 1428 cm^{-1}) können ebenfalls beobachtet werden. Zusätzlich tritt bei 3452 cm^{-1} eine Schwingung mit sehr geringer Absorption für eine $=N-H$ -Gruppe auf. Die Verschiebungen im IR-Spektrum für die Nitrilgruppen liegen im Bereich der Literaturwerte^[72]. Im Ramanpektrum ist bei 343 cm^{-1} eine Schwingung vorhanden, die wahrscheinlich einer $Cu-C$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Tabelle 14: IR- und Ramanschwingungen von $\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$
(Bandenzuordnung nach [119])

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Schwingungsart
2962	2964	$\nu\text{CH}_2 + \nu\text{CH}_3$
2873		$\nu\text{CH} + \nu\text{CH}_2 + \nu\text{CH}_3$
2197	2198	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
2127	2130	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
	1813	
	1546	
1465	1453	$\nu\text{C}-\text{N} + \delta\text{C}-\text{CN}$
1428		$\nu\text{C}-\text{N}$
1348	1349	$\delta_s\text{CH}_3$
1262		$\gamma\text{CH}_3 ?$
1065		$\nu\text{B}-\text{F}$
1032		γCH_3
882		
799	792	
737		$\gamma\text{CH}_2 ?$
681		$\gamma\text{CH}_2 ?$
	653	

617		
545		
	525	
	343	$\nu_{\text{Cu-C}} ?$
	247	
	133	

Eine Aussage zur Struktur der Verbindung ist wegen der fehlenden Möglichkeit zur Röntgenkristallstrukturanalyse und nur anhand der IR-spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich.

3.5.2. Acetonitril-(1,1,3-tricyan-3-iminoformyl-propenyl)kupfer(I)

Für die Darstellung von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ mußte auf eine Elektrosynthese mit einem Zusatz von Leitsalz verzichtet werden, da es sich herausstellte, daß die Bildung der schwerlöslichen Kupratverbindung $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$ erfolgt.

Die Elektrosynthese der Verbindung erfolgt in Acetonitril im Temperaturbereich von 0 bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und wurde entweder potentiostatisch bei einem Synthesepotential von -1920 mV oder galvanostatisch durchgeführt. Im letzteren Fall erwies sich eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 als ausreichend, wenn entsprechend große Elektrodenflächen ($A = 135\text{ cm}^2$) verwendet wurden. Eine Wasserstoffentwicklung konnte bei dieser Stromdichte nicht beobachten werden.

Die Abwesenheit des Leitsalzes hat natürlich einige Nachteile: geringe Stromdichten, Ladungstransport ausschließlich durch Migration der Ladungsträger (Anionen bzw. Kationen), daraus folgender hoher Widerstand der Lösung, entsprechend starke Erwärmung des Reaktionsgemisches bei einem hohen Gesamtstrom ($I_G = j \cdot A_0$), schlechte Ausbeute an Reaktionsprodukt (25 - 30 mg).

Die Raum-Zeit-Ausbeute sollte durch Verwendung verschiedener Synthesemethoden und Elektrolysezellen verbessern werden. So wurde eine stabförmige Doppelsegmentelektrode in einer Synthesezelle von 10 ml Volumen verwendet. Die Elektrodensegmente bestanden sowohl für die Anode wie auch für die Kathode aus Kupferringen und waren vertikal angeordnet. Das Potential an der Kathode wurde potentiostatisch kontrolliert. Geschaltet wurden die Elektroden wie in Abb. 23 Anordnung **a** dargestellt, so daß der obere Kupferring als Anode fungierte und der unteren Kupferring TCPH reduzierte. Diese Anordnung ist gewählt worden, weil die Lösung mit den erzeugten Kupfer(I)-ionen aufgrund höherer Dichte an der Elektrodenoberflä-

che nach unten in Richtung Kathode fließt. Zusätzlich bewirkt die Gasentwicklung an der Kathode den Transport der TCP^- -Ionen nach oben zur Anode. So ist sichergestellt, daß beide Reaktionspartner zusammentreffen und die Kupfer(I)-verbindung gebildet wird. Nach Anordnung **b** der Abb. 23 würden die Kationen ungenutzt von der Elektrode wegfließen ohne mit den TCP^- -Ionen in Wechselwirkung treten zu können.

Eine weitere Synthesezelle bestand aus einem Kupferrohr (Kathode) mit innenliegender stabförmiger Kupferanode. Der Vorteil dieser Zelle besteht in der Vergrößerung der nutzbaren Elektrodenoberfläche ($A_0 = 135 \text{ cm}^2$) und einem günstigen Verhältnis zwischen Fläche der Elektrode und dem Zellvolumen. In dieser Zelle ist galvanostatisch gearbeitet und der Zellstrom so gewählt worden, daß an der Kathode eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 erreicht wurde. Schließlich wurde ein Versuchsaufbau gewählt, der aus zwei mit der Reaktionslösung durchflossenen Kupferrohren und den entsprechenden Vorrats- und Auffanggefäßen bestand. Mit dieser Durchflußzelle sollte verhindert werden, daß gebildetes Reaktionsprodukt an der Kathode wieder reduziert wird. Deshalb erfolgte die Anordnung der Elektroden so, daß zuerst die Kathode und anschließend die Anode von der Reaktionslösung durchflossen wurde. Für diese Veranordnung ist ebenfalls die galvanostatische Arbeitsweise zur Anwendung gekommen.

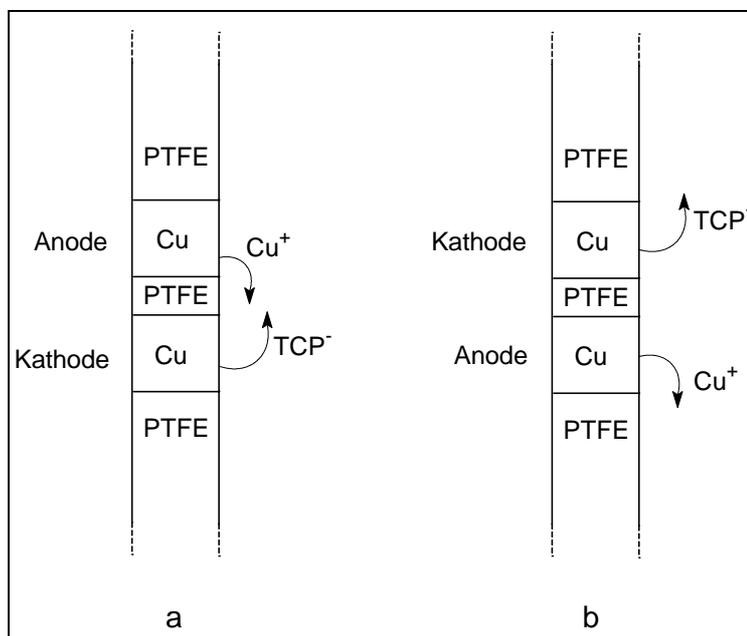


Abb. 23: Vergrößerte, nicht maßstäbliche Darstellung der Doppelsegmentelektrode

a) Anode obenliegend

b) Anode unten angeordnet

Die eingesetzten Synthesezellen unterschieden sich nicht nur hinsichtlich des Reaktionsvolumen, der Arbeitsmethode und Ausführung, sondern auch in den verwendeten Stromdichten und den entsprechenden Strömen. Mit der größten Stromdichte ($31,8 \text{ mA/cm}^2$) wurde in der Durchflußzelle gearbeitet, da diese Zelle die kleinste aktive Elektrodenoberfläche ($0,19 \text{ cm}^2$)

aufwies. In der Kupferrohrzelle mit einer Elektrodenfläche von 135 cm^2 ist ein galvanisch kontrollierter Strom von 135 mA geflossen. Eine Mittelstellung bezüglich der Stromdichte ($6,4 \text{ mA/cm}^2$) und Oberfläche ($0,47 \text{ cm}^2$) nahm die Doppelsegmentelektrode ein.

Trotz Verwendung dieser Methoden konnte keine nennenswerte Verbesserung der Produktausbeute ($> 15 \%$) bezüglich aufgelöster Kupfermenge erhalten werden. Der Grund ist in der leitelektrolytfreien Synthese zu suchen, da der Ladungstransport durch Migration, Konvektion und Diffusion der Kupfer- und TCP-Ionen erfolgte. Ein weiterer Grund liegt in der Reduktion der gebildeten kupferorganischen Verbindung und noch nicht umgesetzter Kupfer(I)-Ionen an der Kathode. Das führt dazu, daß der Großteil der erzeugten Kupferionen nicht zur Bildung der kupferorganischen Verbindung genutzt werden kann. Beobachten läßt dies am abgeschiedenen Kupfer an der Kathode.

Die farblose Verbindung wird durch einengen der Reaktionslösung gewonnen. Ist der Komplex einmal ausgefallen, so läßt er sich nicht mehr vollständig auflösen. Der Grund für dieses Verhalten kann die Abspaltung von komplexgebundenen Acetonitril sein. Die dadurch möglich gewordene Ausbildung von Koordinationsbindungen zwischen den Kupferatomen und den Stickstoffatomen der Nitrilgruppen vom TCP-Rest führt zum Aufbau eines Koordinationspolymers, das in gebräuchlichen Lösemitteln schwerlöslich ist.

Die Substanz ist in geringen Umfang luft- und temperaturempfindlich. Die Zersetzungstemperatur beträgt $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Charakterisiert wurde die Kupfer(I)-Verbindung infrarot- und raman-spektroskopisch, thermo- und elementaranalytisch sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Tabelle 15: Elementaranalyse von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
experimentelle Werte	43,54	2,20	31,30	25,30
theoret. Werte	43,60	2,40	28,30	25,65

Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den theoretischen Werten überein. Eine Ausnahme bildet der Stickstoffgehalt, der zu hoch ausfällt. Eine geringfügige Verunreinigung mit dem Ausgangsstoff kann für diese Erhöhung des Stickstoffgehaltes verantwortlich sein.

Die Thermoanalyse wurde unter Luft- bzw. Heliumatmosphäre durchgeführt. Die Auswertung der Daten ist jedoch sehr kompliziert, da die Massenverluste nur auf kleine Bruchstücke hinweisen. Bei der Zersetzung unter Luft finden drei exotherme Prozesse bei 107,0 °C, 227,9 °C und 381,0 °C sowie ein endothermer Prozeß bei 336,9 °C statt. Diese Prozesse sind mit den jeweiligen Massenverlusten von 6,4 %, 15,5 %, 69,1 % bzw. 26,0 % gekoppelt. Der Gesamtmassenverlust von 69,1 % weist auf die Bildung von CuO hin, da der theoretische Verlust 74,3 % beträgt. Bei einer Temperatur von 227,9 °C setzt als exothermer Vorgang die Abspaltung des, im Komplex gebundenen, Acetonitrils ein (Massenverlust von 15,5 %). Die weiteren Massenverluste von 6,4 und 26,0 % deuten auf eine thermische Zersetzung des TCP hin. Der thermische Abbau ist durch das Auftreten von Zersetzungsprodukten mit kleiner Molekülmasse begleitet. Dieser Tatsache spricht auch dafür, daß im Massenspektrum (Ofentemperatur = 200 °C) kein Massenfragment mit $m/e > 40$ auftritt. Bei der thermischen Zersetzung unter Inertgasatmosphäre treten drei exotherme Prozesse auf (187,0 °C, 321,2 °C und 362,3 °C). Die damit verbundenen Massenverluste von 4,9 %, 7,3 %, 15,3 % sowie 20,0 % zeigen ebenfalls, daß die thermische Zersetzung nur über kleine Fragmente abläuft. Bemerkenswert ist, daß der Gesamtmassenverlust lediglich 20,0 % beträgt. Dies könnte bedeuten, daß nur das komplexgebundene Acetonitril abgespalten wird.

Tabelle 16: Thermoanalytische Zersetzungsstufen von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$
unter Luft- und He-Atmosphäre

	Massenverlust in %	Temperaturbereich in °C
Luft	6,4	50 - 177
	15,5	177 - 292
	26,0	292 - 337
	69,1	337 - 500
Helium	4,9	50 - 187
	7,3	187 - 230
	15,3	230 - 341
	20,0	341 - 500

Im Infrarotspektrum wird die CN-Valenzschwingung von 2265 cm^{-1} (2260 cm^{-1} in der Literatur^[122]) nach 2202 cm^{-1} verschoben. Im Bereich der N-H-Valenzschwingung treten 3 scharfe

Banden mit schwacher Intensität auf (3432 cm^{-1} , 3348 cm^{-1} und 3232 cm^{-1}). Bei 3432 cm^{-1} liegt die Schwingung für die freie NH-Bindung. Die Zuordnung der Banden bei 3348 cm^{-1} und 3232 cm^{-1} ist nicht eindeutig. Es wird jedoch vermutet, daß bei 3348 cm^{-1} eine CH-Valenzschwingung vorliegt, die aufgrund hoher Acidität im Komplex zu hohen Wellenzahlen verschoben ist. Diese Bande läßt sich auch in der Natriumverbindung des TCPH nachweisen. Ein ähnlicher Effekt ist auch beim Phenylacetylen zu beobachten. Weiterhin tritt bei 1647 cm^{-1} ein Signal mittlerer Intensität auf. Eine C=NH-Schwingung sowie eine C=C-Schwingung können die Ursache dafür sein. Die Lagen weiterer Signale sind Tabelle 17 zu entnehmen. Im FIR tritt die Kupfer-Kohlenstoff-Schwingung bei 384 cm^{-1} auf (Abb. 24), was mit den in der Literatur^[118] angegebenen Werten übereinstimmt. Es sei auch darauf hingewiesen, daß die Kupfer-Kohlenstoff-Banden der Malonsäuredinitrilkomplexe bei 387 cm^{-1} (phosphanfrei) bzw. 380 cm^{-1} (Phosphankomplex) liegen. Ob jedoch auch ein cyanidverbrückter Dikupfer(I)-komplex vorliegt, kann anhand der vorhandenen analytischen Daten nicht geklärt werden.

Tabelle 17: IR- und Ramanschwingungen von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$

(Bandenzuordnung nach [119])

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Schwingungsart
3432		$\nu\text{N-H}$
3348		$\nu\text{CH ?}$
3232		
2938	2932	$\nu\text{CH}_3 + \nu\text{CH}$
	2301	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
	2273	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
	2245	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
2202	2196	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
1647	1649	$\nu\text{C=C} + \nu\text{C=N}$
1363	1363	$\delta_s\text{CH}_3$
1243		γCH_3
	934	γCH_3
	709	δCH
	606	δCH
550		
466		
384		
278	275	
175		
146		
	127	

Im Ramanspektrum lassen sich dagegen keine Banden für eine N–H-Bindung erkennen. Dafür ist im Bereich der Nitrilgruppenvalenzschwingung ein Signalquartett vorhanden.

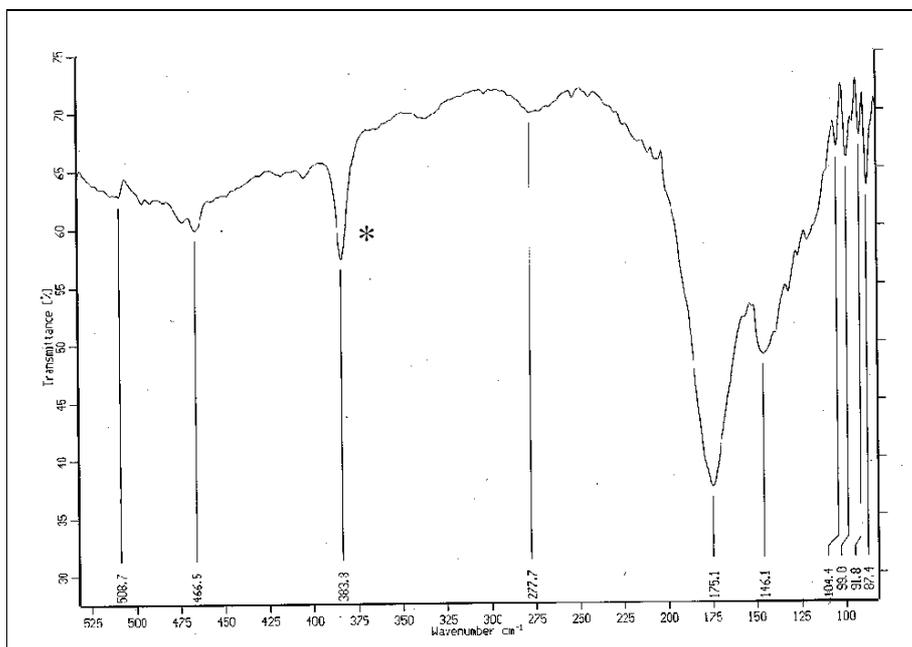


Abb. 24:
FIR-Spektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$
(* markiert die Bande der Cu–C-Valenzbindung von 384 cm^{-1})

Es treten hierbei 2 intensive Signale und 2 schwache Signale auf (Abb. 25). Die starken Signale stammen vom TCP und deuten auf chemisch verschiedene Nitrilgruppen hin. Diese TCP-Signale sind zu niedrigen Wellenzahlen (2196 und 2245 cm^{-1}) verschoben. Dagegen werden die schwachen Banden vom gebundenen Acetonitril zu höheren Wellenzahlen (2273 und 2301 cm^{-1}) verschoben, ein Hinweis für eine koordinative Bindung^[126, 135].

Die zwei Signale des Acetonitrils werden durch FERMI-Resonanz^[122 - 125] erhalten.

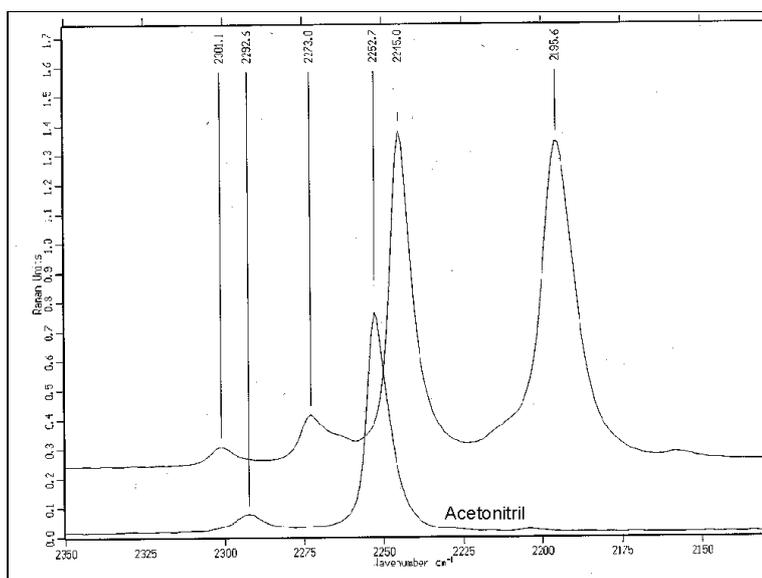


Abb. 25: Ramanspektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ im Bereich der CN-Valenzschwingung

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 26) treten neben dem Lösemittelsignal ($\delta = 1,86$ ppm, Multiplett) und dem Signal für das im Lösemittel enthaltene Wasser ($\delta = 2,04$ ppm, Singulett) noch vier weitere Singulets auf. Diese Signale liegen bei $\delta = 3,08$ ppm, $\delta = 3,28$ ppm, $\delta = 3,77$ ppm und $\delta = 5,97$ ppm. Der letzte Peak besitzt eine geringe Signalintensität aber eine breite Peakbasis und stammt von der auch im Infrarotspektrum beobachteten H–N-Gruppe.

Die Protonen der $\text{HC}(\text{CN})_2$ -Endgruppen sind nicht mehr vorhanden, dafür treten 2 Signale bei 3,08 und 3,28 ppm auf, die im Integral jeweils einem H-Atom entsprechen. Beide Singulets könnten von H–C-Gruppen stammen, wie sie im Strukturvorschlag (Abb. 28) vorhanden sind. Die genaue Zuordnung dieser Protonensignale kann nur vermutet werden. Eine Verunreinigung mit HCN (Spaltprodukt der Elektrolyse) könnte die Ursache für das Signal mit $\delta = 3,77$ ppm (Singulett) sein. Die elektrochemische Spaltung von TCPH während der Reduktion kann zu der Tatsache führen, daß der Reaktionsumsatz max. 50% des theoretischen Umsatzes (bezogen auf die Reduktion der eingewogenen TCPH-Menge) betragen darf. Ansonsten ist wie bei den aus MSDN hergestellten Produkten, die Reduktion der Kupferverbindung an der Kathode zu beobachten.

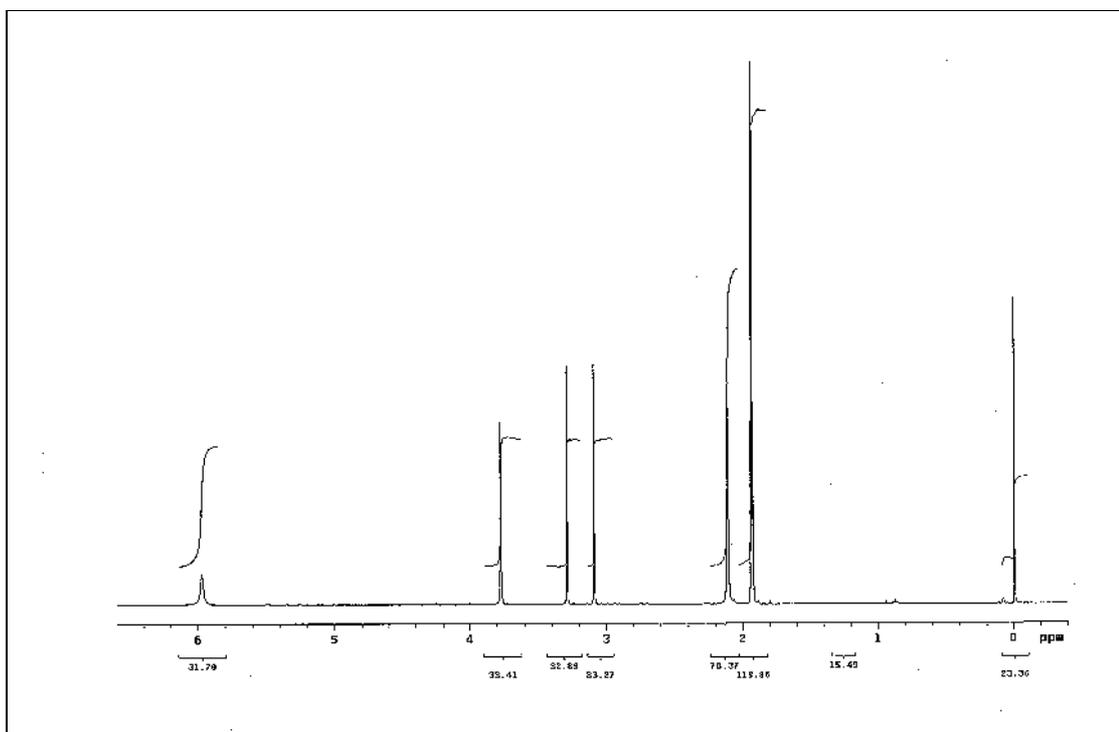


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ in Acetonitril- d_3 (Standard: TMS; Anregungsfrequenz: 500 MHz)

Der Strukturaufbau von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ zu einem polymolekularem Netzwerk erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit über die freien Elektronenpaare der Nitrilgruppen. Die Löslichkeit der Verbindung läßt sich so erklären, daß komplexgebundenes Lösemittel (Acetonitril) vorhandene Koordinationsstellen des Kupfers besetzt und so den polymolekularen Aufbau behindert. Durch die Entfernung des Acetonitril (Trocknung des Feststoffes) wird diese Hinderung beseitigt, das Netzwerk kann sich bilden.

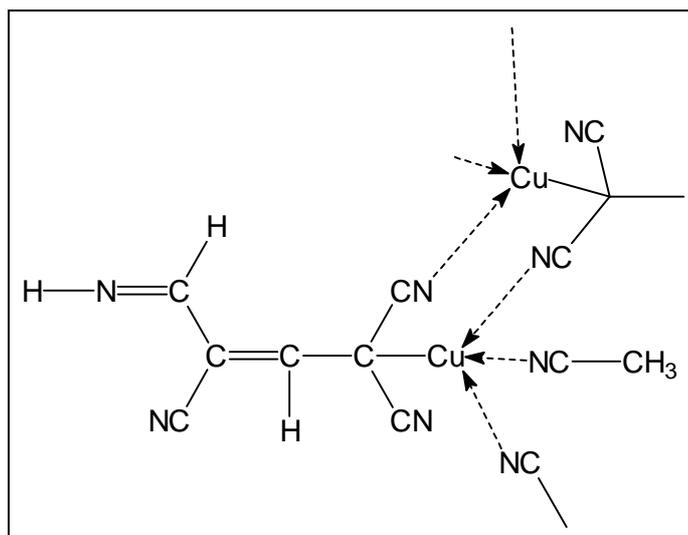


Abb. 27: Strukturvorschlag für $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$:
polymeres Netzwerk

3.6. Elektrochemie des Isophthalsäuredinitrils

3.6.1 Elektrochemische Untersuchungen

Als Vertreter der aromatischen Verbindungen wurde Isophthalsäuredinitril (IPDN) ausgewählt. Bei IPDN ist im Gegensatz zu den aliphatischen Nitrilen der elektronische Substituenteneffekt ($-I$ -Effekt) der CN-Gruppen durch die delokalisierten Elektronen so abgeschwächt, daß eine deutliche CH-Aktivierung nicht vorliegt. Es war deshalb von Interesse, ob bei der elektrochemischen Auflösung von Kupfer in Gegenwart des IPDN die Bildung einer kupferorganischen Verbindung erfolgt.

Zur Bestimmung des Reduktionspotentials ist IPDN in leitsalzhaltigem Acetonitril cyclovoltammetrisch untersucht worden (siehe Abb. 28 und 29). Die Messungen wurden an der ruhenden Elektrode aufgenommen. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigten, daß IPDN bei -2200 mV an der Platinelektrode (Abb. 28) bzw. bei -2090 mV an der Kupferelektrode (Abb. 29) reduzierbar ist.

Hierbei wird das Radikalanion und kein Anion gebildet, da der Wasserstoff am Aromatenkohlenstoff nicht aktiviert ist, also keine CH-Acidität aufweist. In diesem Fall findet die Bildung

eines Anions durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikal (Gl. 34) nicht statt. Deshalb lassen sich beim ersten elektrochemischen Reduktionsschritt aromatischer Substanzen nur Radikalanionen nachweisen.

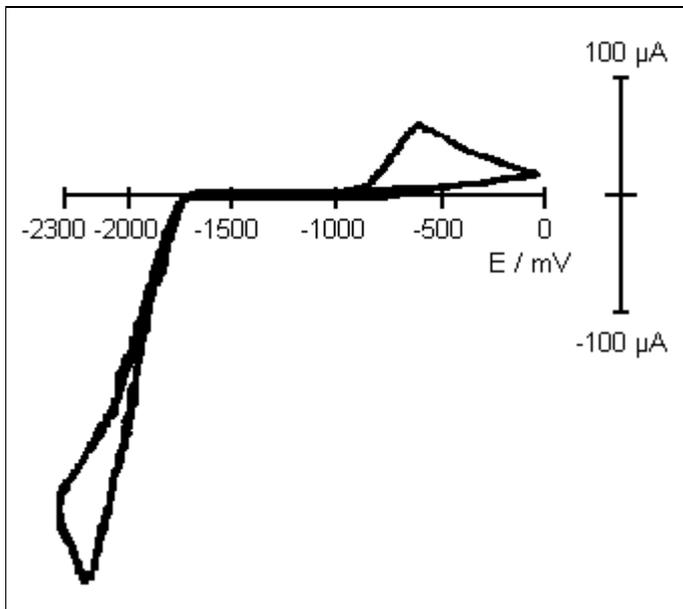


Abb. 28: Cyclovoltammogramm von IPDN an einer Platinelektrode

Durch einen wiederholten Reduktionsschritt bildet sich ein Dianion. Diese Reduktionen erfolgten bei einem negativeren Potential als die Bildung des Radikalanions. Im Cyclovoltammogramm des IPDN konnte kein zweiter Reduktionsschritt nachgewiesen werden. Die Entstehung des Radikalanions wird durch eine Gelbfärbung der Lösung in Kathodennähe angezeigt.

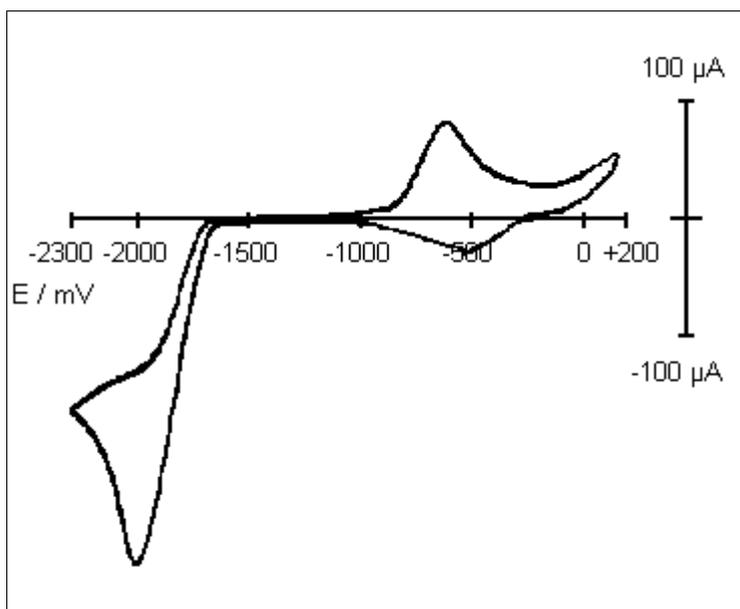


Abb. 29: Cyclovoltammogramm von IPDN an einer Kupferelektrode

Im Rückscan erscheint bei -580 mV (Pt) bzw. -700 mV (Cu) der dazugehörige Oxidationspeak. Dieser tritt jedoch nur auf, wenn vorher das Radikalanion erzeugt wurde. Das bei der Reduktion gebildete Radikalanion behält die Grundstruktur des IPDN bei, das heißt, es wird in wasserfreiem Acetonitril keine Nitrilgruppe abgespalten (Abb. 30). In einer wäßrigen Ethanolösung ist dagegen die Abspaltung einer CN-Gruppe von ZUMAN et al.^[136] beobachtet worden.

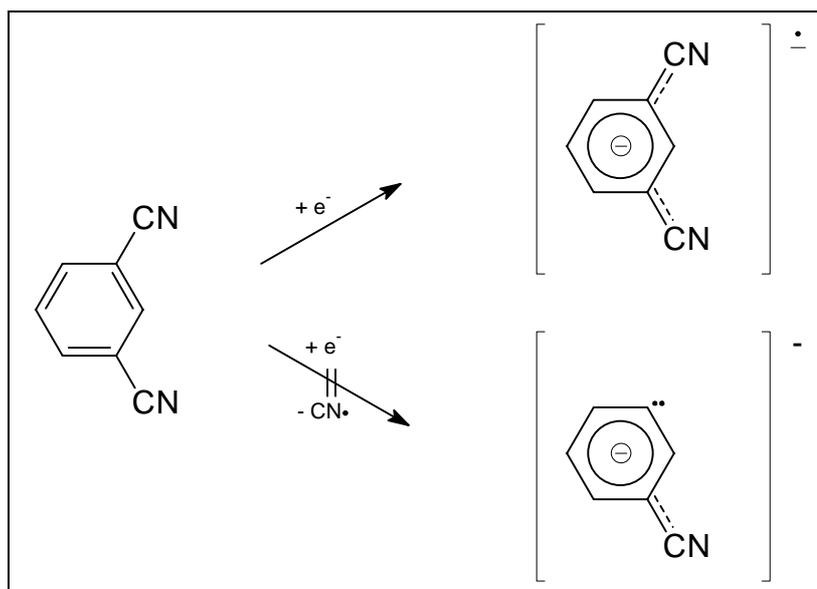


Abb. 30: Reduktion von IPDN in Acetonitril

Für diese Abspaltung der Nitrilgruppe sind nach ZUMAN die Protonen der wäßrigen Lösung verantwortlich, die durch eine Transferreaktion die CN^- -Abspaltung verursachen. Es ist aber ungeklärt, ob dieser Protonentransfer am Radikalanion oder am Dianion stattfindet.

An der Kupferelektrode wird auch wieder die Kupferoxidation beobachtet (Abb. 29), die allerdings erst bei Potentialen $> +200$ mV so groß ist, daß die entsprechende Reduktion des Cu^+ -Ions ($E = 450$ mV) beobachtet wird.

Eine Kupferverbindung vom Typ CuR konnte in Acetonitril nicht erhalten werden. In einem Temperaturbereich von 0 bis -40 °C fiel lediglich feinverteiltes Kupfer aus.

Zur Erhöhung der Thermostabilität dieser Verbindung wurde Triphenylphosphan dem Synthesystem zugesetzt und die elektrochemischen Auswirkungen untersucht. Dabei ist bei identischen Bedingungen, die zu den Cyclovoltammogrammen in Abb. 29 führten, zu erkennen, daß die Redoxprozesse des IPDN nicht beeinflußt werden (Abb. 31).

Zu beobachten ist jedoch, daß keine Reduktion der anodisch generierten Kupfer(I)-ionen erfolgt (analog zu Abb. 10). Ursache ist die Komplexbildung der Kupfer(I)-ionen mit PPh_3 , so daß nicht mehr $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Kationen, sondern wahrscheinlich Ionen mit der Zusammensetzung

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_{4-n}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^+$ ($n = 0 - 4$) in Lösung vorliegen. Wahrscheinlich bildet sich $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuBF}_4$, das in der Literatur beschrieben^[137] wurde.

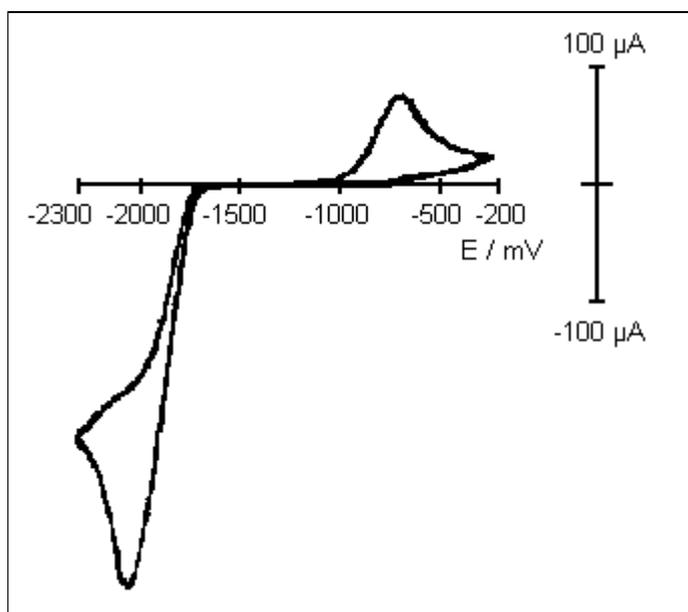


Abb. 31: Cyclovoltammogramm von IPDN an einer Kupferelektrode in Gegenwart von Triphenylphosphan in Acetonitril

Die Ursache für die höhere Stabilität des phosphankomplexierten Kations ist dadurch zu erklären, daß Elektronendichte vom Phosphan auf das Kupferatom übertragen wird. Diese Übertragung der Elektronendichte führt zur Erniedrigung der Elektronenaffinität des Kupfer(I)-kations, so daß eine höhere Energie erforderlich ist, um ein Elektron in das Kation zu überführen. Eine höhere Energie ist gleichbedeutend mit einem höheren elektrochemischen Potential, das im Fall des phosphankomplexierten Ions kathodischer ist als beim $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Kation.

3.6.2 Elektrochemische Synthese mit Isophthalsäuredinitril

Die Elektrosynthese wurde in Acetonitril unter Zusatz an Triphenylphosphan bei einer Reaktionstemperatur von -5 bis -7 °C durchgeführt. Vor dem Elektrolysebeginn wurde die Reaktionslösung auf -15 °C abgekühlt und ausfallendes Triphenylphosphan abfiltriert. Das Potential für die Elektrolyse betrug -1980 mV, die maximale Stromdichte betrug 26 mA/cm². Das Produkt fiel als leuchtend gelber Niederschlag an. Die Elektrosynthese wurde im Umsatz auf 50 %, bezüglich eingesetzten IPDN, begrenzt. In Acetonitril weist die Verbindung eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Temperaturen oberhalb -5 °C auf. Aus diesem Grund mußte die Aufarbeitung und Trocknung bei -10 °C durchgeführt werden. Nach der Trocknung erwies sich der Kupferkomplex als ausreichend stabil gegenüber Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit. An der Luft tritt langsame Zersetzung ein, die durch eine Farbänderung von gelb nach

grün erkennbar war. Bei Anwesenheit von Lösemittels Spuren verläuft der Zerfall intensiver. Dagegen ist die Hydrolyseempfindlichkeit gering. So konnte in entlüftetem Wasser unter Schutzgas auch nach 2 Tagen keine nennenswerte Zersetzung beobachtet werden. Aufgrund der geringen Luftempfindlichkeit im trockenen Zustand konnte der Zersetzungspunkt an der Luft mit 60 °C bestimmt werden. Der Komplex löst sich in Benzonitril. Es konnten jedoch keine Kristalle gezüchtet werden. In luftfreien und frisch destilliertem Chloroform geht der Komplex unter Zersetzung (Grünfärbung) in Lösung.

Die Charakterisierung der Substanz erfolgte schwingungsspektroskopisch (FIR, MIR, Raman), elementaranalytisch und durch Massenspektroskopie.

Tabelle 18: Elementaranalyse von $[(C_6H_5)_3P]_3CuC_6H_4(CN)_2$

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
Durchschnitt der Meßergebnisse	73,99	4,71	3,05	6,13
theoret. Werte	76,10	5,05	2,86	6,49

Die Werte der Elementaranalyse weichen aufgrund von Verunreinigungsspuren (Triphenylphosphan, IPDN) von den berechneten Werten ab. Die Abweichungen liegen zwischen 5 und 7 %.

Tabelle 19: Fragmentierung von $[(C_6H_5)_3P]_3CuC_6H_4(CN)_2$
im Massenspektrometer

Fragment	m/e
unbekannt	277
$(C_6H_5)_3P^+$	262
unbekannt	234
unbekannt	199
$(C_6H_5)_2P^+$	183
$C_6H_4-C_6H_4^+$	152
$C_6H_4(CN)_2^+$	128
$(C_6H_5)P^+$	108

Im Massenspektrum werden die Peaks für das Triphenylphosphan (Basispeak) und dessen Fragmente registriert (Tab. 19). Ein zur Identifikation der Substanz wichtiges Signal tritt bei $m/e = 128$ auf. Hierbei handelt es sich um das IPDN-Signal. Ein von der CN-Abspaltung vorhandener Peak kommt bei $m/e = 101$ und zeigt dasselbe Intensitätsverhältnis wie im reinen IPDN. Außerdem sind noch Bruchstücke mit den Massenzahlen 73; 57; 50 zu finden. Es treten weiterhin intensitätsschwache Signale (z.B. bei $m/e = 148$; 199; 234 und 277) auf, die weder in den Spektren des reinen Triphenylphosphans bzw. des reinen Isophthalsäuredinitrils vorhanden sind. Diese Peaks entstehen wahrscheinlich durch Sekundärreaktionen (Additionsreaktionen) von Bruchstücken, die aus der thermischen Zersetzung der Kupferverbindung im Probenofen des Spektrometers resultieren.

Im fernen Infrarot (FIR) fehlt die typische Kupfer-Kohlenstoff-Schwingung^[118], die bei den Kupfer(I)-verbindungen des Malonsäuredinitrils (380 cm^{-1} , 387 cm^{-1}) und des 1,1,3,3-Tetracyanpropans (384 cm^{-1}) auftritt. Das läßt darauf schließen, daß keine Kupfer-Kohlenstoff- σ -Bindung vorliegt. Bei der Deuterolyse der Verbindung konnte im ^{13}C -NMR-spektrum demzufolge auch keine D-C-Bindung nachgewiesen werden. Statt dessen wurden beide Nitrilgruppen des Isophthalsäuredinitrils zu $-\text{COND}_2$ -Gruppen oxidiert.

Der IPDN-Rest ist durch Koordination des Stickstoff der Nitrilgruppen mit dem Kupferzentralatom verbunden. Die Koordination ist durch die Verschiebung der Nitrilbande zu niedrigeren Wellenzahlen sowohl im mittleren Infrarotbereich ($2234 \rightarrow 2114\text{ cm}^{-1}$) wie auch im Ramanbereich ($2235 \rightarrow 2168\text{ cm}^{-1}$, 2126 cm^{-1}) zu erkennen.

Tabelle 20: IR- und Ramanschwingungen von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$
(Bandenzuordnung nach [119])

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Schwingungsart
3049	3053	$\nu\text{CH}_{\text{arom.}}$
	2168	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
2114	2126	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
1608		$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}}$
	1585	$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}}$
1503		$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}}$
1479		$\delta\text{CH}-\text{CN}$
1434		$\delta\text{CH}-\text{CN}$
1327		
1183		$\delta_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom.}}$
1118		$\delta_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom.}}$
1092	1096	$\delta_{\text{ip}}\text{CH}_{\text{arom.}}$

	1028	
997	1000	
743		$\nu\text{P-C}$
694	685	$\delta_{\text{oop}}\text{CH}_{\text{arom.}}$
	618	$\delta_{\text{oop}}\text{CH}_{\text{arom.}}$
542		$\delta_{\text{oop}}\text{CH}_{\text{arom.}} + \gamma\text{CH}_{\text{arom.}} ?$
514		
500		
440		
	254	
	104	

Im MIR ist kein Hinweis enthalten, daß es sich bei den beiden CN-Gruppen um chemisch verschiedene Gruppen handelt. Eine Aufspaltung der CN-Bande kann aber im Ramanspektrum beobachtet werden. Dabei ist die koordinativ gebundene Bande um 109 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, die freie CN-Gruppe um 67 cm^{-1} .

In den Schwingungsspektren sind außerdem die typischen Banden für Aromaten- und Kohlenstoff-Phosphor-Schwingungen zu erkennen (Tab. 20).

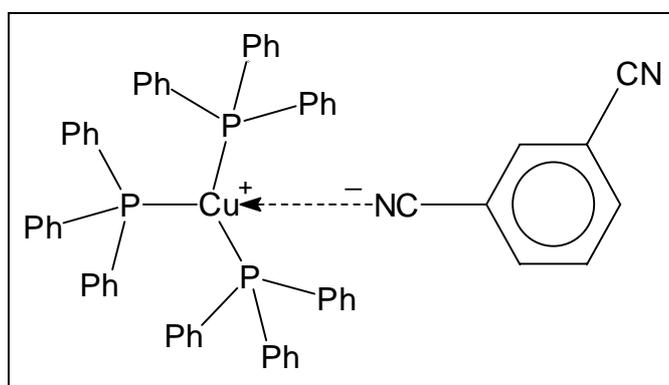


Abb. 32: Strukturvorschlag für $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuIPDN}$

Die Elektrooxidation von metallischen Kupfer in Gegenwart von IPDN führte selbst bei tiefen Temperaturen (durch den Einsatz von Acetonitril auf -45 °C begrenzt) nicht zu einer Verbindung vom Typ CuR. Erst durch die Zugabe von Triphenylphosphan wurde die Elektrosynthese einer Kupfer(I)-verbindung möglich. Diese Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuIPDN}$ besitzt keine Kupfer-Kohlenstoff-Bindung.

3.7. Quantenchemische Berechnungen^a

Für eine Entscheidung, welche organischen Substanzen sich zur elektrochemischen Synthese von Kupferorganyleen eignen, wurden Berechnungen^[138] nach der semi-empirischen PM3-Methode^[139] durchgeführt. Dazu sind die Deprotonierungsenergien ΔE_{DP} (in kJ/mol) und die Energien der HOMO- und LUMO-Orbitale (in eV) der in Elektrosynthese verwendeten Verbindungen (MSDN, TCPH, IPDN) ohne Lösemittelwechselwirkungen berechnet worden. In der graphischen Auftragung der Reduktionspotentiale gegen die Deprotonierungsenergien (Abb. 33) läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen erkennen. Es wird betont, daß bei den Aromaten (IPDN, Anthracen) beim angegebenen Potential keine H-Abstraktion erfolgt und das bei den Berechnungen keine sterischen Einflüsse und Lösemittelfekte berücksichtigt worden sind.

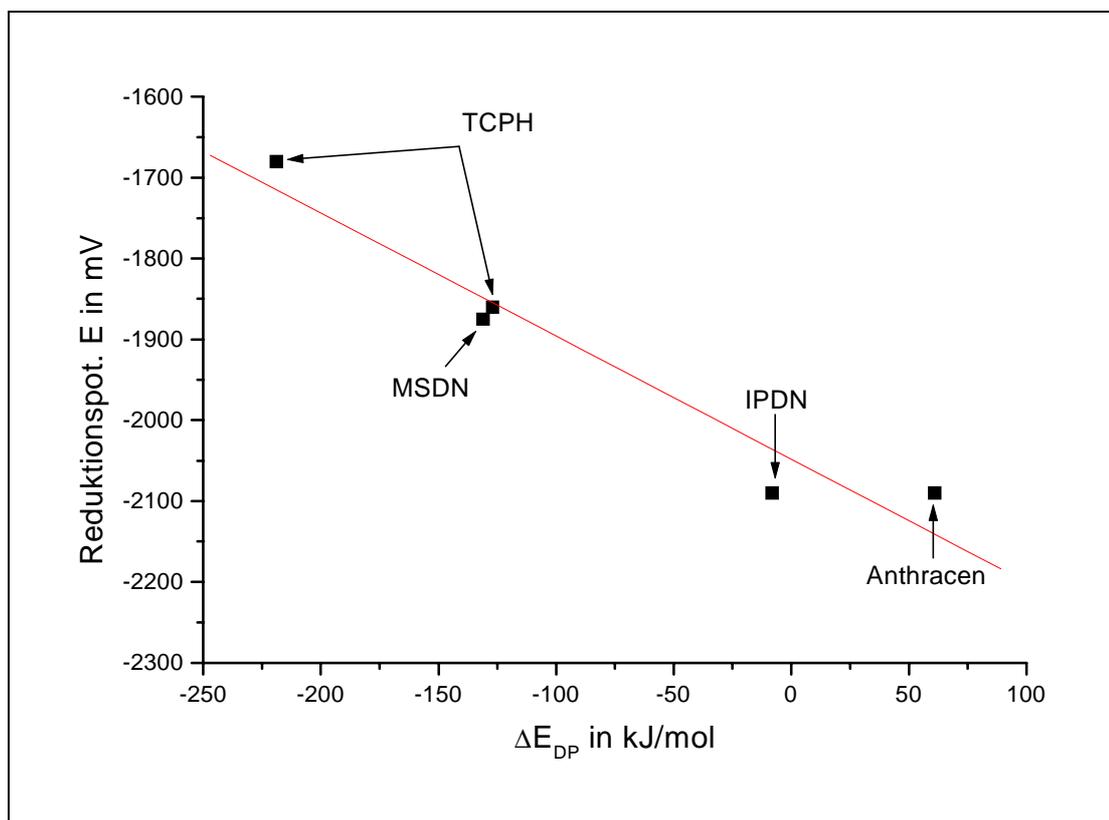


Abb. 33: Auftragung der Reduktionspotentiale von MSDN, TCPH, IPDN und Anthracen gegen deren, für ein im Vakuum befindliches Molekül berechneten Deprotonierungsenergie

^a Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. Friedemann für die PM3-Berechnungen. Als Berechnungsprogramm ist MOPAC 6.0[138] verwendet worden.

Falls nun wirklich das Reduktionspotential einer Verbindung nur von ΔE_{DP} abhängen würde, wäre eine probate Möglichkeit gefunden, die für eine Synthese von Kupfer(I)-verbindungen interessanter organischer Stoffe, auf ihre Tauglichkeit für die Elektrosynthese hin zu prüfen.

Die ausgewählten Substrate Malonsäurediethylester (MSDE) und Diphenylacetonitril (DPAN) weisen berechnete Deprotonierungsenergien auf, die im Bereich von MSDN (-131 kJ/mol) und TCPH (-219 und -127 kJ/mol) liegen. Aufgrund eines ΔE_{DP} -Wertes von -118 kJ/mol sollte MSDE ein theoretisches Reduktionspotential von -1870 mV besitzen, während DPAN angesichts eines ΔE_{DP} -Wertes von -148 kJ/mol bei einem Potential von $E = -1820$ mV reduziert werden sollte.

Bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme ($v_{SCAN} = 100$ mV/s, $c_{Leitsalz} = 0,1$ mol/l) konnte bei MSDE im Potentialfenster des Acetonitril-n-Bu₄NBF₄-Gemisches (Abb. 1 und 2) kein Reduktionsvorgang festgestellt werden, währenddessen die Reduktion des DPAN mit der kathodischen Zersetzung des Acetonitrils und des Leitsalzes zusammenfällt. In beiden Fällen scheidet eine Elektrosynthese der entsprechenden Kupferverbindung in Acetonitril als Lösemittel aus. Gründe für dieses Verhalten können die in den Berechnungen nicht berücksichtigten Wechselwirkungen mit dem Lösemittel oder sterischen Hinderungen sein. Dadurch kann die zur Reduktion erforderliche Annäherung der Substratmoleküle an die Elektrodenoberfläche behindert werden. Diese Effekte bewirken die Erhöhung der Durchtritts- und/oder Diffusionsüberspannung und führen somit zur Erhöhung des für die Reduktion erforderlichen Potentials (Kap. 2.2.1).

Somit lassen sich aus berechneten Deprotonierungsenergie ΔE_{DP} (für ein Molekül in einer Vakuumumgebung) keine allgemeinen Rückschlüsse auf das Reduktionsverhalten (Potential) einer Verbindung geben. Innerhalb einer Substanzklasse kann jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential und der berechneten Deprotonierungsenergie beobachtet werden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitsmethodik und Ausgangsstoffe

Alle elektrochemischen Synthesen und elektroanalytischen Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Das verwendete, handelsübliche Argon (Reinheit: 99,996 %) wurde keiner weiteren Reinigung unterzogen.

Acetonitril (Merck) hatte einen Wassergehalt von maximal 50 ppm (Reinheit: für die DNA-Synthese). Eine Nachtrocknung war nicht erforderlich. Vor der Anwendung wurde lediglich 30 min mit Argon gespült.

Das verwendete Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (Reinheit: 98 %) (Merck-Suchardt) ist bei 100 °C 5 h unter Vakuum getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt worden.

Malonsäuredinitril (Reinheit: 99 %) und 1,1,3,3-Tetracyanpropan (Reinheit: 97 %) (Aldrich) sowie Isophthalsäuredinitril (Reinheit: 97 %) (Fluka) wurden vor Verwendung im Reaktionsgefäß mit Schutzgas gespült.

Triphenylphosphan (rein) (Chemapol Praha) wurde wie die Nitrile vorbehandelt.

4.2. Analysenverfahren und Vorbereitung der Proben

4.2.1. Elementaranalyse¹

Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalte der Verbindungen wurden mit dem Analysenautomaten CHNS 932 der Firma LECO ermittelt.

Die Kupferbestimmung erfolgte elektrogravimetrisch nach der Methode von LUX und FICHTNER^[140]. Dazu wurden die Komplexe mit HNO₃ aufgeschlossen. Die phosphanhaltigen Verbindungen sind vorher an der Luft verascht worden und der Rückstand wurde in HNO₃ aufgenommen. Anschließend wurde mit einem 1:1-Ethanol-Wasser-Gemisch verdünnt.

4.2.2. Massenspektroskopie²

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Sektorfeldmassenspektrometer AMD 402 der AMD INTECTRA GmbH. Die Ionisationsenergie betrug 70 eV, die

¹ Ich danke Frau Beyer vom Fachbereich Pharmazie sowie Frau Hoffmann, Frau Ziehn und Frau Heinemann vom Fachbereich Chemie.

² Für die Aufnahmen der Massenspektren bedanke ich mich bei Frau Horn vom Fachbereich Pflanzenchemie.

Temperatur der Probenkammer lag bei 200 °C.

4.2.3. Infrarot- und Ramanspektroskopie³

An einem FT-Spektrometer IFS 25 der BRUKER Analytik GmbH wurden allen Spektren im mittleren IR-Bereich (4000 - 400 cm⁻¹) gemessen. Als Probenmatrix diente jeweils ein KBr-Pressling.

Die Aufnahmen der Spektren im fernen IR-Bereich (500 - 80 cm⁻¹) und der Ramanspektren (4000 - 80 cm⁻¹) erfolgten an einem FT-Spektrometer IFS 66 der BRUKER Analytik GmbH. Die Messungen im fernen IR wurden in einem Polyethylenpressling durchgeführt. Für die Ramanmessungen kam eine Glaskapillare zum Einsatz.

4.2.4. NMR-Spektroskopie⁴

Die ¹H-NMR- Messungen sind an einem VARIAN GEMINI 200 sowie an einem VARIAN UNITY 500 der Firma JANDEL durchgeführt worden. Die Proben wurden in CH₃CN-d₃ vermessen. Als Standard diente intern enthaltenes TMS.

4.2.5. Thermoanalyse⁵

Die Untersuchungen wurden an einer Thermowaage STA 409 C der Firma NETSCH vorgenommen. Als Atmosphäre diente Helium wie auch Luft, die Durchflußrate betrug 15 l/h. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min erwärmt. Der Temperaturbereich lag zwischen 20 °C und 500 °C. Al₂O₃ ist als Referenzsubstanz verwendet worden.

Es wurden der Massenverlust (in Prozent), der differentielle Massenverlust (in Prozent/min) und die DTA- Kurve registriert.

³ Herrn Prof. Dr. Kolbe, Frau Dr. Plass, Frau Dipl.- Chem. Jähn und Frau Schaller vom Institut für Physikalische Chemie danke für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.- Chem. A. Gröbel für die stets gewährte Hilfe.

⁴ Mein Dank gilt auch den Mitarbeiterinnen des NMR- Labors Frau Ing. Mühlpfordt, Frau Grothe, Frau Seidel und Frau Peters.

⁵ Bei Herrn Prof. Dr. Fechtel und Frau Gottschalk sowie Herrn Dr. Vogt vom Institut für Anorganische Chemie möchte ich mich für Messungen an der Thermowaage bedanken.

4.2.6. Röntgenkristallstrukturanalytische Untersuchung⁶

Für die Kristalluntersuchung ist ein geeigneter Einkristall bei einer Temperatur von 240 K auf einem STADI4-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie mit einem Graphitmonochromator (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) vermessen worden. Zur Datenreduktion wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Die Absorptionskorrektur erfolgte auf Grundlage von ψ -Scans. Für die Strukturlösung und die Verfeinerung des Strukturmodells dienten die Programme SHELXS-86^[141], SHELXL-93^[142] und XP/PC^[143]. Zur Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome erhielten diese anisotrope Auslenkungsparameter. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten einer Differenzfourier-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Das Wasserstoffatom des Dicyanmethylanions von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ befindet sich in einer Lage, die nach geometrischen Gesichtspunkten berechnet wurde. Die Kristalldaten und Details der Strukturanalyse sind in Tab. 21 zusammengestellt.

Tabelle 21: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenkristallstrukturanalyse

von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{23,5}\text{CuN}_{3,5}\text{P}$
Molmasse (g/mol)	551,55
Farbe	orange
Raumgruppe	$\text{P } \bar{1}$
Kristallsystem	triklin
Gitterparameter: a (\AA)	10,4774(6)
b (\AA)	10,5640(7)
c (\AA)	13,9470(7)
α ($^\circ$)	110,099(5)
β ($^\circ$)	111,463(5)
γ ($^\circ$)	90,880(5)
$V(\text{\AA}^3)$	1331,46(13)
Z	2
$D_{\text{röntg.}}$ (g/cm^3)	1,376
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	0,907
F(000)	568
Kristallgröße (mm)	0,35 x 0,25 x 0,20
Meßbereich	$1,69 \leq \Theta \leq 24,97$
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	9366

⁶ Ich bedanke mich für die RKSA-Untersuchung bei Herrn Prof. Dr. Hartung und seinen Mitarbeitern vom Institut für Physikalische Chemie

unabhängige Reflexe	4683
beobachtete Reflexe	4071
R_{int}	0,0196
Zahl der verfeinerten Parameter	444
S (alle Daten)	1,060
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0290/0,0713
R_1/wR_2 (alle Daten)	0,0377/0,0758
max. und min. Restelektronendichte ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0,405/- 0,236

4.3. Elektrochemische Zellen

4.3.1. Meßzelle für cyclovoltammetrische und coulometrische Messungen

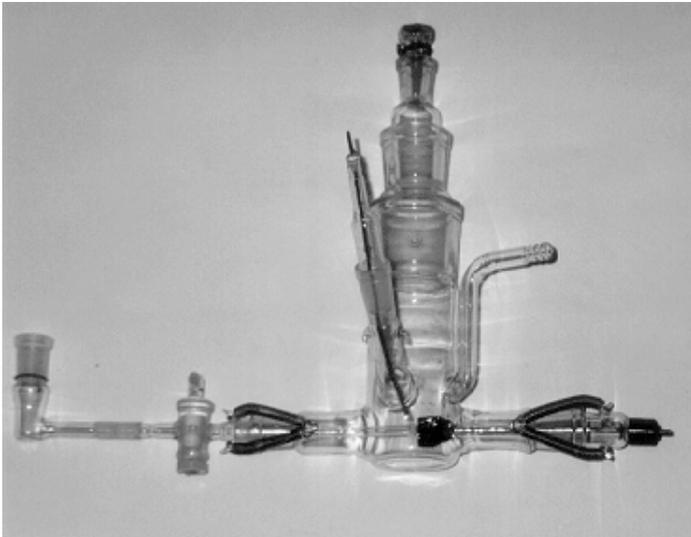


Abb.34: Meßzelle mit PTFE ummantelter Arbeitselektrode

Die verwendete Zelle (Abb. 34) bestand aus Glas mit einem Fassungsvermögen von ca. 250 ml. Sie besaß zwei waagrecht über dem Boden angebrachte Öffnungen mit jeweils einer Schliffhülse. Die Öffnung für die Aufnahme der Gegenelektrode hatte einen Normalschliff mit 19 mm Durchmesser, die der Haber-Luggin-Kapillare einen Normalschliff mit 14,5 mm. Eine in ca. 5 cm Höhe vorhandene, schräg angesetzte Öffnung (mit Normalschliff 14,5) diente der Aufnahme der stationären Meßelektrode. Diese bestand aus einem mit PTFE ummantelten Kupferdraht von 2 mm Durchmesser oder einen in Glas eingeschmolzenen Platindraht mit 0,5 mm Durchmesser. Der zur Ummantelung des Kupferdrahtes benutzte Schrumpfschlauch der Firma REICHELT Chemietechnik GmbH + Co. ließ sich bis zu einem Durchmesser von 1,7 mm zusammenschrumpfen

Als Gegenelektrode wurde ein mit Platinmohr beschichtetes, quadratisches Platinblech von 15

mm Kantenlänge verwendet. Zusätzlich war noch eine Öffnung zum Be- und Entlüften vorhanden. Die obere Öffnung der Zelle hatte einen Schliff mit 45 mm Durchmesser. Grundsätzlich wurde die Meßzelle mit 60 ml Lösung gefüllt. Abweichungen jedweder Art werden an betreffender Stelle separat erwähnt.

4.3.2. Meßzelle der Quarzmikrowaage

Die Glaszelle war konisch und hatte ein Volumen von ca. 40 ml. Der Deckel bestand aus PTFE und hatte 6 Bohrungen für die Elektroden, zum Spülen mit Schutzgas und zum Füllen der Zelle. Zusätzlich war ein Metallbügel mit Federzug als Halterung für die Zelle angebracht. Das maximale Füllvolumen mit Lösung betrug 20 ml. Die Meßelektrode bestand aus einem mit PTFE ummantelten, 2 mm starken Kupferdraht. Ein Platinblech mit 1 cm² Oberfläche diente als Gegenelektrode.

4.3.3. Synthesezelle

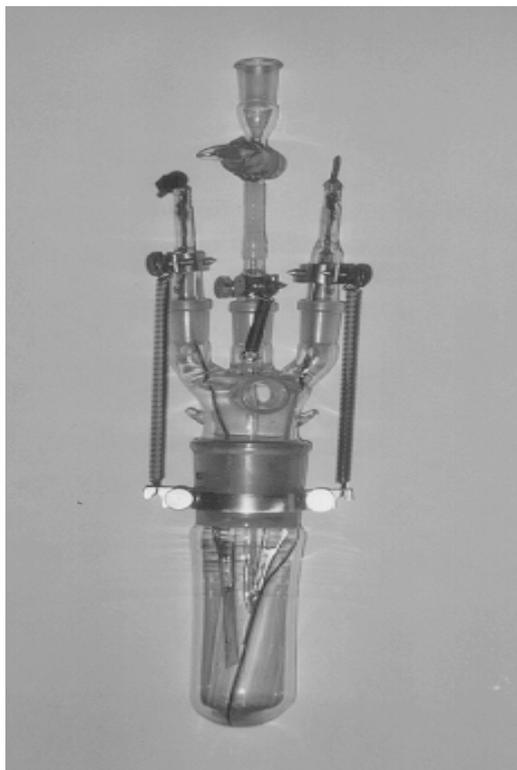


Abb. 35: Synthesezelle

Die Zelle bestand aus Glas (ca. 250 ml Volumen) hatte einen Zellenkopf mit 4 Schlifföffnungen Normalschliff 14,5 sowie einen Schliffkern NS 45. Die 3 vertikal angeordneten Öffnungen faßten jeweils die Zuleitungen der Elektroden bzw. die Haber-Luggin-Kapillare (mittlere Öffnung, Abb. 35). Eine weitere, waagerechte Schlifföffnung diente zur Be- und Entlüftung der Zelle. Der Grundkörper und der Zellenkopf waren durch einen Normalschliff 45 miteinander verbunden. Die Synthesezelle wurde mit maximal 70 ml Flüssigkeit gefüllt. Die verwendeten Elektroden bestanden aus Kupferblech (Anode) und Platinblech für die Kathode.

Die aktive Elektrodenoberfläche der Kathode betrug 3,74 cm², die der Anode 9,24 cm². Veränderungen an der beschriebenen Synthesezelle sowie abweichende Versuchszellen werden an den entsprechenden Stelle im Text gesondert erklärt.

4.4. Verwendete Potentiostaten und Geräte

Für die Elektrosynthesen und Cyclovoltammogramme an den stationären Elektroden wurde ein Potentiostat/Galvanostat PG 280/90V der Firma HEKA elektronik benutzt. Zu den Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode ist ein mit der Unterbrechereinheit PU 1 und einem Variator PV 3 gekoppelter Potentiostat PS 4 vom Forschungsinstitut Meinsberg verwendet worden. Als Antrieb für die Scheibenelektroden diente ein Rührmotor Eurostar power control-visc von der Firma IKA Labortechnik.

Zur Aufnahme der Meßkurven bis zu einer Scanrate von 500 mV/s wurde ein x-y-Schreiber LY 16100-II von der Firma LINSEIS eingesetzt. Für höhere Vorschubgeschwindigkeiten kam ein Oszilloskop zur Anwendung.

Die eingesetzte Quarzmikrowaage stammte von der Firma ELCHEMA. Es wurden Schwingquarze mit Goldelektroden und einer Basisfrequenz von 10 MHz der KVG Neckarbischofsheim eingesetzt.

Für alle Messungen und Synthesen wurden als Referenzelektroden gesättigte Kalomelektroden (SCE) verwendet.

4.5. Vorbehandlung der Elektroden

Die mit PTFE ummantelte Kupferelektrode und die Platinelektrode für die stationären Messungen wurden mit Schleifpapier der Firma Struers vorbehandelt. Papier mit der Korngröße 15 µm diente zum Abschleifen der oberen Elektrodenschicht. Anschließend wurde mit Schleifpapier der Korngröße 10 µm poliert und mit Ethanol sowie Aceton gespült.

Vor Verwendung der Kupferscheibenelektrode wurde diese leicht angeschliffen, anschließend in HNO₃ angeätzt und danach in einer schwefelsauren CuSO₄-Lösung (0,5 mol/l CuSO₄ + 0,05 mol/l H₂SO₄) elektrolytisch beschichtet. Die Grobbeschichtung ist 20 min bei einer Stromstärke von 5 mA und die nachfolgende Feinbeschichtung 20 min bei 0,5 mA vorgenommen worden. Der Durchmesser der Kupferfläche betrug 5 mm. Die Scheibenelektrode mit Platinkern ist mit HNO₃ gereinigt worden.

Bevor die Schwingquarze verwendet worden sind, mußte die zur Kupferbeschichtung vorgesehene Goldelektrode mit Ethanol und Essigsäureester entfettet werden. Beschichtet wurde in der Meßzelle mit einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung. Die Stromdichte betrug 50

mA/cm. Anschließend ist mit Ethanol getrocknet worden, wobei der Kontakt der Kupferoberfläche mit der Umgebungsluft möglichst gering gehalten wurde.

4.6. Anmerkung zu den elektroanalytischen Versuchen

Für alle elektroanalytischen Versuche betrug die Konzentration an Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat 0,1 mol/l. Es wurde generell bei Raumtemperatur gearbeitet. Die verwendeten Konzentrationen der zu untersuchenden Verbindungen betragen $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l für die Messungen an der Quarzmikrowaage und rotierenden Scheibenelektrode. Für die Messungen an der stationären Elektrode wurden Konzentrationen zwischen 0,022 bis 0,1 mol/l verwendet.

4.7. Synthesevorschriften

4.7.1. Darstellung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

In 70 ml entlüftetem CH_3CN wurden 2,305 g (7,00 mmol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$, und 0,661 g (10,00 mmol) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ gelöst und in eine Synthesezelle (Abb. 35) überführt. Bei Raumtemperatur und unter Rühren wurde die Synthese bei einem kathodisch kontrollierten Potential von -1875 mV durchgeführt. Zu Beginn der Elektrolyse floß eine Stromdichte von $93,6 \text{ mA/cm}^2$, die im Verlauf der Reaktion auf $50,8 \text{ mA/cm}^2$ abfiel. Zur Vermeidung der Reduktion des gebildeten Produktes wurde der Umsatz auf $2/3$ der eingesetzten Malonsäuredinitrilmenge begrenzt. Während der Elektrolyse trat eine starke Gasentwicklung auf und nach ca. 5 min Reaktionsdauer fiel ein schwach cremefarbener Niederschlag aus. Dieser wurde über einer G4-Fritte abfiltriert und 3 mal mit 10 ml trockenem, luftfreiem CH_3CN gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute : 0,848 g (90,2 % bezogen Kupfer)

Eigenschaften: schwerlöslich in allen gebräuchlichen Lösemitteln, feinkristallin, luftempfindlich

$T_{\text{dec.}} > 132 \text{ °C}$

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
Durchschnitt der	35,19	2,30	25,08	36,80
Meßergebnisse	35,23	2,21	24,91	37,1
theoret. Werte	35,20	2,94	24,63	37,23

- Raman- und IR- Spektroskopie:

ν (cm⁻¹) 3012, 2926, 2305, 2267, 2203, 2169, 1370, 1307, 1111, 996, 957, 932, 674,
(Raman) 585, 515, 497, 422, 390, 254, 180, 123, 90

ν (cm⁻¹) 2925, 2853, 2169, 1460, 1377, 1308, 1113, 723, 667, 498, 422, 387, 250, 166,
(IR) 155, 147, 137, 131, 126

- Massenspektroskopie: m/e = 66

4.7.2. Darstellung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

2,305 g (7,00 mmol) (C₄H₉)₄NBF₄, 0,661 g (10,00 mmol) CH₂(CN)₂ und 3,672 g (14,00 mmol) (C₆H₅)₃P wurden in 70 ml entlüftetem CH₃CN gelöst und in eine Synthesezelle (Abb. 35) gefüllt. Es wurde bei einem kathodisch kontrolliertem Potential von -1875 mV unter Rühren bei Raumtemperatur elektrolysiert. Der Stromfluß betrug anfangs 133,7 mA/cm² und sank im Verlauf der Elektrolyse auf 53,5 mA/cm² ab. Eine starke Gasentwicklung trat ein, und nach 8 min Reaktionsdauer fiel ein farbloser Niederschlag aus. Der Umsatz wurde ebenfalls auf 2/3 der eingesetzten Menge an Malonsäuredinitril begrenzt. Nach Abschluß der Reaktion wurde der Niederschlag über eine G4-Fritte filtriert, 3 mal mit 10 ml trockenem, luftfreiem CH₃CN gewaschen und danach im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,855 g (88,4 % auf in Lösung gegangenes Kupfer bezogen)

Eigenschaften: schwerlöslich in allen gebräuchlichen Lösemitteln, feinkristallin, geringe Luftempfindlichkeit

T_{dec.} > 200 °C

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
Durchschnitt der	71,38	4,94	4,20	9,85
Meßergebnisse	71,52	4,87	4,21	9,57
theoret. Werte	72,02	4,85	3,32	10,03

- Raman- und IR- Spektroskopie:

ν (cm⁻¹) 3054, 2187, 2105, 1586, 1570, 1435, 1186, 1155, 1097, 1029, 999, 688, 634,
(Raman) 617, 250, 228, 92

ν (cm⁻¹) 3049, 2183, 2133, 2098, 1583, 1477, 1431, 1345, 1179, 1138, 1090, 1025,
(IR) 995, 741, 692, 535, 504, 466, 434, 380, 303, 279, 255, 248, 228,

- Massenspektroskopie: $m/e = 262, 182, 152, 108, 66$

4.7.3. Darstellung von [Cu₂(μ -CN)(Phen)₂(PPh₃)₂]CH(CN)₂

Nach RYABOVA^[127] wurden in einem Schlenkgefäß 0,376 g (0,3 mmol) der phosphanhaltigen Verbindung {[Cu₂(μ -CN)(PPh₃)₄]CH(CN)₂}_n in 10 ml getrocknetem THF suspendiert. Anschließend sind bei Raumtemperatur und unter Rühren 0,108 g (0,6 mmol) 1,10-Phenanthrolin zugegeben worden. Es erfolgte ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach orange bei gleichzeitiger Auflösung der suspendierten Kupferverbindung. Die Lösung wurde auf 7 ml ohne Erwärmung im Vakuum eingengt. Nach Stehenlassen bei 5 °C schieden sich orangegelbe Kristalle ab, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde.

ν (cm⁻¹) 3100, 2924, 2853, 2181, 2131, 2098, 1700, 1653, 1623, 1587, 1559, 1540,
(IR) 1508, 1478, 1435, 1419, 1336, 1129, 1094, 1027, 843, 752, 727, 696, 524, 506

4.7.4. Darstellung von $\{(C_4H_9)_4N[Cu(TCP)BF_4]\}_n$

In einer Synthesezelle (Abb. 35) wurden 70 ml entlüftetes CH_3CN vorgelegt und darin 0,504 g (3,5 mmol) 1,1,3,3-Tetracyanpropan sowie 2,305 g (7,00 mmol) $(C_4H_9)_4NBF_4$ gelöst. Die potentialkontrollierte Elektrolyse erfolgte bei -1920 mV unter Rühren bei Raumtemperatur und einer durchschnittlichen Stromdichte von $93,6 \text{ mA/cm}^2$. Nach Erreichen einer Ladungsmenge, die einem 50 %igen Stoffumsatz entsprach, der zur Reduktion des 1,1,3,3-Tetracyanpropan benötigte wurde, erfolgte der Reaktionsabbruch. Während der Elektrolyse trat Gasentwicklung ein, und nach 2 bis 3 min fiel ein farbloser Niederschlag aus. Dieser wurde über eine G4-Fritte abfiltriert, mit 10 ml CH_3CN gewaschen und rasch im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,223 g (35,3 % bezüglich aufgelöster Kupfermenge)

Eigenschaften: schwerlöslicher, wenig luftempfindlicher, amorpher Feststoff

$$T_{\text{dec.}} > 143 \text{ }^\circ\text{C}$$

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
Durchschnitt der Meßergebnisse	53,50	6,69	15,48	11,90
theoret. Werte	51,54	7,34	13,07	11,87

- Raman- und IR- Spektroskopie:

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 2964, 2198, 2130, 1813, 1546, 1453, 1349, 792, 653, 525, 343, 247, 133
(Raman)

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 2962, 2873, 2197, 2127, 1465, 1428, 1348, 1262, 1065, 1032, 882, 799, 737,
(IR) 681, 617, 545

- Massenspektroskopie: $m/e = 242, 185, 142, 100, 86, 57$

4.7.5. Darstellung von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$

potentiostatisch (1. Methode)

Es wurden 1,300 g (9,00 mmol) 1,1,3,3-Tetracyanpropan in 90 ml entlüftetem CH_3CN gelöst und in eine sekurierte, trockene Synthesezelle (Abb. 35) eingefüllt. Auf den Zusatz an Leitsalz wurde verzichtet. Die verwendeten Bleche für die Anode (Cu) und die Kathode (Pt) hatten jeweils eine Fläche von 35 cm^2 . Bei einem konstanten Potential von -1920 mV wurde die Elektrosynthese unter Rühren durchgeführt. Die Zellentemperatur betrug dabei $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Zu Beginn der Elektrolyse floß ein Strom mit $j = 1,6 \text{ mA/cm}^2$, der auf eine Stromdichte von $8,6 \text{ mA/cm}^2$ anstieg. Während der Elektrolyse konnte eine schwache Gasentwicklung beobachtet werden. Der Stromfluß wurde unterbrochen, sobald der Stromes absank. Nach der Elektrolyse wurde die Reaktionslösung auf 5 ml Volumen eingengt und über Nacht bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ stehengelassen. Ein farbloser Niederschlag, der bei längerem Stehen in der Reaktionslösung eine gelbe Farbe annahm, wurde über eine G4-Fritte abfiltriert und mit 1 bis 2 ml getrocknetem THF schnell gewaschen.

potentiostatisch (2. Methode)

Bei dieser Methode wurde eine Doppelsegmentelektrode in einem modifiziertem, 10 ml fassenden Schlenkgefäß benutzt (Abb. 36).



Abb. 36: Synthesezelle mit Doppelsegmentelektrode

Das Elektrodenmaterial für die Anode und Kathode bestand aus Kupferringen mit einer Breite von 2 - 3 mm. Der Aussendurchmesser betrug 5 mm. Die Isolierung zwischen den Elektroden hatte eine Stärke von 0,3 mm und bestand wie der Elektrodenkörper aus PTFE. Der zusätzliche Ansatz am Schlenkgefäß diente zur Aufnahme der Haber-Luggin-Kapillare. Die Höhenverstellbarkeit der Elektrode bzw. die Abdichtung an der Elektrode wurde durch ein 10 mm langes Siliconschlauchstück mit einem Aussendurchmesser von 5 mm gewährleistet. Die Elektrodensegmente wurden so angeschlossen, daß das untere Segment als Kathode und das obere als Anode fungierte. Das potentiostatisch kontrollierte Kathodenpotential betrug -1920 mV. Zur Durchführung der Elektrosynthese füllte man ca. 7 ml entlüftetes CH_3CN , in welchem 0,100 g (0,70 mmol) 1,1,3,3-Tetracyanpropan gelöst waren, in die Zelle und kühlte auf 5 °C ab. Die Kühlung der Synthesezelle erfolgte durch ein Wasserbad, das mit Eis überschichtet war. Die Schichtdicke des Eises sollte dabei zwischen 1 und 2 cm betragen, um eine natürliche Konvektion im Inneren des Gefäßes zu gewährleisten. Die Durchmischung der Reaktionslösung erfolgte durch Konvektion und Gasentwicklung an der Kathode (untere Elektrodenplatte). Während der Elektrolyse wurde Gasbildung beobachtet. Eine Elektrolysedauer von 30 min ist nicht überschritten worden, da sonst Kathode und Anode durch reduziertes Kupfer kurzgeschlossen wurden. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abgetrennt und wie bei der vorher beschriebenen Methode behandelt.

galvanostatisch (1. Methode)

Die verwendete Zelle wurde aus einem 300 mm langen Kupferrohr gefertigt (Abb. 37). Der Innendurchmesser betrug 20 mm. Der Innenteil bestand aus einem Kupferstab von 300 mm Länge und 10 mm Durchmesser und war in den Kopfschraubverschluß aus PTFE eingearbeitet. Dieser Verschluß besaß zudem noch ein Kupferrohr zum Druckausgleich. Das Bodenteil der Zelle war ebenfalls aus PTFE und hatte einen eingearbeiteten Normalschliff mit 14,5 mm und ein Schraubgewinde. Zur besseren Abdichtung wurden beide Gewinde mit Siliconfett abgedichtet. Gefüllt wurde die Elektrolysezelle über ein Schlenkgefäß von 100 ml Fassungsvermögen mit Graduierung, das durch ein bis zum Boden des Schlenkgefäß reichendes Glasrohr mit dem Bodenverschluß der Zelle verbunden war. Durch Argondruck wurde der Inhalt soweit in die Zelle gedrückt, bis 20 ml Lösung im Schlenkgefäß verblieben. Über den Druckausgleich am Kopf ließ sich die Rohrzelle mit Argon spülen und mit einer Tauchung verbinden. Zur Kühlung wurde die Zelle mit PVC-Schlauch umwickelt. Die Kühltemperatur betrug 5 °C.

Das Schlenkgefäß wurde mit 85 ml entlüftetem CH_3CN gefüllt und darin 1,300 g (9,00 mmol) 1,1,3,3-Tetracyanpropan gelöst. Die Synthesezelle wurde so angeschlossen, daß der Rohrman- tel als Kathode und der innere Kupferstab als Anode fungierten. Die effektive Elektrodenober- fläche der Kathode betrug $135,9 \text{ cm}^2$. Es floß ein kathodischer Strom von 136 mA, welcher einer Stromdichte von etwa 1 mA/cm^2 entsprach. Die Elektrolysedauer betrug maxi- mal 30 min. Anschließend ließ man die Syntheselösung zurück in das Vorratsschlenkgefäß fließen, engte das Volumen auf ca. 5 ml ein und bewahrte die Lösung bei 0 °C auf. Der farblose Niederschlag wurde filtriert (G4-Fritte), mit 1 ml getrocknetem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

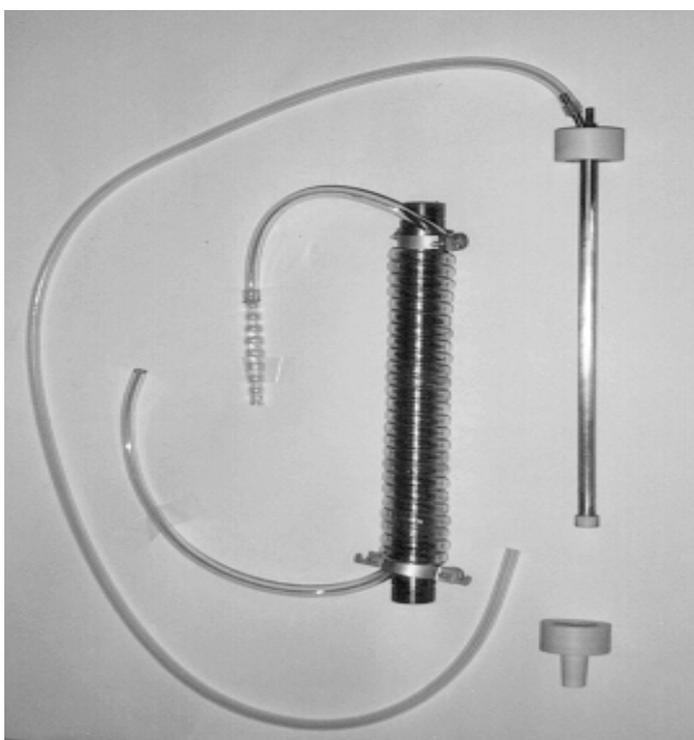


Abb. 37: Zerlegbare Synthesezelle aus Kupfer mit Kühlung

galvanostatisch (2. Methode)

Der Versuchsaufbau (Abb. 38) bestand aus einem Vorratsgefäß mit Steigrohr, zwei Kupferroh- ren von 50 mm Länge und 7 mm Außen- bzw. 5 mm Innendurchmesser und einem Auffangge- fäß, in das eine Kapillare mit einer Spitze von 0,5 mm und 20 mm Länge ragte. Alle Teile des Aufbaus wurden mit Siliconschlauch verbunden. Zur Entlüftung und zum Sekurieren wurde zwischen dem Vorratsgefäß und der ersten Elektrode ein Zweiwegehahn eingebaut.

Das Vorratsgefäß wurde mit 65 ml entlüftetem, trockenem CH_3CN gefüllt, in welchem 0,937 g (6,50 mmol) 1,1,3,3-Tetracyanpropan gelöst waren. Diese Lösung wurde mit Hilfe eines schwachen Schutzgasdruckes durch die Synthesanordnung gedrückt. Der Argondruck wurde

so eingestellt, daß an der Kapillare im Auffangschlenkgefäß eine Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen alle 3 s erreicht wurde. Es mußte auf eine konstante Tropfgeschwindigkeit geachtet werden, da sonst zwischen den Elektroden Produktzersetzung stattfand. Die Elektroden wurden so geschaltet, daß die Lösung zuerst durch die Kathode und anschließend durch die Anode floß. Die Vorratslösung und die Elektrodenstrecke wurden auf 5 °C temperiert. Der kathodische Strom wurde auf 5 bis 7 mA eingestellt. Die Zellspannung betrug dabei 250 - 300 V. Während der Synthese war eine Gasentwicklung und geringe Produktabscheidung zwischen den Elektroden zu beobachten. Die aufgefangene Lösung wurde ebenfalls auf ca. 5 ml eingengt und bei 0 °C stehengelassen. Anschließend wurde abfiltriert, mit 1 ml trockenem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Bei allen beschriebenen Methoden für die Darstellung von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ wurden Ausbeuten von lediglich 25 bis 30 mg erzielt.

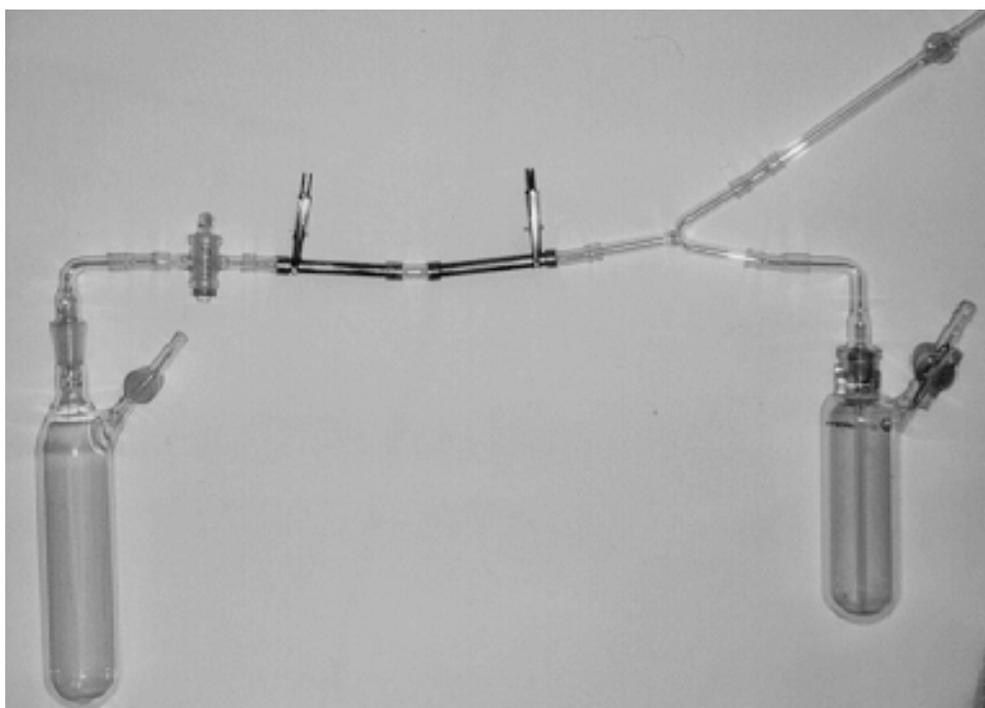


Abb. 38: Durchflußzelle mit Vorratsgefäß, Entlüftung, Kathode und Anode, Hahn zur Regulierung der Tropfgeschwindigkeit und Auffanggefäß (von rechts nach links)

Eigenschaften: farbloser, nach längerem Stehen in der Mutterlauge gelber Feststoff, schwach luftempfindlich, fein kristallin

$T_{\text{dec.}} > 130 \text{ °C}$

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
Durchschnitt der Meßergebnisse	43,54	2,20	31,30	25,30
theoret. Werte	43,60	2,40	28,20	25,65

- Raman- und IR- Spektroskopie:

ν (cm⁻¹) 2932, 2301, 2273, 2245, 2196, 1649, 1363, 934, 709, 606, 275, 127

(Raman)

ν (cm⁻¹) 3432, 3348, 3232, 2938, 2202, 1647, 1363, 1243, 550, 466, 384, 278, 175, 146

(IR)

- ¹H-NMR- Spektroskopie: δ (ppm) = 3,08 (Singulett); 3,28(Singulett); 3,70 (Singulett);
5,91 (Singulett, verbreitert)

Zur Aufnahme der ¹H-NMR- Spektren wurde die kupferorganische Verbindung im NMR-Meßröhrchen erzeugt. Dazu sind in 0,75 ml CD₃CN 3 mg 1,1,3,3-Tetracyanpropan gelöst worden. Die Elektrolyse erfolgte mit einem Umsatz von 75 % bezüglich der Menge an 1,1,3,3-Tetracyanpropan. Auf den Zusatz von Leitsalz ist verzichtet worden. Die Elektroden bestanden aus einem Kupferdraht (Anode) und einem Platindraht (Kathode) von jeweils 1 mm Durchmesser. Die Elektrolyse erfolgte galvanostatisch bei einem Stromfluß vom 130 μ A.

4.7.6. Darstellung von (Ph₃P)₃CuC₆H₄(CN)₂

2,305 g (7,00 mmol) (C₄H₉)₄NBF₄, 3,150 g (12,00 mmol) Triphenylphosphan und 0,512g (4,00 mmol) Isophthalsäuredinitril wurden in 80 ml CH₃CN gelöst. Anschließend ist auf -15 °C abgekühlt und ausgefallenes Triphenylphosphan über eine G3- Fritte abfiltriert worden. Die Lösung wurde in eine Synthesezelle (Abb. 35) überführt und auf -10 °C gekühlt. Die Elektrolyse erfolgte potentiostatisch bei einem Potential von -1980 mV unter Rühren. Es wurde eine maximale Stromdichte von 26 mA/cm² zugelassen. Die Reaktionslösung färbte sich unmittelbar nach Beginn der Elektrolyse gelb bis gelborange. Nach kurzer Zeitdauer (etwa 6 bis 8

min) fiel ein gelbes Produkt aus. Der Umsatz bezüglich des Isophthalsäuredinitrils wurde auf 50 % beschränkt. Eine Gasentwicklung ließ sich während der gesamten Elektrosynthese nicht beobachten. Das erhaltene gelbe Produkt wurde bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Doppelmantelfritte (G4) abfiltriert, zweimal mit 30 ml trockenem und luftfreiem Ether gespült und 5 bis 6 h an der Vakuumpumpe getrocknet. Während dieser Zeit wurde die Frittentemperatur in Temperaturschritten von 5 K auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Abschließend ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und trocknete nochmals 1 h eine Stunde.

Ausbeute: 0,870 - 0,965 mg (entspricht 45 bis 50 % der theoretischen Ausbeute)

Eigenschaften: gelbe, feinkristalline Verbindung; mäßig temperaturempfindlich; im trockenem Zustand schwach luftempfindlich; löslich in Benzonitril; schwerlöslich in Acetonitril, Toluol, Diethylether
 $T_{\text{dec.}} > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

	C in %	H in %	N in %	Cu in %
Durchschnitt der Meßergebnisse	73,99	4,71	3,05	6,13
theoret. Werte	76,10	5,05	2,86	6,49

- Raman- und IR- Spektroskopie:

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 3053, 2186, 2126, 1585, 1097, 1028, 1000, 685, 618, 254, 104
 (Raman)

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 3049, 2114, 1608, 1503, 1479, 1434, 1327, 1183, 1118, 1092, 997, 743, 694,
 (IR) 542, 514

Massenspektroskopie: $m/e = 277, 262, 183, 152, 128, 108, 73, 57, 50$

Zur Deuterolyse von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ wurden 200 - 300 mg Substanz in ein Schlenkgefäß eingewogen und anschließend auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Danach erfolgte die Zugabe von

1,5 ml, gekühltem (-20 °C), deuteriertem Acetonitril-d₃ und schließlich unter Rühren der Zusatz von 0,7 ml nicht gekühltem D₂O. Der Reaktionsansatz ist langsam erwärmt und bei Erreichen der Raumtemperatur mit Luftsauerstoff versetzt worden. Dabei verfärbte sich das anfänglich orangegelbe Reaktionsgemisch grün. Zur Aufarbeitung wurde schnell über eine G4-Fritte filtriert, zweimal mit 5 ml trockenen Diethylether gewaschen und im Anschluß vakuumgetrocknet.

5. Zusammenfassung

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der potentialkontrollierten elektrochemische Direktsynthese von Kupfer(I)-verbindungen aus metallischem Kupfer und CH-aktivierten Substanzen in Acetonitril. Als organische aliphatische Komponenten wurden Malonsäuredinitril (MSDN) sowie 1,1,3,3-Tetracyanopropan (TCPH) ausgewählt. Stellvertretend für die aromatische Verbindungsklasse ist Isophthalsäuredinitril (IPDN) verwendet worden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an einer Kupfer- und einer Platinelektrode dienten dazu, um Auskunft über das Reduktionsverhalten der Organonitrile zu erhalten.

Im folgenden konnten die aufgeführten Kupfer(I)-verbindungen erstmals elektrochemisch dargestellt werden:



Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Malonsäuredinitril an einer Kupfer- und Platinelektrode weisen auf ein stabiles Carbanion hin. Umsetzungen in Acetonitril führen zu einer schwerlöslichen Verbindung der Zusammensetzung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$. Durch die Zugabe von Triphenylphosphan zur Reaktionslösung kann $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ erhalten werden, das ebenfalls schwerlöslich ist.

Die Charakterisierung der Kupfer(I)-komplexe $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ und $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ erfolgte durch Elementaranalyse, thermoanalytische Untersuchungen, Massenspektroskopie sowie schwingungsspektroskopische Methoden.

Beide Verbindungen zeigen in den IR- bzw. Ramanspektren Verschiebungen im CN-Valenzschwingungsbereich, die auf den CN-Brückenliganden und den anionischen Charakter des gebundenen Dicyanomethylrestes hinweisen.

Thermoanalytische Untersuchungen von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ deuten auf eine unterschiedlich starke Bindung der drei enthaltenen Acetonitrilmoleküle hin.

Bei der Umsetzung von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ mit zwei Äquivalenten 1,10-Phenanthrolin entsteht der lösliche Kupferkomplex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte der Kristallaufbau der löslichen Kupferverbindung ermittelt werden. Das im Komplex enthaltene Dicyanmethylcarbanion weist keine Koordinationsbindungen zu Kupferatomen auf.

Verschiebungen von $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ zeigen vergleichbare Werte mit denen von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ bzw. $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$. Durch diese Analogie sind Strukturvorschläge für beide schwerlösliche Substanzen erstellt worden.

Elektrochemische Untersuchungen am 1,1,3,3-Tetracyanpropan (TCPH) deuten auf ein stabiles Carbanion (TCP). Elektrosynthesen in Acetonitril und Gegenwart von $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ führen zu einem schwerlöslichen Kuprat mit der Zusammensetzung $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$. Bei Abwesenheit des Leitsalzes wird eine schwerlösliche Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ ist.

$\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$ wurde durch Elementaranalyse, Massenspektroskopie und Schwingungsspektroskopie charakterisiert.

Die Substanzcharakterisierung von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ erfolgte durch Elementar-, Thermoanalyse, Schwingungs- und ^1H -NMR-Spektroskopie.

Im IR-Spektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ sind Hinweise auf $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen enthalten. Das Vorhandensein einer $\text{N}-\text{H}$ -Bindung wird sowohl im IR-Spektrum als auch im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet.

Durch die Zugabe von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ zu einer Acetonitrillösung, die $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ enthält, kann $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$ erhalten werden.

Die elektrochemische Reduktion von Isophthalsäuredinitril in Acetonitril an Kupfer- und Platinelektroden führt zu einem Radikalanion. Durch die Zugabe von Triphenylphosphan entsteht das in Benzonitril lösliche $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$.

Elementaranalytische, schwingungs- und massenspektroskopische Untersuchungen wurden zur Charakterisierung der Verbindung herangezogen.

Im IR-Spektrum des $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ ist kein Hinweis auf eine Kupfer-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Verschiebungen im CN -Valenzbereich deuten auf den anionischen Cha-

rakter des aromatischen Restes hin.

Deuterolysen von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ belegen die Ausbildung von Kupfer-Stickstoff-Bindungen, da im ^{13}C -NMR-Spektrum der Peak für eine COND_2 -Gruppe beobachtet wird.

Für Malonsäuredinitril, 1,1,3,3-Tetracyanpropan, Isophthalsäuredinitril, Diphenylacetonitril, Malonsäurediethylester und Anthracen sind quantenchemisch die Deprotonierungsenergien ΔE_{DP} nach der semi-empirischen PM3-Methode berechnet worden.

Über die Korrelation von Reduktionspotential und ΔE_{DP} wurde für Diphenylacetonitril und Malonsäurediethylester das theoretische Potential für die Reduktion bestimmt. Durch Vergleich mit dem cyclovoltammetrischen Experiment konnte jedoch keine Übereinstimmung gefunden werden.

Beim Malonsäuredinitril, 1,1,3,3-Tetracyanpropan, Isophthalsäuredinitril und Anthracen ließ sich eine lineare Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Deprotonierungsenergie ΔE_{DP} erkennen.

6. Literaturverzeichnis

- [1] G. Buckton, *Liebigs Ann. Chem.*, **109** (1859), 225.
- [2] R. C. Böttger, *Liebigs Ann. Chem.*, **109** (1859), 351.
- [3] R. Reich, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **177** (1923), 322.
- [4] H. Gilman, J. M. Straley, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **55** (1936), 821.
- [5] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.*, **17** (1952), 1630.
- [6] A. Cairncross, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968), 2186.
- [7] A. Cairncross, H. Omura, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971), 248.
- [8] P. Knochel, M. J. Rozema, C. E. Tucker in *Organocopper Reagents, A Practical Approach*, edited by R. J. K. Taylor, Oxford University Press, Oxford 1994, 89.
- [9] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. Reacts.*, **41** (1992), 135.
- [10] B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.*, **92** (1992), 771.
- [11] M. J. Chapdalaine, M. Hulce, *Org. Reacts.*, **38** (1990), 225.
- [12] T. Ibuka, Y. Yamamoto, *Synlett*, **7** (1992), 769.
- [13] G. Yu. Ishmuratov, M. P. Yakovleva, R. Ya. Kharisov, G. I. Kunafina, E. V. Gorobets, A. V. Kuchin, G. A. Tolstikov, *Russ. Chem. Bull. (Transl. of Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.)*, **46(8)** (1997), 1465.
- [14] R. K. Dieter, S. E. Velu, L. E. Nice, *Synlett*, **9** (1997), 1114.
- [15] B. F. Bonini, M. Fochi, M. C. Franchini, G. Mazzanti, A. Ricci, J.-P. Picard, J. Duno-guès, J.-M. Aizpurua, C. Palomo, *Synlett*, **11** (1997), 1321.
- [16] K. Tanaka, H. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991), 101.
- [17] K. Tanaka, H. Ushio, H. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 795.
- [18] A. E. Jukes, *Adv. Organomet. Chem.*, **12** (1974), 215.
- [19] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *Inorg. Chem.*, **16** (1977), 1782.
- [20] D. M. Knotter, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 3400.
- [21] G. H. Posner, C. E. Whitten, *Org. Synth.*, **55** (1976), 122.
- [22] S. H. Bertz, G. Dabbagh, *Tetrahedron*, **45** (1989), 425.
- [23] N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990), 300.
- [24] H. Lehmkuhl, *Synthesis*, (July 1973), 377.
- [25] D. G. Tuck, *Pure & Appl. Chem.*, **51** (1979), 2005.

- [26] F. Battaglini, E. J. Calvo, F. Doctorovich, *J. Organomet. Chem.*, **547** (1997), 1.
- [27] M. D. Morris in A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry; A Series of Advances*, Vol. 7, M. Dekker, New York 1974, 79.
- [28] A. M. Vecchio-Sadus, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993), 401.
- [29] D. De Montauzon, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *Electrochim. Acta*, **23** (1978), 1247.
- [30] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.*, **23** (1984), 1.
- [31] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973), 24.
- [32] J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977), 999.
- [33] J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973), 475.
- [34] R. W. M. ten Hoedt, G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **179** (1979), 227.
- [35] A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, V. A. Sazonova, S. K. Moiseev, *J. Organomet. Chem.*, **185** (1980), C6.
- [36] F. A. Cotton, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970), 2353.
- [37] L. T. J. Delbeare, D. W. McBride, R. B. Ferguson, *Acta Cryst., Sect. B*, **26** (1970), 515.
- [38] A. Camus, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, **14** (1968), 441.
- [39] G. van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **84** (1975), 117.
- [40] L. P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin 1976, 345.
- [41] R. Franke, *Optimierungsmethoden in der Wirkstoffforschung - Quantitative Struktur-Wirkungs-Analyse in Beiträge zur Forschungstechnologie*, Sonderband 2, Akademie-Verlag, Berlin 1980, 81.
- [42] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Org. Chem.*, **42** (1977), 2047.
- [43] G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979), 6593.
- [44] A. Miyashita, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50** (1977), 1109.
- [45] A. Camus, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, **21** (1970), 249.
- [46] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **140** (1977), C23.

- [47] H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, **144** (1978), 255.
- [48] G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, **84** (1975), 419.
- [49] G. van Koten, J. G. Noltes in *Comprehensive Organometallic Chemistry; The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*, edited by G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, first edition, Pergamon Press, Oxford 1982, Vol. 2, 709.
- [50] E. J. Corey, D. J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972), 7210.
- [51] H. O. House, M. J. Umen, *J. Org. Chem.*, **38** (1973), 3893.
- [52] D. E. Ledlie, G. Miller, *J. Org. Chem.*, **44** (1979), 1006.
- [53] E. J. Corey, D. Floyd, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.*, **43** (1978), 3418.
- [54] J. Enda, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 5495.
- [55] C. R. Johnson, D. S. Dhanoa, *J. Org. Chem.*, **52** (1987), 1885.
- [56] C. R. Johnson, D. S. Dhanoa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982), 358.
- [57] E.-L. Lindstedt, M. Nilsson, T. Olsson, *J. Organomet. Chem.*, **334** (1987), 255.
- [58] T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, **46** (1981), 192.
- [59] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. M. Kozlowski, *Tetrahedron*, **40** (1984), 5005.
- [60] S. F. Martin, J. R. Fishpugh, J. M. Power, G. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988), 7226.
- [61] G. Costa, A. Camus, L. Gatti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.*, **5** (1966), 568.
- [62] G. van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970), 1107.
- [63] L. M. Seitz, R. Madl, *J. Organomet. Chem.*, **34** (1972), 415.
- [64] P. Knochel, T.-S. Chou, C. Jubert, D. Rajagopal, *J. Org. Chem.*, **58** (1993), 588.
- [65] S. C. Berk, M. C. P. Yeh, N. Jeong, P. Knochel, *Organometallics*, **9** (1990), 3053.
- [66] S. AchyuthaRao, C. E. Tucker, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990), 7575.
- [67] M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989), 4799.
- [68] T. N. Majid, M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989), 5069.
- [69] B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985), 5911.
- [70] N. Krause, R. Wagner, A. Gerald, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 381.
- [71] S. H. Bertz, G. Dabbagh, X. He, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993), 11640.

- [72] T. Yamamoto, M. Kubota, A. Miyashita, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** (1978), 1835.
- [73] G. Bähr, G. Burba in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Thieme Verlag, Stuttgart 1970, Vol. 13/1, 731.
- [74] A. M. Sladkov, I. R. Golding, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **48** (1979), 868.
- [75] T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972), 658.
- [76] G. Wilkinson, T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956), 32.
- [77] A. Cairncross, J. R. Roland, R. M. Henderson, A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970), 3187.
- [78] R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **52** (1987), 5056.
- [79] G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972), 59.
- [80] F. Beck, *Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1974, 105 - 110.
- [81] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York London 1978, 17.
- [82] F. Beck, *Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1974, 28.
- [83a] D. M. Drazic, S. K. Zecevic, R. T. Atanasoski, A. R. Despic, *Electrochimica Acta*, **28(5)** (1983), 751.
- [83b] W. Schaefer, A. G. Dubinin, A. G. Atanasyants, E. Kretschmer, *Zashchita Metallov*, **26(6)** (1990), 977.
- [84] R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.*, **281** (1985), C47.
- [85] A. W. Buchtjarow, W. W. Michejew, J. G. Kudrjawtschew, A. W. Lebedew, I. S. Nikischina, O. W. Kusmin, *Dokl. A. N. SSSR*, **304(3)** (1989), 620.
- [86] P. Bersier, L. Carlsson, J. Bersier, *Electrochemistry for a Better Environment in Topics in Current Chemistry*, Editorial Board: J. D. Dunitz, K. Hafner; S. Ito, J.-M. Lehn, K. N. Raymond, C. W. Rees, J. Thiem, F. Vögtle, Vol. 170: *Electrochemistry V*, edited by E. Steckhan, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994, 113.
- [87] R. Jansson, *Organic electro synthesis*, *Chem. Eng. News*, **62** (1984), 43.
- [88] W. Sundermeyer, W. Verbeek, *Angew. Chem.*, **78** (1966), 107.
- [89] T. Psarras, R. E. Dessy, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966), 5132.
- [90] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Z. anorg. allg. Chem.*, **283** (1956), 414.

- [91] F. Hein, E. Petzschner, K. Wagler, F. A. Segitz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **141** (1924), 161
- [92] H. Lehmkuhl, K. Ziegler in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Thieme Verlag, Stuttgart 1970, Vol. 13/4, 274.
- [93] H. Lehmkuhl, W. Leuchte, *J. Organomet. Chem.*, **23** (1970), C30.
- [94] H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.*, **30** (1971), 407.
- [95] S. Manahan, *Inorg. Chem.*, **5** (1966), 2063.
- [96] J. S. Banait, P. K. Pahil, *Bull. Electrochem.*, **3** (1987), 237.
- [97] J. S. Banait, P. K. Pahil, *Bull. Electrochem.*, **5** (1989), 264.
- [98] W. Schäfer, K. Andrä, *Z. anorg. allg. Chem.*, **581** (1990), 48.
- [99] R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.*, **65** (1987), 1336.
- [100] R. Kumar, D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta*, **157** (1989), 51.
- [101] S. Hauptmann, *Reaktion und Mechanismus in der Organischen Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, hrsg. von C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart 1991, 63.
- [102] J. E. Leffler, E. Grunewald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York 1963.
- [103] V. A. Palm, *Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen*, Akademie-Verlag, Berlin 1971.
- [104] S. Wold, *Chemica Scripta*, **5** (1974), 97.
- [105] S. Wold, M. Sjöström in *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Vol. 2, edited by N. B. Chapman, J. Shorter.
- [106] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 66.
- [107] R. W. Taft in *Steric Effects in Organic Chemistry*, edited by M. S. Newman, Wiley, New York 1956, 556.
- [108] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53** (1953), 191.
- [109] S. I. Miller, *U.S. Army Res. Off. Symp. Linear Free Energy Correlations*, Durham N.C. 1964, 45.
- [110] N. Marsich, A. Camus, *J. Organomet. Chem.*, **81** (1974), 87.
- [111] L. Jäger, H.-D. Schädler, U. Grobe, H. Köhler, V. I. Nefedov, *Z. anorg. allg. Chem.*, **617** (1992), 123.

- [112] L. Jäger, C. Tretner, H. Hartung, M. Biedermann, *Chem. Ber./Recueil*, **130** (1997), 1007.
- [113] D. Dvorský, J. Kozíšek, L. Jäger, C. Tretner, *Acta Cryst.*, **C53** (1997), 556.
- [114] I. Klement, M. Rottlaender, C. E. Tucker, T. N. Majid, P. Knochel, P. Venegas, G. Cahiez, *Tetrahedron*, **52** (1996), 7201.
- [115] E. J. Corey, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, (1972), 487.
- [116] T. Tsuda, T. Nakatsuka, T. Hirayama, T. Saegusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974), 557.
- [117] G. W. Ebert, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.*, **53** (1988), 4482.
- [118] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppen-elemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1986, 143.
- [119] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur STRUKTURAUFKLÄRUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., 1. korr. Nachdruck, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1990, I5 - I280.
- [120] I. Csöreg, P. Kierkegaard, R. Norrestam, *Acta Cryst.*, **B31** (1975), 314.
- [121] J.S. Banait, B. Singh, *J. Electrochem. Soc. India*, **46(4)** (1997), 215.
- [122] R. A. Bell, B. E. Brown, M. Duarte, H. E. Howard-Lock, C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.*, **65(2)** (1987), 261.
- [123] F. R. Dollish, W. G. Fateley, F. F. Beutley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, London 1974.
- [124] T. B. Freedman, E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta*, **28A** (1972), 1375.
- [125] B. H. Thomas, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectrosc.*, **3** (1969), 191.
- [126] H. J. Coerver, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958), 3522.
- [127] persönliche Mitteilung
- [128] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II; Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie Physik-Verlag, Weinheim 1981, 60 - 65.
- [129] R.-L. Brossard, *J. Elektrochem. Soc.: ELEKTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, **131(8)** (1984), 1847.
- [130] R.-L. Brossard, *Can. J. Chem.*, **62(1)** (1984), 36.
- [131] F. Beck, *Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1974, 77 - 78.

- [132] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II; Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie Physik-Verlag, Weinheim 1981, 201 - 205.
- [133] R. A. Nyquist, C. L. Putzig, M. A. Leugers in *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Organic Salts*, Vol. 3: *Infrared Spectra*, Academic Press, Inc. 1996, 158.
- [134] R. A. Nyquist, R. O. Kagel in *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Organic Salts*, Vol. 4: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 - 45 cm⁻¹)*, Academic Press, Inc. 1971, 1997, 371.
- [135] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1981, 182 - 183.
- [136] O. Manousek, P. Zuman, O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **33** (1968), 3979.
- [137] A. P., Jr. Gaughan, Z. Dori, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **13** (1974), 1657.
- [138] J. J. P. Stewart, MOPAC 6.0, QCPE 455, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN, 1990
- [139] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10** (1989), 209.
- [140] H. Lux, W. Fichtner, *Quantitative Anorganische Analyse, Leitfaden zum Praktikum*, 9., neubearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1992, 209.
- [141] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the solution of crystal structures*, Universität Göttingen, 1986.
- [142] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for the refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, 1993.
- [143] XP/PC, *Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data*, Version 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Dissertationsschrift selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Die Arbeit wurde bisher an keiner weiteren Hochschule oder Universität zur Promotion eingereicht.

Halle, den 02.12.1998

Danksagung

Meinem sehr verehrten Lehrer Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Schäfer danke ich für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, für viele hilfreiche Diskussionen und die stets gewährte Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. A. Kolbe, Herrn Prof. Dr. H. Hartung, Dr. R. Friedemann und Dr. L. Jäger für die fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Dank gebührt auch Frau B. Martin, Herrn Dr. T. Schelenz und Herrn Dr. J. Klunker für die stets gewährte Hilfe, die zahlreichen Diskussionen und das sehr angenehme Arbeitsklima in der Arbeitsgruppe.

Lebenslauf

Name: Günther

Vorname: Mike

Geburtstag: 02.05.1970

Geburtsort: Rodewisch

Schulbildung: 1977 bis 1979 Besuch der Polytechnischen Oberschule in Grünbach,
1979 bis 1987 Besuch einer Polytechnischen Oberschule in Falkenstein/V.,
1987 bis 1989 Besuch der Erweiterten Oberschule in Auerbach,

Studium: 1989 bis 1993 Chemiestudium an der TH Leuna-Merseburg,
1993 bis 1994 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle,
Abschluß: Diplom-Chemiker

Promotion: ab 1994 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle
Anfertigung der Dissertation zum Thema: „Elektrochemische
Direktsynthese von Organonitrilkupfer(I)-verbindungen