

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitsmethodik und Ausgangsstoffe

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

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

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

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

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

4.2. Analysenverfahren und Vorbereitung der Proben

4.2.1. Elementaranalyse¹

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

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

4.2.2. Massenspektroskopie²

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

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

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

Temperatur der Probenkammer lag bei 200 °C.

4.2.3. Infrarot- und Ramanspektroskopie³

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

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

4.2.4. NMR-Spektroskopie⁴

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

4.2.5. Thermoanalyse⁵

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

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

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

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

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

4.2.6. Röntgenkristallstrukturanalytische Untersuchung⁶

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

Tabelle 21: Kristalldaten und Angaben zur Röntgenkristallstrukturanalyse

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

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

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

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

4.3. Elektrochemische Zellen

4.3.1. Meßzelle für cyclovoltammetrische und coulometrische Messungen

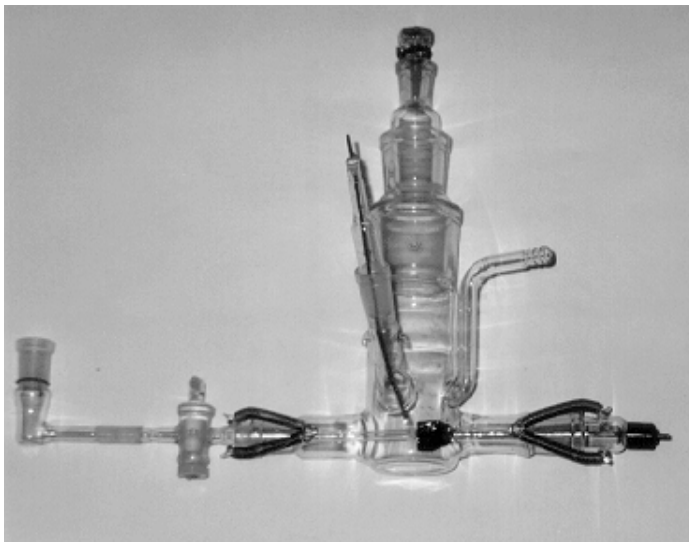


Abb.34: Meßzelle mit PTFE ummantelter Arbeitselektrode

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

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

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

4.3.2. Meßzelle der Quarzmikrowaage

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

4.3.3. Synthesezelle

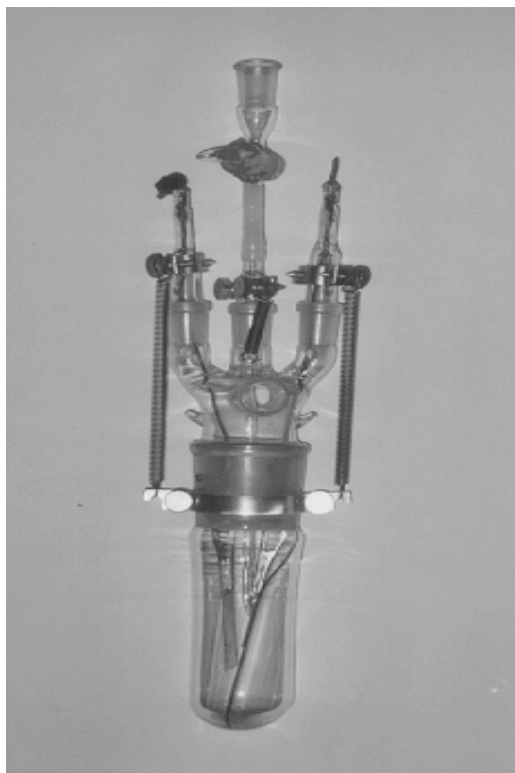


Abb. 35: Synthesezelle

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

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

4.4. Verwendete Potentiostaten und Geräte

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

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

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

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

4.5. Vorbehandlung der Elektroden

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

Vor Verwendung der Kupferscheibenelektrode wurde diese leicht angeschliffen, anschließend in HNO_3 angeätzt und danach in einer schwefelsauren CuSO_4 -Lösung (0,5 mol/l CuSO_4 + 0,05 mol/l H_2SO_4) elektrolytisch beschichtet. Die Grobbeschichtung ist 20 min bei einer Stromstärke von 5 mA und die nachfolgende Feinbeschichtung 20 min bei 0,5 mA vorgenommen worden. Der Durchmesser der Kupferfläche betrug 5 mm. Die Scheibenelektrode mit Platinkern ist mit HNO_3 gereinigt worden.

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

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

4.6. Anmerkung zu den elektroanalytischen Versuchen

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

4.7. Synthesevorschriften

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

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

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

Eigenschaften: schwerlöslich in allen gebräuchlichen Lösemitteln, feinkristallin, luftempfindlich

$T_{\text{dec.}} > 132 \text{ °C}$

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

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

- Raman- und IR- Spektroskopie:

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

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

- Massenspektroskopie: m/e = 66

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

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

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

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

T_{dec.} > 200 °C

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

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

- Raman- und IR- Spektroskopie:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Eigenschaften: schwerlöslicher, wenig luftempfindlicher, amorpher Feststoff

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

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

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

- Raman- und IR- Spektroskopie:

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

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

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

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

potentiostatisch (1. Methode)

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

potentiostatisch (2. Methode)

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



Abb. 36: Synthesezelle mit Doppelsegmentelektrode

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

galvanostatisch (1. Methode)

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

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

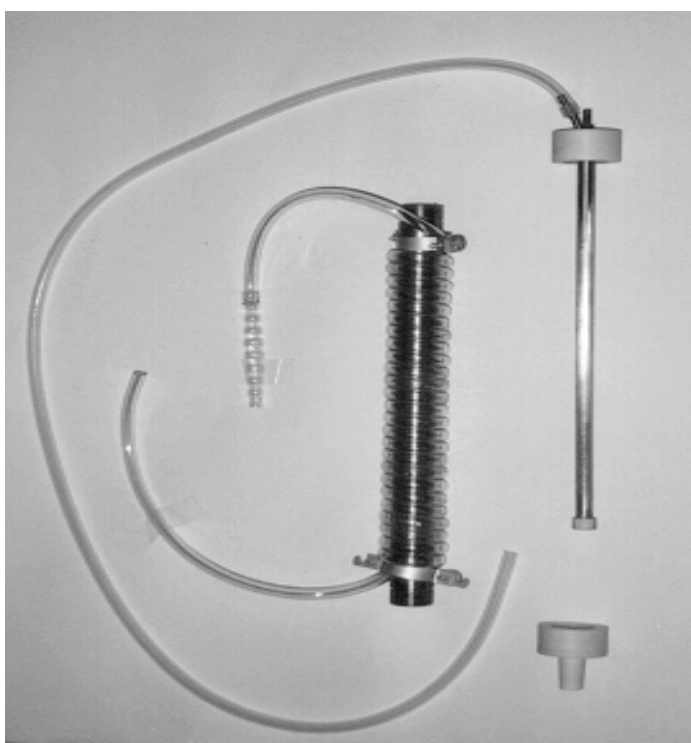


Abb. 37: Zerlegbare Synthesezelle aus Kupfer mit Kühlung

galvanostatisch (2. Methode)

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

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

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

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

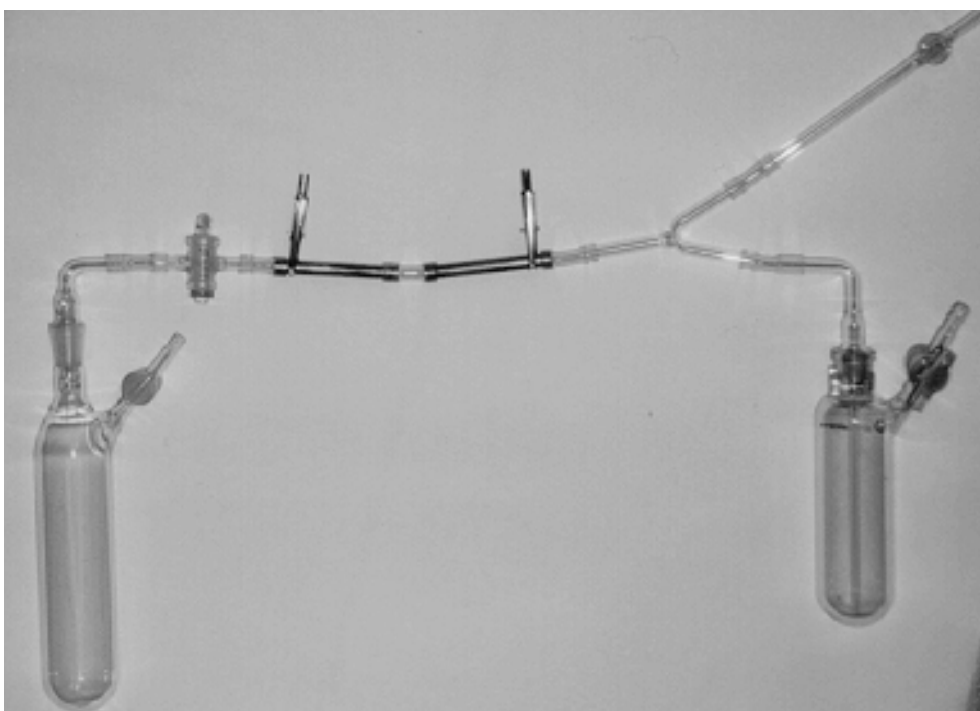


Abb. 38: Durchflußzelle mit Vorratsgefäß, Entlüftung, Kathode und Anode, Hahn zur Regulierung der Tropfgeschwindigkeit und Auffanggefäß (von rechts nach links)

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

$T_{\text{dec.}} > 130 \text{ } ^\circ\text{C}$

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

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

- Raman- und IR- Spektroskopie:

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

(Raman)

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

(IR)

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

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

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

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

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

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

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

analytische und spektroskopische Ergebnisse:

- Elementaranalyse:

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

- Raman- und IR- Spektroskopie:

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

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

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

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

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