

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.

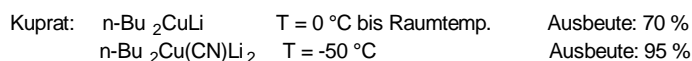
Die in den Gleichungen 8 und 9 dargestellten Kuprate werden als Neutralkomplexe oder Homokuprate (GILMAN-Reagenz) bezeichnet. Homokuprate werden am meisten in der organischen Synthese verwendet. Lithiumkuprate haben eine höhere thermische Stabilität als die entsprechenden Monoorganokupfer(I)-verbindungen (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].

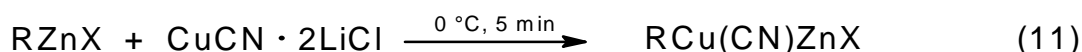
Besteht R_n aus CN⁻^[59], NR₂⁻^[10], PR₂⁻^[20, 21] oder SR⁻^[20, 21] werden die Verbindungen als Heterokuprate bezeichnet. Heterokuprate besitzen wie Mischkuprate die Fähigkeit zur Ligandenübertragung, sind jedoch weniger reaktiv. Die Vorteile dieser Verbindungsklasse liegen in der höheren Thermostabilität^[60, 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 $CuCN$.

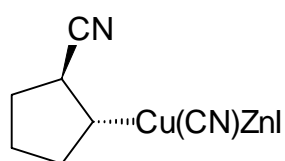
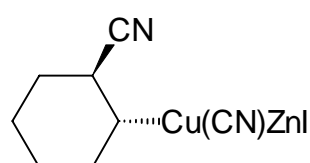


High-order Organokuprate besitzen gegenüber den GILMAN-Kupraten (R_2CuLi) eine erhöhte Reaktivität (Gl. 10) und eine größere Diastereoselektivität bei 1,4-Additionen.

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.



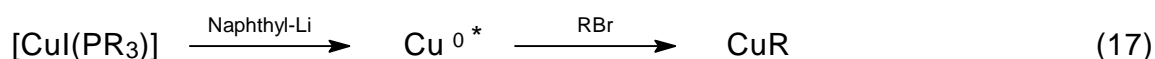
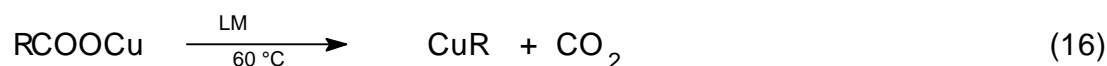
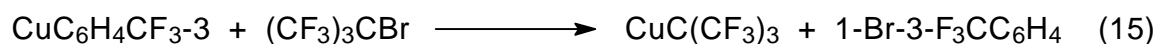
Diese Darstellungsmethode wird auch zur Synthese von Alkinylkupfer(I)-verbindungen durch Umsetzung von ammoniakalischen CuCl mit terminalen Alkinen genutzt^[73, 74] (Gl. 13).

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)-organyle 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. Elektrochemischen Darstellung von Metallorganyle

2.2.1. Methodik der Elektrosynthesen

Die Elektrosynthesen von Organometallverbindungen unterliegen grundsätzlich den gleichen elektrischen und elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten wie jedes elektrolytisches 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).

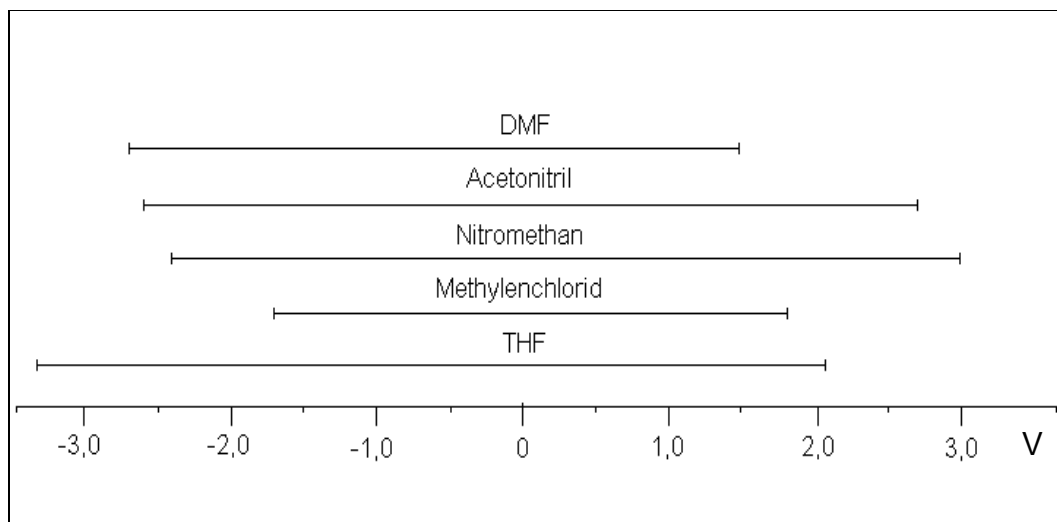


Abb. 1: Potentialfenster einiger Lösemittel an der Platinelektrode (entnommen aus [80])

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.

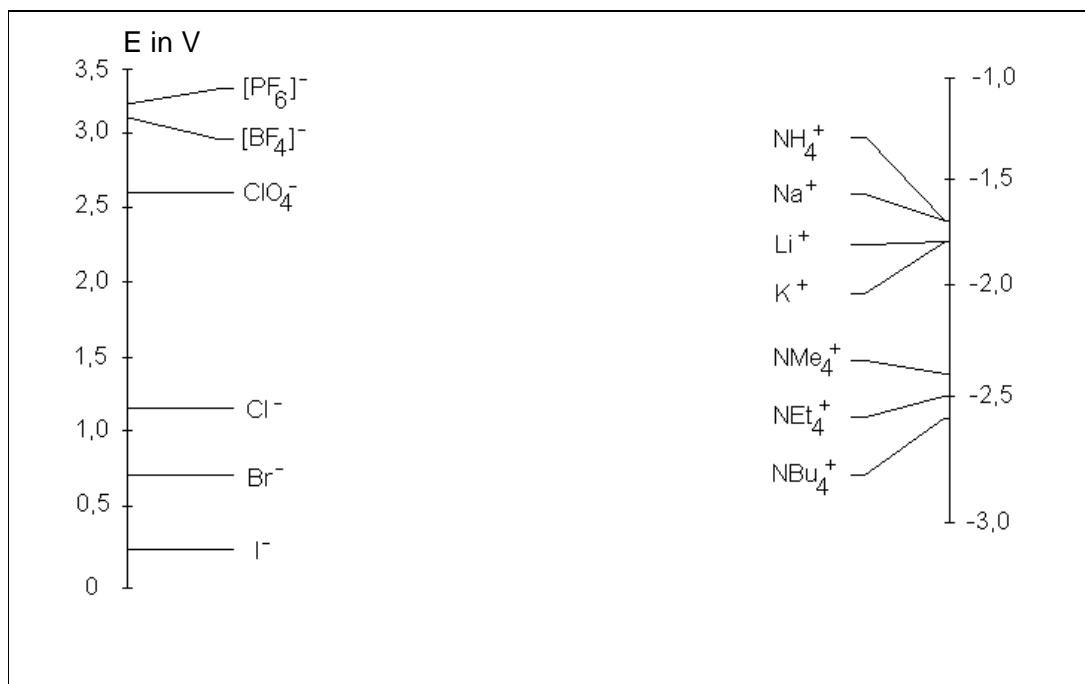


Abb. 2: Grenzpotentiale verschiedener Leitsalzionen in Acetonitril mit $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ an der Platinelektrode (Anionen) bzw. Quecksilberelektrode (Kationen) [80]

Zudem haben Tetraalkylkationen eine höhere kathodische Stabilität als die Kationen der Alkalimetalle (Abb. 2). Die kathodischen Grenzpotentiale der NR₄-Ionen steigen in der Reihe H < Methyl < Ethyl < 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 [CuCl₂]⁻ 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

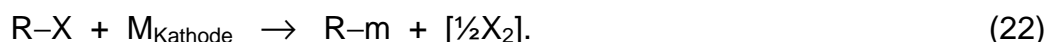
Ein weiterer Nachteil dieser Reduktionsmittel gegenüber dem „Elektron“ sind die in der Reaktionslösung enthaltenen metallhaltigen Nebenprodukte, die vom Endprodukt abgetrennt und

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.

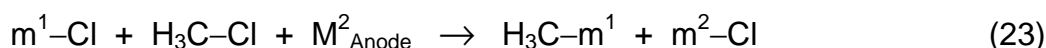
1) Durch Reduktion von organischen Verbindungen werden Radikale erzeugt, die mit dem Kathodenmaterial zu Metallorganen reagieren. Auf diese Weise wurden vor allem organometallische Verbindungen der Elemente Zinn, Blei und Quecksilber dargestellt. Die elektrochemische Synthese verläuft nach folgendem 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 Salzschmelzen dieser Metalle^[88].

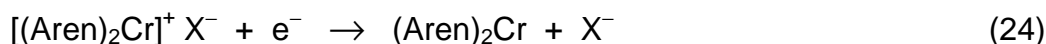


$M^1 = Al, Sn, Sb, Hg$; $M^2 = Al, Zn, Mg, Sn, Alkalimetalle$

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.

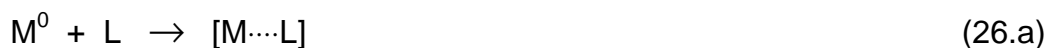
3) Durch anodische Oxidation organometallischer Substanzen werden aus den organischen Resten Radikale erzeugt, die mit dem Anodenmetall zu Organylen reagieren. Es handelt sich hierbei um einen elektrochemisch induzierten Metallaustausch der bereits von HEIN^[91] 1924 beobachtet wurde und nach Gleichung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

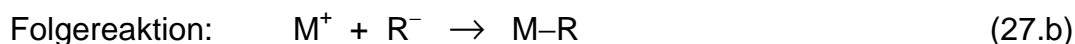
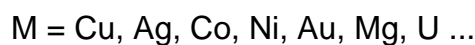
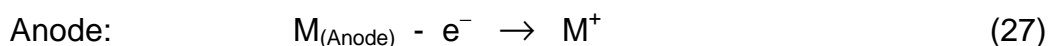


oder



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 Organyle 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).



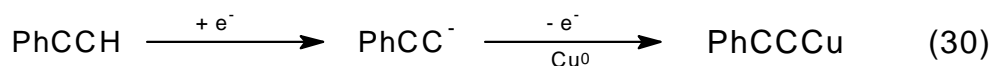
Bei Vorhandensein von Komplexbildnern sind Verbindungen mit der Zusammensetzung RMX_nL_m und mit geeigneten Leitelektrolyten vom Typ $\text{R}_4\text{N}[\text{RMX}_3]$ erhalten worden.

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 Phenylacetylens 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 Nitroalkylmetallorganylanen 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

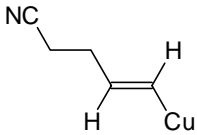
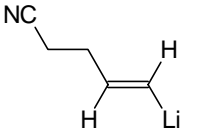
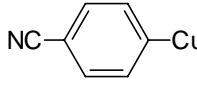
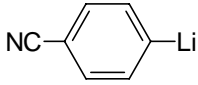
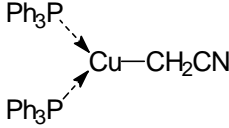
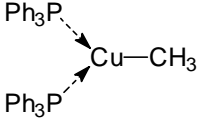
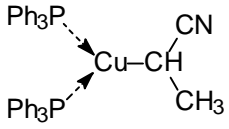
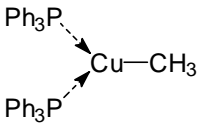
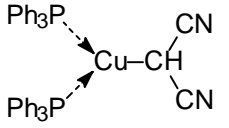
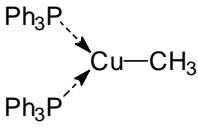
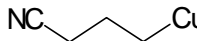
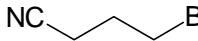
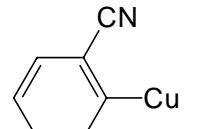
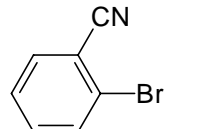
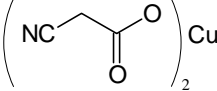
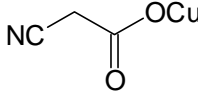
Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der in der Literatur beschriebenen Organonitrilkupfer(I)-verbindungen sind in Tabelle 3 zusammenfassend aufgeführt. Es können 4 Syntheseprinzipien unterschieden werden: Transmetallierung, Metallierung, Decarboxylierung und Umsetzung mit RIEKE-Kupfer.

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.
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}$ <p style="text-align: center;">1</p>	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Li}$	Transmetallierung Gl. 7	[115]
 <p style="text-align: center;">2</p>		Transmetallierung Gl. 7	[115]
 <p style="text-align: center;">3</p>		Transmetallierung Gl. 7	[114]
 <p style="text-align: center;">4</p>		Metallierung Gl. 12	[72]
 <p style="text-align: center;">5</p>		Metallierung Gl. 12	[72]
 <p style="text-align: center;">6</p>		Metallierung Gl. 12	[72]
 <p style="text-align: center;">7</p>		Umsetzung mit RIEKE-Kupfer Gl. 17	[78]
 <p style="text-align: center;">8</p>		Umsetzung mit RIEKE-Kupfer Gl. 17	[117]
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}$ <p style="text-align: center;">1</p>		Decarboxylierung Gl. 16	[116]
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}$ <p style="text-align: center;">1</p>		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	$\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (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).

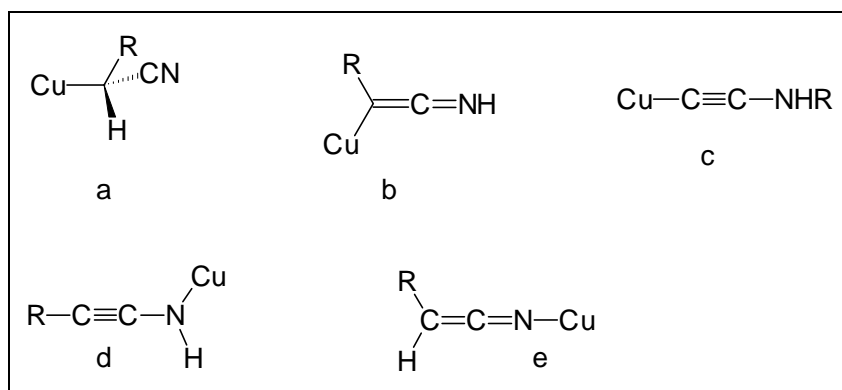


Abb. 3: Von YAMAMOTO^[72] diskutierte tautomere Strukturen von Cyanoalkylkupferderivaten

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.

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