



Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry

Dieses Nachschlagewerk enthält kurze Kapitel, in denen das Gebiet Quantenmechanik in der bioanorganischen und anorganischen Chemie unter vielfältigen Aspekten beleuchtet wird. Das Buch ist ein kühner Versuch, ein umfassendes Bild eines breitgefächerten und extrem dynamischen Forschungsgebiets zu zeichnen. Die 40 von Experten verfassten Kapitel sind in drei Abschnitte eingeordnet, die Beschreibungen quantenmechanischer Rechenmethoden (Abschnitt 1) und entsprechender bioanorganischer (Abschnitt 2) und anorganischer Studien (Abschnitt 3) enthalten. In den meisten Kapiteln wird auf andere Beiträge verwiesen, was eine gewisse Geschlossenheit erkennen lässt. Die einheitlich aufgebauten Kapitel sind zwar recht kurz, aber ihre Bibliographien reichen generell aus, sodass der Leser auf alle wichtigen Originalarbeiten zurückgreifen kann. Außerdem enthält jedes Kapitel eine Liste mit Literaturvorschlägen und ein Glossar mit Erklärungen der Ausdrücke. Das Sachwortverzeichnis und die Definitionen der Akronyme am Ende des Buchs sind sehr hilfreich, auch wenn an manchen Stellen eine gewisse Inkonsistenz auffällt.

Der erste Abschnitt umfasst 14 Kapitel. In drei Kapiteln wird das Kombinationsverfahren Quantenmechanik/Molekülmechanik (QM/MM) beschrieben. Der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sind ebenfalls drei Kapitel gewidmet. In vier Kapiteln werden Wellenfunktionstheorie(WFT)-Methoden wie Ab-initio- und semiempirische Verfahren behandelt. Theoretische Methoden für Anwendungen in der NMR- und IR-Spektroskopie, der pK_s - und Redoxpotential-Berechnung finden sich in drei Kapiteln. Ein Kapitel über die „energy decomposition analysis“ und eines über eine neue MM-Methode für Berechnungen von anorganischen und bioanorganischen Komplexen vervollständigen diesen Abschnitt über quantenmechanische Methoden.

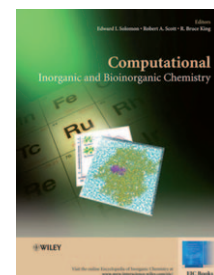
Im lehrbuchhaften Beitrag von Ryde über QM/MM steht die Verbindung zwischen QM und MM im Mittelpunkt, wobei er vor allem auf korrigierende Anpassungen der elektrostatischen QM/MM-Wechselwirkungen eingeht. Er erörtert Fehlerquellen in Strukturberechnungen und stellt eine Methode zur Verfeinerung der Strukturen vor. Komplikationen in QM/MM-Rechnungen wie der Fall, dass ein entferntes Wassermolekül plötzlich eine neue Wasserstoffbrücke eingeht, werden ebenfalls diskutiert. Außerdem liefert Ryde praktische Instruktionen zur Durchführung von QM/MM-Rechnungen.

Die Kapitel von Morokuma, Lundberg und Neese et al. enthalten mehr Beschreibungen von

Anwendungen. Morokuma beschäftigt sich vor allem mit der ONIOM-Methode, und in Lundbergs Beitrag wird eine interessante Anwendung einer QM/MM-Methode in der Spektroskopie beschrieben. Neese et al. heben zu Recht ein großes Problem bei QM/MM-Rechnungen hervor: Wenn zusammen mit QM/MM-Rechnungen nicht die verwendeten Parameter veröffentlicht werden, ist es für Kollegen nicht einfach, die Ergebnisse zu reproduzieren. Beispielsweise ist es unmöglich, eine QM/MM-Rechnung nachzuvollziehen, wenn die Koordinaten des MM-Teils in der Publikation nicht angegeben sind. Obwohl die QM/MM-Methode in den drei Kapiteln unter etwas verschiedenen Aspekten behandelt wird, kommen nicht wenige Wiederholungen vor. Dies scheint unvermeidbar, aber in der nächsten Ausgabe könnte man dennoch ein einziges, umfassendes Kapitel einplanen.

Erörterungen der DFT-Funktionale von Rappoport et al., eine Beschreibung der zeitabhängigen DFT (TDDFT) von Autschbach und eine Diskussion über Anwendungen der DFT in der NMR von Kaupp und Bühl bilden die drei Kapitel über DFT. Die Beiträge sind informativ, aber einige Ausführungen sind für Bioanorganiker oder Anorganiker zu fachspezifisch. Der Beitrag von Autschbach bietet eine ausgezeichnete Übersicht über Vor- und Nachteile der DFT gegenüber der Wellenfunktionstheorie (WFT). Beispielsweise ist in der DFT die „Jakobsleiter“ nicht systematisch, während man in der WFT schnell die „Skalierungsgrenze“ erreicht. Der Rest des Beitrags ist der TDDFT und dem Problem bei der Berechnung von Ladungstransferprozessen gewidmet. Wichtige Kernaussagen sind am Ende des Kapitels zusammengefasst.

Das Kapitel von Rappoport et al., das mit „Which Functional do I Use?“ überschrieben ist, ist ein humorvoll verfasster Leitfaden für den „ratlosen Anwender“, der aus „Hunderterten von verschiedenen Funktionalen“ eines auswählen muss. Die Klassifizierung der Funktionale wird mithilfe der „Jakobsleiter“ erklärt, aber auch die Kriterien „nichtempirisch“, „ein bisschen empirisch“ und „mehr als empirisch“ werden angeführt. Beispiele verschiedener Funktionalklassen werden besprochen, und die durchschnittlichen Abweichungen ausgewählter Funktionale sind in Tabellen zusammengefasst. Meines Erachtens vergessen die Autoren hier zu betonen, dass das B3LYP-Funktional für Berechnungen von Häm-Enzymen und synthetischen Systemen sehr gut geeignet (ähnlich wie hoch korrelierte WFT-Methoden) und in Berechnungen von Nicht-Häm-Systemen ebenfalls brauchbar ist. Wie die folgenden Kapitel über Anwendungen zeigen, ist B3LYP das in der theoretischen bioanorganischen Chemie am häufigsten verwendete Funktional. Kaupp und Bühl demonstrieren in ihrem Beitrag, dass Berechnungen von



Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry
Herausgegeben von
Edward I. Solomon, Robert A. Scott und R. Bruce King.
John Wiley & Sons,
Hoboken 2009. 614 S., geb.,
155.00 €, ISBN 978-0470699973

NMR-Spektren bei der Strukturaufklärung von Enzymen und anderen komplizierten Molekülen auf eine Stufe mit NMR-Experimenten gestellt werden können. Mit Ausnahme dieses Kapitels könnten die Kapitel über DFT-Methoden, wie schon bei den Beiträgen über QM/MM angeregt, in einem einzigen Übersichtsartikel zusammengefasst werden, da auch hier die Themen oft überlappen.

Die vier Kapitel über WFT-Methoden stammen von Gorelsky, Schlegel et al., Peterson und Roos. Gorelsky beschreibt auf drei Seiten, ausgehend von Hartree-Fock-Rechnungen über CASPT2 zu RASSCF, Ab-initio-Methoden. Fünf Seiten sind dann den semiempirischen Methoden gewidmet. Im Kapitel von Roos steht der CASSCF/CASPT2-Ansatz für schwere Elemente enthaltende Moleküle im Mittelpunkt. Peterson geht in seinem Beitrag auf Gaussian-Basisätze ein, während Schlegel et al. die Spinkontamination und deren Bedeutung in der WFT und DFT erläutern. Auch in diesen Kapiteln über WFT fallen die vielen Themenüberschneidungen auf.

Frenking et al. diskutieren in ihrem Beitrag die Anwendung der „energy decomposition analysis“ auf Bindungen; die Methode selbst wird kaum beschrieben. Deshalb passt dieses Kapitel meines Erachtens besser in den dritten Abschnitt über Berechnungen anorganischer Moleküle. Das von Lehnert verfasste Kapitel ist der Anwendung der zentrierten Normalkoordinatenanalyse in der Schwingungsspektroskopie gewidmet. Deeth beschreibt in seinem Beitrag die Entwicklung der Ligandenfeld-Molekülmechanik-Methode, die sich sicher als eine willkommene Ergänzung der quantenmechanischen Methoden erweisen wird.

In den 13 Kapiteln des zweiten Abschnitts werden Anwendungen in der bioanorganischen Chemie beschrieben. Im ersten Kapitel erläutert Friesner die Grundlagen und die Vor- und Nachteile der QM(DFT)/MM-Methode. Anschließend geht er kurz auf deren Anwendungen auf Cytochrom P450 und die Methan-Monooxygenase (MMO) ein. Aufgrund der breiten Methodenbeschreibung hätte dieses Kapitel auch sehr gut zu den Kapiteln über QM/MM im ersten Abschnitt gepasst. Noodleman und Case erörtern in ihrem Beitrag die Generierung von Spinleitern in Multispinsystemen mithilfe des „Broken-symmetry“(BS)-Ansatzes und stellen Methoden für die Berechnung von Redoxpotentialen und pK_S -Werten vor, deren Anwendung sie anhand von $[nFe, mS]$ -Redoxclustern veranschaulichen. Auch dieses Kapitel gehört meiner Meinung nach in den ersten Abschnitt in Nachbarschaft zum Kapitel über Spinkontamination. Weiterhin hätte man darauf hinweisen können, dass die Zustandskonstruktion aus BS-Wellenfunktionen auf dem Valenzbindungsmodell beruht.

Das Kapitel von Siegbahn über das O_2 -entwickelnde Zentrum ist eine Detektivstory, die zeigt, wie das Zusammenspiel von Modellrechnungen, Strukturchemie und Mechanismusuntersuchungen zu einer vernünftigen Erklärung eines wichtigen Prozesses in der Natur führen kann. Im folgenden Kapitel erläutern Solomon et al. die Bestimmung des Kovalenzcharakters und der Reaktivität von Eisen(III)-Catechol-Bindungen in einigen Enzymen mithilfe der Röntgen-Absorptionsspektroskopie (L-Kanten-XAS). Brunhold beschreibt in seinem Beitrag auf DFT- und QM/MM-Methoden beruhende Untersuchungen von Mechanismen der Cofaktoren Adenosylcobalamin (AdoCbl) und Methylcobalamin (MeCbl) und der Ursachen der höchst effektiven Katalyse durch AdoCbl. Kirk et al. stellen Reaktivitätsuntersuchungen molybdänhaltiger Enzyme, der Sulfat-Oxidase und der Xanthin-Oxidase vor. Im Folgenden berichten Tuczek über die Elektronenstruktur und Mechanismen von Nitrogenasen, Bruschi et al. über Hydrogenasen, Mantri und Baik über Cisplatin und Mujika et al. über zinkhaltige Modellenzyme.

In zwei Kapiteln wird die Modellierung von Protonen- sowie Ca^{2+} -Pumpen mithilfe verschiedener Ansätze besprochen. Quennville et al. verwenden eine QM(DFT)/MM-Methode, um die Protonenpumpe in Cytochrom-c-Oxidase (CcO) zu untersuchen. Sie legen dar, dass die pK_S -Abhängigkeit des His-Liganden (am Cu-Atom) vom Redoxzustand des Cu-Atoms und die Abstoßung zwischen dem „chemischen Proton“, das den OH-Liganden in H_2O überführt, und demjenigen am His-Liganden eine Änderung der freien Energie bewirken, welche die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale in der Membran kompensiert und somit den Protonentransfer ermöglicht. In der QM/MM-Untersuchung von Bu und Cukier werden die Protonen durch eine „Proton-Wellenfunktion“ und alle schweren Atome durch den MM-Teil beschrieben.

Der zweite Abschnitt endet mit einem sehr interessanten Bericht von Jensen über die chemische Entwicklung von Metallzentren. Der Autor versucht zu zeigen, dass die Verwendung von Berechnungen sehr einfacher Größen wie BDE, Ionisationspotential (IP), Umordnungsenergien oder Spinlücken als „chemistry first principles“ einen Einblick in die Entwicklung der verschiedenen Enzyme und der Wechselwirkungen zwischen Liganden und Metallzentren bietet.

Der dritte Abschnitt enthält 13 Kapitel über quantenchemische Rechnungen in der anorganischen Chemie. In erster Linie werden neben einigen Übergangsmetallen und ihren Komplexen auch Hauptgruppenelemente behandelt. Gosh et al. beschäftigen sich in ihrem Beitrag mit Übergangsmetallnitrosylkomplexen, der Debatte um den Formalismus des Oxidationszustands und der

Enemark-Feltham-Notation sowie Strukturen und Eigenschaften von Häm- und Nicht-Häm-Komplexen. Dieses Kapitel hätte auch im zweiten Abschnitt platziert werden können. Im folgenden Kapitel berichtet Szilagyí über „nicht unschuldige“, an Reaktionen teilnehmende Liganden, ihre experimentelle Charakterisierung durch XAS und über DFT-Rechnungen. Bei solchen Liganden tritt eine ausgeprägte Vermischung der Metall-d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen auf, die soweit geht, dass das herkömmliche Verständnis von einem bindenden und antibindenden Zustand umgekehrt wird. Eisen-Schwefel-Cluster sowie Nickel- und Kupfer-Komplexe mit Pinzettenliganden werden besprochen. Aus irgendeinem Grund werden Oxo-Häm-Komplexe, in denen der Porphyrinligand „nicht unschuldig“ ist, nicht erwähnt.

Das Kapitel von McGrady ist der M-M-Mehrfachbindung in Übergangsmetallen und f-Block-Metallen gewidmet, wobei neue Bindungstypen vorgestellt werden (δ und ϕ). Eine Erörterung der Mehrfachbindungen von Elementen der Gruppen 13 und 14 erfolgt im Beitrag von Sliaghi-Dumitrescu. Hier wird die Bedeutung von Donor-Akzeptor-Orbitalwechselwirkungen und Fragmentpromotionsenergien betont. In ihrem informativen Beitrag behandeln Gutier et al. Übergangsmetallcluster unter dem Aspekt der Polyeder-Gerüstelektronenpaar-Theorie (PSEP), die auf theoretischen Elektronenabzählregeln wie den Wade-Mingos-Regeln beruht. Sie wurde entwickelt, um die Stabilität von Clustern zu erklären. Im nicht minder informativen Kapitel von Shameema und Jemmis stehen Elektronenabzählregeln wie die mno-Regeln, Hoffmanns Konzept der bevorzugten Fragmente für die relative Isomerstabilität und das Konzept der Orbital(überlappungs)kompatibilität von Jemmis im Mittelpunkt. Ein verwandtes Thema, die Erweiterung der Theorien von Aromatizität und Antiaromatizität usw. auf Metalle und Metalloide, greifen Zubarov und Boldyrev in ihrem interessanten Beitrag auf. Außerdem beschäftigen sie sich mit der Adaption dem von ihnen entwickelten Ansatz des „natural density partition“ für die Analyse dieser Moleküleigenschaften. Themenverwandt ist auch das Kapitel von Poblet und López über Polyoxometallat-Ionen. Gut verständlich erklären die Autoren Elektronenstrukturen, Isomere und Reaktivität dieser riesigen Cluster – der bis dato größte besteht aus mehr als 2300 Atomen.

Im folgenden Kapitel erörtern Mariano et al. zunächst Reaktionsmuster von „nackten“ und ligierten Metallionen in der Gasphase, wobei die

Zweizustandsreaktivität etwas im Vordergrund steht. Anschließend gehen sie auf die Modellierung enzymatischer Reaktionen der Methionin-Aminopeptidase ein und erläutern, warum Zn^{2+} als das geeignetste Metallion für diese Reaktion erscheint. Dieses Kapitel hätte meines Erachtens sehr gut in den zweiten Abschnitt gepasst. Der Beitrag von Dolg und Cao ist ein ausgezeichnete Bericht über Berechnungen von Lanthanoid- und Actinoidatome und entsprechenden Verbindungen. In erster Linie werden Methoden besprochen, was eigentlich für die Aufnahme dieses Kapitels in den ersten Abschnitt spricht. In den abschließenden drei Kapiteln berichten Kaltsoyanis, Chantal und Dixon über anspruchsvolle Berechnungen der Eigenschaften von Verbindungen mit schweren Elementen, wobei Wechselbeziehungen, relativistische Effekte, Spin-Orbital-Kopplungseffekte usw. diskutiert werden.

Fazit: Dieses großartige Werk sollte in allen Fachbibliotheken zu finden sein. Interessierte Leser werden mit Sicherheit aus der detaillierten Beschreibung aktueller theoretischer Methoden und der enormen Fülle von Informationen über deren Anwendungen in der bioanorganischen und anorganischen Chemie ihren Nutzen ziehen. Da in vielen Kapiteln über Anwendungen technische Details mehr im Vordergrund stehen als Einführungen oder allgemeine Prinzipien, ist die Lektüre dieser Kapitel für unerfahrene Wissenschaftler nicht einfach. Außerdem werden in vielen Kapiteln die gleichen technischen Fragen und Probleme hinsichtlich DFT-Rechnungen diskutiert. Wer sich mit den wichtigsten Kapiteln intensiv befasst, könnte dies als monoton und lästig empfinden, aber in einer Enzyklopädie ist es vielleicht notwendig, um die Eigenständigkeit der Kapitel zu gewährleisten. Bei einer Aktualisierung könnten dieses Manko und auch eine etwaige Reorganisation der Kapitel berücksichtigt werden. Des Weiteren halte ich es für nützlich, zu Beginn eines Kapitels den Inhalt kurz zusammenzufassen. Eine große Herausforderung wird es sein, dieses ausgezeichnete Werk hinsichtlich der sich dynamisch entwickelnden Gebiete Anwendungen und DFT-Methoden in einer späteren Ausgabe auf den neuesten Stand zu bringen.

Sason Shaik

Institute of Chemistry, Lise Meitner Minerva Center
for Computational Quantum Chemistry
The Hebrew University, Jerusalem (Israel)

DOI: 10.1002/ange.201000436