

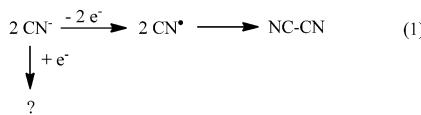
Schuldig gesprochen – ein Beweis für die „Nicht-Unschuld“ des Cyanidliganden

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] $\{Fe_4[Fe(CN)_6]_3\}^{[1f]}$ 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)^[1j] 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 $\pi^*(C\equiv N)$ -Orbitale die Low-Spin-Konfiguration bindender Übergangsmetallatome begünstigt.^[6] Die Elektronenübertragungsreaktivität bezüglich der Donorfunktion ist wohlbekannt, Oxidation führt über das CN[·]-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 kurzlebiger Population von $\pi^*(CN)$ führen). Reduktion von CN[·] würde eine signifikante Ladungsaufnahme durch

$\pi^*(CN)$ -Orbitale bedeuten, mit der Folge von C-N-Bindungsverlängerung und -schwächung (einschließlich abgesenkter Strettschwingungsfrequenzen 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 CN^{1.67[−]-Ionen, welche durch Cobalt(–I) in $M_3[Co(CN)_3]$ 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 $M_2N^{[9]}$ in genau definiertem Verhältnis bei etwa 1200 K in Presslingen unter Argon lieferte diamagnetische Verbindungen $M_3[Co(CN)_3]$ ($M = Sr, Ba$), die offensichtlich die 18-Valenzelektronen-Spezies $[Co(CN)_3]^{6-}$ 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-Strettschwingungsbanden 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. $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O^{[7b]}$ oder $K_3[Co(CN)_6]$ 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 Sr²⁺ 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 $[Co(CN)_3]^{6-}$ 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 d⁹-Spezies.

Zur Vermeidung gebrochener Ladungszahlen und Bindungsordnungen (hier: $2^{2/3}$) können mesomere Grenzstrukturen $[\text{Co}^{-1}(\text{CN}^-)_2(\text{CN}^{3-})]^{6-}$ (**I**) mit einer „Pericyano“-Gruppe CN^{3-} formuliert werden,^[8] wobei CN^{3-} isoelektronisch ist mit N_2^{2-} , NO^- und O_2^- (Abbildung 1).

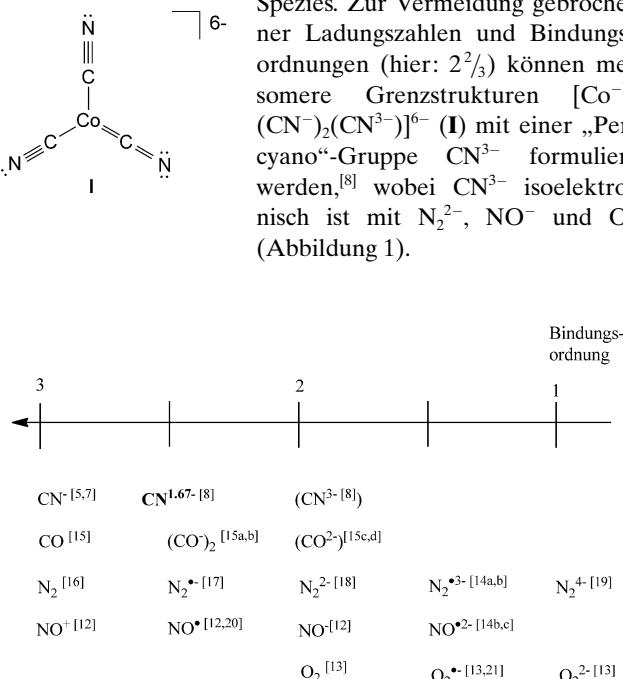
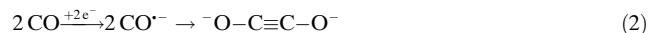


Abbildung 1. Nicht-unschuldige zweiatomige Liganden.

Die eindeutigen Ergebnisse für koordinierte CN^{n-} -Liganden mit $n > 1$ sind somit ein klarer Nachweis für das plausible, aber bisher undocumented 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 $\text{NO}^{+/--[10a,b,12]}$ oder $\text{O}_2^{0/-2--[11a,13]}$. Nach Entdeckung von super-reduziertem paramagnetischem $\text{N}_2^{3-}[14a,b]$ und dem analogen $\text{NO}^{2-}[14b,c]$ 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

$\text{NO}^*{[12,20]}$ 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.

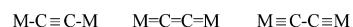


Abbildung 2. Bindungsverhältnisse in $[\text{M}_2]\text{C}_2$ -Komplexen.

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^{10})), 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 $\text{CO}_2^{*-[23]}$, $\text{N}_2^{3-,[14a]}$, $\text{NO}^{2-,[14c]}$ 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^[1]) wie auch weitere Koordinationsformen zu bilden,^[5] eröffnet das nun belegte Potenzial für sein nicht-unschuldiges Verhalten eine zusätzliche, eine Elektronen-transfer-Dimension, und damit vielversprechende faszinie-

rende Entwicklungen für das 4. Jahrhundert der Cyanometallatchemie.

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. Hälg, *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. Giannello, 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. Devan, *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.