

Dativ oder nicht dativ?

Daniel Himmel, Ingo Krossing* und Andreas Schnepf

Bindungstheorie · Dative Bindungen ·
p-Block-Koordinationsverbindungen

Die Kritik von Prof. Gernot Frenking (GF) (*Dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen: ein Plädoyer für mehr Pfeile*)^[1] an unserem Essay (*Dative Bindungen bei Hauptgruppenelementverbindungen: ein Plädoyer für weniger Pfeile*)^[2] gibt uns die Gelegenheit, einige Punkte klarzustellen. Zunächst plädieren wir grundsätzlich gegen die einseitige Verwendung einer einzigen, verkürzenden Notation, wenn eine ausgewogene Betrachtung von mehreren Seiten für das Verständnis benötigt wird. Dies war Anlass zum Abfassen des ursprünglichen Essays.

Formalladungen vs. Partialladungen: Dass, wie GF anmerkt, Lewis-Strukturen und deren eventuelle Formalladungen „keinen direkten Hinweis auf die tatsächliche Ladungsverteilung in einem Molekül geben“, wird in Freiburg und Tübingen genauso gelehrt wie in Marburg und vermutlich überall. Lewis-Formeln mit Formalladungen können jedoch auf eine Polarisationskomponente hindeuten, die die aus den Elektronegativitäten zu erwartende Ladungsverteilung ergänzt. Ein Lehrbuchbeispiel ist das Molekül $\text{C}\equiv\text{O}$; in dem die negative Formalladung an C einen Hinweis gibt, dass das Kohlenstoffatom eben nicht – wie in Aceton oder in CO_2 – stark positiv polarisiert ist. Bei Bindungen mit stark ionischem Charakter kann man jedoch durchaus auf Resonanzstrukturen zurückgreifen, in denen ein Teil der Atome nicht kovalent gebunden ist, z. B. bei $[\text{BF}_4]^-$ (Abbildung 1).

In der organischen Chemie werden Resonanzstrukturen mit Formalladungen als Werkzeug verwendet, um z. B. dirigierende mesomere Effekte bei aromatischen Substitutionsreaktionen anschaulich zu beschreiben. Wenn jedoch, wie im Fall von $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$, sowohl die Elektronegativitäten als auch die negative Formalladung am N-Atom in der wichtigsten konventionellen Resonanzformel mit der berechneten Ladungsverteilung übereinstimmen, erscheint es uns eher grotesk, von einem „ N^+ “ zu sprechen.

Irreführung durch dative Notation? In einer 2012 erschienenen Arbeit^[3] wurden Strukturen und Eigenschaften von in konventioneller Schreibweise zwitterionischen Verbindungen berechnet und im Sinne einer doppelten dativen

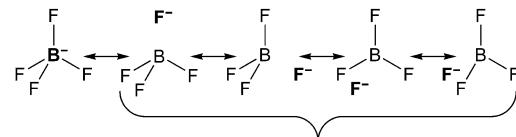
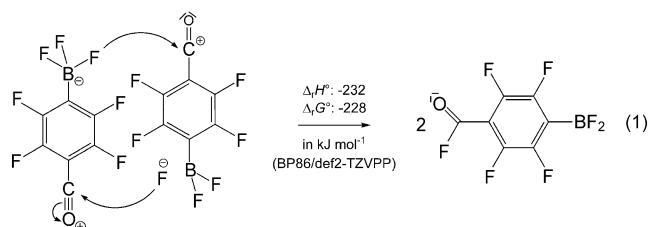


Abbildung 1. Resonanzstrukturen für $[\text{BF}_4]^-$. Die Klammer fasst die Resonanzstrukturen zusammen, in denen ein Teil der Atome nicht kovalent gebunden ist.

Bindung als Donor-Akzeptor-Komplexe „ $\text{L} \rightarrow \text{C}_6\text{F}_4 \rightarrow \text{BF}_3$ “ interpretiert. Im Abstract wird explizit betont: „The complexes $[\text{OC} \rightarrow \text{C}_6\text{F}_4 \rightarrow \text{BF}_3]$ and $[\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{F}_4 \rightarrow \text{BF}_3]$ are predicted to be thermodynamically stable.“ Als Beleg dafür wird jeweils die Zersetzung zu monomerem(!), gasförmigem Singulett- C_6F_4 berechnet. Die bewährte zwitterionische Schreibweise offenbart hingegen die Möglichkeit zur exothermen und exergonen Fluoridabspaltung durch das Lewis-acide Kohlenstoffatom. In Gleichung (1) sind für die Reaktion aus



Platzgründen nur zwei der vielen möglichen Resonanzformeln von $\text{OC-C}_6\text{F}_4-\text{BF}_3$ verwendet. Die Verwendung ausgewogener Lewis-Formeln legt gerade diese Reaktion, die in Lit. [2] komplett unterschlagen wurde, nahe. Analog ist die aus der klassischen Notation unschwer erkennbare Zersetzung des Diazonium-Trifluoroborat-Zwitterions $\text{NN}^+-\text{C}_6\text{F}_4-\text{BF}_3^-$ zu den erwarteten Produkten $\text{C}_6\text{F}_5-\text{BF}_2$ und N_2 mit $-187/-228 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark exotherm/exergon (BP86/def2-TZVPP). Die ausschließliche Verwendung der dativen Notierung verschleiert hier die chemische Reaktivität und verhindert den Blick auf natürliche Folgereaktionen, die man mit obigen Lewis-Formeln einfach a priori herleiten könnte (weitere Beispiele finden sich in Lit. [1]).

Rechnungen und Analysen beiseite! Ist es denn wirklich notwendig, zur Bindungsbeschreibung erst den Computer einzuschalten und eine quantenchemische Rechnung durchzuführen? Bindungskonzepte müssen doch aus sich selbst heraus verständlich und auch im Bereich der Oberstufe an der

[*] Dr. D. Himmel, Prof. Dr. I. Krossing
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
und Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
Universität Freiburg
Albertstraße 19, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de
Prof. Dr. A. Schnepf
Universität Tübingen (Deutschland)

Schule vermittelbar sein. Ein Konzept soll auch auf dem vielzitierten Bierdeckel hilfreich sein!

Was ist nun eine dative Bindung? GF konstatiert „Dative Bindungen können durchaus sehr stark sein, kurze interatomare Abstände aufweisen und mit einer hohen Ladungsübertragung verbunden sein“ und sieht diesbezügliche neuere Arbeiten als „kein[en] Widerspruch, sondern eine Erweiterung des Wissens über die dative Bindung“. Aus unserer Sicht ist seine starke dative Bindung nichts weiter als ein Synonym für eine normale Bindung, die gegebenenfalls ionische Grenzformeln zur Beschreibung benötigt.

Wir bleiben bei der Auffassung von Haaland.^[4] Wesentliche Charakteristika der durch einen Pfeil dargestellten dative Bindung sind deren Schwäche, der im Vergleich zu typischen Einfachbindungen deutlich größere Atomabstand sowie eine eher geringe Ladungsübertragung. In diesem Kontext erscheint uns GFs „Erweiterung des Wissens“ nicht nur als Widerspruch, sondern gewissermaßen als Zirkelschluss. Wir verdammen die Verwendung der dative Schreibweise keineswegs und halten sie in vielen Fällen für sinnvoll und wertvoll. Sie muss jedoch in den Kontext gesetzt werden, sodass der Nutzen für die Beschreibung deutlich wird. Will man einen Teilespekt einer Verbindung – auch als Denkansatz, wie von GF entwickelt – plakativ hervorheben, so kann man dies gerne tun. Die Verbindung sollte dann aber nicht unter diesem Teilespekt verkauft werden, wie Abbildung 2 augenzwinkernd zu verstehen geben soll ...

Diese Replik soll zugleich für eine Berichtigung zu unserem Essay genutzt werden: Professor Thiel vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim hat uns darauf hingewiesen, dass wir den Titel der Publikation *Synthesis and Structure of Carbene-stabilized N-centered Cations*

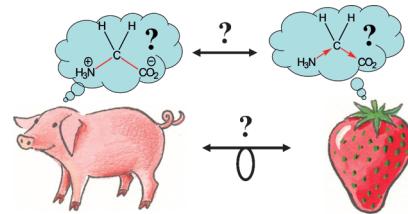


Abbildung 2. Eine Analogie zum Verständnis: Man kann Leberwurst auch schon mal plakativ als Schweinemarmelade bezeichnen. Im Supermarktregal freilich ist sie zwischen Himbeer- und Erdbeermarmelade fehl am Platz.

$[L_2N]^+$, $[L_2NR]^{2+}$, $[LNR_3]^{2+}$, and $[L_3N]^{3+}$ (*Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3542–3546) nicht korrekt zitiert haben. In der Tat haben wir aus dem Titel – und bestärkt durch die Notation in Schema 1 dieser Publikation – sinngemäß ein ligandenstabilisiertes N³⁺ herausgelesen und den Publikationstitel fälschlicherweise zu diesem Begriff verkürzt. Wir bitten die Leser und insbesondere die Autoren der Arbeit für die ungenaue Zitation des Titels um Entschuldigung.

Eingegangen am 7. März 2014

-
- [1] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152–6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.
 - [2] D. Himmel, A. Schnepf, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378–382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.
 - [3] C. Goedecke, R. Sitt, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11259–11265.
 - [4] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
-