

Formale Oxidationsstufe versus Partialladung – ein Kommentar

Martin Kaupp* und Hans Georg von Schnering

In einer Zuschrift in dieser Zeitschrift^[1] stellte Snyder kürzlich die Behauptung auf, die Oxidationsstufe des Kupferatoms im quadratisch-planaren Anion $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ sei Cu^1 und nicht Cu^{III} , wie dies von Naumann et al.^[2] aus Synthese, Eigenschaften und bisher allgemein akzeptierten Strukturargumenten geschlossen wurde. Snyder leitete dies von NBO-Populationsanalysen ab, die auf ab-initio-Pseudopotentialrechnungen basierten und am Kupfer nur Ladungen von $q \approx 1$ lieferten.

Offenbar liegt hier ein grobes Mißverständnis vor, denn Snyder hat zwei wichtige, jedoch grundsätzlich verschiedene Konzepte durcheinandergebracht, nämlich die formale Oxidationsstufe auf der einen und die Partialladungen, wie sie z.B. aus Populationsanalysen erhalten werden können, auf der anderen Seite. Bei der Bestimmung einer formalen Oxidationsstufe wird bewußt eine komplett ionische Beschreibung verwendet, bei der Bindungselektronenpaare vollständig dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet werden. Akzeptiert man also, daß ein CF_3 -Ligand elektronegativer ist als das zentrale Kupferatom, daß jeder CF_3 -Ligand an das Zentralatom gebunden ist, daß keine zusätzlichen Bindungen zwischen den Liganden bestehen und daß alle CF_3 -Liganden äquivalent sind, so führt kein Weg an einer Zuordnung der Oxidationsstufe III zum Kupfer-

atom vorbei (eine homolytische Aufteilung der Bindungselektronen würde zur unrealistischen Oxidationsstufe Cu^{-1} führen). Die Gültigkeit der hier genannten Voraussetzungen wird durch die Rechnungen von Snyder in keinem Punkt angetastet.

Nach Snyders Populationsanalyse ergibt sich eine signifikante Elektronenpopulation im $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbital des Kupfers. Dies sagt lediglich aus, daß die Cu-C-Bindungen starke kovalente Bindungsanteile aufweisen und deshalb die formale Oxidationsstufe III in diesem Fall recht verschieden von der berechneten Partialladungsverteilung ist. Das ist aber generell bei stark kovalenten Bindungen der Fall.

Auch die quadratisch-planare Struktur spricht eindeutig für die ursprüngliche Beschreibung^[2] als Cu^{III} -Komplex. Ein vierfach koordinierter Cu^1 -Komplex sollte tetraedrisch sein. Bei den fälschlicherweise von Snyder zitierten Beispielen für annähernd quadratisch-planare Cu^1 -Spezies handelt es sich entweder nachgewiesenermaßen um Cu^{II} -Komplexe^[3] oder um (leicht verzerrt) tetraedrisch koordinierte Spezies^[4, 5].

- [1] J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80.
[2] D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482.
[3] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2542.
[4] J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, W. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 839.
[5] M. Hakansson, S. Jagner, M. Nilsson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 279.

[*] Dr. M. Kaupp, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689-1560

Die Unterscheidung zwischen d^8 - und d^{10} -Cu in einem Komplex mit stark ionischem Charakter; eine nichtformale Metall-Oxidationsstufe

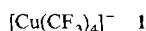
James P. Snyder*

Die Zuordnung von *formalen* Oxidationszahlen und -stufen hat sich seit der Einführung dieser Begriffe durch Pauling vor mehr als 40 Jahren^[1] bei der Vermittlung der Grundbegriffe der Chemie und bei der Systematisierung von Trends im Periodensystem als nützlich erwiesen^[2]. Trotzdem ist – außer bei isolier-

ten einatomigen Ionen – die Zuordnung einer formalen Oxidationsstufe vollkommen willkürlich und, wie auch Kaupp und von Schnering betonen^[3], häufig mit bestimmten Annahmen verbunden. Die Zuordnung erfolgt, indem man eines der zahlreichen existierenden, aber nicht voll miteinander in Einklang befindlichen Elektronenzählschemata anwendet^[4]. Eine kritiklose Interpretation der so erhaltenen Oxidationszahlen kann jedoch sowohl bei organischen als auch bei Organometall- und anorganischen Spezies zu verwirrenden und physikalisch unrealistischen Beschreibungen führen^[5].

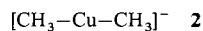
[*] Prof. Dr. J. P. Snyder
Emerson Center for Scientific Computation
Department of Chemistry, Emory University
1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)
Telefax: Int. + 404/727-6586
E-mail: snyder@euch4e.chem.emory.edu

Naumann et al. haben in ihrer Zuschrift^[6] das Metallzentrum in **1** als Cu^{III} klassifiziert und ihm die Konfiguration d⁸ zuge-



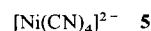
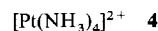
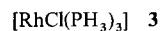
schrieben, also einen engen Zusammenhang zwischen Oxidationsstufe und Elektronenverteilung nahegelegt. Von entscheidender Bedeutung für die Bewertung dieser Folgerung ist die Kenntnis der tatsächlichen Besetzung der Kupfer-d-Orbitale im Komplex. Partialladungen allein genügen nicht, um diesen Punkt zu klären. Eine zusätzliche Hilfe bieten hier unter anderem basissatzunabhängige Atom- und Bindungsortbitalbesetzungen, wie sie eine Besetzungsanalyse (NPA) liefert^[7]. Zwei Vergleiche stellen unsere ursprüngliche Analyse^[8] in einen größeren Zusammenhang.

Erstens zeigen beide Monoanionen **1** und **2** auf dem in Lit.^[8] angegebenen MP2(SCF)-Niveau einen NPA-Beitrag zu den lo-



kalisierten, bindenden Cu-C-Orbitalen von <5% (<20%). Der resultierende ionische Anteil von >80–95% führt zu dem Schluß, daß sich die Valenzelektronen in erster Linie als Paar entweder am Cu-Atom oder an den CF₃/CH₃-Liganden aufhalten. Der überwiegend ionische Charakter läßt ferner darauf schließen, daß man die Oxidationsstufe des Metallzentrums in **1** ebenso leicht angeben können sollte wie bei einatomigen Ionen, wenn man die Elektronenverteilung kennt. Eine Berechnung der Gesamtbesetzung der Metall-d-Orbitale liefert für die Anionen **1** und **2** ganz ähnliche Ergebnisse (9.7 (9.4) bzw. 9.6 (9.9) Elektronen). Dem Kupferzentrum wird dementsprechend in beiden Komplexen eine d¹⁰-Konfiguration und eine *nicht-formale* Oxidationsstufe zugeschrieben. Die berechneten Ladungen und Orbitalbesetzungen an den CF₃/CH₃-Liganden sind damit vollständig in Einklang.

Der zweite Vergleich betrifft die Eignung der NP-Analyse zur Behandlung von Komplexen, in denen das Metallzentrum eindeutig d⁸-Konfiguration hat. Die quadratisch-planaren Komplexe **3–5** wurden analog zu **1** und **2** auf dem MP2/LANL2DZ-Niveau untersucht^[9]. Dabei ergaben sich als Gesamtbesetzung der d-Orbitale 8.8, 8.6 bzw. 8.9 Elektronen; das Überschreiten der d⁸-Konfiguration um einen Betrag $\delta < 1$ folgt daraus, daß die Liganden als Elektronendonoren fungieren.



Eine mögliche qualitative heuristische Erklärung für das d¹⁰-Ergebnis bei **1** ist z.B. die Annahme zweier komplementärer Effekte: 1) Die Kristallfeldaufspaltung für Cu^{III} wird sowohl durch den starken Feldeffekt von CF₃ als auch durch dessen negative Ladung maximiert^[10]. In das dadurch auf ein hohes Energieniveau angehobene d_{x²-y²}-Orbital werden dann von den umgebenden anionischen Liganden zwei Elektronen übertragen. 2) Die elektronenverarmten CF₃-Einheiten werden intern durch F-X-Wechselwirkungen vom π -Typ (analog zu denjenigen in BF₃^[11], CF₃⁺^[12] und anderen fluorhaltigen Kationen^[13]) stabilisiert. Die MO-Korrelation ist eine alternative, aber dazu äquivalente Interpretation, bei der sich die quadratisch-planare Geometrie aus einer stabilisierenden Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen dem besetzten d_{x²-y²}-Orbital des Cu^I-Zentrums und den vier CF₃-Liganden ergibt, die sich drei freie Elektronenpaare teilen^[8].

Abschließend ist zu sagen: Die hier aufgeführten Gedanken bedürfen zwar noch eingehenderer Untersuchungen, die obige Analyse weist jedoch bereits auf ganz neue mechanistische Erkenntnisse hin. Ferner ist auf jeden Fall zu erwarten, daß quadratisch-planar vierfach koordinierte Silber- und Goldzentren in anionischen Komplexen ähnliche elektronische Eigenschaften zeigen werden wie das Kupferzentrum in **1**^[14].

- [1] L. Pauling, *General Chemistry*, 2. Aufl., W. H. Freeman, San Francisco, 1954.
- [2] a) D. F. Shriver, P. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., W. H. Freeman, New York, 1994; b) G. Wulfsberg, *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1991.
- [3] M. Kaupp, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 9.
- [4] J. E. Packer, S. D. Woodgate, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 456; J. M. Kauffman, *ibid.* **1986**, *63*, 474; E. M. Holleran, N. D. Jesperson, *ibid.* **1980**, *57*, 670; siehe auch beliebige einführende Lehrbücher der Chemie.
- [5] a) A. A. Woolf, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 691; A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Longman, New York, **1992**, S. 449 und 545; A. A. Woolf, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 45; H. H. Sisler, C. A. VanderWerf, *ibid.* **1980**, *57*, 42; b) D. A. Summerville, R. D. Jones, B. M. Hoffman, F. Basolo, *ibid.* **1979**, *56*, 1571.
- [6] D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482.
- [7] A. E. Reed, F. J. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586; J. E. Carpenter, F. J. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *92*, 735, 4306; A. E. Reed, F. J. Weinhold, *QCPE* **504**.
- [8] J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80.
- [9] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; siehe auch Literaturhinweise in Lit. [8].
- [10] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Chapman & Hall, New York, **1991**, S. 207–210.
- [11] Lit. [2a], S. 205, 459–460; Lit. [10], S. 385–386.
- [12] J. R. Eyler, P. Ausloos, S. G. Lias, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3673.
- [13] V. Nguyen, X. Cheng, T. H. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7127; T. A. Shaler, T. H. Morton, *ibid.* **1991**, *113*, 6771; D. A. Stams, T. D. Thomas, D. C. McLaren, D. Ji, T. H. Morton, *ibid.* **1990**, *112*, 1427.
- [14] J. P. Snyder, unveröffentlicht.