

Keine neuen sinnvollen Vorschläge

Gernot Frenking*

Beim Lesen der drei prominenten Namen der theoretischen Chemie als Autoren erwartete ich von dem Manuskript^[1] einen besonders bedeutenden Beitrag für die Leser der *Angewandten Chemie*. Nachdem ich die Arbeit selber gelesen hatte, fühlte ich mich wie ein Gast, der in ein Gourmetrestaurant eingeladen wurde und dann lediglich eine dünne Suppe vorgesetzt bekam. Die Autoren geben Kommentare ab über theoretische Arbeiten, in denen neue Moleküle für experimentelle Untersuchungen vorgeschlagen werden. Dabei kritisieren sie die dort häufig gemachten Aussagen über die vorhergesagte Stabilität der Verbindungen. Die von den Autoren in einem recht umgangssprachlichen Stil gemachten Vorschläge sind für die praktische Anwendung weder hilfreich noch eignen sie sich als nützliche Ansätze für eine Verbesserung. Bei genauer Betrachtung finde ich die Vorschläge sogar verschwommener und ungenauer als die von ihnen kritisierten Äußerungen über die Stabilität von Molekülen. Die Bemerkungen über die technischen Aspekte von theoretischen Arbeiten sind trivial und bedürfen keiner Veröffentlichung an hervorgehobener Stelle. Im Einzelnen habe ich folgende Kommentare zu der Arbeit.

1) Im ersten Abschnitt „Stabil, instabil“ werden die Leser darauf hingewiesen, dass es einen Unterschied zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität gibt und dass die Stärke einer Bindung nichts darüber aussagt, ob das Molekül in kondensierter Phase stabil ist. Na und? Die

hier vermittelte Information wird üblicherweise im Grundstudium der Chemie gelehrt und bedarf keiner Wiederholung in einer wissenschaftlichen Publikation.

2) Der zweite Teil „Existenzfähig oder flüchtig“^[2] ist besonders bedenklich. Warum soll der Begriff „existenzfähig“ auf Verbindungen unter besonderen Laborbedingungen beschränkt werden? Cyclopropenyli- den kann unter den beschriebenen Konditionen nicht isoliert werden; im interstellaren Raum ist es aber die am häufigsten vorkommende organische Verbindung, die bislang identifiziert werden konnte. Interstellare Chemie hat ein hohes akademisches Interesse und Moleküle, die im Weltraum sehr gut existenzfähig sind, sollten nicht deswegen diskriminiert werden, weil sie unter typischen Laborbedingungen nicht stabil sind. Die Autoren geben selber an, dass einige Kommentare unausgewogen sind in Richtung organische Moleküle und Ionen. Viele Aussagen sind in der Tat für anorganische Verbindungen nicht zutreffend. So können z. B. ionische Moleküle mit höherer Ladung als ± 1 in kondensierter Phase leicht isoliert werden. Als bemerkenswertes Beispiel verweise ich auf die kürzlich erschienene Publikation eines Anions mit der Ladung -8 .^[3] Die Aussage, dass nahezu alle Dianionen spontan Elektronen abgeben, stimmt nicht; es gibt sehr viele mehrfach geladene Anionen, die durch Gegenionen stabilisiert werden können. Einer der Autoren veröffentlichte vor einigen Jahren^[4] die Bindungsanalyse des Dianions $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$, das stabil genug ist, um davon eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Ich frage mich, ob er im Licht der Kommentare des jetzigen

Manuskripts die Publikation einer theoretischen Arbeit rechtfertigen könnte, in der das Molekül als „existenzfähig“ bezeichnet wird.

Theoretiker werden oft dafür kritisiert, dass sie ihre Rechnungen erst nach Abschluss der Experimente durchführen und sie werden aufgefordert, Vorhersagen zu machen, um Leitlinien für Experimente zu geben. Die erfolgreiche Synthese eines Moleküls, von dem man zuvor gedacht hatte, dass es zu instabil sei, um isoliert zu werden, wird oft als spektakulärer Erfolg der Experimentalchemie dargestellt. Warum sollte eine theoretische Vorhersage einer solchen Verbindung nicht ebenfalls an prominenter Stelle publiziert werden, vorausgesetzt, dass es sich um ein Molekül handelt, das für einen breiten Kreis von Chemikern interessant ist?

Der Vorschlag: „...realistische Gegenionen sollten in die Rechnungen einbezogen werden“ ergibt in Anbetracht der gegenwärtigen Situation in der synthetischen Chemie keinen Sinn. Was ist ein *realistisches* Gegenion? Es hat in den letzten Jahren sehr große Fortschritte gegeben in der Entwicklung von schwach koordinierenden Anionen, die eine beispiellose Fähigkeit in der Stabilisierung von positiv geladenen Spezies besitzen. Die Frage, ob ein Molekül in kondensierter Phase isoliert und identifiziert werden kann, richtet sich an das experimentelle Geschick des Synthesechemikers und sollte nicht durch die Wortwahl des Theoretikers präjudiziert werden. Ich halte es für zweifelhaft, ob die Skepsis eines Experimentalchemikers dadurch geringer wird, dass ein theoretisch vorhergesagtes Molekül mit „flüchtig“ anstatt „existenzfähig“ charakterisiert wird. Der einzige

[*] Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie,
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße,
35039 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5566
E-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

Beitrag des Theoretikers, der für diese Frage Bedeutung hat, besteht in der berechneten Aktivierungsbarriere für eine Umlagerung oder den Zerfall und die Berechnung der am niedrigsten liegenden Schwingungsfrequenzen. Dies erfolgt heutzutage bereits in den meisten theoretischen Arbeiten. Der Vorschlag der Autoren, in theoretischen Arbeiten zwischen „existenzfähig“ und „flüchtig“ zu unterscheiden, ist ganz einfach Augenwischerei. Ebenso unrealistisch ist der Vorschlag, bei theoretischen Arbeiten darin zu unterscheiden, ob sie sich an synthetisch orientierte organisch/anorganische Chemiker oder an physikalisch-chemische/chemisch-physikalische Chemiker richten. Ich finde die gesamte Diskussion des Themas eine sehr einseitige Sichtweise aus dem Blickwinkel des synthetischen Chemikers, der sich mit Verbindungen in kondensierter Phase befasst. Die Gasphasenchemie, die wichtige Informationen über die intrinsische Stabilität von Molekülen vermittelt, wird fast völlig ignoriert. Die chemischen Prozesse des Ozonabbaus sprechen z. B. sowohl anorganische als auch physikalische Chemiker an. Die theoretische Vorhersage der Stabilität des Dikations He_2^{2+} , das inzwischen in der Gasphase nachgewiesen wurde,^[5] ist sicherlich für viele Chemiker ein interessantes Ergebnis. Und die Identifizierung des HArF in einer Tieftemperaturmatrix durch Vergleich des experimentellen Schwingungsspektrums mit den quantenchemisch berechneten Werten^[6] ist wohl auch für anorganische Chemi-

ker von Bedeutung, handelt es sich doch um die erste neutrale Argonverbindung, die in einer kondensierten Phase nachgewiesen werden konnte.

- 3) Der dritte Teil „Genauigkeit und Präzision in der Welt der Quantenchemie“ enthält einige Kommentare, die den meisten Theoretikern bekannt sind. Hier steht nichts von Bedeutung, mit Ausnahme der von den Autoren hervorgehobenen großen Fehler, die bei der Berechnung von berechneten Absolutenergien gemacht werden. In der chemischen Forschung spielen aber *absolute* Energien selten eine Rolle, während *relative* Energien einschließlich Bindungsdissoziationsenergien für mittelgroße Moleküle mit den gegenwärtig verfügbaren Methoden mit einer Genauigkeit berechnet werden können, die der von experimentellen Werten entspricht und sie bisweilen übertrifft. Dies gilt besonders für anorganische Verbindungen. Es gibt keinen Anlass zu der Forderung, „die Begriffe ‚genau‘ und ‚Genauigkeit‘ im Zusammenhang mit der Theorie der molekularen Elektronenstruktur nur sehr selten zu verwenden.“
- 4) Im abschließenden Teil „Nachkommastellen bei theoretischen Berechnungen“ werden einige Vorschläge für die Wiedergabe von numerischen Werten gemacht, die von den meisten Theoretikern bereits routinemäßig befolgt werden. Jede vernünftige Publikation der Computational Chemistry/Theoretischen Chemie gibt in den Zusatzinformationen die berechneten Zahlen mit einer hohen

Genauigkeit wieder, die es anderen Wissenschaftlern möglich machen, die Berechnungen zu wiederholen. Das angeführte Beispiel der Distanz zwischen Ithaca und New York City ist amüsant, aber das ist auch alles. Es gibt bisweilen Publikationen von Anfängern, die eine unrealistisch hohe Zahl von Nachkommastellen aufweisen. Die überwiegende Zahl theoretischer Arbeiten folgt jedoch dem akzeptierten Standard, der den hier gemachten Vorschlägen entspricht.

Als Zusammenfassung sehe ich in der Arbeit keine neuen sinnvollen Vorschläge, die für theoretische oder experimentelle Chemiker hilfreich wären. Aus diesem Grund kann ich die Arbeit nicht zur Veröffentlichung in der *Angewandten Chemie* empfehlen.

Online veröffentlicht am 6. August 2008

- [1] R. Hoffmann, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem.* **2008**, 120, DOI: 10.1002/ange.200801206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, DOI: 10.1002/anie.200801206.
- [2] „viable“ und „fleeting“ in der englischen Originalversion von Lit. [1].
- [3] S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2348.
- [4] E. Urnius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. von R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832.
- [5] M. Guilhaus, A. G. Brenton, J. H. Beynon, M. Rabinovitch, P. von R. Schleyer, *J. Phys. B* **1984**, 17, L605.
- [6] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Rasanen, *Nature* **2000**, 406, 874.