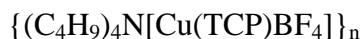
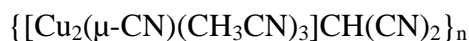


## 5. Zusammenfassung

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der potentialkontrollierten elektrochemische Direktsynthese von Kupfer(I)-verbindungen aus metallischem Kupfer und CH-aktivierten Substanzen in Acetonitril. Als organische aliphatische Komponenten wurden Malonsäuredinitril (MSDN) sowie 1,1,3,3-Tetracyanopropan (TCPH) ausgewählt. Stellvertretend für die aromatische Verbindungsklasse ist Isophthalsäuredinitril (IPDN) verwendet worden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an einer Kupfer- und einer Platinelektrode dienten dazu, um Auskunft über das Reduktionsverhalten der Organonitrile zu erhalten.

Im folgenden konnten die aufgeführten Kupfer(I)-verbindungen erstmals elektrochemisch dargestellt werden:



Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Malonsäuredinitril an einer Kupfer- und Platinelektrode weisen auf ein stabiles Carbanion hin. Umsetzungen in Acetonitril führen zu einer schwerlöslichen Verbindung der Zusammensetzung  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ . Durch die Zugabe von Triphenylphosphan zur Reaktionslösung kann  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$  erhalten werden, das ebenfalls schwerlöslich ist.

Die Charakterisierung der Kupfer(I)-komplexe  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$  und  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$  erfolgte durch Elementaranalyse, thermoanalytische Untersuchungen, Massenspektroskopie sowie schwingungsspektroskopische Methoden.

Beide Verbindungen zeigen in den IR- bzw. Ramanspektren Verschiebungen im CN-Valenzschwingungsbereich, die auf den CN-Brückenliganden und den anionischen Charakter des gebundenen Dicyanomethylrestes hinweisen.

Thermoanalytische Untersuchungen von  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$  deuten auf eine unterschiedlich starke Bindung der drei enthaltenen Acetonitrilmoleküle hin.

Bei der Umsetzung von  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$  mit zwei Äquivalenten 1,10-Phenanthrolin entsteht der lösliche Kupferkomplex  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$ . Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte der Kristallaufbau der löslichen Kupferverbindung ermittelt werden. Das im Komplex enthaltene Dicyanmethylcarbanion weist keine Koordinationsbindungen zu Kupferatomen auf.

Verschiebungen von  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum von  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{Phen})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{CH}(\text{CN})_2$  zeigen vergleichbare Werte mit denen von  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$  bzw.  $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ . Durch diese Analogie sind Strukturvorschläge für beide schwerlösliche Substanzen erstellt worden.

Elektrochemische Untersuchungen am 1,1,3,3-Tetracyanpropan (TCPH) deuten auf ein stabiles Carbanion (TCP). Elektrosynthesen in Acetonitril und Gegenwart von  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  führen zu einem schwerlöslichen Kuprat mit der Zusammensetzung  $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$ . Bei Abwesenheit des Leitsalzes wird eine schwerlösliche Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$  ist.

$\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$  wurde durch Elementaranalyse, Massenspektroskopie und Schwingungsspektroskopie charakterisiert.

Die Substanzcharakterisierung von  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$  erfolgte durch Elementar-, Thermoanalyse, Schwingungs- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

Im IR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$  sind Hinweise auf  $\text{C}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen enthalten. Das Vorhandensein einer  $\text{N}-\text{H}$ -Bindung wird sowohl im IR-Spektrum als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

Durch die Zugabe von  $[(\text{CH}_3\text{CN})\text{CuTCP}]_n$  zu einer Acetonitrillösung, die  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  enthält, kann  $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Cu}(\text{TCP})\text{BF}_4]\}_n$  erhalten werden.

Die elektrochemische Reduktion von Isophthalsäuredinitril in Acetonitril an Kupfer- und Platinelektroden führt zu einem Radikalanion. Durch die Zugabe von Triphenylphosphan entsteht das in Benzonitril lösliche  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$ .

Elementaranalytische, schwingungs- und massenspektroskopische Untersuchungen wurden zur Charakterisierung der Verbindung herangezogen.

Im IR-Spektrum des  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$  ist kein Hinweis auf eine Kupfer-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Verschiebungen im  $\text{CN}$ -Valenzbereich deuten auf den anionischen Cha-

rakter des aromatischen Restes hin.

Deuterolysen von  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuC}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$  belegen die Ausbildung von Kupfer-Stickstoff-Bindungen, da im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Peak für eine  $\text{COND}_2$ -Gruppe beobachtet wird.

Für Malonsäuredinitril, 1,1,3,3-Tetracyanpropan, Isophthalsäuredinitril, Diphenylacetonitril, Malonsäurediethylester und Anthracen sind quantenchemisch die Deprotonierungsenergien  $\Delta E_{\text{DP}}$  nach der semi-empirischen PM3-Methode berechnet worden.

Über die Korrelation von Reduktionspotential und  $\Delta E_{\text{DP}}$  wurde für Diphenylacetonitril und Malonsäurediethylester das theoretische Potential für die Reduktion bestimmt. Durch Vergleich mit dem cyclovoltammetrischen Experiment konnte jedoch keine Übereinstimmung gefunden werden.

Beim Malonsäuredinitril, 1,1,3,3-Tetracyanpropan, Isophthalsäuredinitril und Anthracen ließ sich eine lineare Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Deprotonierungsenergie  $\Delta E_{\text{DP}}$  erkennen.