

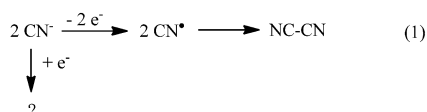
Schuldig gesprochen – ein Beweis für die „Nicht-Unschuld“ des Cyanidliganden

Wolfgang Kaim*

Cyanometallate · Elektronische Struktur · Koordinationschemie · Nicht-unschuldiges Verhalten · Oxidationszustände

Cyanid wurde bereits 1706 als Komponente des zufällig erzeugten und dann rasch vermarkteten Farbpigments „Berliner Blau“^[1a-e] $[\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3]^{[1f]}$ hergestellt, welches als die erste synthetisierte Koordinationsverbindung gilt.^[1g,h] Die Chemie des Cyanids wurde von Marggraf (1745), Macquer (1752), Scheele (1783) und in gewisser Weise auch von Goethe (1793)^[1i] weiterentwickelt; Scheele gewann außerdem die konjugierte Säure Cyanwasserstoff (Blausäure, HCN).^[2] Cyanid ist seit Langem als wirksames Gift bekannt.^[2] Es hemmt die Zellatmung (O_2 -Reduktion) im FeCu-Zentrum der mitochondrialen Cytochrom-c-Oxidase. Seit über einem Jahrzehnt ist Cyanid jedoch auch als echter Bioligand für Eisenzentren in Hydrogenasen bekannt.^[3] (Der als Vitamin B₁₂ bezeichnete Cyanocobalt(III)-Komplex ist eine bei der Aufarbeitung entstehende^[4] Speicherform für Cobalamin-Coenzyme).

Cyanid ist der klassische „starke“ Ligand,^[5] da er durch seine doppelte Funktion als basisches σ -Donor-Anion und als Akzeptor für π -Rückbindung vom Metallzentrum in niedrig liegende $\pi^*(\text{C}\equiv\text{N})$ -Orbitale die Low-Spin-Konfiguration bindender Übergangsmetallatome begünstigt.^[6] Die Elektronenübertragungsreaktivität bezüglich der Donorfunktion ist wohl bekannt, Oxidation führt über das CN^\bullet -Radikal zu Dicyan [Gl. (1)].



Im Unterschied hierzu ist die *Aufnahme* von Elektronen durch negativ geladenes CN^- (ein „Pseudohalogenid“) für den elektronischen Grundzustand von Komplexen weniger geläufig. (Metall-Ligand-Charge-Transfer-Anregung kann zur kurzlebigen Population von $\pi^*(\text{CN})$ führen). Reduktion von CN^- würde eine signifikante Ladungsaufnahme durch

$\pi^*(\text{CN})$ -Orbitale bedeuten, mit der Folge von C-N-Bindungsverlängerung und -schwächung (einschließlich abgesenkter Streckschwingungsfrequenzen ν_{CN}). Die C-N-Abstände und ν_{CN} -Werte der bekannten Cyanometallate haben sich jedoch bislang als recht invariant erwiesen.^[5,7]

Höhn et al. haben nun über einen vollständig dokumentierten Fall von reduziertem Cyanid berichtet,^[8] drei $\text{CN}^{1.67-}$ -Ionen, welche durch Cobalt(–I) in $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ stabilisiert sind (M = Sr, Ba). Bemerkenswerterweise wurden die Verbindungen über ein Hochtemperatur-„Festkörper“-Verfahren erzeugt, und nicht durch eine weniger beanspruchende, konventionelle, komplexchemische Synthesemethode.

Die Reaktion zwischen Cobalt-Pulver, NaCN und dem jeweiligen Subnitrid $\text{M}_2\text{N}^{[9]}$ in genau definiertem Verhältnis bei etwa 1200 K in Presslingen unter Argon lieferte diamagnetische Verbindungen $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ (M = Sr, Ba), die offensichtlich die 18-Valenzelektronen-Spezies $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{6-}$ enthielten. Die Verbindungen konnten mittels einer Reihe physikalischer Methoden untersucht werden.^[8] Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen (M = Ba) oder Pulverproben ließ trigonal-planares Tricyanocobaltat mit deutlich verlängerten C-N-Bindungen von ca. 1.24 Å relativ zu den typischen^[5,7] 1.15 Å für koordiniertes CN^- erkennen. Entsprechend wurden die CN-Streckschwingungsbanden bei stark erniedrigten Frequenzen von 1670–1700 cm^{-1} gefunden (IR- und Raman-Spektroskopie), d.h. um etwa 400 cm^{-1} verschoben gegenüber den 2100 cm^{-1} ,^[5,7] wie sie für verwandte Cyanometallate, z.B. $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[7b]}$ oder $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ mit Low-Spin-Cobalt(+III) beobachtet wurden.^[7c] Um diese in der Cyanometallat-Chemie einzigartige C-N-Bindungsschwächung zu verstehen, wurden für die Festlegung der Metallkonfigurationen XANES(Sr-K-Kante)- und XPS-Spektroskopie (Co 2p_{1/2} und Co 2p_{3/2}) verwendet. Während Sr^{2+} eindeutig identifizierbar war, wurde auch für das Cobaltatom eine geschlossenschalige Konfiguration abgeleitet, was eine d¹⁰-Konfiguration entsprechend Cobalt(–I) nahe legt. Die Abwesenheit von Ligandenfeldeffekten in einer d¹⁰-Situation ist mit der trigonal-planaren Struktur von $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{6-}$ vereinbar, die hohe negative Ladung wird durch drei Dikationen kompensiert. Ein niedriger, aber nicht exzessiv negativer Oxidationszustand des Cobaltzentrums ergab sich auch aus der Zustandsdichte-Berechnung in Verbindung mit dem QTAIM-Ansatz (QTAIM: quantum theory of atoms in molecules). Hierbei

[*] Prof. Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de
Homepage: <http://www.iac.uni-stuttgart.de/arbeitskreise/akkaim/index.html>

wurden ungefähre Ladungen von +1.4 (Ba), 0.0 (Co) und -1.4 (CN) ermittelt.^[8] Die interne Ladungsverteilung in den 18-Valenzelektronen-Ionen $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{6-}$ entspricht dann eher $[\text{Co}^{-1}(\text{CN}^{(5/3)-})_3]^{6-}$ als etwa $[\text{Co}^{-\text{III}}(\text{CN}^-)_3]^{6-}$ oder $[\text{Co}^0(\text{CN}^{2-})_3]^{6-}$; letztere wäre eine d^9 -Spezies. Zur Vermeidung gebrochener Ladungszahlen und Bindungsordnungen (hier: $2\frac{2}{3}$) können mesomere Grenzstrukturen $[\text{Co}^{-1}(\text{CN}^-)_2(\text{CN}^{3-})]^{6-}$ (I) mit einer „Percyano“-Gruppe CN^{3-} formuliert werden,^[8] wobei CN^{3-} isoelektronisch ist mit N_2^{2-} , NO^- und O_2 (Abbildung 1).

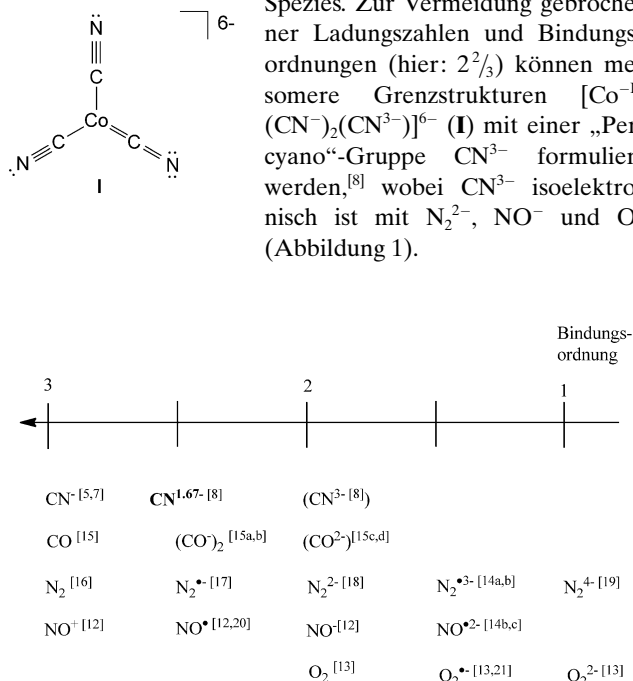
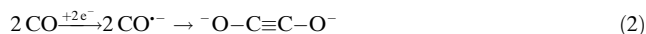


Abbildung 1. Nicht-unschuldige zweiatomige Liganden.

Die eindeutigen Ergebnisse für koordinierte CN^{n-} -Liganden mit $n > 1$ sind somit ein klarer Nachweis für das plausible, aber bisher undokumentierte Potenzial von nicht-unschuldigem Verhalten^[10] des Cyanidliganden. „Nicht-Unschuld“ („noninnocence“), wie von Jørgensen^[10a] eingeführt und von Ward und McCleverty^[10b] sowie Wieghardt et al.^[10c] kommentiert und interpretiert, betrifft redoxaktive Liganden, die eine Ambi-Valenz in der Elektronenverteilung und damit in der Oxidationsstufen-Formulierung von Koordinationsverbindungen hervorrufen. Zu den typischen nicht-unschuldigen Liganden zählen eine Reihe π -konjugierter organischer Systeme, mit^[11a] und ohne bioanorganische Relevanz,^[11] sowie auch zweiatomige Liganden in Form der klassischen Redoxsysteme $\text{NO}^{+/ \cdot -}$ ^[10a,b,12] oder $\text{O}_2^{0/-2-}$.^[11a,13] Nach Entdeckung von super-reduziertem paramagnetischem N_2^{3-} ^[14a,b] und dem analogen NO^{2-} ^[14b,c] lässt sich nun das vollständig charakterisierte $\text{CN}^{1.67-}$ ^[8] in ein entsprechendes Schema nicht-unschuldiger zweiatomiger Liganden einordnen (Abbildung 1).

In der linken Spalte von Abbildung 1 befinden sich die 10-Valenzelektronen-Spezies NO^+ , N_2 , CO und CN^- mit jeweils starker Dreifachbindung zwischen beiden Atomen. In der genannten Reihe nimmt die σ -Donorkapazität zu und das π -Rückbindevermögen ab, woraus für CN^- eine nachweisbare, aber nur moderat ausgeprägte Rückbindung in normalen Cyanometallaten resultiert.^[6] Ausgehend hiervon führt Elektronenaufnahme zu Liganden wie dem Nitrosylradikal

NO^\bullet ,^[12,20] das sich durch geringere π -Akzeptanz, aber zunehmende σ - und π -Donorstärke auszeichnet, oder zur Dimerisierung [Gl. (2)] unter Bildung einer starken kovalenten Bindung wie im verbrückenden $(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_2\text{O}_2)^{2-}$.^[15a,b]



In Verbindung mit Abbildung 1 lassen die Resultate von Höhn et al. Spekulationen über weitere „super-reduzierte“ monomere zweiatomige Liganden wie CO^{n-} zu, wie sie bereits früher für $[\text{Co}(\text{CO})_3]^{2-}$ angestellt worden sind.^[15c,d] Obwohl Cyanid eine herausragende Stellung in der spektrochemischen Reihe einnimmt, wird es doch überwiegend als ein eher konventioneller Ligand angesehen, wie auch sein Ausschluss aus der metallorganischen Chemie (trotz Metall-Kohlenstoff-Bindung) bestätigt. Die Oxidierbarkeit zu Dicyan und offensichtliche Abneigung gegen eine Reduktion haben zu dieser Einschätzung beigetragen, wie sie sich auch in der Verwendung des Pseudohalogenid-Begriffes manifestiert. Reduziertes CO erscheint dementsprechend plausibler als reduziertes CN^- , denn die Existenz eines stabilen neutralen Kohlenmonoxid-Liganden bleibt aus elektrostatischen Gründen suspekt. Im Unterschied zu Cyanid wurde für reduziertes CO eine Rolle als Ligand in „super-reduzierten“ Carbonylmetallaten diskutiert.^[15c,d] Auch das C_2^{2-} -Ion ($\text{C}^{\equiv \text{C}^-}$, verbrückendes Acetylid(2-))^[22] ist eine zweiatomige 10-Valenzelektronen-Spezies und kann sich nicht-unschuldig verhalten, wie in Abbildung 2 dargestellt. Der Oxidationszustands-Formalismus wird allerdings in diesem Bereich der metallorganischen Chemie weniger häufig herangezogen.

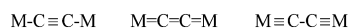


Abbildung 2. Bindungsverhältnisse in $[\text{M}_2]\text{C}_2$ -Komplexen.

Wie die umfassenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen von $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_3]$ belegen,^[8] sind kleine Liganden noch immer für Überraschungen gut. Erstaunlicherweise liefert ein Hochtemperatur-Syntheseverfahren (1200 K) aus dem Bereich der Festkörperchemie eine bislang beispiellose Konstellation, deren Besonderheit sich mithilfe von Prinzipien wie der 18-Valenzelektronen-Stabilitätsregel (für $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{6-}$) und der Stabilisierung abgeschlossener Schalen (für Co^{-1} (d^0)), dem Konzept nicht-unschuldigen Verhaltens von Liganden mit zugänglichen π^* -Orbitalen sowie quantenchemischen Ansätzen verstehen lässt. Gleichwohl scheint die elektrostatische Stabilisierung durch hochvalente Metallspezies wie Sr^{II} , Ba^{II} ,^[8] Y^{III} ,^[14] Dy^{III} ^[14a] oder U^{IV} ^[15b,23] von großer Bedeutung für die Isolierbarkeit kleiner, hoch geladener Anionen zu sein, wie am Beispiel von CO_2^{2-} ,^[23] N_2^{3-} ,^[14a] NO^{2-} ^[14c] und nun auch für $\text{CN}^{(5/3)-}$ in $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{6-}$ demonstriert wird.^[8] Im Hinblick auf die Neigung des Cyanids, als Brückenligand zu agieren (wie im Berliner Blau^[11]) wie auch weitere Koordinationsformen zu bilden,^[5] eröffnet das nun belegte Potenzial für sein nicht-unschuldiges Verhalten eine zusätzliche, eine Elektronentransfer-Dimension, und damit vielversprechende faszinierende

rende Entwicklungen für das 4. Jahrhundert der Cyano-metallatchemie.

Eingegangen am 15. August 2011

Online veröffentlicht am 11. Oktober 2011

- [1] a) J. L. Frisch, *Misc. Berolin.* **1710**, *1*, 377; b) A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **2008**, *33*, 61; c) A. Kraft, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 1124; d) J. Bartoll, <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/029bartoll.pdf>; e) J. Bartoll, B. Jackisch, *ZKK* **2010**, *24*, 88; f) F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälgl, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 956; g) H. Vahrenkamp, A. Geiß, G. N. Richardson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3643; h) G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1416; i) G. Schwedt, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 206.
- [2] T. J. Meredith, D. Jacobsen, J. A. Haines, J.-C. Berger, A. N. P. van Heijst, *Antidotes for Poisoning by Cyanide*, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [3] a) A. J. Pierik, W. Roseboom, R. P. Happe, K. A. Bagley, S. P. J. Albracht, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 3331; b) S. Reissmann, E. Hochleitner, H. Wang, A. Paschos, F. Lottspeich, R. S. Glass, A. Böck, *Science* **2003**, *299*, 1067; c) T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4166.
- [4] N. G. Brink, F. A. Kuehl, Jr., K. Folkers, *Science* **1950**, *112*, 354.
- [5] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283.
- [6] a) R. K. Hocking, E. C. Wasinger, F. M. F. De Groot, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10442; b) A. S. Vinogradov, A. B. Preobrajenski, A. Knop-Gericke, S. L. Molodtsov, S. A. Krasnikov, S. V. Nekipelov, R. Szargan, M. Hävecker, R. Schlögl, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *114–116*, 813; c) J. Li, B. C. Noll, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5010; d) P. Hummel, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, H. B. Gray, *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 41.
- [7] a) A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of Transition Metals*, Academic Press, London, **1976**; b) C. Kappenstein, R. P. Hugel, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1945; c) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1209.
- [8] P. Höhn, F. Jach, B. Karabiyik, S. Agrestini, F. R. Wagner, M. Ruck, L. Hao Tjeng, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9533–9536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9361–9364.
- [9] a) N. E. Brese, M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 134; b) O. Reckeweg, F. J. Di Salvo, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 519.
- [10] a) C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164; b) M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275; c) P. Chaudhuri, C. N. Verdani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213.
- [11] a) W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580; b) W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1021/ic2003832.
- [12] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403.
- [13] a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175; b) R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 139.
- [14] a) W. J. Evans, M. Fang, G. Zucchi, F. Furche, J. W. Ziller, R. M. Hoekstra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11195; b) W. Kaim, B. Sarkar, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9573–9575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9409–9411; c) W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 644.
- [15] a) E. Weiss, W. Büchner, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 126; b) A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816; c) J. E. Ellis, P. T. Barger, M. L. Winzenburg, G. F. Warnock, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 521; d) Z. Chen, Y. Deng, J. Bian, L. Li, G. Xu, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1998**, *434*, 155.
- [16] a) F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639; b) B. A. Mackay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.
- [17] M. Chiesa, E. Giamello, D. M. Murphy, G. Pacchioni, M. C. Paganini, R. Soave, Z. Sojka, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 497.
- [18] a) G. V. Vajenine, G. Auffermann, Y. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866; b) I. Vidyaratne, J. Scott, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7040.
- [19] R. R. Schrock, M. Wesolek, A. H. Liu, K. C. Wallace, J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2050.
- [20] G. K. Lahiri, W. Kaim, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4471.
- [21] a) H. Seyeda, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 875; b) S. Schmidt, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1657; c) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867.
- [22] U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1794.
- [23] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.