

- [6] Übersichtsartikel: a) D. Seebach, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1984**, 27, 93; b) *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624.
- [7] a) A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7265; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 453.
- [8] a) H. Danda, H. Nishikawa, K. Otaka, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6740; b) zur mechanistischen Interpretation: Y. Shvo, M. Gal, Y. Becker, A. Elgavi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 7, 911.
- [9] a) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 49; b) D. Guillauneux, S.-H. Zhao, O. Samuel, D. Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9430; c) C. Bolm in *Advanced Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: G. R. Stephenson), Blackie, Glasgow, **1996**, im Druck.
- [10] Auch mit racemischen Metallkatalysatoren können optisch aktive Produkte gebildet werden. Mit einem chiralen Additiv wird dabei ein Enantiomer des Katalysators in situ „vergiftet“: a) K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 789; b) J. M. Brown, P. J. Maddox, *Chirality* **1991**, 3, 345; c) J. W. Faller, J. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 804; d) J. W. Faller, M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7359; e) J. W. Faller, D. W. I. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1217.
- [11] F. C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta* **1953**, 11, 459.
- [12] a) J. L. Bada, *Nature* **1995**, 374, 594; b) W. A. Bonner, *Top. Stereochem.* **1988**, 18, 1; c) W. J. Meiring, *Nature* **1987**, 329, 712; d) P. Decker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1975**, 23, 167; e) S. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 347; f) W. A. Bonner, *Chem. Ind.* **1992**, 640; g) S. Mason, *Nature* **1985**, 314, 400.
- [13] Zu nicht-asymmetrischen molekularen Replikationen und Autokatalysen: a) L. E. Orgel, *Nature* **1992**, 358, 203; b) E. A. Wintner, M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 198; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8877; d) G. von Kiedrowski, J. Helbing, B. Wlotzka, S. Jordan, M. Mathen, T. Achilles, D. Sievers, A. Terfort, B. C. Kahrs, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 578; e) T. Achilles, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1198.
- [14] Zur Bildung von homochiralen Kristallen aus Lösungen von optisch inaktiven Verbindungen: a) J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Wiley, New York, **1981**; b) D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975; c) J. M. McBride, R. L. Carter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 293, zit. Lit.
- [15] K. Soai, S. Niwa, H. Hori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 983.
- [16] a) K. Soai, T. Hayase, C. Shimada, K. Isobe, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 789; b) K. Soai, T. Hayase, K. Takai, *ibid.* **1995**, 6, 637; c) C. Bolm, G. Schlingloff, K. Harms, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1191; d) S. Li, Y. Jiang, A. Mi, G. Yang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1993**, 885.

Organische Cyanide als neuartige Liganden

Kim R. Dunbar*

In den 50er und 60er Jahren dieses Jahrhunderts wurden bei Dupont Pionierarbeiten durchgeführt, die die reichhaltige und interessante Chemie konjugierter organischer Cyanide begründeten^[1]. Heute blüht die Forschung auf diesem Gebiet noch immer, da diese Verbindungen als Vorstufen für aus Molekülen bestehende Materialien interessant sind. Zu den Cyaniden mit ungewöhnlichen Eigenschaften gehört eine Klasse ionischer Verbindungen, die aus paramagnetischen Übergangsmetallkationen und Tetracyanethylen (TCNE)-Radikalanionen (Schema 1)^[2] bestehen. Die Verbindungen $[\text{MCP}_2^+][\text{TCNE}]$



Schema 1. Einige wichtige Cyanid-Acceptoren.

($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$) kristallisieren in Stapeln aus Donoren und Acceptoren, $\text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^-$ ($\text{D}^+ = [\text{MCP}_2^+]^+$; $\text{A}^- = \text{TCNE}^-$). Bemerkenswert ist, daß sie sich bei Curie-Temperaturen T_C von 4.8 ($\text{M} = \text{Fe}$) und 8.8 K ($\text{M} = \text{Mn}$) ferromagnetisch ordnen. Verglichen mit klassischen Magneten überraschen diese Ergebnisse, da die Verbindungen nicht dreidimensional aufgebaut sind und ihre magnetischen Eigenschaften auf dem Spin organischer Verbindungen beruhen.

[*] Prof. K. R. Dunbar
 Department of Chemistry, Michigan State University
 East Lansing, MI 48824 (USA)
 Telefax: Int. + 517/353-1793
 E-mail: Dunbar@cemvax.cem.msu.edu

Feststoffe, in denen die Übergangsmetallkationen an die Nitridgruppen von Polycyan-Anionen kovalent gebunden sind, unterscheiden sich grundsätzlich von solchen aus ionischen Bausteinen^[3]. Durch die kovalente Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem organischen Radikal könnte – zusätzlich zur üblichen p_π -Überlappung der Orbitale der organischen Acceptoren – auch eine elektronische Kopplung durch p_π - d_π -Überlappung zustande kommen. Sind die Energien der Orbitale des Metallatoms und des organischen Acceptors aufeinander abgestimmt, könnte durch das synergistische Wechselspiel zwischen Superaustausch- und Ladungsübertragungswegen ein Zustand resultieren, in dem Supraleitfähigkeit und Ferromagnetismus koexistieren. Zumindest scheinen so hochleitfähige metallorganische Polymere zugänglich zu sein, wie Hünig und Mitarbeiter zeigten, die neuartige organische Acceptoren, die Dicyanquinoxindimine (DCNQIs) (Schema 1), synthetisierten. Diese bilden mit Cu^{I} -Ionen nach Reduktion kristalline Feststoffe mit Netzstruktur, die bis zu sehr niedrigen Temperaturen^[4] bemerkenswert hohe Leitfähigkeiten aufweisen. $[\text{Cu}(2,5\text{-Me}_2\text{-DCNQI})_2]$ ($2,5\text{-Me}_2\text{-DCNQI} = \text{DM-DCNQI}$) besteht aus unendlichen Reihen von tetraedrisch koordinierten Cu-Atomen, die jeweils durch vier in eindimensionalen Säulen gestapelten, unabhängigen DM-DCNQI-Liganden verbrückt sind (Abb. 1). Die ungewöhnlichen Ladungstransporteigenschaften dieser Verbindungen werden mit einem isotropen, dreidimensionalen Übertragungsweg zwischen den DCNQI-verbrückten $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Ionen dieser gemischtvalenten Verbindungen erklärt, die nach Robin und Day der Klasse III zuzuordnen sind. Dieser Ladungstransport tritt zusätzlich zu dem gewöhnlichen eindimensionalen, über die Stapel aus DCNQI-Radikalen stattfindenden auf^[4c].

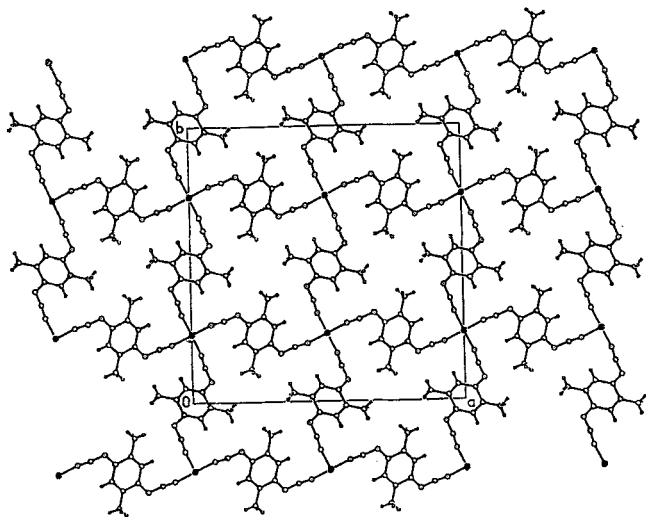
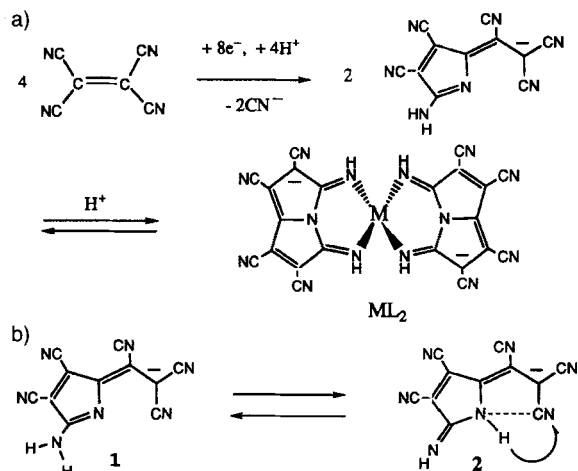


Abb. 1. Ausschnitt aus der Gerüststruktur von [Cu(DM-DCNQI)₂] (Pluto-Darstellung).

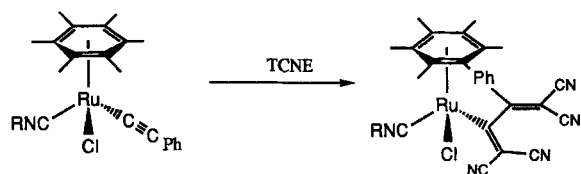
Die bemerkenswerteste Entdeckung in der Polycyanradikalchemie in den letzten Jahren ist – außer den DCNQI-Leitern – die als [V(TCNE)_x]·yCH₂Cl₂ formulierte Koordinationsverbindung, die sich als Ferromagnet mit *T_c* oberhalb von Raumtemperatur verhält^[5]. Leider ist nichts über die Struktur dieser faszinierenden binären TCNE-Verbindung bekannt. Obwohl binäre Metall-TCNE- und -TCNQ-Verbindungen (TCNQ = Tetracyanquinodimethan) bereits seit längerem beschrieben sind^[6], ist [{Ag(μ₄-TCNQ)}_n] die bislang einzige strukturell charakterisierte Verbindung dieser Art^[7]. Deren einfache Phasen sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und wurden daher bislang nicht kristallin erhalten, weshalb ihre Strukturen nicht aufgeklärt werden konnten. Aus diesem Grund wurden lediglich die einfacher zu bestimmenden Strukturen von Modellverbindungen mit gemischten Liganden ermittelt^[3b, 8, 9]. Anhand dieser Befunde wurden grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt, die nicht nur für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften, sondern auch für das Design von neuen Verbindungen mit vorhersagbarem Verhalten notwendig sind. Unter den in den letzten Jahren beschriebenen, kristallographisch aufgeklärten TCNE- und TCNQ-Koordinationsverbindungen sind neue ein- und dreidimensionale Polymere mit μ₂- sowie mit μ₄-verbrückenden TCNE- und TCNQ-Liganden^[8, 9].

Außer den gut eingeführten Acceptoren TCNE, DM-DCNQI und TCNQ werden auch einige exotischere organische Cyanide als neuartige Liganden für Übergangsmetalle eingesetzt. Einige davon wurden bei der Untersuchung der Komplexchemie von TCNE entdeckt: So entsteht bei der reduktiven Kupplung von TCNE an ein Metallzentrum der Pyrrolizinatoligand L [C₁₁N₇H₂][−] (Schema 2 a)^[10a]. Die erhaltenen [ML₂]-Komplexe (M = Fe, Ni, Cu, Zn) sind wegen ihrer Ähnlichkeiten zu den Metallophthalocyaninen von beträchtlichem Interesse für materialwissenschaftliche Anwendungen. Der freie Ligand LH wurde ebenfalls hergestellt und kristallisiert^[10b]. Das freie Anion liegt in zwei tautomeren Formen **1** und **2** vor (Schema 2 b)^[10c].

Das neuartige Anion [C≡C(CN)₂][−] wurde durch Insertion von TCNE in die Acetylidgruppe in [Ru(η⁶-C₆Me₆)Cl(C≡CPh)(CNR)] synthetisiert (Schema 3)^[11]. Im Komplex wird es nur durch eine Ru-C-Bindung gebunden, und



Schema 2. a) Reduktive Kupplung von TCNE an ein Metallzentrum unter Bildung von zwei Pyrrolizinatoliganden L, [C₁₁N₇H₂][−]; b) tautomere Formen **1** und **2** des freien Anions [C₁₁N₇H₂][−].



Schema 3. Insertion von TCNE in die Acetylidgruppe von [Ru(η⁶-C₆Me₆)Cl(C≡CPh)(CNR)].

die vier unkomplexierten Nitrilgruppen stehen für die Koordination von anderen Metallzentren zur Verfügung.

Der anionische Ligand 1,1,2,4,5,5-Hexacyan-3-azapenta-1,4-dienid [C₁₀N₇][−] und sein 1:1-Komplex mit Ag^I-Ionen wurden bereits 1958 zum ersten Mal beschrieben^[1a], aber erst kürzlich von Pala et al. röntgenstrukturanalytisch anhand von [Et₄N][C₁₀N₇] und des Koordinationspolymers [{Ag(C₁₀N₇)}_n] untersucht^[12]. In [{Ag(C₁₀N₇)}_n] fungiert [C₁₀N₇][−] als vierzähliger, verbrückender Ligand zwischen Silberionen mit tetraedrischer und solchen mit der hier ausgesprochen ungewöhnlichen quadratisch-planaren Geometrie. Abbildung 2 zeigt die Ebene,

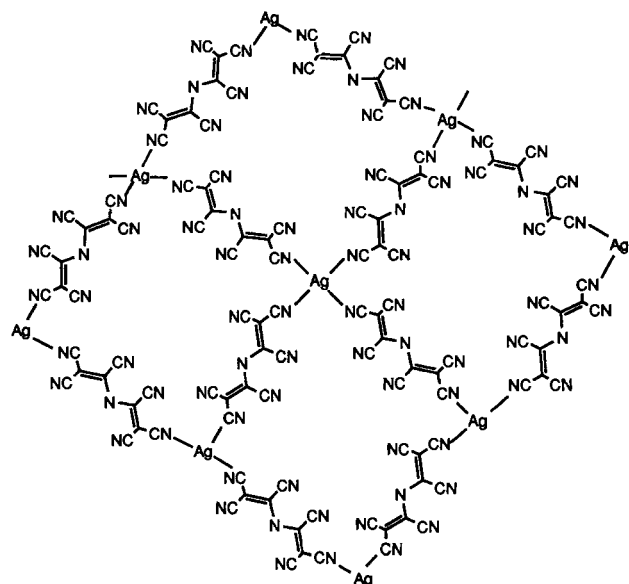
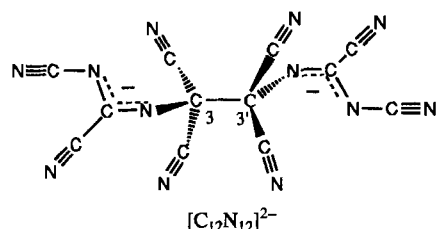


Abb. 2. Schematische Darstellung der (001)-Ebene in [{Ag(C₁₀N₇)}_n], in der die [C₁₀N₇][−]-Liganden die Ag^I-Ionen quadratisch-planar koordinieren.

in der die $[C_{10}N_7]^-$ -Liganden die Ag^I -Zentren quadratisch-planar koordinieren. Diese sind entlang der $[001]$ -Richtung in einem Abstand von 3.15 Å gestapelt und durch zwischen den Schichten befindliche tetraedrisch koordinierte Ag^I -Ionen verbunden. Beim Vergleich der Anionen-Strukturen in $[Et_4N][C_{10}N_7]$ und $\{[Ag(C_{10}N_7)]_n\}$ fällt auf, daß sich die Geometrie des Liganden durch die Koordination eines Metallzentrums nicht merklich ändert. Elektrochemischen Untersuchungen zufolge geht $[C_{10}N_7]^-$ zwei reversible Ein-Elektronen-Reduktionsprozesse ein; im ersten entsteht – wie EPR-spektroskopisch nachgewiesen wurde – die Radikalspezies $[C_{10}N_7]^{2-}$.

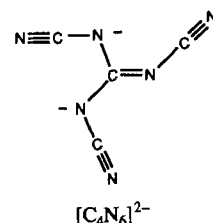
Beim kürzlich durchgeführten Versuch, $[Mn^{IV}(CN)_6]^{2-}$ aus $[Mn^{III}(CN)_6]^{3-}$ herzustellen, entdeckten Miller und Mitarbeiter zufällig das neuartige $\{(1,1,2,2\text{-Tetracyan-1,2-ethandiyl})\text{-bis[imino(cyanmethylen)]}\}\text{bis(cyanamid)}(2-)\text{-Ion } [C_{12}N_{12}]^{2-}$ (Schema 4) und charakterisierten es durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[13]. Das Dianion ist zentrosymmetrisch und – abgesehen von den CN-Gruppen an C3 und C3' – planar.



Schema 4. Der neuartige Cyankohlenwasserstoff $[C_{12}N_{12}]^{2-}$.

Die Autoren folgern, daß die oxidative Zersetzung von $[Mn^{III}(CN)_6]^{3-}$ zu CN^- und CN^{\bullet} führt, das in einer komplizierten Reaktionsfolge reagiert, die sehr wahrscheinlich über Dicyan $(CN)_2$ verläuft. Bekanntlich dimerisieren Cyanradikale zu Dicyan, das mit CN^- eine Vielzahl von Produkten bildet – unter ihnen das Anion $[C_7N_7]^-$, das mit Dicyan zu niedermolekularem Polycyan elektropolymerisieren kann. Offensichtlich gibt es viele Möglichkeiten, neuartige organische Cyanide mit unterschiedlichen Kombinationen von C-C-, C-N- und N-N-Bindungen durch Reaktionen von Dicyan und CN^- herzustellen.

Die hier referierten Ergebnisse spiegeln die vielfältigen ungenutzten Verwendungsmöglichkeiten von organischen Cyaniden als Liganden in neuen Komplexen und Verbindungen wider. Nichtzentrosymmetrische Moleküle sind von besonderem Interesse, da sie ausgeprägte nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung aufweisen können – wie kürzlich für das von Rasmussen und Mitarbeitern synthetisierte Tricyanguanylidin-Dianion $[C_4N_6]^{2-}$ (Schema 5) festgestellt wurde^[14].



Schema 5. Eine der drei möglichen mesomeren Formen des Tricyanguanylidin-Dianions $[C_4N_6]^{2-}$.

Stichworte: Cyanide • Komplexe mit Stickstoffliganden

- [1] a) W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman, V. A. Englehardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2795; b) O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *ibid.* **1962**, *84*, 3678; c) L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *ibid.* **1962**, *84*, 3374.
- [2] a) J. S. Miller, *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York, **1982**; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220; c) *Science* **1988**, *240*, 40–47; d) J. M. Manriquez, M. D. Ward, J. C. Calabrese, P. J. Fagan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 527–534; e) W. E. Broderick, J. A. Thompson, E. P. Day, B. M. Hoffman, *Science* **1990**, *249*, 401–403.
- [3] a) R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 251; b) W. Kaim, M. Moscherosch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157–193; c) M. Moscherosch, R. Waldhör, H. Binder, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4326–4335.
- [4] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142–164; b) K. Sinzger, S. Hünig, M. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, R. K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S. I. Khan, A. Lindbaum, C. L. Lengauer, E. Tillmanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7696; c) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *ibid.* **1989**, *111*, 5224–5232.
- [5] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McClean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1415–1417.
- [6] a) A. Rockenbauer, G. Speier, L. Szabo, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 5–6; b) E. E. Chain, D. N. Kevill, C. W. Kimball, L. W. Weber, *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, *37*, 817–818; c) A. R. Siedle, G. A. Candela, T. F. Finnegan, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 125–130; d) P. Kathirgamanathan, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 839–840.
- [7] L. Shields, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1.
- [8] Polymere Verbindungen mit koordinierendem TCNQ: a) J. P. Cornelissen, J. H. van Diemen, L. R. Groeneveld, J. G. Haasnoot, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 198–202; b) K. R. Dunbar, X. Ouyang, *Chem. Commun.*, eingereicht.
- [9] Polymere Verbindungen mit koordinierendem TCNE: a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 498; b) A. G. Bunn, P. J. Carroll, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1297; c) M. M. Olmstead, G. Speier, L. Szabó, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 541; d) J. S. Miller, C. Vazquez, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 217; e) F. A. Cotton, Y. Kim, J. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 1; f) F. A. Cotton, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8511.
- [10] a) M. Bonamico, V. Fares, A. Flamini, P. Imperatori, N. Poli, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1049; b) V. Fares, A. Flamini, N. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11580; c) V. Fares, A. Flamini, N. Poli, *J. Chem. Res. (S)* **1995**, 228.
- [11] Y. Yamamoto, R. Satoh, T. Tanase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 307.
- [12] M. Decoster, J. E. Guerschais, Y. Le Mest, J. S. Pala, S. Triki, *Polyhedron* **1996**, *15*, 195.
- [13] W. E. Buschmann, A. M. Arif, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2343.
- [14] R. P. Subrayan, A. H. Francis, J. W. Kampf, P. G. Rasmussen, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2213.