

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Darstellungsmethoden kupfer(I)-organischer Verbindungen	4
2.1. Klassische Synthesepinzipien	4
2.2. Elektrochemische Darstellung von Metallorganen	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 Grundelektrolytssystem	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
M	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