

The Chemical Bond

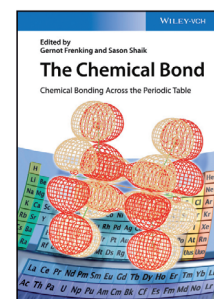
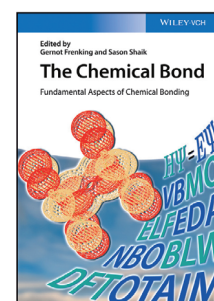
Die chemische Bindung ist das wichtigste Konzept der Chemie: Die Präsenz, die Bildung und der Bruch von Bindungen sind die Grundlage für unser Verständnis von Molekülen, einschließlich ihrer Struktur, Eigenschaften und chemischen Reaktionen. Obwohl die Definition der chemischen Bindung im IUPAC Gold Book zweifellos korrekt ist („Wenn die zwischen zwei Atomen oder Atomgruppen wirkenden Kräfte zur Bildung einer stabilen, unabhängigen molekularen Einheit führt, nimmt man die Existenz einer chemischen Bindung zwischen diesen Atomen oder Atomgruppen an.“), so ist sie nicht besonders nützlich für unser Verständnis, denn sie berücksichtigt nicht deren Ursache, die Wechselwirkungen zwischen Atomkernen und Elektronen in einem Molekül. Das zweibändige Lehrbuch *The Chemical Bond*, herausgegeben von Frenking und Shaik, mit Beiträgen einer Vielzahl angesehener Experten des Fachgebiets, befasst sich mit der Vertiefung und Erweiterung unseres Verstehens dieses Themas. Im ersten Band (*Fundamental Aspects of Chemical Bonding*) werden „grundlegende Aspekte der chemischen Bindung“ eingeführt, während im zweiten Band (*Chemical Bonding Across the Periodic Table*) der Fokus auf Beispielen mit Elementen aus allen Bereichen des Periodensystems gesetzt wird. Obwohl der Kaufpreis ein wenig hoch für die meisten Chemiedoktoranden erscheint, sollte dieses Werk in keiner persönlichen Bibliothek eines modernen Chemikers fehlen. Aufgrund seiner Lehrbuch-Komponenten, seiner Übersichtskapitel zu modernen Methoden zur Bindungsanalyse und seiner gut ausgewählten Beispiele sollten in der Tat diese beiden Bände Teil jeder wohlsortierten Chemiebibliothek sein.

Wir sollten trotzdem erwähnen, dass dieses Werk auch einige der typischen Nachteile herausgegebener Bücher aufweist: verschiedene Autoren bevorzugen verschiedene Stilarten. Dies kommt insbesondere dadurch zur Geltung, dass Wiley einige neue und nützliche Möglichkeiten eingeführt hat, die die Lesbarkeit von Büchern verbessern: z. B. ist es möglich, Formeln farblich zu gestalten und somit durch konsistente Farbkennzeichnungen der einzelnen Terme diese in Herleitungen insbesondere langer Gleichungen leichter wiedererkennbar zu gestalten, oder Kasteneinschübe können in enzyklopädischer Form Erklärungen eines Begriffs vermitteln, ohne den Textfluss zu stören. Diese Konzepte wurden von den Autoren unterschiedlich aufgenommen, einige nutzen, andere ignorierten sie, was zu einem etwas inkonsistenten Gesamteindruck führt und unter-

schiedliche Lesestile in den Einzelkapiteln erfordert.

In der Chemie, einer der traditionsreichsten Naturwissenschaften, war die chemische Bindung seit vielen Jahren Thema intensiver Forschung und kontroverser Debatte. Die frühe Quantenmechanik erlaubte die Analyse der Elektronen(um)verteilung in einem Molekül oder Festkörper und ermöglichte somit das Verständnis der grundlegenden Bindungstypen. Da die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für chemisch relevante Systeme unmöglich ist, erfordert die Projektion der komplexen Vielteilchen-Information auf einfach verständliche Einteilchenbilder, d. h., einzelne Elektronen oder Elektronenpaare, um neue Strukturen aufgrund von Analogien, Erfahrungen und/oder Intuition vorherzusagen. Dies hatte verschiedene Zugänge zum Problem der chemischen Bindung zur Folge. Selbstverständlich beinhalten all diese Zugänge notwendigerweise Vereinfachungen, die in einigen Fällen gute, in anderen weniger gute Ergebnisse liefern. Die dadurch hervorgerufenen Kontroversen sind selbst noch in diesem vorliegenden Werk präsent. Insbesondere verweisen wir auf die lebhafteste Debatte zwischen Richard F. W. Bader und Gernot Frenking, einem der Herausgeber dieser Bände. Bader versinnbildlichte die chemische Bindung durch die einzige einfach zugängliche Vielteilchengröße: die Elektronendichte, während Frenkings Argumente auf der Notwendigkeit des Verständnisses der einzelnen Orbitalwechselwirkungen (Einteilchenbild) basierten. Ähnlich geartete Kontroversen gab es zwischen Vertretern der beiden üblichen Einteilchenbilder – der Valenzbindungs(VB)- und Molekülorbital(MO)-Theorien. In diesem Buch wird der Versuch unternommen, diese Kontroversen zu überbrücken, da jedes Bild, einschließlich der daraus abgeleiteten Konzepte – berücksichtigt wurde. Der globale, Elektronendichte-basierte Zugang wird in den Kapiteln über die Bader-Theorie (oder Quantentheorie der Atome in Molekülen, QTAIM), die Elektron-Delokalisierungsfunktion (ELF) und die konzeptionelle Dichtefunktionaltheorie (CDDFT) berücksichtigt. Für die beiden Einteilchenbilder wird versucht, die zunächst widersprüchlichen VB- und MO-Theorien zu überbrücken. Dazu werden moderne Entwicklungen genutzt: neue Partitionierungsverfahren, einschließlich der Methoden der natürlichen Bindungsortbitale („natural bond orbitals“, NBO) und der Block-lokaliserten Wellenfunktion (BLW). Die Energiezerlegungsanalyse, kombiniert mit der „Frozedensity“-Näherung, ist vielleicht der eleganteste Weg, eine Brücke zwischen den beiden wichtigsten Verfahren zu schlagen, und sie ist ebenfalls Thema dieses Buches.

Der erste Band beschäftigt sich mit den grundlegenden Aspekten der Beschreibung der



The Chemical Bond
Zwei Bände. Herausgegeben von Gernot Frenking und Sason Shaik. Wiley-VCH, Weinheim, 2014. 1004 pp., geb., 229.00 €. — ISBN 978-3527333189

chemischen Bindung, die selbstverständlich mit der Verteilung (oder Umverteilung) der Elektronen im Molekül verbunden sind. Leider vermissen wir den kürzlich verstorbenen Bader und seine persönliche Sicht hinsichtlich der Elektronendichte und deren Beitrag zur chemischen Bindung. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem ist die Elektronendichte ausreichend zur Beschreibung eines jeden molekularen Systems und daher der Ursprung der chemischen Bindung. Daraus folgt, dass sie ausreichend zur Erklärung eines jeden Bindungstyps sein sollte. Der Band enthält die Bader-Theorie im exzellenten Kapitel 8, wo die Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) eingeführt wird – einschließlich einer historischen Exkursion, die kritisch die verschiedenen Entwicklungsstufen der Bader-Theorie beleuchtet. In Kapitel 9 wird dann in der Tat gezeigt, dass diese Theorie einen direkten Vergleich zwischen berechneter Elektronendichte und ihrer Deskriptoren mit modernen Experimenten ermöglicht.

Der zweite Band enthält 18 Kapitel und beinhaltet eine Sammlung von Anwendungen von quantenchemischen Theorien, um einen detaillierten Einblick in die Natur der chemischen Bindung über die ganze Vielfalt der Elemente des Periodensystems zu geben. Selbstverständlich ist die Anzahl interessanter Beispiele unbegrenzt, und es ist schwierig, sie in wohldefinierte Abschnitte zu gliedern. Die ersten sechs Kapitel beschreiben Moleküle mit Hauptgruppenelementen, in den nächsten vier Kapiteln werden Übergangsmetallkomplexe behandelt. Eine detaillierte Übersicht über Lanthanoide und Actinoide ist in Kapitel 11 zu finden. Die chemische Bindung in Clustern, Festkörpern und Oberflächen wird ebenso in verschiedenen Abschnitten diskutiert. Der letzte Teil des Buches ist Dispersionswechselwirkungen sowie Wasserstoff- und Halogenbrücken gewidmet. Ein verwandtes Konzept der chemischen Bindung ist die Aromatizität, die in den mittleren Kapiteln revidiert ist.

Im Folgenden fassen wir den Inhalt beider Bände mit Hinweis auf ausgewählte Kapitel zusammen:

Band 1

Das Einteilchenbild wird sehr tiefgründig behandelt. Orbitale, entweder in kanonischer Form (MOs) oder überführt in Valenzbindungorbitale (VBs) sind die grundlegenden Mittel, um die chemische Bindung zu beschreiben. Das Einteilchenmodell liefert ein ebenso intuitiv bildliches wie auch mathematisch präzises Bild von dem, was passiert, wenn ein Elektron dem effektiven Potential einer molekularen Umgebung ausgesetzt ist. Die Analyse der Elektronendelokalisierung vom Standpunkt der kinetischen Energie und das Virtualtheorem sind seine Grundlagen (Kapitel 1).

Großer Aufwand wurde betrieben, um die anscheinend gegensätzlichen Standpunkte der MO- und VB-Theorien zu verbinden, was wir als einen sehr wertvollen Beitrag dieses Buches ansehen (Kapitel 2 und 5). Wichtige Werkzeuge, die helfen, Bindungskonzepte zu verstehen, sind die natürlichen Bindungorbitale (NBO, Kapitel 3), wo der Leser neben den theoretischen Grundlagen viele nützliche Tipps und Tricks erhält. Ebenso wird die Energiezerlegungsanalyse (EDA, Kapitel 4) in aller Ausführlichkeit und anhand nützlicher Beispielmoleküle dargelegt. Ein weiteres wichtiges Analysewerkzeug ist die Elektronlokalisierungsfunktion (ELF, Kapitel 10), die eingeführt und auf Moleküle und Festkörper angewendet wird.

Die Ladungsverschiebung ist eine grundlegende Größe der VB-Theorie, insbesondere wenn polare oder Donor-Akzeptor-Systeme zugeordnet werden sollten. Darüber hinaus werden die drei Konzepte VB-Theorie, Bader-Theorie und ELF verglichen, und es wird aufgezeigt, dass sie in ihren Schlussfolgerungen im Einklang stehen, sowie bezüglich wichtiger Details in der Analyse der chemischen Bindung eines Moleküls komplementär zueinander sind. Die VB-Theorie wird durch ein Kapitel über das BLW-Verfahren ergänzt, das wohl die einfachste und effizienteste VB-Methode, basierend auf ersten Prinzipien, darstellt. Die Theorie ist jedoch immer noch nicht ausgereift und daher noch nicht in allen Situationen anwendbar. Sie wird momentan erweitert zur verallgemeinerten BLW-Methode, die ein breiteres Anwendungsspektrum abdecken wird (Kapitel 6).

Im didaktisch exzellenten Kapitel 7 wird konzeptionelle DFT von der DFT-Standardformulierung abgeleitet und damit molekulare Reaktivität eingeführt, einschließlich der globalen und lokalen Reaktivitätsdeskriptoren, Pearsons Modell der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) und verwandter Größen wie der Fukui-Funktion.

Kapitel 11 ist schließlich dem Einfluss der Relativität auf die chemische Bindung gewidmet. Es befasst sich mit dem Einfluss skalarrelativistischer Effekte, die die Änderung der trägen Masse der Elektronen bei hoher Geschwindigkeit berücksichtigen, und dessen Bedeutung für Valenzbindungen dargestellt, z.B. für die s-Schalen-Kontraktion in Metallen und für Ionisierungspotentiale. Die Rolle relativistischer Effekte, einschließlich der Spin-Bahn-Kopplung, wird anhand von Beispielen einer Reihe von Molekülen und Festkörpern beschrieben.

Damit gibt der erste Band einen vollständigen Überblick über den aktuellen Stand der Theorie der chemischen Bindung, wobei auf Methoden und Theorien eingegangen wird, mit dem Versuch, sie sofern möglich in Zusammenhang zu stellen.

Band 2

Die Grundprinzipien der chemischen Bindung der Hauptgruppenelemente und wichtige Trends im Periodensystem sind durch Kaupp dargelegt. Großer Wert wird auf die Hybridisierungsdefekte von s- und p-Valenzelektronen von Orbitalen ungleicher Größe gelegt, um die wichtigsten chemischen Trends zu erklären, z.B. die Abhängigkeit vom Effekt des inerten Elektronenpaares auf die Elektronegativität der Liganden oder Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen. Selbst Hypervalenzen können mit dem Effekt der „primogenen Abstoßung“ erklärt werden. Desweiteren wird die Rolle der äußeren d-Orbitale auf Bindungen diskutiert und auf relativistische Effekte eingegangen.

Die EDA gibt, im Prinzip, ohne Notwendigkeit einer Referenzverbindung eine quantitative Beschreibung der σ - und π -Bindungsstärke. Wie in jedem Energiezerlegungsschema ist das Hauptproblem die Definition geeigneter Fragmente. Das Molekül interessiert diese Fragmentierung selbstverständlich nicht; es wird die Elektronen jeweils so verschieben, dass die chemische Bindung zwischen den Fragmenten maximiert wird. Frenking stellt die Beiträge seiner Arbeitsgruppe zur EDA-basierten Bindungsanalyse von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallverbindungen in drei Kapiteln zusammen.

Die Hückel-Regel, die Oktettregel, die 18-Elektronen-Regel oder die Wade-Regel sind einige der mächtigsten Werkzeuge, um die Struktur und elektronische Struktur von Molekülen und Festkörpern zu verstehen, zu klassifizieren und vorherzusagen. Man kann also versuchen, mit einfachen Elektronenzählregeln die Komplexität der chemischen Welt zu reduzieren. Es ist faszinierend zu lernen, dass eine einfache Modifizierung der Wade-Regel (die „mno-Regel“) die Bindung in Borsystemen, in denen Vielzentrenbindungen dominieren, erklären kann, z.B. in makropolyedrischen Boranen, Metallaboranen, Bor-reichen Festkörpern und polyedrischen Metallkomplexen (Kapitel 5).

Theoretisch kann ein zweiatomiges Übergangsmetallsystem bis zu sechs Bindungen bilden, die korrekte Bindungsbeschreibung von Molekülen mit Fünf- oder Sechsfachbindungen erfordert jedoch sehr anspruchsvolle quantenchemische Be-

rechnungen, z.B. Multireferenzmethoden. Gagliardi erklärt im Detail, wie die chemische Bindung dieser faszinierenden Systeme analysiert werden kann (Kapitel 9). Insbesondere das Konzept der effektiven Bindungsordnung (EBO) kann genutzt werden, um den Grad der Vielfachbindungen in Systemen wie Re_2Cl_8^- oder in M_2 -Einheiten enthaltenden Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zu bestimmen. Ebenso helfen uns die Fortschritte der Quantenchemie, die Bindung im f-Block zu verstehen. Es gibt jedoch verschiedene technische Probleme in der Computerchemie der f-Elemente, da sie eine starke Elektronenkorrelation und gleichzeitig relativistische Effekte aufweisen. Daher könnten verschiedene Zugänge nötig sein, um eine gründliche Beschreibung des Bindungscharakters in Verbindungen mit f-Elementen zu erreichen. Diese technischen Herausforderungen und einige Beispiele für die Nutzung verschiedener theoretischer Zugänge sind in Kapitel 11 dargelegt.

London-Dispersionsbindungen oder Wasserstoffbrücken sind schwächer als die Vielzahl der chemischen Bindungen, die in den beiden Bänden diskutiert sind. Aber sie sollten trotzdem nicht als unwichtig erachtet werden. Diese schwachen Wechselwirkungen sind entscheidend für die räumliche Organisation von Molekülen und für das Verständnis von vielen biologischen Prozessen. Grimme beschreibt die Bedeutung der Dispersionsbindungen in der Chemie und verschiedene theoretische Methoden zu deren Behandlung (Kapitel 16), und Hirao und Wang geben eine Übersicht über die vielen Wege, Wasserstoffbrücken zu erhalten und zu beschreiben (Kapitel 17).

Zusammenfassend präsentieren Frenking und Shaik eine exzellente Zusammenfassung des aktuellen Stands der Theorie der chemischen Bindung (Band 1) und ergänzen sie mit ausgewählten Anwendungsbeispielen (Band 2), in denen modernen Konzepte auf aktuelle Fragen dieses faszinierenden Forschungsfelds angewendet werden.

Gabriel Merino

CINVESTAV Unidad Merida, Merida (Mexiko)

Thomas Heine

Department of Engineering and Science
Jacobs University of Bremen

DOI: 10.1002/ange.201412068