

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der elektrochemischen Direktsynthese von Kupfer(I)- und Zn(II)-Verbindungen aus metallischem Kupfer oder Zink und CH-aktivierten Nitrilen. Die Synthesen wurden in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt. Durch anodische Metallauflösung wurden die entsprechenden Metallionen erhalten, während an der Kathode die Reduktion der Nitrile stattfand. Als organische Ausgangsverbindungen wurden Malonsäuredinitril (MSDN), Diphenylacetonitril (DPAN) und *o*-Cyano-phenylacetonitril (*o*-CPAN) – Verbindungen mit unterschiedlichen pKa-Werten - ausgewählt. Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat und Lithiumtetrafluoroborat dienten als Leitelektrolyte. Die Reduktionspotentiale der verwendeten Nitrile wurden cyclovoltammetrisch ermittelt. Die Cyclovoltammetrie an einer Kupferelektrode in Gegenwart von Bu₄NBF₄ oder LiBF₄ zeigte signifikante elektrochemische Unterschiede zwischen beiden Systemen.

Für Diphenylacetonitril Ph₂C(H)CN beträgt das Reduktionspotential an einer Kupferelektrode –2,5 V (gegen SCE). Die Elektrosynthese zur Bildung einer Kupferkomplexverbindung mit Diphenylacetonitril in THF verlief zunächst nicht erfolgreich, da dieses Solvens die entstehende Komplexverbindung nicht ausreichend stabilisieren kann. Auch in Acetonitril wurden ohne zusätzliche Liganden nur Zersetzungsprodukte beobachtet. Die Verwendung von Phosphanen zur Stabilisierung von Kupfer(I)-Ionen in Acetonitril in Gegenwart von Bu₄NBF₄ als Leitelektrolyt lieferte Kupfer(I)-Komplexe des Typs [Ph₂C⁻≡C[≡]N—Cu(PR₃)₃]. In Gegenwart von flüssigen Phosphorliganden PMePh₂, PBu₃ und P(OMe)₃ wurde die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet, dem Dimer von Diphenylacetonitril 2,2,3,3-Tetraphenylbernsteinsäuredinitril. Der Komplex [Cu(NCCPh₂)(PBu₃)₃] (**27**) (R = Bu) konnte ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Falle der Phosphane PPh₃ und PMePh₂ wurden die entsprechenden Komplexe [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**23**) und [Cu(NCCPh₂)(PPh₂Me)₃] (**26**) isoliert. Die Verbindungen **23** und **26** wurden durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Substanz **23** außerdem durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie. Die Umsetzung des Komplexes [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**23**) mit Phenanthrolin in Acetonitril bzw. THF führte zur Bildung kristalliner Produkte **24a** (Solv = CH₃CN) und **24b** (Solv = THF) folgender Zusammensetzung [Cu(NCCPh₂)(phen)(PPh₃)]·0,5 Solv. Die Stabilität und Farbe der Komplexe **24** hängt von dem verwendeten Lösemittel ab. Der rote Komplex **24a** ist thermisch stabil, der grüne Komplex **24b** ist empfindlicher. Die Strukturen beider Phenanthrolin-Komplexe **24a** und **24b**

konnten durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden. An der Luft zersetzen sich die Komplexe $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5 \text{ Solv}$ (**24**) unter Bildung eines Isocyanatokupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{NCO})(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**25**) und Benzophenon $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$.

Die analoge Elektrolyse in Gegenwart von LiBF_4 als Leitelektrolyt und PPh_3 als zusätzlichen Liganden in Acetonitril liefert die Verbindung **33**, die spektroskopisch dem Komplex $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ **23** ähnlich ist. Das Produkt **33** besitzt aber im Vergleich zur analogen Verbindung **23** einen höheren Zersetzungspunkt und eine bessere Löslichkeit in Acetonitril, was für eine ionogene Struktur spricht.

Die Elektrosynthese an Zinkelektroden mit Diphenylacetonitril und Bu_4NBF_4 als Leitelektrolyt ergibt in Acetonitril einen sehr luftempfindlichen Zink(II)-Komplex $[\text{Zn}(\text{NCCPh}_2)_2]$ **36**, der NMR- und IR-spektroskopische charakterisiert werden konnte.

o-Cyano-phenylacetonitril $(o\text{-CN})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ kann bei $-2,26 \text{ V}$ an einer Kupferelektrode reduziert werden.

Die Elektrosynthese mit *o*-Cyano-phenylacetonitril an Kupferelektroden in Gegenwart von Bu_4NBF_4 und Triphenylphosphan liefert eine sehr luftempfindliche kupferorganische Verbindung $[(o\text{-Cyano-phenyl})\text{cyanomethanido-C}]\text{-bis}(\text{triphenylphosphan})\text{-kupfer(I)}$ $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(o\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**29**). Der Komplex **29** wurde isoliert und durch ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - sowie IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Umsetzung des Komplexes **29** mit 1,10-Phenanthrolin lieferte das kristalline Produkt $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(o\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_2)]$ (**30**). Komplex **30** ist die erste kupferorganische Nitrilverbindung, deren struktureller Aufbau durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Die Strukturanalyse zeigt, dass eine $\sigma\text{-Cu-C}$ -Bindung vorliegt und dass keine direkten Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen des organischen Nitrils und dem Kupferzentration existieren.

Die elektrochemische Reduktion von *o*-Cyano-phenylacetonitril in Gegenwart von LiBF_4 und PPh_3 in Acetonitril liefert ein sehr gut lösliches Produkt, das jedoch nicht isoliert werden konnte.

Die analoge Elektrosynthese an Kupferelektroden in Gegenwart von Malonsäuredinitril und Bu_4NBF_4 ist schon aus einer früheren Arbeit bekannt^[26].

In Gegenwart von LiBF_4 und PPh_3 entsteht ein unlöslicher Komplex $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ (**31**), der elementaranalytisch und IR-spektroskopisch untersucht wurde. Der Komplex **31** weist

ähnliche CN-Absorptionsbanden im IR-Spektrum auf wie der analoge Kupfer(I)-Komplex, der in Gegenwart von Bu_4NBF_4 synthetisiert wurde. Der Zersetzungspunkt des Kupfer(I)-Komplexes **31** ist aber um $60\text{ }^\circ\text{C}$ niedriger. Bei der Umsetzung des Komplexes **31** mit 1,10-Phenanthrolin in Acetonitril entsteht die lösliche Verbindung $[\text{NC}(\text{H})\text{C}^{\equiv}\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**32**).

Die Struktur des Komplexes **32** wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt. Die Verbindung **32** weist eine Stickstoff-Kupfer-Bindung auf, es liegt somit eine Nitrilium-Struktur vor. In diesem Fall kann der Einfluss des Kations des Leitelektrolyten auf die Struktur der entstehenden Komplexe und auf den Mechanismus der elektrochemischen Reaktion nachgewiesen werden.

Bei der kathodischen Reduktion von Malonsäuredinitril in Gegenwart einer Zink-Anode und Bu_4NBF_4 als Leitelektrolyt in Acetonitril entsteht ein Zinkat-Komplex der Zusammensetzung $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Zn}(\text{NCCHCN})_2\text{BF}_4]$. Wurde der Zinkat-Komplex mehrmals mit Acetonitril gewaschen, konnte ein Zink(II)-Komplex $\text{Zn}[\text{NCCHCN}]_2$ (**34**) isoliert werden. Der Komplex **35** ist ein polymerer Feststoff, der in DMSO löslich ist. Der Komplex **35** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie elementaranalytisch charakterisiert.

Die Folgereaktion des Komplexes $\text{Zn}[\text{NCCHCN}]_2$ (**34**) mit Phenanthrolin liefert ein kristallines Produkt $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^-$ (**35**), dessen Struktur ebenfalls durch RKSA bestimmt wurde. Der Komplex **35** ist ionogen aufgebaut, wobei das Zinkion durch drei Phenanthrolinliganden 6-fach koordiniert ist. Das Dicyanomethylanion befindet sich nicht in der ersten Koordinationssphäre des Zinks.

Die in der vorliegenden Arbeit elektrochemisch erzeugten Verbindungen können zwei verschiedenen Typen zugeordnet werden: Verbindungen mit Stickstoff-Metall-Bindung [Komplexe $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ (**23**), $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ (**31**), $\text{Zn}[\text{NCCHCN}]_2$ (**34**)] und mit Kohlenstoff-Metall-Bindung $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(2\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**29**). Die Komplexe des ersten Typs lassen sich wie folgt unterteilen: Komplexe mit einer starken Stickstoff-Metall-Bindung (Komplexe **23** und **31**), deren Liganden sich nicht durch Phenanthrolin verdrängen lassen (Nitrilium-Komplexe), und Verbindungen mit einer schwächeren Stickstoff-Metall-Bindung (Komplex **34**), die durch Phenanthrolin substituiert werden können (salzartige Komplexe).

Malonsäuredinitril mit dem niedrigsten pKa-Wert der hier verwendeten Nitrile (pKa = 11,1) liefert salzartige Produkte $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^-$ (**35**). Diphenylacetonitril (pKa = 17,5) führt zur Bildung von Produkten des Ketenimin-Typs $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)]\cdot 0,5\text{ Solv}$ (**24**). Die Elektrolyse in Gegenwart von *o*-Cyano-phenylacetonitril mit einem pKa-Wert von 20,4 lieferte eine echte kupferorganische Verbindung $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(2\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_2)]$ (**30**) mit einer

Kupfer-Kohlenstoff- σ -Bindung. Die Ursache für diese Unterschiede in der Struktur der entstandenen Komplexe liegt offensichtlich in unterschiedlichen Typen der organischen Spezies, die nach der elektrochemischen Reduktion entstehen. Die Verbindungen mit höherer Acidität bilden stabile Carbanionen. Mit der Aciditätserniedrigung sinkt auch die Tendenz zur Bildung von stabilen Carbanionen, gleichzeitig steigt aber die Neigung zur Radikalbildung. Durch Mesomerie können Carbanionen wie auch Radikale stabilisiert werden, was eine wichtige Bedingung für die erfolgreiche Elektrosynthese von Metallkomplexen nach dem hier verwendeten Syntheseprinzip ist.

Das Kation des verwendeten Leitelektrolyten übt einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der Komplexverbindungen aus. Malonsäuredinitril liefert in Gegenwart von Bu_4N^+ -Kationen ionogen aufgebaute Produkte. Li^+ -Ionen beeinflussen die Eigenschaften der Teilchen, die nach der kathodischen Reduktion von Nitrilen entstehen. Durch eine Überlappung der Orbitale der Radikal-Anion-Intermediate mit den kleinen Li^+ -Ionen entstehen Spezies, bei denen der Radikalcharakter überwiegt, was zur Bildung eines Nitrilium-Komplexes $[\text{NC}(\text{H})\text{C}^{\cdot-}\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (32) führt.