

Orbital Interactions in Chemistry

In den dreißig Jahren seit Erscheinen der ersten Auflage dieses Buchs hat sich das Feld der theoretischen und Computerchemie in spektakulärer Weise weiterentwickelt. Glücklicherweise haben sich die Autoren entschlossen, ihren ursprünglichen Orbitalansatz zur Beschreibung von Bindung, Stereochemie und Reaktivität beizubehalten, und Leser, die mit der ersten Ausgabe vertraut sind, finden auch hier all die nützlichen Beschreibungen der Fragmentorbitale und Orbitalwechselwirkungsdiagramme und sollten daher keine Probleme mit der erweiterten Neuauflage haben. Hinzugekommen sind dagegen zahlreiche neue Literaturzitate, und das Buch wurde teilweise umstrukturiert. Während der Orbitalansatz in der ersten Auflage durch ein Kapitel über die theoretischen Grundlagen der Zwei-Elektronen-Terme ergänzt wurde, sind nun zwei Abschnitte über Post-Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden beigelegt. Das Titelbild präsentiert sich im ursprünglichen Design, nur dass ein anderes Orbital abgebildet ist. Dies kann als Hommage an Jeremy Burdett aufgefasst werden – einer der Autoren der ersten Auflage, der 1997 verstarb.

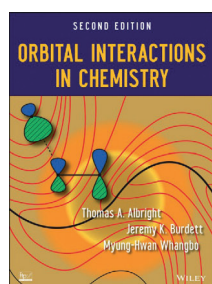
Das Buch hat doppelt so viele Seiten wie sein Vorgänger und ein größeres Format und ist somit zu unhandlich für die Lektüre auf Bahnfahrten. Wo sind also die Vorteile? Die wichtigsten Änderungen bestehen in der Hinzunahme zweier neuer Kapitel über Oberflächen und Magnetismus sowie dreier Anhänge mit detaillierten Formulierungen der Molekülorbital(MO)-Störungstheorie, einem Satz Charaktertafeln und einer Darstellung der Normalschwingungsmoden. Die beiden letztgenannten sollen beim Lesen einiger Buchteile von Nutzen sein, gleichwohl den Charaktertafeln eine üblicherweise vorhandene Spalte fehlt, die anzeigt, zu welcher Repräsentation einige einfache Funktionen gehören (x , y , z , xy ...), und daher die Klassifizierung von Atomorbitalen und Normalschwingungen nach Symmetrie erleichtert. Es ist kein Zufall, dass das Kapitel über Symmetrie am stärksten verändert und erweitert wurde. Eine höchst willkommene Ergänzung ist auch der kurze Abschnitt über Photoelektronenspektren als experimentelles Gegenstück zu den MO-Diagrammen im Kapitel über zweiatomige Moleküle. Folgerichtig begleiten viele solche Spektren über das gesamte Buch verteilt die Diskussion der elektronischen Strukturen verschiedenartiger Moleküle. Eine weitere Verbesserung ist die Einführung von Konturdiagrammen der Grenzorbitale für die wichtigsten Fragmente in Anlehnung an *A Holiday*

Coloring Book of Fragment Molecular Orbitals – ein Büchlein, das einer der Autoren 1977 veröffentlichte. Die Autoren haben gut daran getan, auch die, wenngleich weniger genauen, schematischen Zeichnungen beizubehalten, die ein besseres Gefühl für die Topologie eines Molekülorbitals vermitteln als Querschnitte durch Isoflächen. Entsprechend sind ein paar Dutzend schematischer Zeichnungen von Molekülstrukturen nun (zusätzlich) dreidimensionale Darstellungen zur Seite gestellt.

Das Buch zielt darauf ab, qualitative theoretische Erklärungen für das experimentelle beobachtete Verhalten von Verbindungen zu geben. In den meisten Fällen werden zu diesem Zweck die Stereochemie oder Bindungsparameter bestimmter Moleküle gezeigt, die als repräsentativ für wichtige Verbindungsklassen gelten. Nur selten findet man größere Datensammlungen in Form von Diagrammen oder statistischen Parametern, etwa bei der Diskussion über verbrückende und halbverbrückende Carbonylliganden oder für die Ionisationspotentiale der Gruppe-15-Hydride.

Das Buch ist eingeteilt in 24 Kapitel. Molekülorbitalkonzepte und -theorie werden in den ersten acht Kapiteln behandelt, die den Aufbau von MOs aus Fragmentorbitalen anhand einfachster Beispiele erklären: Verbindungen, die nur aus Wasserstoffatomen bestehen oder aus einem Hauptgruppenelementatom, das von zwei oder drei Wasserstoffatomen umgeben ist. In zwei weiteren Kapiteln geht es um immer noch kleine Moleküle, die sich aus einem oder zwei Hauptgruppenelementatomen und Wasserstoffatomen zusammensetzen. Daraufhin beschreiben zwei Kapitel einfache organische Moleküle wie Cyclopropan, Cyclobutan und Polyene; an Konzepten werden dabei die Wechselwirkung durch den Raum und über Bindungen sowie die Hückel-Theorie vorgestellt.

Das nächste Kapitel führt in den Formalismus und die Hilfsmittel der Bandtheorie für Kettenstrukturen und Festkörper ein; dieses Kapitel ist in der Neuauflage deutlich erweitert und liefert eine detailliertere Diskussion von Dispersion und Zustandsdichtediagrammen. Auch zwei- und dreidimensionale Systeme werden ausführlicher dargestellt, und Diskussionen zur Form von Fermi-Oberflächen und Ladungsdichtewellen sind neu, ebenso wie ein Abschnitt über das Zintl-Klemm-Konzept. Die darauf folgenden Kapitel enthalten Abschnitte über ausgedehnte Systeme, welche die Ausführungen über molekulare Verbindungen aus einem besonderen Fragment zu ergänzen. Somit werden Moleküle, Ketten und Feststoffe im Rahmen desselben Konzepts behandelt, wodurch sich das Buch von den hervorragenden Texten von Dronskowski sowie Canadell, Doublet und Iung (und – nicht zu vergessen – dem pädagogisch wertvollen Buch von Hoffmann) abhebt, die aus-



Orbital Interactions in Chemistry
2. Auflage. Von Thomas A. Albright, Jeremy K. Burdett und Myung Hwan Whangbo.
John Wiley & Sons, Hoboken, 2013. 834 S., geb., 135,60 €. ISBN 978-0471080398

schließlich auf Feststoffe beschränkt sind. Das Kapitel über hypervalente Moleküle ist in drei Abschnitte eingeteilt, wobei der erste und dritte Moleküle behandeln. Allerdings fehlt eine weitere Unterteilung, sodass es schwierig ist, den Ausführungen zu folgen oder bestimmte Beispiele zu finden. Der zweite Abschnitt dreht sich um Hypervalenz in Festkörpern, was wohl der Grund dafür ist, dass hypervalente Moleküle erst nach der allgemeinen Einführung in die Festkörpertheorie besprochen werden.

Die Kapitel über Übergangsmetallkomplexe sind nach zwei unterschiedlichen Kriterien klassifiziert: zunächst nach der Koordinationszahl (Kapitel für sechsfach, vierfach und fünffach koordinierte Komplexe), dann nach Molekülfragmenten (ein Kapitel für das planare ML_3 -Fragment, ein weiteres für ML_2^- und ML_4^- -Fragmente und eines über pyramidale ML_3^- sowie MCp^- und MCp_2^- -Fragmente). Der Abschnitt des Kapitel über vierfach koordinierte Komplexe, der Festkörper beschreibt, schließt eine ausführliche Diskussion kupferhaltiger Hochtemperatursupraleiter ein, was aber weder aus der Abschnittsüberschrift noch aus dem Stichwortverzeichnis hervorgeht. Nach der Einführung aller Fragmentorbitale folgen zwei elegante Kapitel mit Fokus auf Isolobalanalogie und Clusterverbindungen als logische Fortsetzung. Cluster werden nun gründlicher behandelt, einschließlich der ML_n -Fragmentorbitale und ihrer Beteiligung am Gerüstaufbau, der Erweiterung zu überdachten Deltaedern und eines neuen Abschnitts über bekannte Verstöße gegen die Wade-Regeln.

Die letzten beiden Kapitel sind neue Bestandteile der zweiten Auflage. Das Kapitel über Oberflächen stellt verschiedene Oberflächenarten und -bedeckungen vor und behandelt die Adsorption zweiatomiger Moleküle sowie Halbleiteroberflächen und ihre Rekonstruktion. Das abschließende Kapitel über magnetische Eigenschaften liefert dann eine subjektive Darstellung des Gebiets, die sich auf Festkörper konzentriert, aber molekularen Magnetismus, und somit die wichtigen Gebiete Spin-Crossover-Komplexe und Einzelmolekülmagnete, so gut wie ganz ausspart. So werden die Themen Spinpolarisation und Low/high-Spinzustände für paramagnetische Moleküle lediglich in dem Kapitel über organische Moleküle und Radikale diskutiert.

Anders als die vorherige Auflage enthält das Buch auch Übungsaufgaben am Ende jedes Kapitels, deren Lösungen prinzipiell auf der Internet-

seite des Verlags verfügbar sein sollten. Um Zugriff zu erhalten, muss man sich allerdings registrieren, was mir auch nach einem längeren E-mail-Austausch leider nicht gelang.

Auch ein noch so voll gepacktes Buch kann nicht allumfassend sein, und die Autoren müssen eine Auswahl treffen. Eines der kaum abgedeckten Gebiete, die Metall-Metall-Mehrfachbindung, wird in einem Abschnitt unter dem wenige aussagekräftigen Titel „Olefin ML_4 Complexes and M_2L_8 Dimers“ sowie in dem Abschnitt „Derivation of Orbitals for a C_{3v} ML_3 Fragment“ nur kurz erwähnt. Ein Blick ins Stichwortverzeichnis verweist für „metal-metal bonding“ lediglich auf die Seite, wo das Elektronenzählen mithilfe von Einfachbindungen beschrieben wird. Einige Themen – z. B. Fünffach-, Vierfach- oder Mehrfachbindungen, weiche oder harte Säuren und Basen, Spin-Crossover, Wasserstoffbrücken, intermolekulare oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Zeise-Salz, grünes Magnus-Salz, trigonale Prismen, Bailar-Verdrehung und Berry-Pseudorotation – werden zwar behandelt, sind aber schwer zu finden, sodass man sich ein detaillierteres Stichwortverzeichnis gewünscht hätte. Andere Verbindungen werden nur über ihre Formeln und nicht unter geläufigen Namen erwähnt, wie rotes Wolfram-Salz (Pt^{2+}/Pt^{4+} gemischtvalent) oder das Hogeveen-Dikation ($C_6H_6^{2+}$). Es könnte auch überraschen, dass die Formeln von Koordinationsverbindungen nicht gemäß IUPAC-Empfehlung in eckige Klammern eingefasst sind.

Die vielen interessanten Aspekte dieses Buchs überwiegen aber eindeutig die wenigen erwähnten Schwächen. Von Vorteil sind die große Zahl an Beispielen und Themen, die im Rahmen eines einheitlichen Orbitalansatzes behandelt werden, das ausgezeichnete Layout und die hohe Qualität der Graphiken, der pädagogische Stil, die Übungsaufgaben am Ende jedes Kapitels, das aktualisierte Literaturverzeichnis und die zusätzlichen experimentellen Photoelektronenspektren zum Vergleich mit den Molekülorbitaldiagrammen. Diese Neuauflage hat sich daher ihren Platz neben der ersten Auflage verdient.

Santiago Alvarez
Departament de Química Inorgànica und
Institut de Química Teòrica i Computacional
Universitat de Barcelona (Spanien)

DOI: 10.1002/ange.201311146