

## Formale Oxidationsstufe versus Partialladung – ein Kommentar

Martin Kaupp\* und Hans Georg von Schnering

In einer Zuschrift in dieser Zeitschrift<sup>[1]</sup> stellte Snyder kürzlich die Behauptung auf, die Oxidationsstufe des Kupferatoms im quadratisch-planaren Anion  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$  sei  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und nicht  $\text{Cu}^{\text{III}}$ , wie dies von Naumann et al.<sup>[2]</sup> 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  $\text{CF}_3$ -Ligand elektronegativer ist als das zentrale Kupferatom, daß jeder  $\text{CF}_3$ -Ligand an das Zentralatom gebunden ist, daß keine zusätzlichen Bindungen zwischen den Liganden bestehen und daß alle  $\text{CF}_3$ -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  $\text{Cu}^{-1}$  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<sup>[2]</sup> als  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -Komplex. Ein vierfach koordinierter  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplex sollte tetraedrisch sein. Bei den fälschlicherweise von Snyder zitierten Beispielen für annähernd quadratisch-planare  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Spezies handelt es sich entweder nachgewiesenermaßen um  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe<sup>[3]</sup> oder um (leicht verzerrt) tetraedrisch koordinierte Spezies<sup>[4, 5]</sup>.

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

- [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.

## 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<sup>[1]</sup> bei der Vermittlung der Grundbegriffe der Chemie und bei der Systematisierung von Trends im Periodensystem als nützlich erwiesen<sup>[2]</sup>. Trotzdem ist – außer bei isolier-

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

[\*] 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