

Dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen: ein Plädoyer für mehr Pfeile**

Gernot Frenking*

Bindungstheorie · Dative Bindungen · Energiedekompositionanalyse · p-Block-Koordinationsverbindungen

In einem kürzlich erschienenen Essay äußerten Himmel, Krossing und Schnepf (HKS)^[1] Kritik an der Schreibweise von Strukturformeln für Moleküle der Hauptgruppenelemente mit Bindungspfeilen, die sich in den letzten Jahren stark verbreitet hat. Die Häufigkeit der Beschreibung von Hauptgruppenelementverbindungen als Donor-Akzeptor-Komplexe lässt sich auf unsere Arbeit über das Carbodiphosphoran $C(PPh_3)_2$ aus dem Jahr 2006 zurückführen, das wir aufgrund seiner Elektronenstruktur und seines chemischen Verhaltens als Komplex eines Kohlenstoffatoms im elektronisch angeregten 1D -Zustand mit zwei Phosphanliganden $Ph_3P \rightarrow C \leftarrow PPh_3$ beschrieben haben.^[2] Dies führte zur Einführung der Carbene CL_2 ^[3] als Verbindungen von zweiwertigem C^0 mit zwei freien Elektronenpaaren am C, die sich von Carbenen CR_2 als C^{II} -Verbindungen mit nur einem freien Elektronenpaar am C sowohl in ihrer elektronischen Struktur^[4] als auch in ihrem chemischen Verhalten^[5] deutlich unterscheiden. Beispiele für fließende Übergänge zwischen den beiden Bindungsarten wurden von uns ebenfalls beschrieben.^[6] Systematische theoretische Untersuchungen zeigten, dass das Bindungsmodell der Carbene auch auf die isoelektronischen Systeme $(N^+)L_2$ und $(BH)L_2$ ^[7] sowie auf die schweratomigen Tetrylone EL_2 ($E = Si-Pb$)^[8] angewendet werden kann. Die theoretischen Untersuchungen dienten als Wegweiser für die Synthese der Borylenkomplexe $(BH)L_2$ ^[9] sowie der Silylone SiL_2 ^[10] und Germylone GeL_2 ^[11] mit unterschiedlichen N-heterocyclischen Carbenliganden.

Im Folgenden möchte ich eine Gegenposition zur Kritik von HKS beziehen und aufzeigen, dass die Beschreibung einer zuvor nicht erkannten Klasse von Verbindungen der Hauptgruppenelemente als Donor-Akzeptor-Komplexe nicht nur in Einklang mit Experimenten und quantenchemischen Rechnungen ist, sondern sich auch als äußerst nützliches Modell für die Klassifizierung von bekannten und die Vorhersage von neuen Molekülen mit ungewöhnlichen Bindungen und Reaktivitäten erwiesen hat. Zugleich möchte ich auf

die Kritik von HKS an der Beschreibung einer Vielzahl von Molekülen mit dem Donor-Akzeptor-Modell und auf die Unterstellung der Autoren eingehen, wonach die Schreibweise mit dativen Bindungen eine Vermarktungsidee sei, die als „Todsünde des akademischen Handelns“ anzusehen sei.^[1] Ich möchte weiterhin aufzeigen, dass HKS ein falsches Verständnis der Bedeutung von klassischen Lewis-Strukturen für die Beschreibung der chemischen Bindung haben.

HKS schreiben in ihrem Essay: „Auf jeden Fall von dativen Bindungen Abstand nehmen sollte man, wenn eine einzige konventionelle Schreibweise ausreicht.“^[1] Die Autoren schlagen klassische Lewis-Strukturen als Alternative zur dativen Bindung vor. Dabei führen sie an, dass der Vorteil der klassischen Schreibweise darin bestehe, dass sie in Einklang sei mit „... allen Grundregeln, die Studierenden im Studium mitgegeben werden (insbesondere bezüglich der Elektronegativitätsdifferenzen!)“. Offenbar sind die Grundregeln, die in Freiburg und Tübingen gelehrt werden, andere als die, die ich aus meinen Vorlesungen und aus Lehrbüchern kenne. Danach sind die Atomladungen, die sich aus mesomeren Grenzstrukturen ergeben, eine rein formale Größe, die nichts über die reale Ladungsverteilung in einem Molekül aussagt. So ergibt sich die formale Ladung des Kohlenstoffatoms im Kohlenmonoxidmolekül aus der wichtigsten Lewis-Struktur $C \equiv O$ als -1 für C, obwohl die Partialladung am Kohlenstoffatom positiv ist.^[12] Die formale Ladung des Stickstoffatoms in der wichtigsten Lewis-Struktur von NH_4^+ mit vier N-H-Bindungen ist $+1$, obwohl die Partialladung am Stickstoffatom negativ ist. Gleiches gilt mit umgekehrten Vorzeichen für BF_4^- , bei dem Bor in der wichtigsten Lewis-Struktur die formale Ladung -1 trägt, obwohl es eine positive Partialladung hat.^[13] Die zwitterionische Schreibweise für das Amminboran H_3N-BH_3 ergibt eine negative Ladung für Bor und eine positive Ladung für Stickstoff, während die Partialladung eine umgekehrte Polarisierung ergibt. Es gehört eigentlich zum chemischen Allgemeinwissen, dass Lewis-Strukturen keinen direkten Hinweis auf die tatsächliche Ladungsverteilung in einem Molekül geben. Es ist ein fundamentales Missverständnis von HKS, die Beschreibung der wechselwirkenden Donoren und Akzeptoren ohne Berücksichtigung der Bindungsbildung als Ausdruck der Ladungsverteilung in den Komplexverbindungen zu nehmen!

Die Kritik von HKS an der Schreibweise mit dativen Bindungen $A \rightarrow B$ ist umso unverständlicher, als letztere

[*] Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Der Autor bedankt sich bei Prof. H. Grützmacher und Dr. R. Tonner für konstruktive Kommentare sowie bei Markus Hermann für einige der Abbildungen.

durchaus einen Rückschluss auf den Ladungsfluss von der Lewis-Base A zur Lewis-Säure B und damit auf die Ladungsverteilung im Komplex AB als Resultat der dativen Bindung erlauben. So ist die als „widersinnig“ und als „Unfug“ bezeichnete Beschreibung der Di- und Triationen (P_4^{2+})(EPh_3)₂ ($E = P, As$) bzw. (N^{3+})L₃ ($L = cyclo-C_3(NMe_2)_2$) mit formalen Ladungen an den Akzeptoreinheiten durchaus in Einklang mit theoretischen und experimentellen Befunden, wenn man die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung berücksichtigt.^[14] Ein großer Vorteil der Beschreibung der Moleküle als Komplexe liegt nämlich darin, dass man bei Kenntnis der Eigenschaften von A und B als Donor bzw. Akzeptor sofort die mögliche Stabilität und Struktur von homologen Komplexverbindungen qualitativ vorhersagen kann, wie Abbildung 1a für die isoelektronischen Addukte $E(PPh_3)_2$ mit $E = BH, C, N^+$ illustriert.

Die berechnete Partialladung von $-1.38^{[15]}$ am Zentralatom von (N^+)(PPh_3)₂ spricht ebenso wenig gegen die als „widersinnig“ bezeichnete Beschreibung als Donor-Akzeptor-Komplex $Ph_3P \rightarrow N^+ \leftarrow PPh_3$, wie die Partialladung von -1 am Stickstoffatom von NH_4^+ im Widerspruch steht zu einer (richtig verstandenen) klassischen Beschreibung dieses Ions mit vier N-H-Bindungen und einem formalen N^+ . Sie ist das zu erwartende Ergebnis der Anziehung von N^+ auf (PPh_3)₂ in (N^+)(PPh_3)₂ sowie auf (H)₄ in NH_4^+ . Die Ladungsdonierung von 2.38 e in (N^+)(PPh_3)₂ bedeutet, dass für jede $P \rightarrow N^+$ -Bindung 1.19 e übertragen werden und die Bindung damit wie erwartet zum Stickstoffatom hin polarisiert ist. Die Ladungsdonierung bei $C(PPh_3)_2$ ist mit 1.43 e erwartungsgemäß schwächer, da neutrales ^1D-C eine schwächere Lewis-Säure als $^1D-N^+$ ist. Trotzdem ist die Donierung noch recht stark,

weshalb auch das isoelektronische BH im angeregten Referenzzustand $^1\Delta$ für den Komplex $(BH)(PPh_3)_2$ betrachtet wurde (Abbildung 1a), bei dem das freie Elektronenpaar im Bor- $p(\pi)$ -Atomorbital ist. Die Rechnungen ergaben eine negative Partialladung von -0.97 e an BH und erstaunlich kurze und starke P-B-Bindungen.^[7]

Allerdings liegt der elektronische $^1\Delta$ -Zustand von BH $131.5\text{ kcal mol}^{-1}$ höher als sein $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand, weshalb nach stärker bindenden Donorliganden für $(BH)L_2$ gesucht wurde. Diese wurden zunächst in den N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) gefunden, die nicht nur zu einer $NHC \rightarrow (BH) \leftarrow NHC$ - σ -Donierung, sondern auch zu einer π -Rückbindung $NHC \leftarrow (BH) \rightarrow NHC$ befähigt sind. Quantenchemische Rechnungen bestätigten dieses Bild und ergaben deutlich stärkere Donor-Akzeptor-Bindungen in $(BH)(NHC)_2$ als in $(BH)(PPh_3)_2$ (Abbildung 1b).^[7] Dies wiederum führte zur erfolgreichen Isolierung des Komplexes $(BH)(cAAC)_2$ (Abbildung 1c) bei dem die NHC-Liganden durch cyclische Alkylaminocarben (cAACs) ersetzt sind.^[9] cAACs haben nur ein Stickstoffatom in Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom, wodurch die π -Rückbindung $cAAC \leftarrow (BH) \rightarrow cAAC$ noch etwas verstärkt wird. Die Beschreibung der Bindungssituation in $(BH)(cAAC)_2$ mit Pfeilen $cAAC \rightarrow (BH) \leftarrow cAAC$ führt zwanglos zu einem freien Elektronenpaar an Bor, was mit der berechneten Elektronenstruktur und der Reaktivität des Borylendicarbens übereinstimmt.^[9] Auch hier darf man auf die Darstellung von Lewis-Strukturen durch HKS gespannt sein. Gleiches gilt für die kürzlich synthetisierte Komplexverbindung $NHC \rightarrow B \equiv B \leftarrow NHC$ mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung,^[16] die zuvor in einer theoretischen Arbeit über dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen E_2L_2 der Gruppe 13 ($E = B-In$) vorhergesagt worden war.^[17]

Die Synthesen von $(BH)(cAAC)_2$ ^[9] und dem Carbodi-carben $C(NHC)_2$,^[18] die durch unsere theoretischen Untersuchungen^[17,19] angeregt wurden, sind klare Belege der Nützlichkeit des Donor-Akzeptor-Modells für die Prognose von Verbindungen, die sich in sinnvoller Weise mit dativen Bindungen beschreiben lassen.^[20] Im Gegensatz zur nur nachträglich möglichen Beschreibung experimenteller Ergebnisse mit Lewis-Strukturen gestattet unser Modell Vorhersagen und Erklärungen für experimentelle Befunde. Dies zeigt sich beim Vergleich der Donor-Akzeptor-Komplexe EL_2 in Abbildung 1, bei denen sich die Bindungswinkel L-E-L mithilfe des Dewar-Chartt-Duncanson(DCD)-Modells^[21] leicht erklären lassen. So sind die Winkel L-C-L immer größer als die Winkel L- (N^+) -L, und der Trend bei den isoelektronischen Spezies beträgt $(N^+)(N_2)_2 = 111.2^\circ < (N^+)(CO)_2 = 130.7^\circ < C(CO)_2 = 156.0^\circ$, was in Einklang mit dem Anstieg der π -Rückbindung $L \leftarrow E \rightarrow L$ ist. Auch die Bindungsstärken der Komplexe EL_2 und damit ihre Stabilitäten lassen sich abschätzen, wenn man die elektronischen Referenzzustände von E und L und die dafür notwendige Anregungsenergie berücksichtigt. Für eine detaillierte Diskussion verweise ich auf die Originalliteratur.^[4,7]

Besondere Beachtung verdient das Kohlenstoffsuboxid $C(CO)_2$, von dem HKS behaupten: „Die Frage, ob Kohlenstoffsuboxid in der Gasphase linear oder gewinkelt ist, ist immer noch nicht abschließend geklärt.“ Diese Aussage ent-

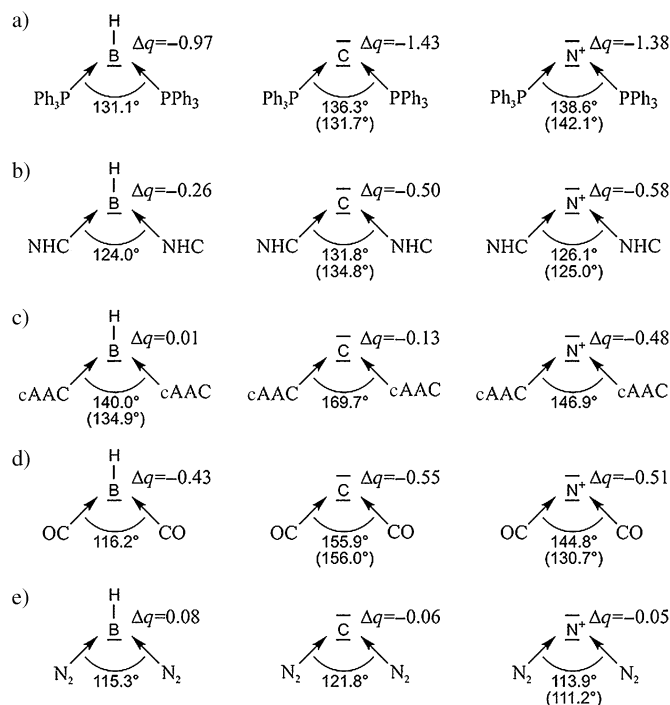


Abbildung 1. Berechnete Bindungswinkel von isoelektronischen Verbindungen EL_2 und Partialladungen Δq des zentralen Fragments $E = BH, C, N^+$. Experimentelle Bindungswinkel sind in Klammern angegeben.^[7]

spricht nicht dem Stand der Forschung. Eine sorgfältige schwingungsspektroskopische Untersuchung^[22] von C_3O_2 ergab für den Winkel OC-C-CO einen Wert von 156° , was exzellent mit sehr genauen quantenchemischen Rechnungen auf CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau übereinstimmt, die einen Wert von 155.9° ergaben.^[23] Kohlenstoffsäureoxid wird wegen seines sehr flachen Potentials als quasilinear betrachtet, da es thermisch sehr schnell äquilibriert.^[24] Dies ändert aber nichts an dem experimentellen und theoretischen Befund, dass die Energieminimumsstruktur einen Winkel von 156° aufweist, den es mithilfe von Bindungsmodellen zu erklären gilt. Hierzu bieten HKS in ihrer Abbildung 3 zwei mesomere Grenzstrukturen an, bei denen eine negative Ladung am zentralen C und eine positive Ladung an O ist. Direkt darunter fordern die Autoren aber, dass Schreibweisen zu bevorzugen seien, die insbesondere mit Elektronegativitätsdifferenzen im Einklang sind!

Eine einfache Erklärung für die nichtlineare Gleichgewichtsstruktur von C_3O_2 ergibt sich zwanglos aus dem von HKS als „extrem“ diskreditierten Bindungsmodell der Donor-Akzeptor-Bindung, wie in Abbildung 2 gezeigt ist: Der

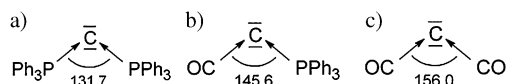


Abbildung 2. Experimentelle Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoffatom der Verbindungen $C(PPh_3)_2$, $C(PPh_3)(CO)$ und $C(CO)_2$.

schrittweise Ersatz der Phosphanliganden in $C(PPh_3)_2$ durch den stärkeren π -Akzeptor CO führt zu einer Aufweitung des Bindungswinkels L-C-L, wie es das DCD-Modell für die Strukturen von Übergangsmetallkomplexen lehrt. Die stärker gewinkelten Strukturen der isoelektronischen Kationen $N^+(CO)_2$ ^[25a] (144.8°) und $N^+(N_2)_2$ ^[25b] (113.9°) lassen sich im Modell der Donor-Akzeptor-Bindung zwanglos mit der schwächeren π -Rückbindung von N^+ erklären. Die Übertragung dieses „extremen“ Modells auf Komplexe der Hauptgruppenelemente bietet somit eine logische Erklärung für die Abwinkelung und den Trend der Bindungswinkel an, ohne dass es einer vorherigen Kenntnis der Partialladungen bedarf.

Am Carbodiphosphoran $C(PPh_3)_2$ und Carbodicarben $C(NHC)_2$ lassen sich die Vorteile der Verwendung dativer Bindungen anstelle a posteriori geschriebener mesomerer Grenzstrukturen besonders gut zeigen. Bei der erstmaligen Synthese von $C(PPh_3)_2$ im Jahr 1961 gingen Ramirez et al.^[26] von einer linearen Struktur aus, die mit den mesomeren Grenzformeln $Ph_3P=C=PH_3 \leftrightarrow Ph_3P^{(+)}-C^{(2-)}-(^{+})PH_3$ beschrieben wurde. Erst 1978 ergab eine Röntgenstrukturanalyse eine gewinkelte Struktur mit einem Bindungswinkel von 131.7° .^[27] An der Schreibweise mit mesomeren Grenzformeln hat dies zunächst nichts geändert,^[28] bis wir 2006 zeigten,^[2] dass die Beschreibung mit dativen Bindungen $Ph_3P \rightarrow C \leftarrow PPh_3$ die interatomaren Wechselwirkungen sinnvoll wiedergibt, was sowohl zum Verständnis der Strukturen vieler Verbindungen EL_2 führte (siehe Abbildungen 1 und 2) als auch ein Wegweiser für die Synthese neuer Moleküle mit Donor-Akzeptor-Bindungen war. Die stark gewinkelte Struktur von $C(PPh_3)_2$ ergibt sich ganz logisch bei Betrachtung des Moleküls als

Komplex eines pseudo-vierfach koordinierten Kohlenstoffatoms im elektronisch angeregten 1D -Zustand mit zwei freien Elektronenpaaren und zwei PPh_3 -Liganden. Betrachten wir nun das Carbodicarben $C(NHC)_2$. Aus der Übergangsmetallchemie ist bekannt, dass NHC als Ligand ähnliche Bindungseigenschaften hat wie PPh_3 .^[29] Die gewinkelte Struktur von $C(NHC)_2$ mit ähnlichem Bindungswinkel^[18a,19] wie in $C(PPh_3)_2$ ist aus dem Blickwinkel der Komplexchemie daher keine Überraschung. Eine klassische Bindungsbeschreibung des Carbodicarbens würde hingegen unter Beachtung der Oktettregel und der Elektronegativitäten ein Allen mit einer linearen Struktur $(NHC)=C=(NHC)$ erwarten lassen.^[30]

Noch nicht überzeugt? Dann möchte ich ein Beispiel der neueren Forschung diskutieren, bei dem die Bedeutung der Donor-Akzeptor-Bindung $A \rightarrow B$ und deren Unterscheidung von der normalen kovalenten Bindung $A-B$ ^[31] deutlich werden. Im Jahr 2009 isolierten Roesky et al. die Verbindung $NHC \rightarrow SiCl_2$, die eindeutig ein Donor-stabilisiertes $SiCl_2$ ist (Abbildung 3a).^[32] Dieser Komplex wurde mit dem oben erwähnten cAAC umgesetzt, wobei eine Ligandenaustauschreaktion unter Bildung des stärker gebundenen $cAAC \rightarrow SiCl_2$ erwartet wurde. Quantenchemische Rechnungen bestätigten diese Erwartung. Demnach sollte $cAAC \rightarrow SiCl_2$ (Abbildung 3b) eine etwas kürzere ($r_e = 1.949 \text{ \AA}$) und stärkere ($D_e = 42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) C-Si-Bindung haben als $NHC \rightarrow SiCl_2$ mit einem gemessenen Abstand von $r_e = 1.985 \text{ \AA}$ und einer Bindungsdissoziationsenergie von $D_e = 40.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Reaktion ergab aber $SiCl_2(cAAC)_2$, ein völlig anderes Pro-

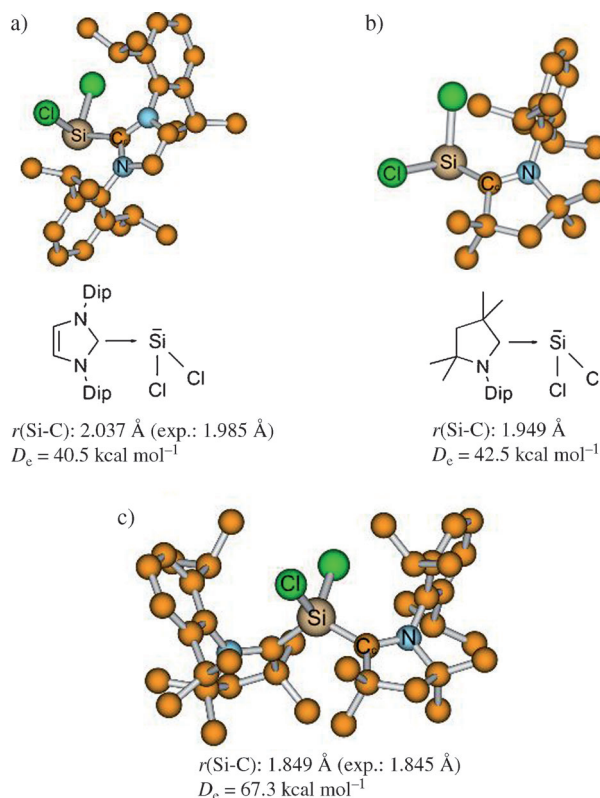


Abbildung 3. Gleichgewichtsstrukturen folgender Verbindungen: a) $NHC \rightarrow SiCl_2$; b) $cAAC \rightarrow SiCl_2$; c) $cAAC-Si(Cl_2)-cAAC$. Berechnete Bindungsdissoziationsenergien D_e der Liganden NHC oder cAAC.^[33]

dukt, bei dem zwei cAAC-Liganden an Si gebunden und die Si-C-Bindungen ($r_e = 1.845 \text{ \AA}$, exp.; 1.849 \AA , ber.; Abbildung 3c) deutlich kürzer sind als in der berechneten Verbindung $\text{cAAC} \rightarrow \text{SiCl}_2$.^[33] Aber SiCl_2 hat nur eine freie Koordinationsstelle an Si! Als Erklärung für den experimentellen Befund kann ein Wechsel von einer dativen Bindung in $\text{NHC} \rightarrow \text{SiCl}_2$ zu einer normalen kovalenten Bindung in $\text{cAAC-Si(Cl}_2\text{)-cAAC}$ dienen.

Bei einem Wechsel vom Singulett- in den Triplettzustand können nämlich SiCl_2 und die cAAC-Liganden zwei normale kovalente Si-C-Bindungen eingehen. Dabei verbleiben zwei ungepaarte Elektronen an den cAAC-Liganden, die sich in räumlich getrennten Orbitalen mit ähnlicher Energie aufhalten. Nach der zweiten Hundschen Regel sollte daher $\text{SiCl}_2(\text{cAAC})_2$ einen Triplettgrundzustand haben. Dies ist in der Tat der Fall: EPR-Messungen ergaben ein eindeutiges Signal für einen Triplettzustand des Moleküls.^[33] Normale kovalente Bindungen sind zumeist kürzer und stärker als Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen den gleichen Atomen, was in Einklang mit den berechneten Si-C-Abständen von $\text{cAAC} \rightarrow \text{SiCl}_2$ und $\text{cAAC-Si(Cl}_2\text{)-cAAC}$ ist. Beim Vergleich der Bindungsstärken muss berücksichtigt werden, dass die Fragmente SiCl_2 und cAAC für die Bindungsbildung in den Triplettzustand angeregt werden müssen. Abbildung 4 zeigt,

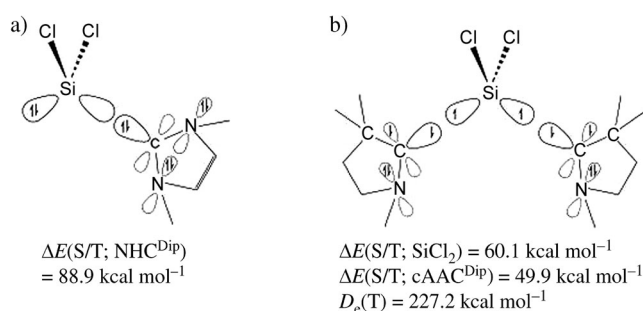


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Bindungssituation in a) $\text{NHC} \rightarrow \text{SiCl}_2$, b) $\text{cAAC-Si(Cl}_2\text{)-cAAC}$.

dass die Rechnung für den Bruch der beiden normalen kovalenten Bindungen in die Triplettzustände von SiCl_2 und cAAC $D_0 = 227.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt. Zieht man von diesem Wert die benötigten Singulett-Triplett-Anregungsenergien von SiCl_2 ($60.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und cAAC ($2 \times 49.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) ab, verbleibt eine Nettostabilisierung von $67.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die höher ist als die Bindungsdissoziationsenergie der Verbindung $\text{cAAC} \rightarrow \text{SiCl}_2$ ($D_0 = 42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Bildung von $\text{SiCl}_2(\text{NHC})_2$ mit normalen kovalenten Bindungen dagegen findet nicht statt, weil die Singulett-Triplett-Anregungsenergie von NHC sehr viel höher ist ($88.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die von cAAC ($49.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

In gleicher Weise lässt sich begründen, warum in C(CO)_2 dative Bindungen $\text{OC} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{CO}$ und eine gewinkelte Struktur vorliegen,^[34] während CO_2 normale kovalente Bindungen $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ aufweist und linear ist. Für eine normale kovalente Bindung $\text{OC}=\text{C}=\text{CO}$ müssten die beiden CO-Liganden vom Singulettgrundzustand in den Triplettzustand angeregt werden, was eine Energiezufuhr von $139.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Ligand

erfordert.^[35] Für die normalen kovalenten Bindungen in CO_2 dagegen liegen die Sauerstoffatome bereits im elektronischen Grundzustand als Triplett (^3P) vor. Dieses Erklärungsmuster geht auf die Arbeiten von Carter und Goddard^[36a] sowie Trinquier und Malrieu^[36b] zurück, das in der Hauptgruppenchemie insbesondere für die unterschiedlichen Strukturen von Molekülverbindungen der ersten Achterperiode und der höheren Homologe viel angewendet wird.^[37]

Die Bedeutung der Unterscheidung zwischen dativer Bindung und normaler kovalenter Bindung wurde 1989 von Haaland^[38] in einem Übersichtsartikel beschrieben, der von HKS als Indiz gegen eine Beschreibung der Bindung in Carbonen CL_2 und Kationen wie $(\text{N}^+)\text{L}_2$ sowie Dikationen $(\text{P}_4^{2+})(\text{EPh}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) als dativ aufgeführt wird. Haaland hatte als Kriterium für eine dative Bindung deren Schwäche und große Bindungslänge sowie eine geringe Ladungsübertragung genannt. Alle drei Kriterien sind nach HKS in den oben diskutierten Verbindungen nicht erfüllt. Dazu ist festzustellen, dass Haaland seine Kriterien auf der Grundlage der 1989 bekannten Donor-Akzeptor-Komplexe formuliert hat, die sich im Wesentlichen auf die klassischen Gruppe-13/15-Addukte beschränkten. Die Nützlichkeit des Donor-Akzeptor-Modells für die Beschreibung des Carbodiphosphorans $\text{C(PPh}_3)_2$, die daraus entstandene Erkenntnis der Carbone CL_2 als zweiwertige C^0 -Verbindungen, die Ausweitung auf valenzisoelektronische Moleküle EL_2 mit $\text{E} = \text{N}^+, \text{BH}, \text{Si-Pb}$ und auf Komplexe mit anderen Liganden sowie das inzwischen große Feld der Koordinationsverbindungen mit mehrzentrigen Akzeptorfragmenten wie E_2L_2 ($\text{E} = \text{Si-Pb}; \text{B-In}; \text{N-Bi}$) oder $(\text{P}_4^+)\text{L}_2$ wurden in Arbeiten beschrieben, die erst nach 2006 im Anschluss an unsere erste Arbeit über dative Bindung im Carbodiphosphoran^[2] erschienen sind.^[39] Die neueren Arbeiten sind kein Widerspruch, sondern eine Erweiterung des Wissens über die dative Bindung, wie sie von Haaland diskutiert wurde. Dative Bindungen können durchaus sehr stark sein, kurze interatomare Abstände aufweisen und mit einer hohen Ladungsübertragung verbunden sein. Dative Bindungen A-B sind durch eine heteropolare Dissoziation $\text{A-B} \rightarrow \text{A} + |\text{B}|$ gekennzeichnet, normale kovalente Bindungen durch einen homopolaren Bindungsbruch $\text{A-B} \rightarrow \text{A} \cdot + \text{B} \cdot$.^[52]

Zur Verwendung des Modells der dativen Bindung bei Dikationen möchte ich die Leser auf eine Arbeit aus dem Jahr 1986 hinweisen, in der wir die ungewöhnlichen Strukturen von Spezies der allgemeinen Formel CH_2X^{2+} und CH_4X^{2+} mit $\text{X} = \text{HF}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{N}_2, \text{F}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_2$ und CH_4 berechnet haben, die experimentell in der Gasphase erzeugt und untersucht worden waren.^[40] Dabei stellte sich heraus, dass die Strukturen der Dikationen häufig nicht den Strukturen entsprachen, die man aus isoelektronischen Neutralverbindungen kannte. Die teilweise recht exotisch anmutenden Strukturen konnten mithilfe von dativen Bindungen eingeordnet und in ihren Stabilitäten erklärt werden. Ebenso lassen sich die teilweise sehr ungewöhnlichen Minima auf der Potentialhyperfläche von E_2H_2 ($\text{E} = \text{Si-Pb}$), die nur sehr schwer mit Lewis-Strukturen zu beschreiben sind, zwanglos mit dativen Bindungen erklären.^[41] HKS sei dies ins Stammbuch geschrieben: *Bindungsmodelle sind nicht richtig oder falsch, sondern mehr oder weniger nützlich.*^[42]

Ein von HKS völlig unterschlagener Aspekt der Beschreibung der Verbindungen in den kritisierten Arbeiten als Donor-Akzeptor-Komplexe ist die quantitative Unterstützung des Modells mit modernen Methoden der Bindungsanalyse. Die Beschreibung der Carbene CL_2 und der homologen Moleküle EL_2 mit dativen Bindungen $\text{L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$ wurde ja nicht allein mit plausiblen Annahmen begründet. Wir haben uns auch nicht mit einer einfachen Betrachtung der Form und Lage der Orbitale begnügt, die eindeutig zeigt, dass z. B. die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale von $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ freie Elektronenpaare mit π -Symmetrie (HOMO) bzw. σ -Symmetrie (HOMO-1) sind.^[2] Die elektronische Struktur der Verbindungen wurde zudem mit einer Energiedekompositionanalyse (EDA)^[43] untersucht, mit deren Hilfe die Stärke der σ -Donierung $\text{L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$ und der π -Rückdonierung $\text{L} \leftarrow \text{E} \rightarrow \text{L}$ sowie aller weiteren Komponenten der interatomaren Wechselwirkungen berechnet wurde.^[4,7] Die Ergebnisse der EDA- und EDA-NOCV-Rechnungen^[44] (NOCV = Natural Orbitals for Chemical Valence) geben einen umfassenden Einblick in die Natur der chemischen Bindung.^[45] Methodische Details und exemplarische Anwendungen sind in Lit. [43, 44, 46] zu finden. Hier möchte ich die Ergebnisse der EDA-NOCV-Rechnungen für die Komplexe $(\text{N}^+)\text{L}_2$, CL_2 und $(\text{BH})\text{L}_2$ mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ und NHC kurz vorstellen, die beispielhaft die Möglichkeiten einer Bindungsanalyse mit modernen Methoden der Quantenchemie belegen.^[7] Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

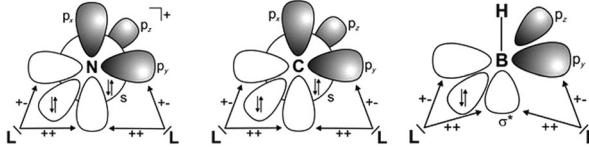
Im Kopf von Tabelle 1 sind schematisch die wichtigsten Orbitalwechselwirkungen gezeigt, die sich aus einer qualitativen Betrachtung der Elektronenstruktur der Donoren L und der Akzeptoren E (N^+ , C, BH) im elektronischen Singulett-

Referenzzustand ergeben. Demnach erfolgt die σ -Donierung $\text{L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$ aus der gleichphasigen (+, +)-Komponente der freien Elektronenpaare von L_2 in das leere $2p_x$ -AO von N^+ oder C im ^1D -Zustand bzw. in das leere sp-Hybridorbital von BH ($^1\Delta$), während die gegenphasige (+, -)- σ -Donierung^[47] in das $2p_y$ -AO von E erfolgt. Die π -Rückdonierung $\text{L} \leftarrow \text{E} \rightarrow \text{L}$ resultiert aus dem besetzten $2p_z$ -AO von E in leere π -Orbitale von L_2 .

Die mit der EDA-NOCV-Methode berechnete intrinsische Wechselwirkung ΔE_{int} zwischen den Donoren und den Akzeptoren zeigt, dass NHC eine deutlich stärkere Lewis-Base als PPh_3 ist und dass die Stärke der Donor-Akzeptor-Bindungen in EL_2 für E den Trend $\text{N}^+ > \text{BH} > \text{C}$ aufweist (Tabelle 1).^[48, 49] Weiterhin ergibt sich, dass die kovalenten Anteile an den Bindungen (ΔE_{orb}) deutlich höher sind als die elektrostatischen (ΔE_{elstat}). Die berechneten Werte für die drei Beiträge zur Orbitalwechselwirkung, $\Delta E_{\sigma 1}$, $\Delta E_{\sigma 2}$ und ΔE_{π} , können nun als Maß für die Stärke der im Bild skizzierten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen genutzt werden. Die größten Beiträge zu ΔE_{orb} kommen aus den (+, +)- und (+, -)-Komponenten der σ -Donierung $\text{L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$ mit dem Trend $(\text{N}^+) > \text{C} > (\text{BH})$, wie man es aufgrund der Elektro negativitäten erwarten kann. Weiterhin erweist sich NHC immer als besserer σ -Donor^[50] und als stärkerer π -Akzeptor als PPh_3 . Für die Stärke der π -Rückdonierung $\text{L} \leftarrow \text{E} \rightarrow \text{L}$ wird der zu erwartende Trend $(\text{N}^+) < \text{C} < (\text{BH})$ erhalten, wobei bei $(\text{BH})\text{L}_2$ die π -Rückdonierung ähnlich groß ist wie die (+, -)-Komponente der σ -Donierung. BH im $^1\Delta$ -Zustand ist in den berechneten Komplexen^[51] also ein σ -Akzeptor und ein π -Donor, während N^+ und C im ^1D -Zustand im Wesentlichen σ -Akzeptoren sind. Die EDA-NOCV-Methode liefert somit ein detailliertes und quantitatives Bild der Natur der chemischen Bindung in den Molekülen EL_2 , das mit dem qualitativen Schema der Orbitalwechselwirkung verknüpft werden kann.

Auch wenn die Fülle der experimentellen Ergebnisse der letzten Jahre über Verbindungen mit ungewöhnlichen Bindungen, die mit Pfeilen beschrieben wurden,^[39] eigentlich eine eindeutige Sprache spricht, kann man natürlich all die Erkenntnisse und Möglichkeiten ignorieren, die die erweiterte Anwendung des Modells der Donor-Akzeptor-Bindung auf Hauptgruppenelementverbindungen gegenüber früheren Vorstellungen^[38] bietet. Die Übertragung des DCD-Modells aus der Übergangsmetallchemie, in der diese Sichtweise ohne Rücksicht auf die Diskrepanz zwischen formaler Ladung und realer Ladungsverteilung als heuristisches Prinzip erfolgreich ist und akzeptiert wird, auf die Hauptgruppenchemie hat diese nachhaltig bereichert. Natürlich kann man a posteriori die Moleküle auch mit mesomeren Grenzformeln beschreiben. Wenn man dies tut, sollte man aber zumindest den Unterschied zwischen den formalen Ladungen einer Lewis-Struktur und der realen Ladungsverteilung kennen. Es gehört jedoch ein gerüttelt Maß an Unverfrorenheit dazu, den Autoren, die ihre Hauptgruppenelementverbindungen mit dativen Bindungen beschreiben, zu unterstellen,

Tabelle 1: EDA-NOCV-Analyse der Donor-Akzeptor-Bindungen von $(\text{N}^+)\text{L}_2$, CL_2 und $(\text{BH})\text{L}_2$ mit $\text{L} = \text{PPh}_3$, NHC. Energiewerte in kcal mol^{-1} .



Akzeptor Ligand	N^+ (PPh_3) ₂	N^+ (NHC) ₂	C (PPh_3) ₂	C (NHC) ₂	BH (PPh_3) ₂	BH (NHC) ₂
ΔE_{int}	-447.1	-509.6	-192.3	-267.3	-223.6	-314.4
ΔE_{Pauli}	724.8	881.1	738.4	917.6	229.7	279.0
ΔE_{elstat} [a]	-219.3	-350.8	-284.0	-354.6	-154.8	-224.0
	(18.7%)	(25.2%)	(30.5%)	(29.9%)	(34.1%)	(37.8%)
ΔE_{orb} [a]	-952.6	-1039.9	-646.7	-830.4	-298.6	-369.3
	(81.3%)	(74.8%)	(69.5%)	(70.1%)	(65.9%)	(62.2%)
$\Delta E_{\sigma 1} \text{ L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$	-503.6	-598.4	-384.2	-517.7	-123.9	-140.5
(+, +)-Donierung [b]	(52.9%)	(57.5%)	(59.4%)	(62.3%)	(41.5%)	(38.0%)
$\Delta E_{\sigma 2} \text{ L} \rightarrow \text{E} \leftarrow \text{L}$	-392.6	-361.2	-190.5	-196.0	-90.4	-102.4
(+, -)-Donierung [b]	(41.2%)	(34.7%)	(29.5%)	(23.6%)	(30.3%)	(27.7%)
$\Delta E_{\pi} \text{ L} \leftarrow \text{E} \rightarrow \text{L} \pi$ - Rückdonierung [b]	-23.9	-39.1	-65.0	-98.8	-78.0	-108.2
	(2.5%)	(3.8%)	(10.1%)	(11.9%)	(26.1%)	(29.3%)
ΔE_{rest}	-32.5	-41.2	-6.9	-17.8	-6.3	-18.2
	(3.4%)	(4.0%)	(1.1%)	(2.1%)	(2.1%)	(5.0%)
ΔE_{prep}	83.6	116.5	63.6	87.3	139.0	166.6
D_{e}	363.5	393.1	128.6	180.0	84.6	147.8

[a] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil an den anziehenden Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ an. [b] Die Werte in Klammern geben den prozentualen Anteil an der Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} an.

dass dies unter dem Aspekt der Vermarktung geschehe! Nach dem Lesen des Essays von HKS habe ich den Eindruck, dass der Bindungsstrich einer Lewis-Struktur bei den Autoren zu einem Balken vor den Augen mutiert ist, der die Sicht auf neue Erkenntnisse verhindert.

Eingegangen am 19. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 21. Mai 2014

- [1] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370.
- [2] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.
- [3] R. Tonner, G. Frenking, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 597.
- [4] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273.
- [5] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400.
- [6] a) S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10160; b) C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9944; c) S. R. Barua, W. D. Allen, E. Kraka, P. Jerabek, R. Sure, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15941.
- [7] M. A. Celik, R. Sure, S. Klein, R. Kinjo, G. Bertrand, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5676.
- [8] a) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3448; b) N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593; c) N. Takagi, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 615.
- [9] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610.
- [10] a) K. C. Mondal, H. W. Roesky, F. Klinke, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963; b) Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7147.
- [11] a) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004; b) Y. Li, K. C. Mondal, H. W. Roesky, H. Zhu, P. Stollberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, D. M. Andrade, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12422.
- [12] Bisweilen wird das ungewöhnliche Dipolmoment von -0.12 D für CO, dessen negativer Pol am Kohlenstoffatom ist, als Beleg für die Gültigkeit der Lewis-Struktur $|\text{C}\equiv\text{O}|$ angeführt. Dies ist ein Trugschluss, der auf einem falschen Verständnis sowohl von Lewis-Strukturen als auch von Dipolmomenten beruht. Für eine detaillierte Diskussion der elektronischen Struktur und der Bindungsverhältnisse in CO siehe: G. Frenking, C. Loschen, A. Krapp, S. Fau, S. H. Strauss, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 117.
- [13] Die Berechnung der Partialladung mit dem NBO-Verfahren ergibt bei NH_4^+ unabhängig von der Methode und dem Basissatz $q(\text{N}) \approx -1$, während für BF_4^- $q(\text{B}) \approx +1$ berechnet wird. Es wäre interessant, welche klassischen Lewis-Strukturen HKS für diese und andere hier diskutierte Moleküle vorschlagen, die in Einklang mit deren Elektronegativitäten und/oder Gleichgewichtsstrukturen sind!
- [14] Am Ende ihres Essays^[1] äußern HKS die Befürchtung, dass künftig Moleküle mit einem F^+ als Akzeptor auftauchen könnten. Sie werden entsetzt sein zu erfahren, dass eine Verbindung synthetisiert und berechnet wurde, die durchaus sinnvoll mit der formalen Bindungssituation $\text{D}\rightarrow\text{F}^+$ beschrieben werden kann: W. Petz, B. Neumüller, D. Andrade, G. Frenking, noch unveröffentlicht.
- [15] HKS geben einen Wert von -1.55 an^[1] und zitieren dazu unsere Arbeit.^[7] Der Grund für die Abweichung ist uns nicht bekannt. Tabelle 4 in Lit. [7] gibt $q(\text{N}^+) = -1.38$. Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist irrelevant für die Diskussion.
- [16] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420; siehe hierzu auch folgenden Kommentar: G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394.
- [17] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517.
- [18] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210.
- [19] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695.
- [20] Ein Beispiel für die unzulässige Anwendung des Donor-Akzeptor-Modells findet sich in der Arbeit von Schmidbaur und Schier, in der Spiroverbindungen von Kohlenstoff als Donor-Akzeptor-Komplexe mit π -gebundenen Liganden diskutiert werden: H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 176.
- [21] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929; c) G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 9; d) G. Frenking, *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt* (Hrsg.: G. J. Leigh, N. Winterton), The Royal Society, London, **2002**, S. 111.
- [22] P. Jensen, J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *118*, 248.
- [23] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 237.
- [24] J. Van der Auwera, J. W. C. Johns, O. L. Polansky, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 229.
- [25] a) I. Bernhardt, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2232; b) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004.
- [26] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539.
- [27] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8002.
- [28] O. I. Kolodiazny, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855.
- [29] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [30] Tetraaminoallene $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ mit acyclischen Diaminocarbon-Einheiten $\text{C}(\text{NR}_2)_2$ haben eine von der Größe des Substituenten R abhängige lineare oder leicht gewinkelte Struktur.^[19] Ihre Reaktivität ist sehr ähnlich der von Carbenen, weshalb sie als „versteckte Carbene“ bezeichnet wurden.^[4b] Für experimentelle Untersuchungen siehe: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompfer, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 566.
- [31] Es gibt keinen einheitlichen Sprachgebrauch für die Unterscheidung zwischen einer dativen Bindung $\text{A}\rightarrow\text{B}$, die auch als Donor-Akzeptor-Bindung bezeichnet wird, und einer normalen kovalenten Bindung (englisch: electron-sharing bond). Haaland spricht von dativer Bindung und kovalenter Bindung, was missverständlich ist, da beide Bindungsarten ($\text{A}\rightarrow\text{B}$ und $\text{A}-\text{B}$) auf kovalenten Wechselwirkungen beruhen, die durch die Interferenz der Wellenfunktionen von A und B entstehen. Hier wird deshalb immer „normale kovalente Bindung“ verwendet.
- [32] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683.
- [33] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, S. Neudeck, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801.
- [34] Stärkere π -Akzeptorliganden als $\text{L}=\text{CO}$ können zu einer linearen Struktur $\text{L}-\text{C}-\text{L}$ führen. In diesem Fall gibt sich die da-

- tive Bindung durch ein sehr flaches Potential für die Abwinkelung sowie durch die typische Reaktivität eines Carbons zu erkennen. Ein Beispiel sind die in Lit. [30] erwähnten Tetraaminoallene.^[4b,19]
- [35] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, **1979**.
- [36] a) E. A. Carter, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- [37] a) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828; b) M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6290.
- [38] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [39] Ich verweise auf die vielen von HKS^[1] als Lit. [1] zitierten Publikationen. Als jüngsten Beitrag zum Thema siehe: A. M. Tondreau, Z. Benkö, J. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545.
- [40] W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5808.
- [41] Siehe Lit. [37b].
- [42] Für eine Diskussion der Bedeutung von Modellen in der Chemie verweise ich auf: H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 289.
- [43] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [44] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.
- [45] Der Unterschied zwischen EDA und EDA-NOCV besteht darin, dass mit der NOCV-Methode die Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} auf paarweise Beiträge zwischen den Fragmenten aufgeteilt werden können. In der EDA ist dagegen lediglich eine Aufteilung von ΔE_{orb} in die Beiträge der Summe von Orbitalen möglich, die einer gemeinsamen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe angehören.
- [46] Übersichten: a) M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43; b) M. Lein, G. Frenking in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years* (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria), Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 367; c) G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 55; d) M. Lein, A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365; G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [47] Die Symmetriezuordnungen als σ - und π -Donierung erfolgen unter Bezug auf die xy-Ebene.
- [48] Die stärkere Wechselwirkung ΔE_{int} von BH im $^1\Delta$ -Zustand gegenüber 1D -C ist eine Folge der wesentlich schwächeren Pauli-Abstoßung ΔE_{Pauli} in (BH)L₂ als in CL₂. Die anziehenden Wechselwirkungen ΔE_{orb} und ΔE_{elstat} sind in (BH)L₂ schwächer als in CL₂. Unter Berücksichtigung der Relaxierung in die elektronischen Grundzustände ergibt sich für die Bindungsdissoziationsenergien D_e der Trend $N^+ > C > BH$.
- [49] Eine stärkere Bindung bedeutet nicht unbedingt, dass die anziehenden Wechselwirkungen stärker sind als in einer schwächeren Bindung. Ursache kann auch eine schwächere Pauli-Abstoßung sein. Ein Beispiel hierfür sind CO und N₂. Die anziehenden Komponenten der Bindung sind in CO schwächer als in N₂, aber die Pauli-Abstoßung ist in CO deutlich geringer als in N₂; C. Esterhuysen, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 381. Berichtigung: C. Esterhuysen, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *113*, 294.
- [50] Bei der (+, -)-Komponente der σ -Donierung $L \rightarrow (N^+) \leftarrow L$ ist PPh₃ ein stärkerer Donor als NHC, was sehr wahrscheinlich mit der besseren Überlappung der Orbitale zusammenhängt. Für die Summe aus (+, +)- und (+, -)- σ -Donierung gilt aber, dass NHC stärker doniert als PPh₃.
- [51] Die Donor- oder Akzeptorstärke von E in EL₂ hängt natürlich von den elektronischen Eigenschaften der Liganden L ab. So ist das zentrale C-Atom in C(CO)₂ auch ein π -Donor, weil CO ein recht starker π -Akzeptor ist.
- [52] Bei geladenen Verbindungen mit dativen Bindungen $[A \rightarrow B]^q$ kann es bei der Dissoziation zu einer Kreuzung von Potentialkurven und zu einem homopolaren Bindungsbruch kommen.