

Kommentar zu “Homoleptische Silber(I)-Acetylen-Komplexe”

Andreas Krapp and Gernot Frenking*

Ab-initio-Rechnungen · Alkine · Schwach koordinierende Anionen · Silber · Strukturaufklärung

In der kürzlich erschienenen Publikation “Homoleptische Silber(I)-Acetylen-Komplexe” berichten Krossing, Scherer und Mitarbeiter^[1] über interessante experimentelle Ergebnisse von homoleptischen Ag^{I} -Acetylen-Komplexen. Allerdings stellen sie bei der Interpretation der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse einige irreführende Behauptungen auf, die im Folgenden kritisiert werden. Die Autoren schreiben, dass die Stabilisierung der $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_n]^+$ -Ionen ($n=1, 3, 4$) in Gegenwart der schwach koordinierenden $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ -Anionen in kondensierter Phase unter “induzierten Pseudo-Gasphasenbedingungen” erfolgt. Sie schreiben weiter, dass “... sich die Gasphasenchemie durch strukturelle Informationen und andere physikalische Eigenschaften ergänzen lässt, die nur in kondensierten Phasen erhalten werden können.”

Diese Behauptungen sind irreführend, weil sie suggerieren, dass der Einfluss der kondensierten Phase auf die Struktur der untersuchten Spezies vernachlässigbar sei. Es ist aber seit langem bekannt, dass intermolekulare Wechselwirkungen selbst unter “inneren” Bedingungen einer Edelgasmatrix einen starken Einfluss auf die Struktur und sogar die Existenz von Molekülen haben können. Dies gilt in besonderem Maße für polare und geladene Verbindungen. So beträgt z.B. der Gleichgewichtsabstand des Donor-Akzeptor-Komplexes $\text{HCN}-\text{BF}_3$ in der Gasphase $r(\text{N-B})=2.473 \pm 0.029 \text{ \AA}$ während er im Festkörper $r(\text{N-B})=1.638 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ^[2]

[*] Dr. A. Krapp, Prof. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität
Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg
(Deutschland)
E-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

ist. Die Verkürzung um rund 0.8 \AA im Festkörper ist keine ergänzende strukturelle Information, sondern ein Hinweis darauf, dass die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen eben *nicht* ein einzelnes Molekül erfasst, sondern das Ergebnis der Summe der interatomaren und der intermolekularen Wechselwirkungen wiedergibt. Letztere können erhebliche Auswirkungen auf die Struktur, aber auch auf die Bindungssituation in Molekülen haben. Die kürzlich erhaltene erste Röntgenstrukturanalyse eines freien Borols ergab für die C-C- und C-B-Abstände relativ ausgeglichene Werte, die auf eine überraschende Konjugation der vier π -Elektronen im antiaromaticischen Fünfring hinzuweisen scheinen. Quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau ergaben deutlich unterschiedliche Bindungslängen, die den erwarteten Werten eines Antiaromatens entsprachen. Genauere Untersuchungen sowie Modellrechnungen eines Dimeren zeigen an, dass intermolekulare Wechselwirkungen für die Verzerrung der Geometrie des freien Pentaphenylborols verantwortlich sind.^[3]

Es gibt weitere Punkte in der Arbeit von Krossing, Scherer und Mitarbeitern^[1] die einer Korrektur bedürfen. So wird auf die gute Übereinstimmung zwischen der mit B3LYP berechneten Geometrie des $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (**3**) und den Werten aus der Röntgenstrukturanalyse hingewiesen und der Schluss gezogen: “Diese gute Übereinstimmung beweist die Qualität der experimentellen Ladungsdichtestudie”. Abgesehen davon, dass die gute Übereinstimmung viele eher ein Beispiel für eine glückliche Fehlerkompensation zwischen der Vernachlässigung der intermolekularen Kräfte und dem gewählten quantenchemischen Nä-

herungsverfahren ist, ergibt sich aus diesem Ergebnis eine intrinsische Widerlegung der angeblichen “Pseudo-Gasphasenbedingungen” im Festkörper. Berechnet man nämlich auf dem gleichen Niveau wie die Autoren das freie Kation $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$, so ergibt sich eine um 0.06 \AA längere Ag-C-Bindung als im vollständigen Komplex. Der Einfluss des elektrischen Feldes eines einzelnen Anions erzeugt bereits eine deutliche Verkürzung der Ag-C-Bindungen, was eine klare Widerlegung der angeblichen Pseudo-Gasphasenbedingungen der freien Kationen darstellt. Der Untersuchungsgegenstand der Röntgenstrukturanalyse ist weder freies $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$ noch freies **3**, sondern $(\mathbf{3})_{\infty}$. Das Erkennen der Bedeutung von intermolekularen Kräften im Festkörper ist gerade bei schwachen Wechselwirkungen, die bei den von den Autoren vorgestellten Salzen der $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$ -Kationen ($n=3, 4$) vorliegen, von großer Bedeutung. In einer früheren theoretischen Arbeit konnten wir zeigen, dass die Bindungsverkürzung einer schwachen Bindung im Festkörper mit einer angenehrt exponentiellen Kurve abgeschätzt werden kann, wenn man die Bindungsstärke des freien Moleküls berechnet.^[4] Die bedeutende Rolle der kondensierten Phase für die Struktur von Koordinationskomplexen war Gegenstand zweier kürzlich erschienener Arbeiten, in denen die Unterschiede zwischen den Geometrien der Moleküle in der Gasphase und im Festkörper mit großer Sorgfalt analysiert wurden.^[5]

Wir kritisieren auch die Aussagen der Autoren über die Natur der Ag-C-Bindungen im Komplex **3**, die auf einer oberflächlichen Interpretation der topologischen Analyse der Elektronendichte beruhen. Die Bindungspfade des $[\text{Ag}$

$(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$ -Kations zeigen eine T-förmige Struktur an, bei der es keine bindungskritischen Punkte für die Ag-C-Bindungen gibt, was ein starker Hinweis auf eine dominant elektrostatische Wechselwirkung ist. Beispiele für T-förmige Strukturen im Gegensatz zu cyclischen Strukturen sind bereits früher diskutiert worden.^[6] Die Laplace-Verteilung $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ zeigt aber in der Abbildung 3 auch eine Polarisierung der Valenzschale am Silberatom. Die Autoren schreiben: "Eine solche Polarisierung ist im klaren Widerspruch zu früheren theoretischen Studien, die ein rein elektrostatisches Modell für Silber-Acetylen-Komplexe annahmen". Dieser Widerspruch existiert nicht, denn die Polarisierung der Ladungsdichte am Silberatom kann auch als Ergebnis einer rein induktiven Wechselwirkung der anisotropen Ladungsdichte des Acetylenliganden interpretiert werden. Es fällt auf, dass die Autoren bei der Diskussion der topologischen Analyse von **3** und **4** lediglich die numerischen Werte für die C≡C-Bindung diskutieren, obwohl doch die Werte für den als TCP bezeichneten bindungskritischen Punkt des Bindungspfades zwischen dem Silberatom und dem C≡C-Bindungspfad eine viel direktere Aussage über die Natur der Silber-Acetylen-Bindung geben. In den Hintergrundinformationen finden sich auch die Werte für den TCP. Der positive Laplace-Wert am TCP, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 5.51 \text{ e Å}^{-5}$, ist nach dem Vorschlag von Bader^[7] als klarer Beleg für eine ionische Bindung anzusehen, während die C≡C-Bindung mit einem stark negativen Wert von $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -29.58 \text{ e Å}^{-5}$ eindeutig kovalent ist. Ein noch stärkeres Argument für eine elektrostatische Ag-(C₂)-Bindung ergibt sich aus der berechneten Energiedichte. Bereits 1984 haben Cremer und Kraka gezeigt, dass die Energiedichte am bindungskritischen Punkt H(\mathbf{r}_b) ein sehr empfindliches Kriterium für die Natur der chemischen Bindung ist.^[8] Kovalente Bindung haben negative Werte, d.h. H(\mathbf{r}_b) < 0, während elektrostatische und Van-der-

Waals-Wechselwirkungen einen Wert von H(\mathbf{r}_b) ≈ 0 besitzen. Die Gültigkeit dieses Kriteriums ist durch zahlreiche Untersuchungen belegt. Wir haben die topologische Analyse von **3** auf dem BP86/TZVPP-Niveau durchgeführt und finden für den TCP-bindungskritischen Punkt den Wert H(\mathbf{r}_b) = -0.06 Hartree Å⁻³ und für die C≡C-Bindung der Wert H(\mathbf{r}_b) = -4.06 Hartree Å⁻³. Demnach ist die Silber-Acetylen-Bindung in **3** als elektrostatisch anzusehen, was mit der T-Struktur der Bindungspfade, dem positiven Laplace-Wert und den Ergebnissen früherer theoretischer Untersuchungen in Einklang ist.^[9]

Eine weitere wichtige Kritik bezieht sich auf die in der Tabelle 1 vorgestellten berechneten Komplexierungsenergien der homoleptischen $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_n]^+$ -Ionen ($n = 1\text{--}4$). Für die Bindung eines Acetylenliganden im Komplex $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_4]^+$ wird auf dem MP2/TZVPP-Niveau ein Wert von $-39.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MP2/QZVPP: $-35.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) aufgeführt. Bei den dort angegebenen Werten sind aber entropische und thermische Effekte vernachlässigt worden, die für eine Charakterisierung der intrinsischen Stabilität der freien Kationen in der Gasphase eine erhebliche Bedeutung haben. Korrigiert man die Bindungsenergie um die Beiträge der Entropie erhält man auf MP2/TZVPP-Niveau eine freie Dissoziationsenergie bei -20°C von $\Delta G(253 \text{ K}) = -11.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Demnach ist freies $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_4]^+$ unter Gasphasenbedingungen kaum existent. Die erhebliche Stabilisierung im Festkörper ließe sich durch Ermittlung der Sublimationsenergie ermitteln, was ein wichtiger Beitrag zum Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen wäre, die in der Arbeit völlig vernachlässigt werden.

Die Autoren kündigen in ihrer Kurzmitteilung mit, dass sie in einer ausführlichen Publikation eine "vollständige Erklärung aller Aspekte" geben wollen, die aus dem Vergleich von früheren Untersuchungen in der Gasphase mit ihren Ergebnissen der Röntgenstruktur-

analyse entstehen. Dabei erklären Sie bereits theoretische Modelle für obsolet, mit denen kurze C≡C-Bindungen in Festkörpern im Vergleich zu Abständen mit freiem Acetylen in der Gasphase erklärt werden. Hierzu empfehlen wir eine sorgfältige Lektüre der zwei kürzlich erschienenen Arbeiten, in denen die bedeutende Rolle der kondensierten Phase für die Geometrie von Koordinationskomplexen herausgearbeitet wird.^[5] Es ist dringend geboten, dass die Autoren bei der Suche nach Erklärungen sich der Tatsache bewusst werden, dass der Gegenstand ihrer Untersuchung keine isolierten Moleküle sind und dass die Umgebung im Festkörper *keine* Pseudo-Gasphasenbedingungen darstellt. Dieser Unterschied wird auch nicht durch "eine Kombination hochentwickelter Techniken und Methoden" beseitigt.

Online veröffentlicht am September 9, 2008

- [1] A. Reisinger, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, M. Presnitz, W. Scherer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8295.
- [2] W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622.
- [3] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951.
- [4] V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- [5] a) R. K. Hocking, R. J. Deeth, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8238; b) C. Karunatilaka, B. S. Tackett, J. Washington, S. G. Kukolich, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10522.
- [6] W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, A. Sawaryn, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5732.
- [7] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, S. 293, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [8] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627.
- [9] J. Miralles-Sabater, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P. M. Viruela-Martin, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4853.