

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.

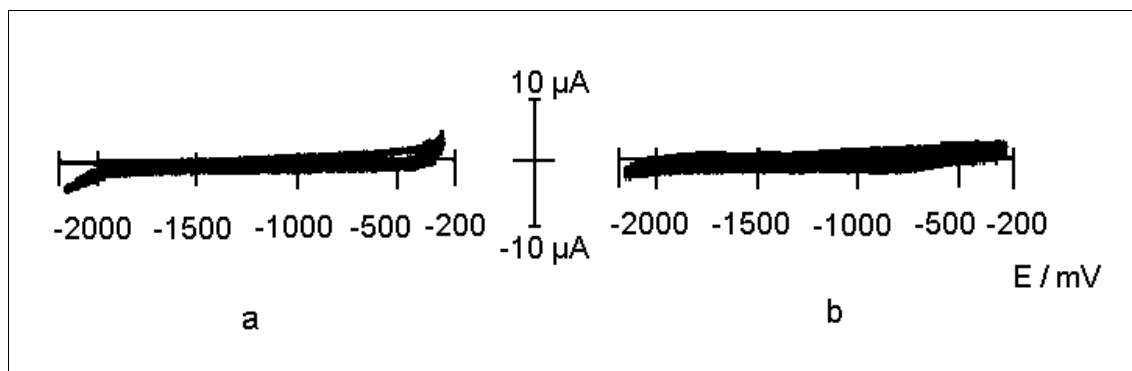


Abb. 4a und 4b: Cyclovoltammogramme des Grundelektrolyten Acetonitril + $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) an der Kupfer- (a) und Platinelektrode (b)

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 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$.

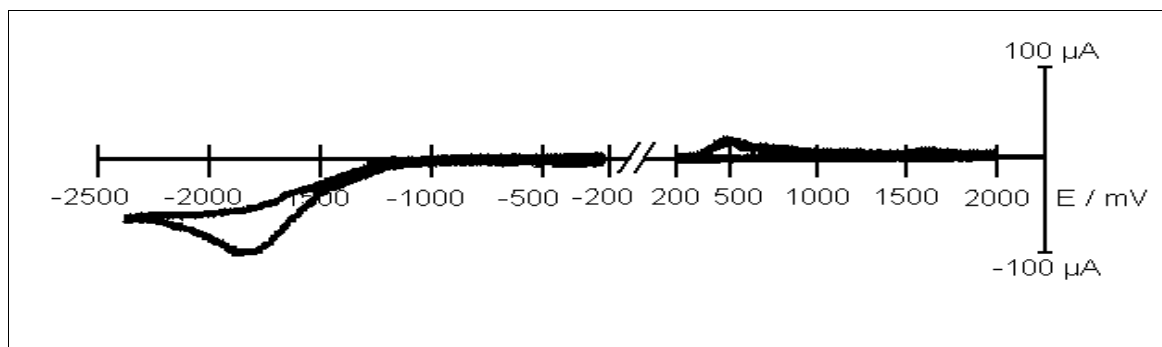


Abb. 5: Cyclovoltammogramm von Malonsäuredinitril an Platin: $c_{\text{MSDN}} = 0,1 \text{ mol/l}$; $v_{\text{Scan}} = 100 \text{ mV/s}$

Für weitere cyclovoltammetrische 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.

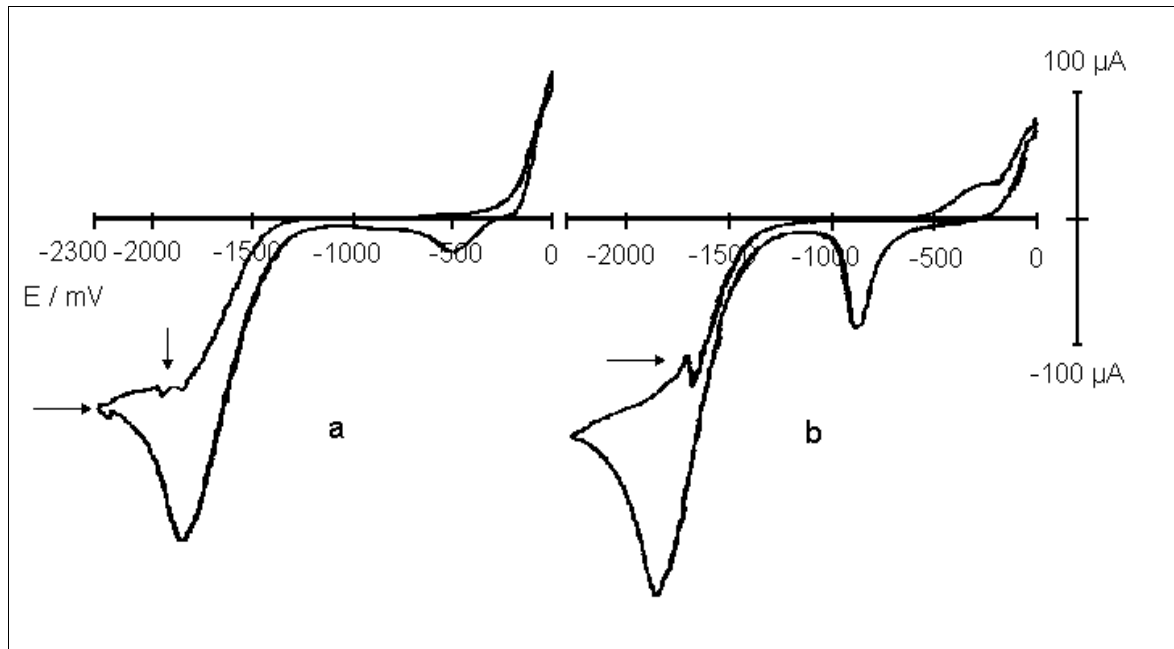


Abb. 6: Cyclovoltammogramme von Malonsäuredinitril an der Kupferelektrode, $c_{\text{MSDN}} = 0,1$ mol/l; $v_{\text{scan}} = 100$ mV/s; a: „normales“ Cyclovoltammogramm; b: Cyclovoltammogramm nach jeweils 60 s Verweildauer bei -1875 mV und anschließend -200 mV

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.

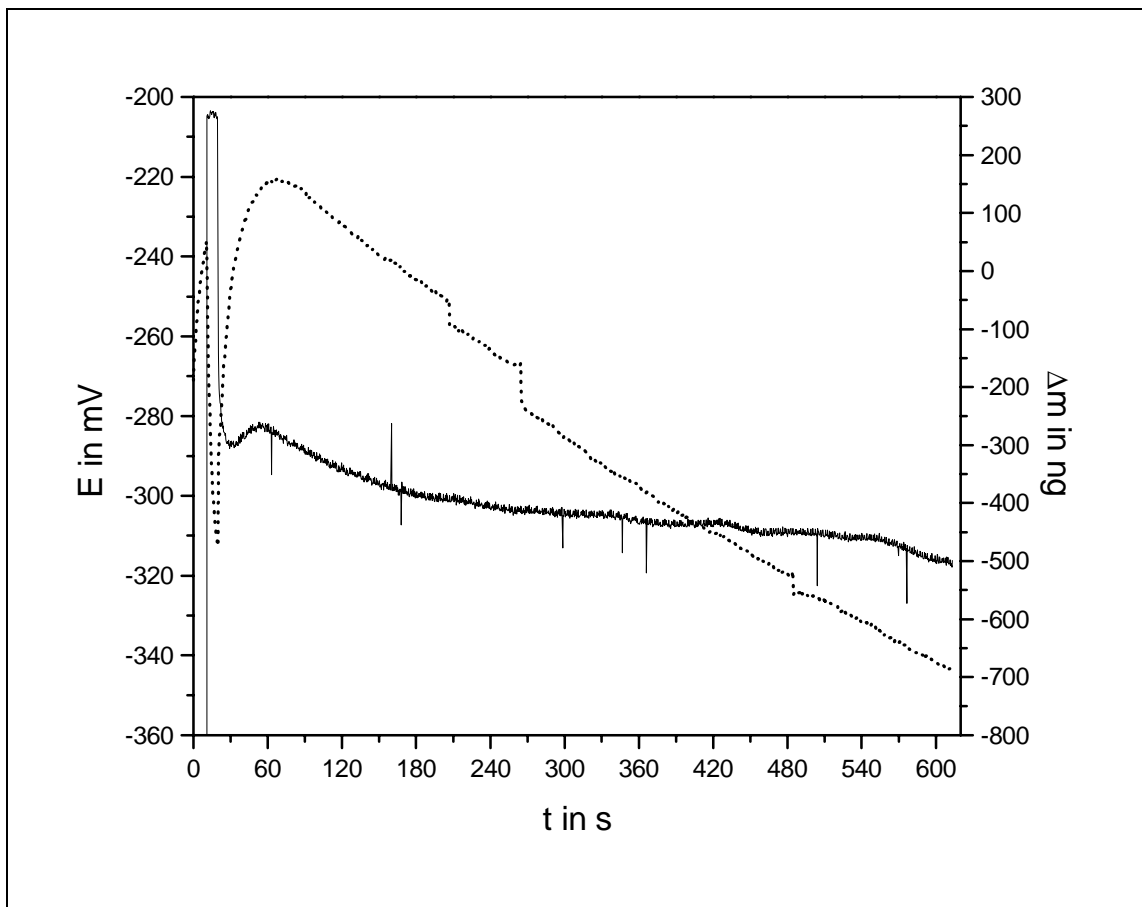


Abb. 7: Potentialverhalten und Massenänderung der Deckschicht an der Quarzmikrowaage

..... 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.

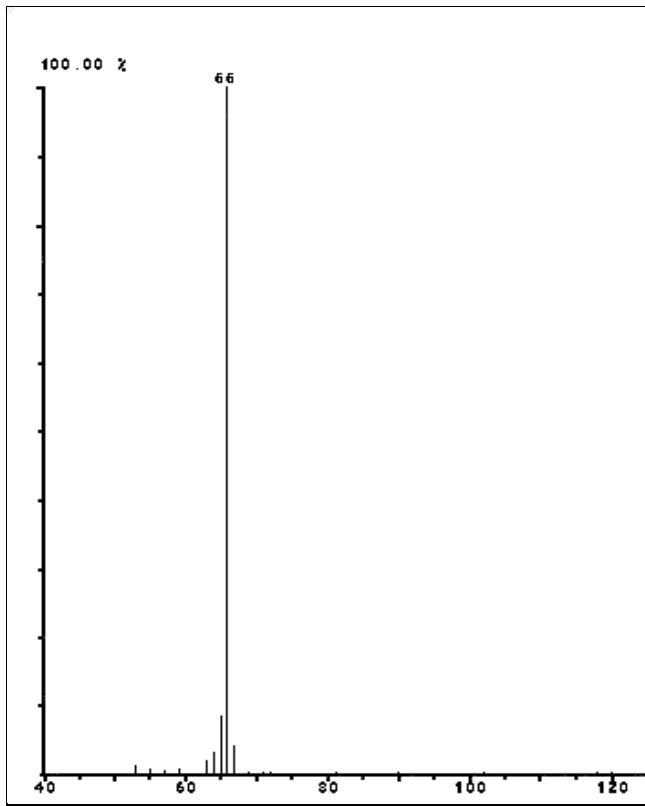


Abb. 8: Massenspektrum von
 $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

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.

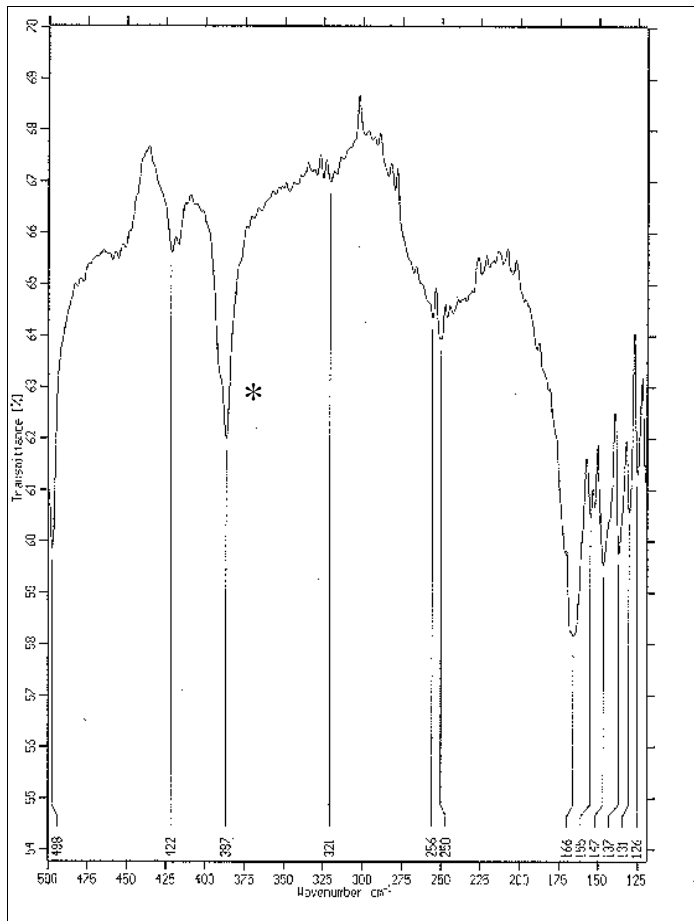


Abb. 9: FIR-Spektrum von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ (* markiert die Bande der Cu–C-Valenzschwingung von 387 cm^{-1})

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 reduzierte 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.

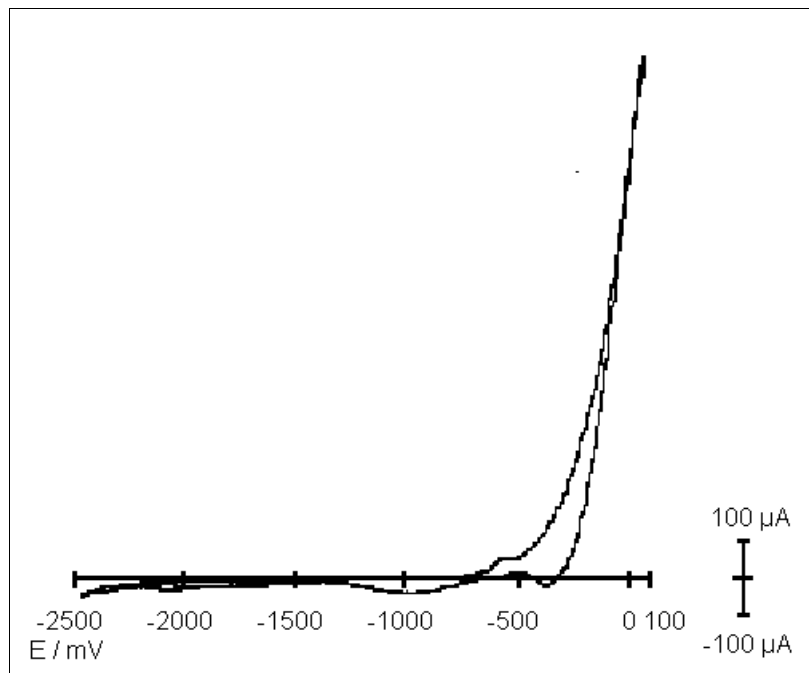


Abb. 10: Cyclovoltammogramm von Triphenylphosphan in Acetonitril an der Kupferelektrode ($v_{\text{scan}} = 100 \text{ mV/s}$)

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
	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.

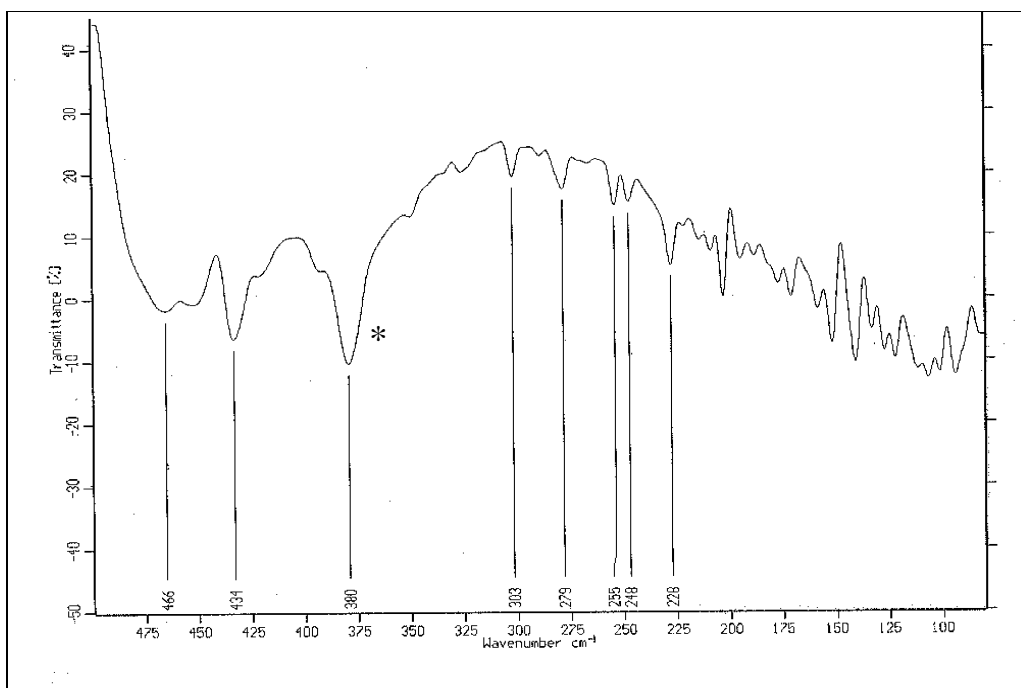


Abb. 11: FIR-Spektrum von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ (* markiert die Bande der Cu–C-Valenzschwingung von 380 cm^{-1})

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 thermoanalytische 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.

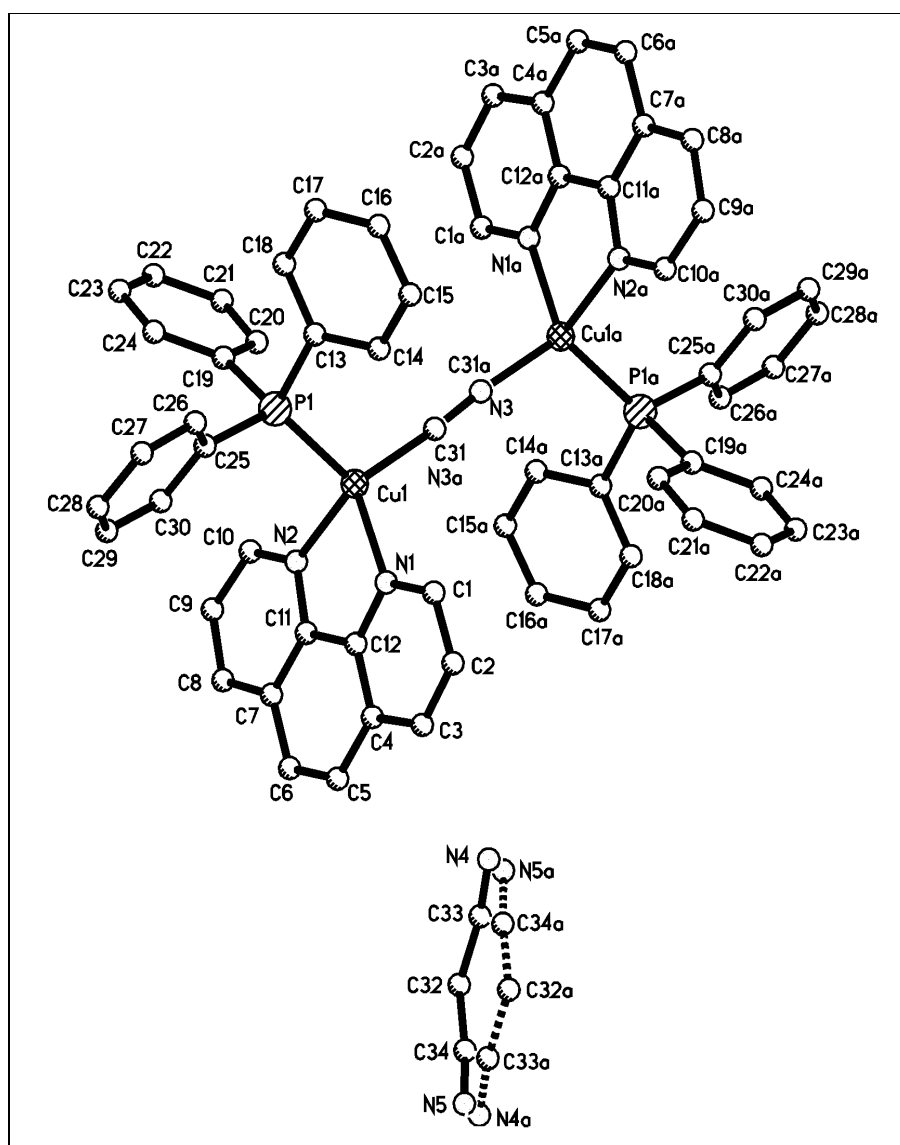


Abb. 12: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ mit Angabe der Atomnummerierung (ohne Darstellung der H-Atome)

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.

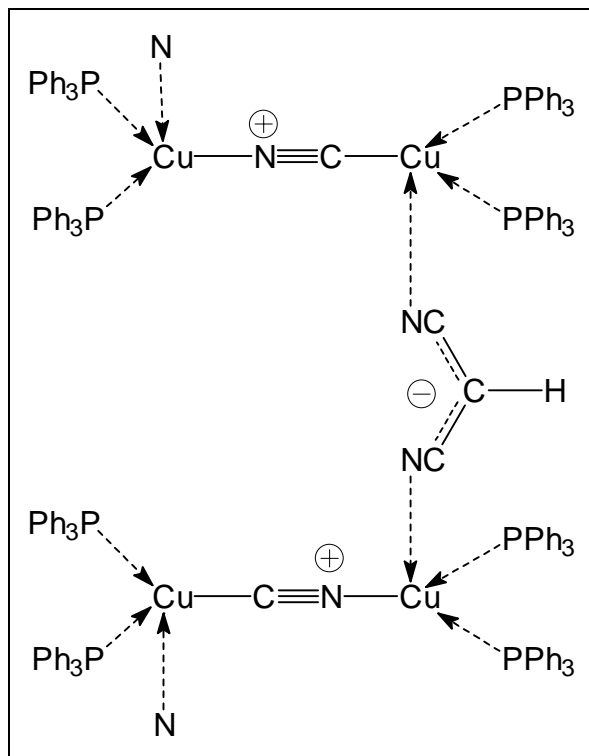


Abb. 13: Strukturvorschlag für $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

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.

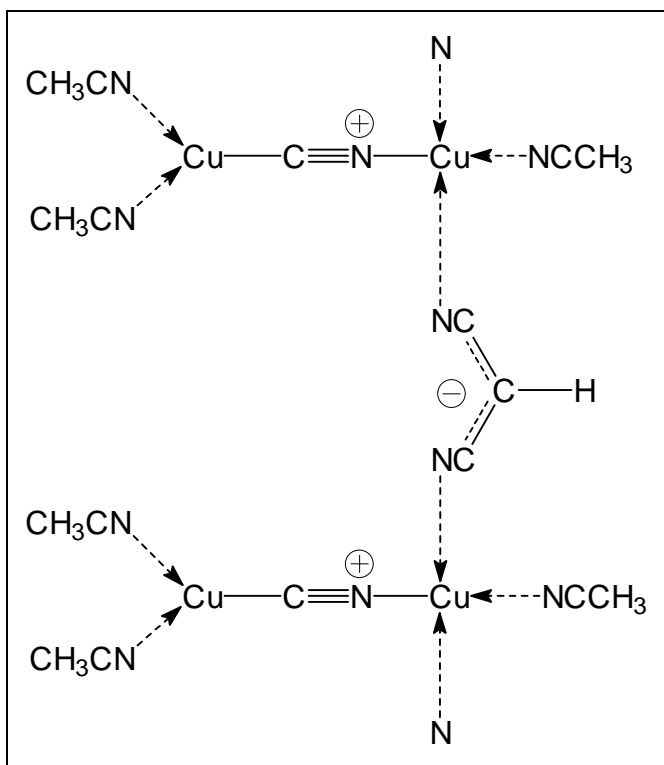


Abb. 14: Strukturvorschlag für $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$

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.

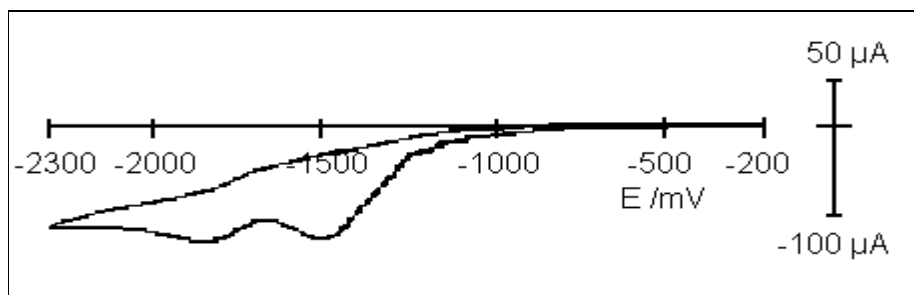


Abb. 15: Cyclovoltammogramm von TCPH an der stationären Platinelektrode bei 100 mV/s Scangeschwindigkeit

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.

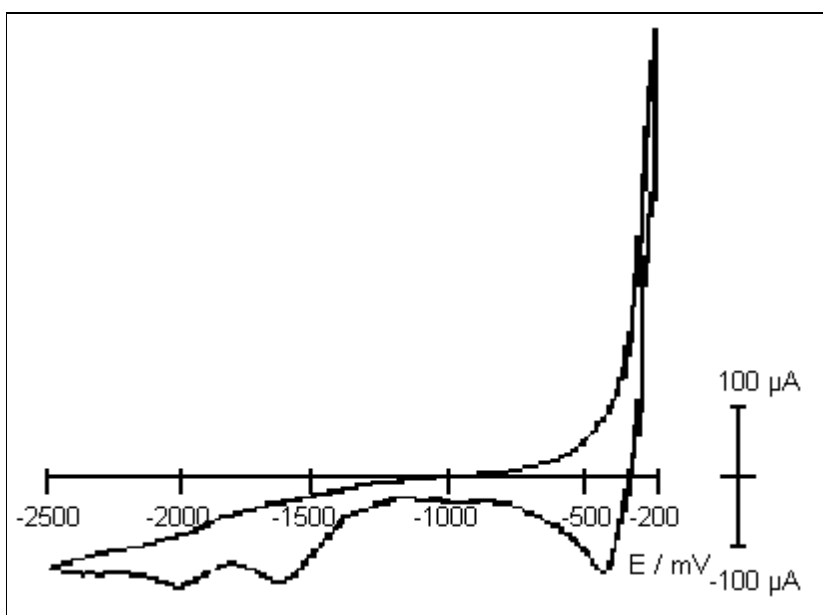


Abb. 16: Cyclovoltammogramm von TCPH an der stationären Kupferelektrode; $v_{\text{Scan}} = 100$ mV/s

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 $E = -450 \text{ mV}$.

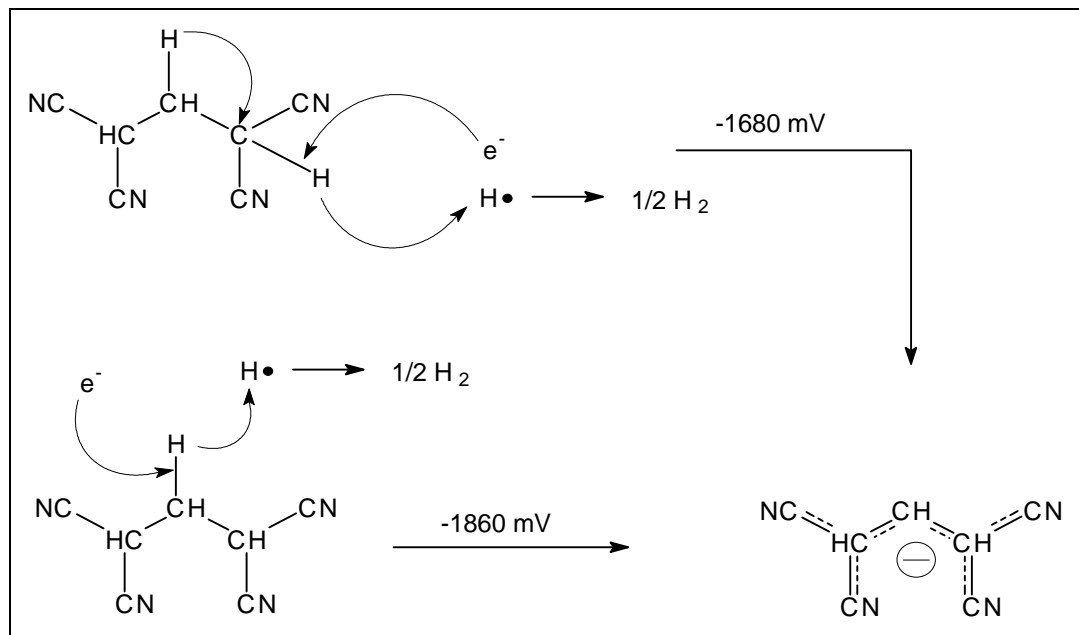


Abb. 17: Elektrochemische Reduktion von TCPH bei unterschiedlichen Potentialen

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 Propangerüstes 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.

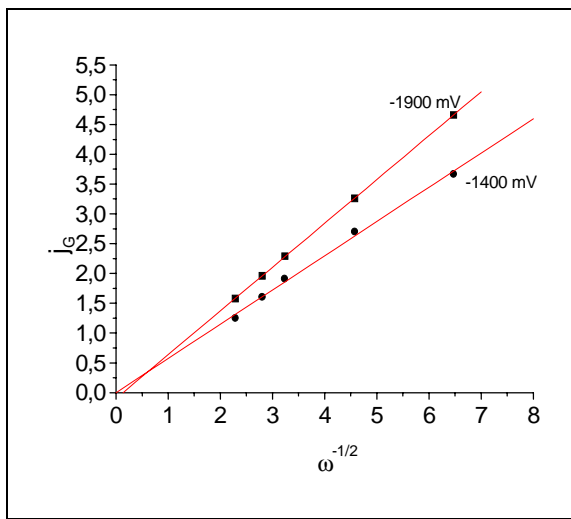


Abb. 18: Drehzahlabhängigkeit der Reduktion von TCPH an Platin

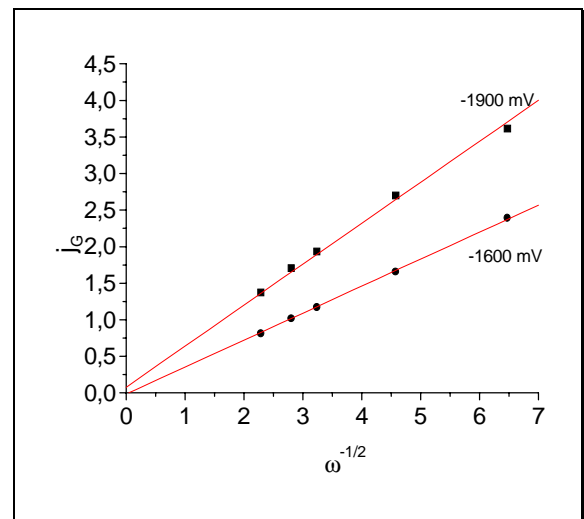


Abb. 19: Drehzahlabhängigkeit der Reduktion von TCPH an Kupfer

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.

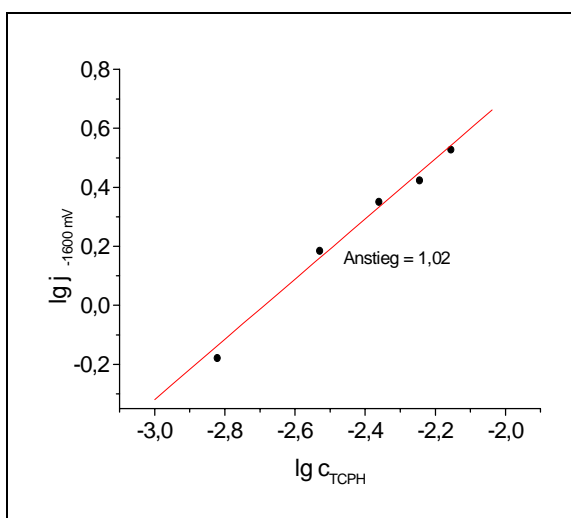


Abb. 20: Reaktionsordnung für die Reduktion bei -1600 mV an einer Kupferelektrode

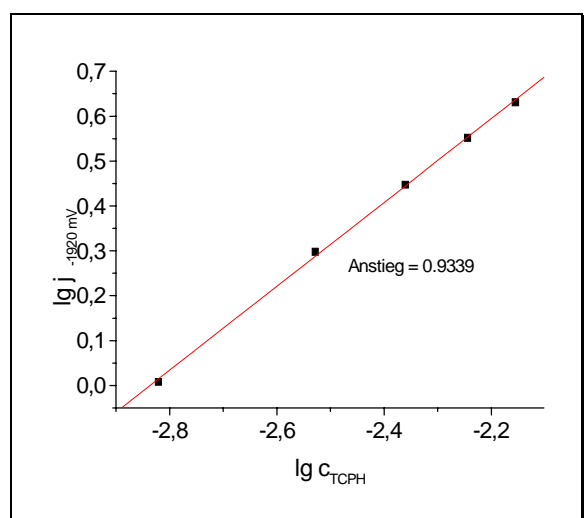


Abb. 21: Reaktionsordnung für die Reduktion bei -1920 mV an einer Kupferelektrode

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)

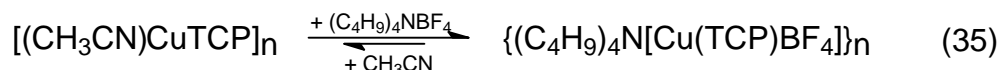
Der Einsatz von TCPH erfolgte unter dem Gesichtspunkt der Elektrosynthese einer neuen kupfer(I)-organischen Verbindung. Aufgrund der hohen Anzahl an Nitrilgruppen und der damit verbundenen elektronischen Effekte wurde eine stabile Kupfer(I)-verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{CuTCP}]_n$ erwartet. 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.

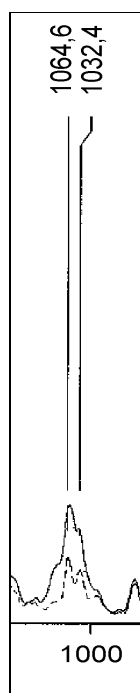
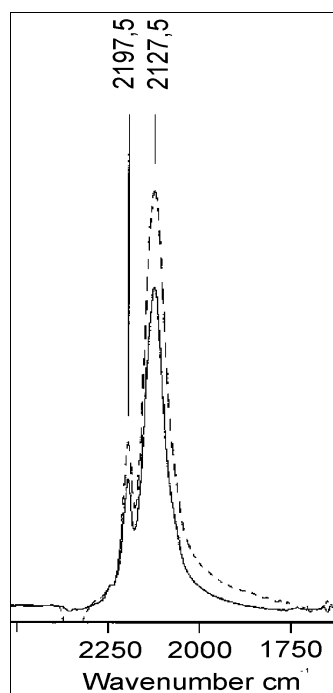


Abb. 22a (linkes Bild):

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.

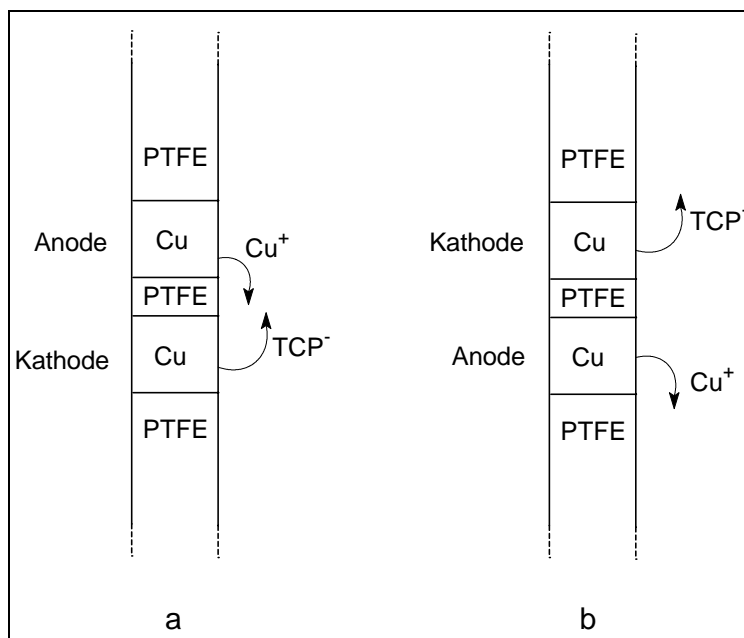


Abb. 23: Vergrößerte, nicht maßstäbliche Darstellung der Doppelsegmentelektrode

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 ramanspektroskopisch, 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 Werte überein. Eine Ausnahme bildet der Stickstoffgehalt, der zu hoch ausfällt. Eine geringfügige Verunreinigung mit dem Ausgangstoff 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.

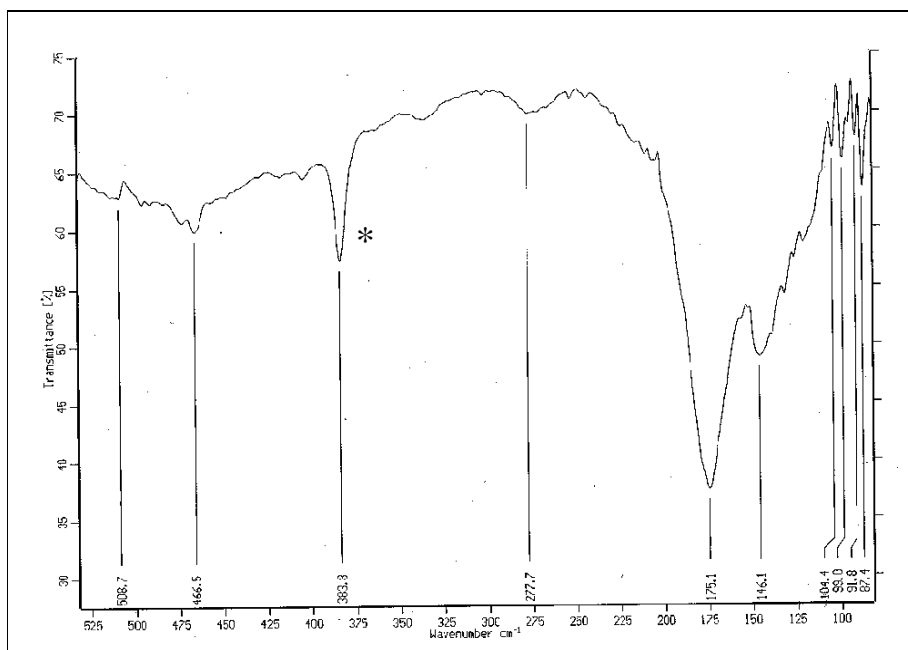


Abb. 24:
FIR-Spektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$
(* markiert die Bande der Cu–C-Valenzbindung von 384 cm^{-1})

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.

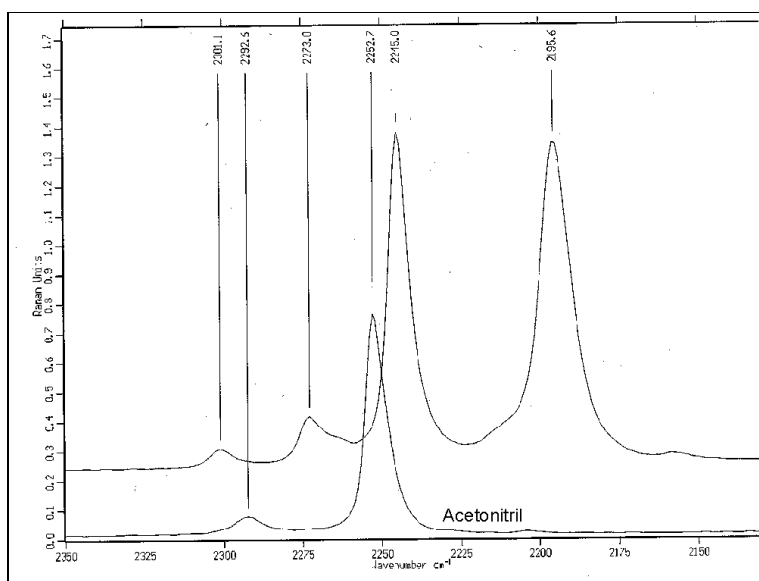


Abb. 25: Ramanspektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ im Bereich der CN-Valenzschwingung

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.

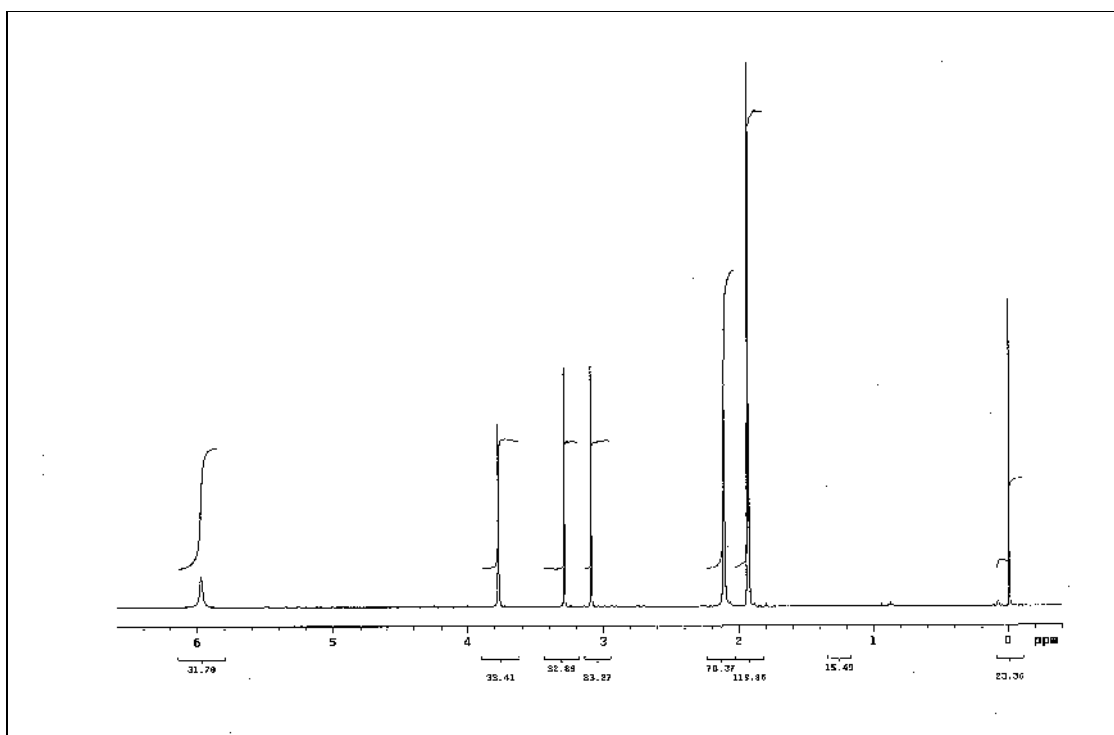


Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$ in Acetonitril- d_3 (Standard: TMS; Anregungsfrequenz: 500 MHz)

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.

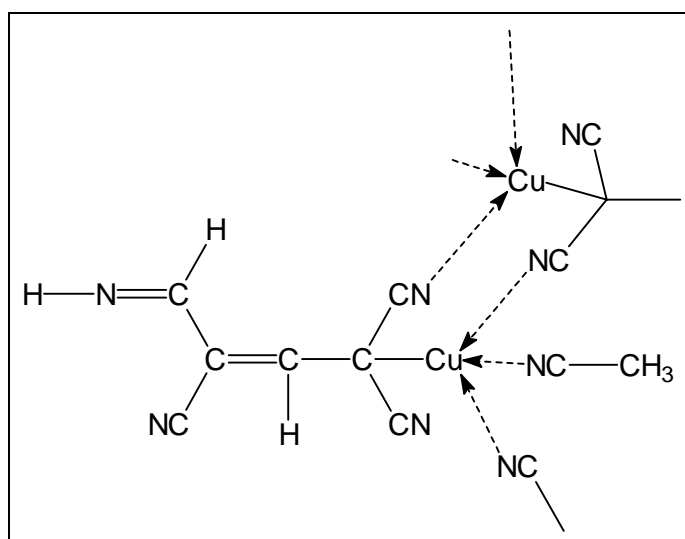


Abb. 27: Strukturvorschlag für $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$:
polymeres Netzwerk

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.

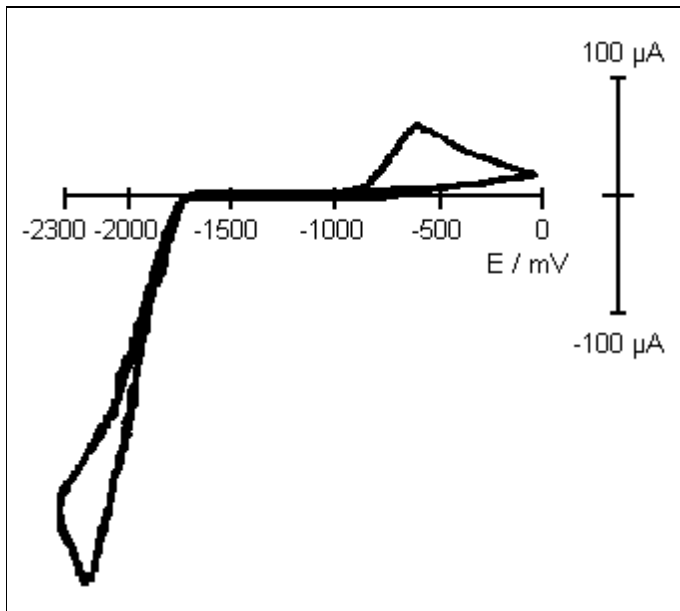


Abb. 28: Cyclovoltammogramm von IPDN an einer Platinelektrode

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.

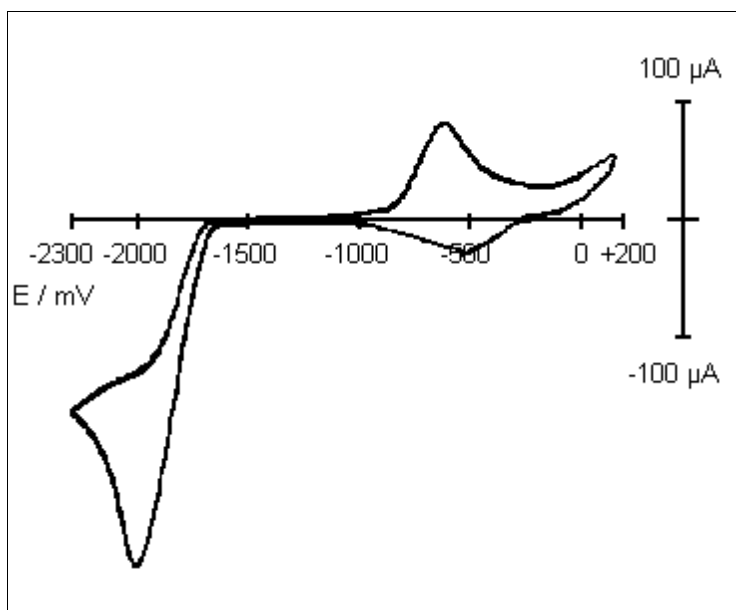


Abb. 29: Cyclovoltammogramm von IPDN an einer Kupferelektrode

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.

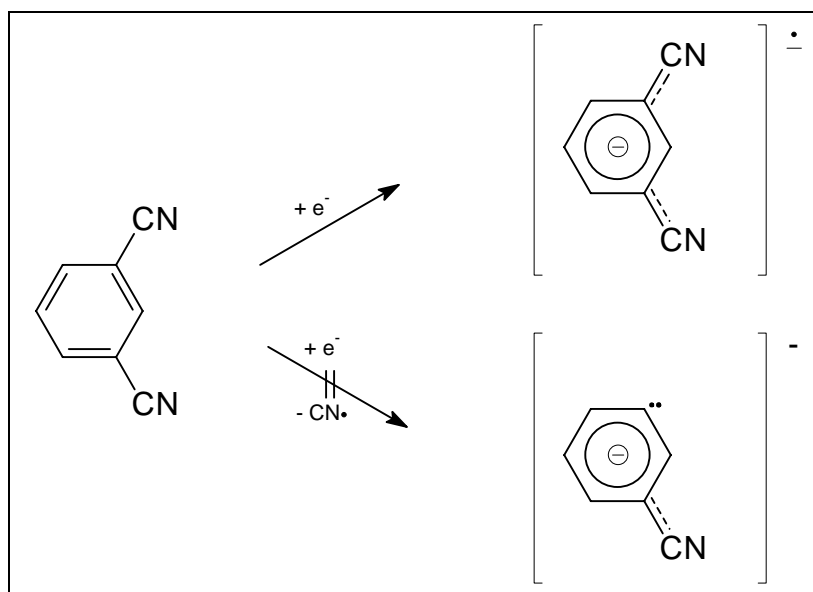


Abb. 30: Reduktion von IPDN in Acetonitril

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.

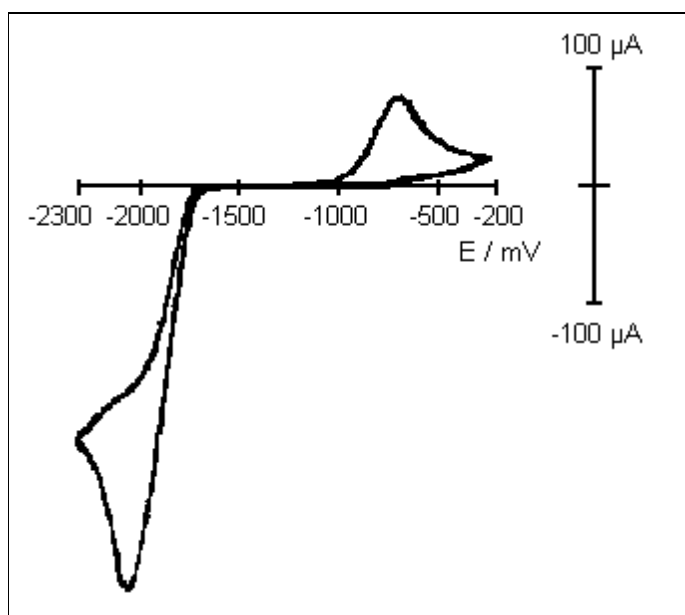


Abb. 31: Cyclovoltammogramm von IPDN an einer Kupferelektrode in Gegenwart von Triphenylphosphan in Acetonitril

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).

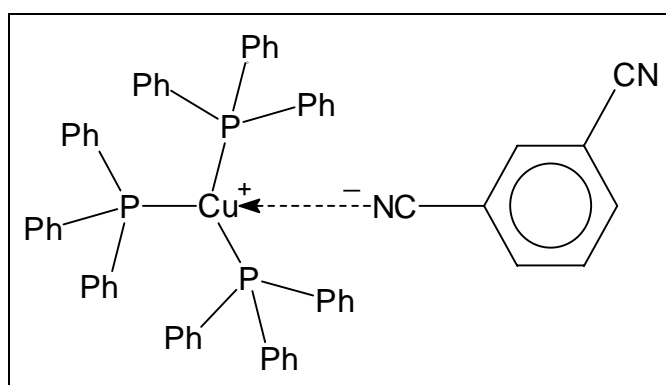


Abb. 32: Strukturvorschlag für $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuIPDN}$

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 Kupferorganen 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.

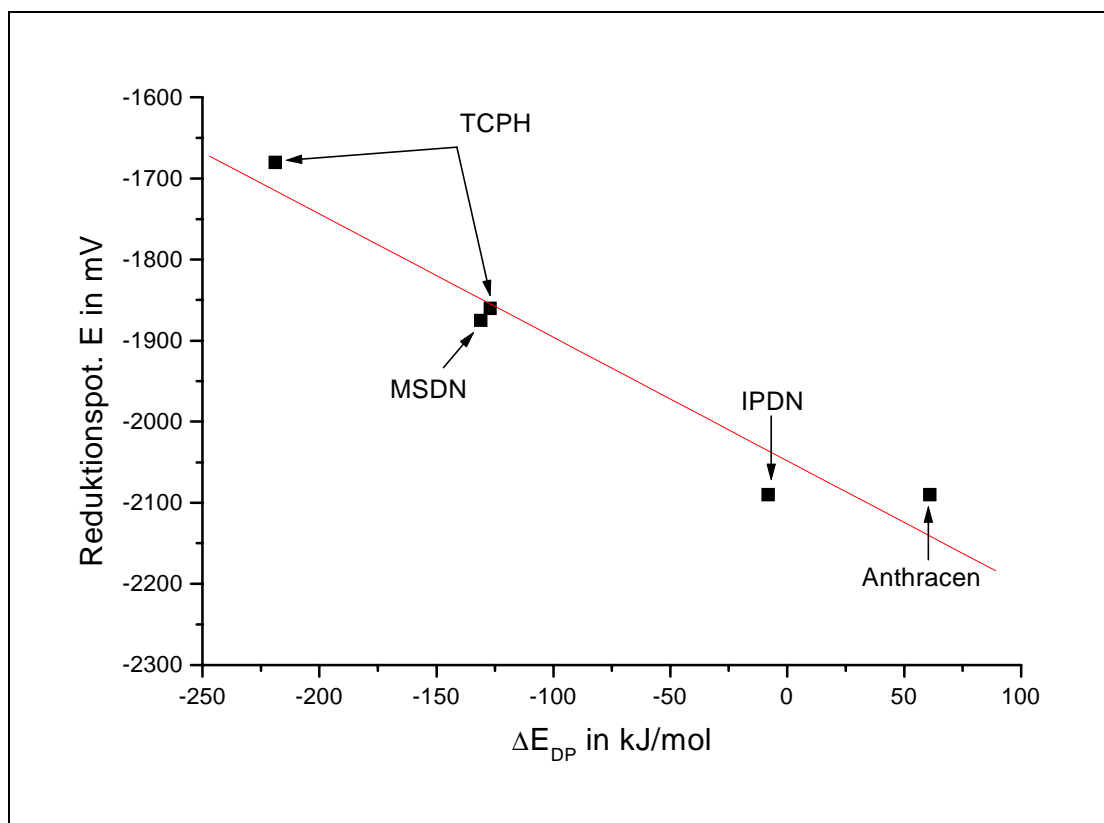


Abb. 33: Auftragung der Reduktionspotentiale von MSDN, TCPH, IPDN und Anthracen gegen deren, für ein im Vakuum befindliches Molekül berechneten Deprotonierungsenergie

^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.