

Elektronenfluss in Reaktionsmechanismen – enthüllt aus quantenmechanischen Grundprinzipien**

Gerald Knizia* und Johannes E. M. N. Klein

Abstract: Der „gekrümmte Pfeil“ von Robinson und Ingold ist das Hauptwerkzeug zur Beschreibung und Erklärung von Reaktionsmechanismen. Trotz seiner Allgegenwärtigkeit und unbestreitbaren Erfolge wurde seine physikalische Basis niemals verifiziert, und eine direkte Verbindung zu Grundprinzipien der Quantenchemie wurde nie hergestellt. Hier berichten wir, dass die durch gekrümmte Pfeile beschriebenen Bindungsumordnungen direkt in Ab-initio-Rechnungen als Änderungen intrinsischer Bindungorbitale (IBOs) entlang der Reaktionskoordinate beobachtet werden können. Unsere Ergebnisse stellen klar, dass die gekrümmten Pfeile eine physikalische Basis aufweisen – eine Ansicht, die zuvor infrage gestellt wurde –, und zeigen, wie Quantenchemie Reaktionsmechanismen unmittelbar aufdecken kann, und das in intuitiver Form und mit nie dagewesenem Detailreichtum.

Ein Hauptanliegen der Chemie ist die Erforschung von Reaktionsmechanismen. Das wichtigste empirische Hilfsmittel ist dabei der „gekrümmte Pfeil“ von Robinson und Ingold,^[1,2] der sich als Formalismus zur Beschreibung und Erklärung von Bindungsänderungen im Verlauf einer Reaktion durchgesetzt hat. Trotz seiner Allgegenwärtigkeit und unbestreitbaren Nützlichkeit ist die Beziehung zwischen gekrümmtem Pfeil und physikalischer Realität jedoch unklar. Tatsächlich fanden wir nur drei Artikel,^[3–5] die seine physikalische Basis untersuchten, wobei einer folgert, dass es keine physikalische Basis gibt,^[3] und zwei sich auf semi-empirische Studien von Hyperkonjugation beschränken.^[3,4] Computerchemiker berechnen in der Praxis oft nur den „mechanischen“ Aspekt von Reaktionsmechanismen aus ersten Prinzipien; das heißt, sie berechnen mittels Geometrieoptimierungstechniken^[6] die relevanten Zwischenstufen und Übergangszustände einer Reaktion. Dies beschreibt zwar meist

ausreichend, was physikalisch während einer Reaktion geschieht, sagt aber wenig über die Bindungsaspekte des Wie oder Warum; wenn dann ein „elektronischer“ Mechanismus in Form von gekrümmten Pfeilen abgeleitet wird, passiert dies allein anhand der Geometrieänderungen entlang des Reaktionspfades zwischen den Zuständen, ohne Bezug zu deren tatsächlichen Wellenfunktionen. Aktuelle Lehrbücher der Computerchemie^[7,8] betrachten die gekrümmten Pfeile als problematisch; sie bevorzugen die Interpretation von Reaktionsmechanismen mithilfe der Grenzorbinale-Theorie,^[9] die jedoch keine lokale Sicht auf Bindungsänderungen vermittelt. Zwar gibt es elegante mechanistische Theorien auf Basis der Potentialenergiefläche^[10] oder der Elektronen-Lokalisierungsfunktion oder Elektronendichte-Topologie,^[11] allerdings stellen diese keine direkte Verbindung zum vertrauten Orbitalbild her. Schlussendlich führt dies dazu, dass die „Korrektheit“ von Pfeil-Mechanismen nicht geprüft werden kann – in der Praxis werden Mechanismen akzeptiert, wenn sie intuitiv einleuchtend und hinreichend konsistent mit quantitativen Fakten sind. Diese Situation ist besonders problematisch in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen; hier weisen schon die Katalysatoren selbst oft eine verwirrende Elektronenstruktur auf, was eine intuitive Zuordnung von Reaktionsmechanismen erschwert.

Ermutigt durch ein früheres Ergebnis aus der Fe-NO-Katalyse^[12] berichten wir hier, dass diese Probleme durch intrinsische Bindungorbitale (IBOs)^[13] überwunden werden können. IBOs sind eine physikalisch wohldefinierte, nicht-empirische Form von lokalisierten Molekülorbitalen (MOs). Sobald die Zwischenstufen und Übergangszustände einer Reaktion ermittelt wurden (d.h. der „mechanische“ Reaktionsmechanismus), kann die (kontinuierliche) Umordnung der IBOs entlang der sie verbindenden Reaktionspfade verfolgt werden. Wir zeigen, dass diese Umordnung der IBOs mit dem Elektronenfluss identifiziert werden kann, den gekrümmte Pfeile beschreiben. Diese Identifikation ermöglicht es, elektronische Reaktionsmechanismen in Form intuitiver Bindungsänderungen direkt aus quantenmechanischen Grundprinzipien abzuleiten. Diese Studie verspricht nicht nur Auswirkungen auf die Computerchemie, sondern lässt auch darauf schließen, dass das empirische Elektronenflusskonzept in der physikalischen Realität verwurzelt ist.

Φ sei eine Wellenfunktion der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie. Solche Wellenfunktionen werden typischerweise in der Form von delokalisierten Molekülorbitalen φ_i berechnet. Die Kernidee der IBO-Methode ist es, Φ mithilfe lokaler Molekülorbitale φ'_i exakt neu auszudrücken, wobei die neuen Molekülorbitale φ'_i chemischen Bindungen und freien Elektronenpaaren entsprechen. Dies ist möglich, denn Φ ist eine Slater-Determinante und folglich invariant bezüglich

[*] Dr. G. Knizia,^[+] Dr. J. E. M. N. Klein^[§]
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: knizia@psu.edu

[+] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry
Pennsylvania State University
401A Chemistry Bldg; University Park, PA 16802 (USA)

[§] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry
University of Minnesota
207 Pleasant St SE; Minneapolis, MN 55455 (USA)

[**] Dieses Projekt wurde durch den ERC Advanced Grant 320723 (ASES) finanziert.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zu den Rechnungen, sequenzieller Verlauf chemischer Umwandlungen, konkurrierende Orbitale bei der Claisen-Umlagerung, Koordinaten stationärer Punkte) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410637> zu finden.

lich unitärer Transformationen ihrer besetzten Orbitale. Schon 1989 schlugen Pipek und Mezey^[14] vor, diese Freiheit zu nutzen, um die besetzten Molekülorbitale so neu zu kombinieren, dass ihre Ladung über möglichst wenige Atome verteilt wird. Dazu werden die lokalen Molekülorbitale $\varphi'_i(\vec{x}) = \sum_k \varphi_k(\vec{x}) U_{ki}$ so bestimmt, dass sie das Lokalisierungsfunktional (1)^[14] (bes. = besetzt) bezüglich der unitären

$$L = \sum_i \sum_A^{\text{bes. Atome}} q_A(i')^2 \Rightarrow \max \quad (1)$$

Matrix U_{ki} maximieren, wobei $q_A(i')$ die Partialladung von Molekülorbital φ'_i auf Atom A bezeichnet. Wie in Abbildung 1 dargestellt, bevorzugt dieses Funktional Sätze lokaler Molekülorbitale gegenüber physikalisch äquivalenten Sätzen von delokalisierten Orbitalen, und durch seine Maximierung erhalten wir die Bindungen und freien Elektronenpaare in Wasser – ohne dass dazu auf eine Lewis-Struktur zurückgegriffen werden müsste. Anders als die ältere Lokalisierung nach Boys und Foster^[15] unterscheidet die Pipek-Mezey-Lokalisierung zwischen σ - und π -Orbitalen (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen), und im Unterschied zur Lokalisierung nach Edmiston und Ruedenberg^[16] ist sie rechnerisch hocheffizient. Allerdings wird die Pipek-Mezey-Definition durch ein schwerwiegendes Problem beeinträchtigt: Sie bestimmt $q_A(i)$ als Mulliken-Ladungen, die notorisch unzuverlässig sind und explizit von willkürlichen Berechnungsparametern abhängen: dem Basissatz. Dies macht die Untersuchung von Bindungsverhältnissen mit Pipek-Mezey-Orbitalen fehleranfällig und kann sogar zum kompletten Versagen der Methode führen (z. B. Abbildung S3 der Hintergrundinformationen, Abbildung 2, Lit. [17]). Die IBO-Methode löst dieses Problem, indem sie Gleichung (1) auf eine andere Partialladungsdefinition stützt; diese ist physikalisch wohldefiniert, effektiv parameterfrei und konsistent mit einer Vielzahl empirischer Fakten und Zusammenhänge.^[13] In der Folge wurden ähnliche Lokalisierungsmethoden von Lehtola

und Jónsson^[18] sowie von West et al.^[19] (aufbauend auf früheren Arbeiten von Ruedenberg et al.^[20,21]) vorgestellt, und ein enger Zusammenhang zwischen den zugrundeliegenden intrinsischen Basissätzen^[13,19,21] wurde von Janowski aufgedeckt.^[17]

Gleichung (1) definiert Bindungsorbitale allein über die Minimierung ihrer Ausbreitung über Atome. Diese Art der Definition unterscheidet sich erheblich vom Stand der Technik zur Interpretation von Wellenfunktionen – der bahnbrechenden NBO-Methode von Weinhold und Mitarbeitern.^[22] NBOs (natürliche Bindungsorbitale) basieren auf einem diskreten Lokalisierungskriterium, in dem explizit nach derjenigen Lewis-Struktur gesucht wird, die einer gegebenen Wellenfunktion Φ am ehesten entspricht. Eine direkte Anwendung dieses Ansatzes macht es jedoch unmöglich, Orbitaländerungen entlang von Reaktionspfaden zu folgen,^[23] da sich die Lewis-Strukturen von Ausgangsverbindung und Produkt im Allgemeinen unterscheiden. Dieses Problem wird im Rahmen der natürlichen Resonanztheorie (NRT)^[24] aufgegriffen; die diskreten Lewis-Strukturen, die entlang eines Reaktionspfades relevant werden, müssen allerdings noch immer identifiziert und ausgewählt werden,^[23] was nicht immer einfach ist. Ähnliche Ungewissheiten bezüglich der diskreten Wahl und der physikalischen Bedeutung von Resonanzstrukturen treten in der Valenzbindungs(VB)-Theorie auf.^[25] Atoms In Molecules^[26] und die adaptive natürliche Dichtepartitionierung,^[27] zwei weitere weitverbreitete konzeptionelle Theorien, basieren ebenfalls auf diskreten Kriterien: der Existenz von Bindungspfaden zwischen Atomen bzw. der Zentrenzerlegung der Dichtematrix. Im Unterschied dazu ist Gleichung (1), das Basiskriterium der IBO-Methode, kontinuierlich. Es bringt intuitive Bindungsorbitale nur implizit hervor, da sie die kompakteste exakte Beschreibung der Wellenfunktion nach Gleichung (1) darstellen. Wir vermuten daher, dass es auch möglich sein könnte, die Veränderung von IBOs entlang von Reaktionspfaden zu verfolgen, und dass diese Umordnungen von lokalen Orbitalen – nicht von

Elektronenpaaren, die quantenmechanisch ununterscheidbar sind – die Informationen sind, die gekrümmte Pfeile in Reaktionsmechanismen kodieren. Im Unterschied zu NRT und VB-Theorie, in denen gekrümmte Pfeile Änderungen in den Gewichten der dominanten Resonanzstrukturen darstellen (z. B. Lit. [28,29]),^[30] oder einer früheren Arbeit von Andrae et al.,^[31] in der die Pfeile den Elektronenfluss zwischen Pipek-Mezey-abgeleiteten Orbitaldichteflächen anzeigen, entsprechen die gekrümmten Pfeile hier der Änderung der Bindungsorbitale selbst entlang eines Reaktionspfades. Wir belegen nun anhand von Beispielen, dass dies tatsächlich möglich ist.

A kanonische Orbitale			B lokalisierte Orbitale		
Orbital φ_i	Ladung $q_A(i)$	Beitrag zu L	Orbital φ'_i	Ladungen $q_A(i)$	Beitrag zu L
	0.26 H O H 1.48	+0.26 ² +1.48 ² +0.26 ² = 2.33		0.63 H O H 1.37	+0.63 ² +1.37 ² +0.00 ² = 2.27
	0.31 H O H 1.38	+0.31 ² +1.38 ² +0.31 ² = 2.10		0.00 H O H 1.37	+0.00 ² +1.37 ² +0.63 ² = 2.27
	0.06 H O H 1.88	+0.06 ² +1.88 ² +0.06 ² = 3.54		0.00 H O H 2.00	+0.00 ² +2.00 ² +0.00 ² = 4.00
Gesamtlokalisierung $L = 7.96$			Gesamtlokalisierung $L = 8.55$		

Abbildung 1. Illustration des Funktional L [Gl. (1)]. Die Beschreibung von H_2O mithilfe kanonischer Orbitale φ_i (A) und lokalisierter Orbitale $\varphi'_i = \sum_k \varphi_k U_{ki}$ (B) ist physikalisch äquivalent. L ist aber größer in (B), wo Orbitalladungen über weniger Atome verteilt sind. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms ist nicht gezeigt.

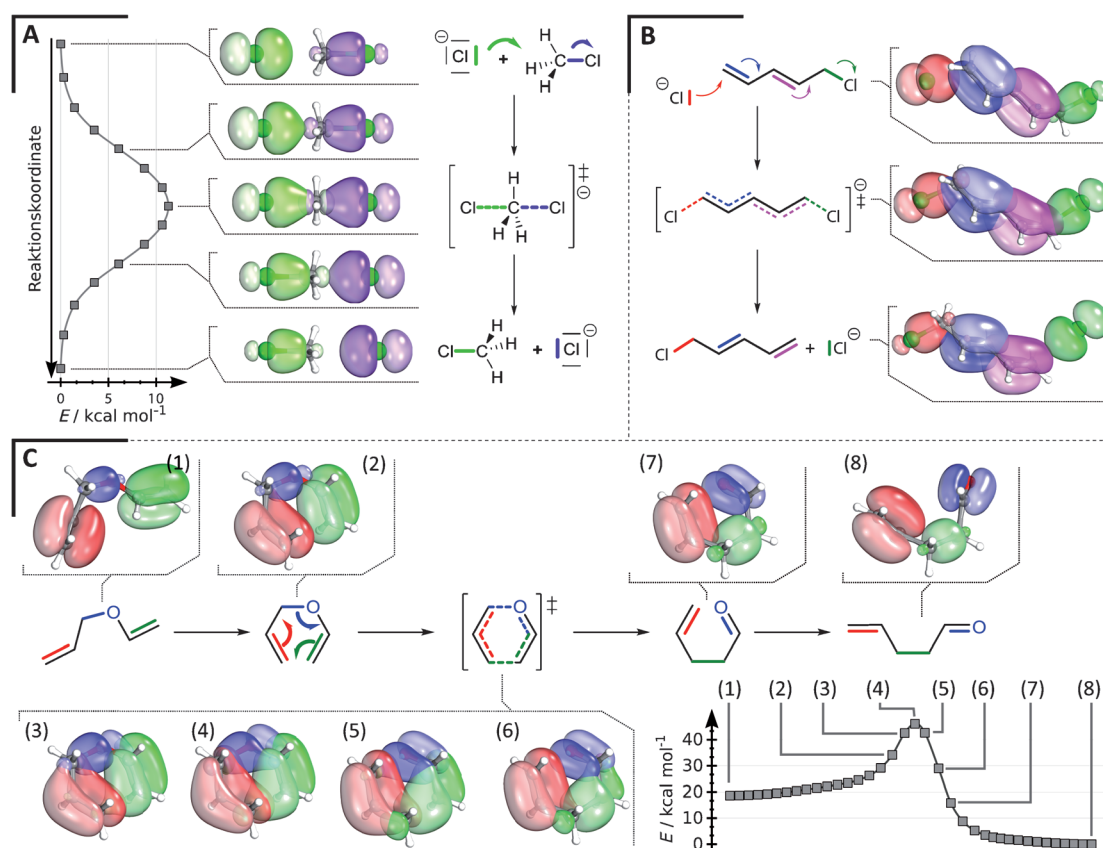


Abbildung 2. Gekrümmte Pfeile und IBOs in einfachen Reaktionen. Elektronenpaare korrespondieren mit gleichfarbigen IBOs. A) Die S_N2-Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$. Gezeigt sind Ab-initio-Reaktionspfad (IRC), IBOs der beiden reaktiven Orbitale und der klassische Mechanismus. B) Die Migration von konjugierten π -Bindungen in einer S_N2-Verdrängung. C) Die Claisen-Umlagerung. In den Strukturen (3)–(7) wandelt sich eine σ -Bindung in eine π -Bindung und eine π -Bindung in eine σ -Bindung um, und eine π -Bindung verschiebt sich. Relaxation [(7) und (8)] führt zum Produkt. In allen Fällen transformieren sich die IBOs kontinuierlich von der Elektronenstruktur der Ausgangsverbindungen zu jener der Produkte und folgen den klassischen Reaktionsmechanismen.

Abbildung 2 A zeigt die S_N2-Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{Cl}^-$. Entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC)^[32] wandeln sich die IBOs kontinuierlich von der Elektronenstruktur der Ausgangsverbindung zu jener des Produkts um. Zwei IBOs zeigen eine konzertierte Umwandlung von einem freien Cl⁻-Elektronenpaar (links) zu einer Cl-C- σ -Bindung, während gleichzeitig die C-Cl- σ -Bindung (rechts) bricht und sich in ein freies Elektronenpaar umwandelt. Alle anderen IBOs (ohne Abbildung) repräsentieren an der Reaktion unbeteiligte Elektronenpaare und verbleiben auf ihren Ausgangsatomen.^[*] Dieses aus quantenmechanischen Grundprinzipien abgeleitete Bild entspricht exakt dem rechts gezeigten klassischen Reaktionsmechanismus. Trotz der Einfachheit dieser Reaktion ist ein direkter Zusammenhang zwischen gekrümmten Pfeilen und Orbitalumordnungen nicht trivial. Zum Beispiel kommentierten Keeler und Wothers^[7] eine Analyse kanonischer Orbitale in der ähnlichen Reaktion $\text{H}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ wie folgt: „...As we have seen before, the redistribution of the electrons implied by the

curly arrows is not the same as that predicted by the behavior of the orbitals“ – im Unterschied zum obigen Ergebnis.

Während in Abbildung 2 A nur zwei direkt reagierende Orbitale beteiligt waren, zeigt Abbildung 2 B, dass IBOs auch indirekte Effekte über dritte Orbitale vermitteln können. Ein nukleophiler Angriff am terminalen C-Atom des ungesättigten Systems führt zu einer konzertierten Migration von konjugierten Doppelbindungen und einer gleichzeitigen Destabilisierung der C-Cl- σ -Bindung, in völliger Übereinstimmung mit dem Pfeilmechanismus, der schon vor fast einem Jahrhundert vorgeschlagen wurde.^[1] Soweit uns bekannt ist, wurde solch ein Bindungstransformationsprozess noch nie zuvor auf Basis einer Ab-initio-Rechnung visualisiert.

Abbildung 2 C zeigt die kontinuierliche Umwandlung von Bindungen in einer Claisen-Umlagerung. Dies zeigt, dass IBOs die Bindungsverhältnisse in nicht-trivialen Übergangszuständen charakterisieren können und dass sie in der Lage sind, der Umwandlung zwischen π - und σ -Bindungen zu folgen. Dies mag überraschend sein, da allgemein davon ausgegangen wird, dass Pipek-Mezey-Lokalisierung σ - und π -Orbitale stets trennt.^[14,18] Die Bewegung der IBO-Ladungen entlang der IRC (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen) stellt weiterhin klar, dass die Reaktion konzertiert verläuft. Abbildung S3 der Hintergrundinformationen zeigt, dass

[*] Gemessen an der Partialladungsverschiebung $\|\vec{q}_i(s) - \vec{q}_i(0)\|^2$ entlang der IRC, wobei $\vec{q}_i(s)$ ein Vektor von atomaren Partialladungen am IRC-Punkt s ist; siehe Hintergrundinformationen. In dieser Reaktion ist $\delta\vec{q}_i(s) \leq 0.02 e^-$ für inerte Orbitale i .

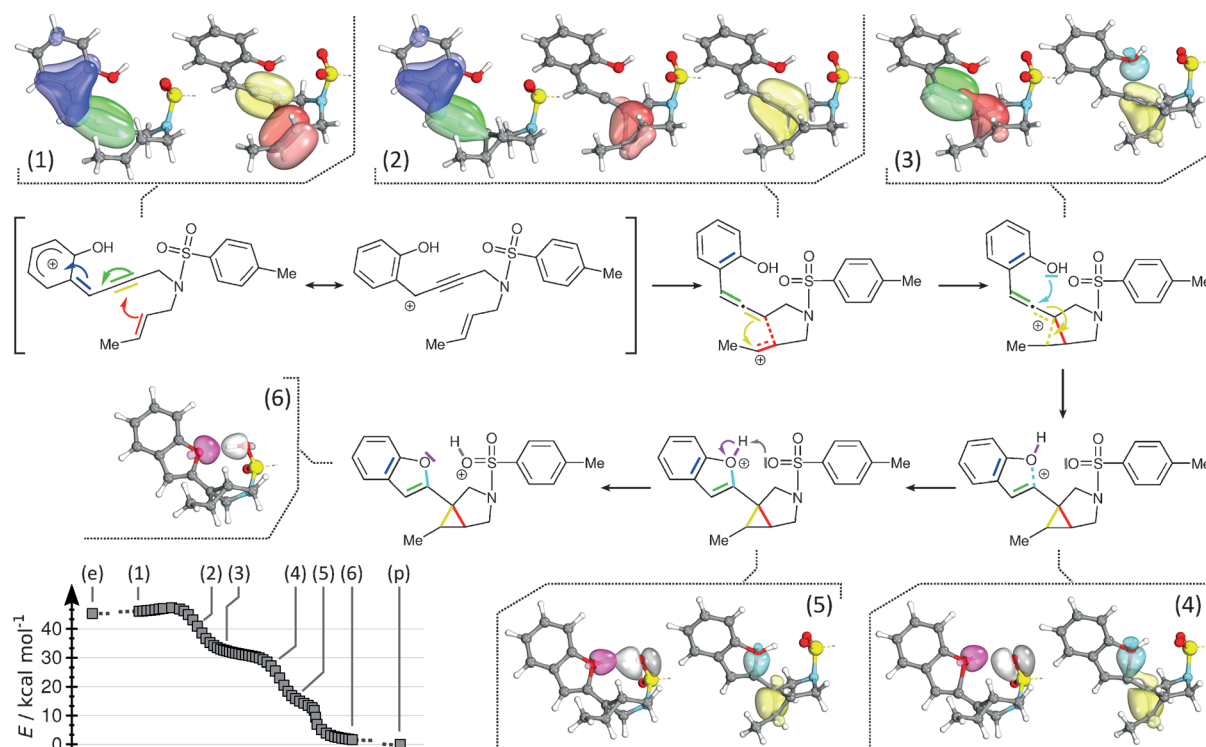


Abbildung 3. Die Cyclopropanierung von Haven et al. Vier Bindungen werden entlang eines einzigen abfallenden Reaktionspfades gebildet.^[33] Durch Verfolgung der IBOs können wir den präzisen Reaktionsmechanismus ableiten (Mitte). Gruppierete Bilder zeigen IBOs am selben IRC-Punkt; getrennte Bilder werden genutzt, um Überlappungen der IBOs zu vermeiden. Das *p*-Tolyl-Fragment ist versteckt. Der abgeleitete Mechanismus wird in Abbildung S3 der Hintergrundinformationen diskutiert.

weder kanonische Orbitale noch mit einem großem Basissatz berechnete Pipek-Mezey-Orbitale in der Lage sind, diesen Mechanismus zu beschreiben, während Boys-Orbitale dessen Komplexität übertrieben darstellen.^[*]

Der besondere Wert von IBOs wird bei der Untersuchung komplexer Reaktionen deutlich, deren elektronische Änderungen sich nicht anhand von Zwischenstufen und Übergangszuständen allein beschreiben lassen. Zwar wird oft vorausgesetzt, dass diese Zustände ausreichend sind, um eine Reaktion hinreichend zu charakterisieren, aber Cremer und Kraka et al.^[10] haben eindeutig nachgewiesen, dass das, was im Zwischenstufen/Übergangszustand-Modell wie ein einzelner Reaktionsschritt aussieht, in Wirklichkeit aus mehreren verschiedenen elementaren chemischen Umwandlungen zusammengesetzt sein kann (sogar barrierefreie Reaktionen können nicht-triviale Mechanismen haben!^[34]). Ein exzellentes Beispiel einer solchen Reaktion wurde kürzlich von Haven et al.^[33] berichtet. Diese entwickelten eine Calcium-katalysierte Cyclopropanierung, in der in einem Schritt vier neue Bindungen gebildet werden – über einen Reaktionspfad mit nur einem Übergangszustand und keinerlei Zwischenstufen. In Abbildung 3 zeigen wir, dass durch Analyse der IBOs der detaillierte Reaktionsmechanismus (Mitte) abge-

leitet werden kann. Dies umfasst sowohl die Art der Bindungsänderungen als auch deren sequenziellen Verlauf (Abbildung S2). Dieser direkte Einblick in Bindungsumwandlungen ließe sich mit anderen Mitteln nur schwer erreichen.

Auch wenn Orbitale physikalisch nicht observabel sein können, sind IBOs doch zumindest eine exakte und einfache Darstellung realistischer Ab-initio-Wellenfunktionen. Weiterhin ändert nur eine minimale Anzahl von IBOs ihre Art oder Konnektivität im Reaktionsverlauf. Beide Aspekte unterscheiden IBOs von anderen Orbitaltypen, und kombiniert führen sie zu einem vielfältig einsetzbaren Hilfsmittel zur Analyse chemischer Reaktionen. Die gezeigten Ergebnisse lassen auf eine physikalische Basis sowohl der IBOs selbst als auch der gekrümmten Pfeile, die IBO-Umordnungen entlang der IRC beschreiben, schließen. Des Weiteren lassen sich IBOs und IRCs in der Praxis einfach berechnen, und frühere Ergebnisse in der Fe-NO-Katalyse^[12,35] deuten ihr Potenzial zur Aufdeckung komplexer Mechanismen an. Der hier gefundene Zusammenhang mit der Quantenchemie ebnet den Weg zur Untersuchung von intuitiven Reaktionsmechanismen in einer nie dagewesenen Direktheit und Detailfülle. Ein IBO-Programm ist frei verfügbar.^[36] Erweiterungen zu Multireferenz-Wellenfunktionen und nicht-adiabatischen Reaktionen sind im Gange.

[*] Bei sorgfältiger Anwendung können im Prinzip auch Pipek-Mezey-Orbitale chemische Transformationen nützlich abbilden. Wir fanden allerdings keine Vorarbeiten, die Pipek-Mezey-Orbitale und gekrümmte Pfeile verbinden.

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Bindungstheorie · Quantenchemie · Reaktionsmechanismen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5609–5613

- [1] W. O. Kermack, R. Robinson, *J. Chem. Soc. Trans.* **1922**, *121*, 427–440.
- [2] C. K. Ingold, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225–274.
- [3] N. Epitotis, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1991**, *229*, 205–217.
- [4] H. Hosoya, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *461*, 473–482.
- [5] V. Gineitytė, *Lit. J. Phys.* **2011**, *51*, 107–126.
- [6] a) H. B. Schlegel, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 790–809; b) D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134106; c) D. J. Wales, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *25*, 237–282.
- [7] J. Keeler, P. Wothers, *Chemical structure and reactivity: an integrated approach*, Oxford University Press, Oxford, **2013**.
- [8] S. M. Bachrach, *Computational organic chemistry*, Wiley, Hoboken, **2014**.
- [9] a) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722–725; b) K. Fukui, *Science* **1982**, *218*, 747–754; c) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395–397; d) R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711–724; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739.
- [10] a) Z. Konkoli, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1742–1757; b) D. Cremer, E. Kraka, *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 1524–1560; c) E. Kraka, D. Cremer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 591–601; d) E. Kraka, H. Joo, D. Cremer, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 2667–2685.
- [11] a) V. Polo, J. Andres, S. Berski, L. R. Domingo, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7128–7136; b) X. Li, Y. Zeng, L. Meng, S. Zheng, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1530–1535; c) J. Andrés, S. Berski, J. Contreras-García, P. González-Navarrete, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1663–1672.
- [12] J. E. M. N. Klein, G. Knizia, B. Miehl, J. Kästner, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7254–7257.
- [13] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- [14] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4916–4926.
- [15] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–302.
- [16] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457–464.
- [17] T. Janowski, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3085–3091.
- [18] S. Lehtola, H. Jónsson, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 642–649.
- [19] A. C. West, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 234107.
- [20] K. Ruedenberg, M. W. Schmidt, M. M. Gilbert, *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 51–64.
- [21] W. C. Lu, C. Z. Wang, M. W. Schmidt, L. Bytautas, K. M. Ho, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2629–2637.
- [22] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; b) J. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740; d) E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1–42.
- [23] F. Weinhold, *Discovering chemistry with natural bond orbitals*, Wiley, Hoboken, **2012**, Kap. 10.
- [24] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593–609.
- [25] S. Shaik, P. C. Hiberty, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 18–29.
- [26] R. F. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [27] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5207–5217.
- [28] S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1154–1165.
- [29] F. Weinhold, R. A. Klein, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2014**, *15*, 276–285.
- [30] Wir wurden informiert, dass über gewichtete Mischungen von NLMOs aus beteiligten NRT-Resonanzstrukturen ebenfalls Bindungsumwandlungen mithilfe von NRT visualisiert werden können [E. D. Glendening, persönliche Mitteilung]. Siehe http://nbo6.chem.wisc.edu/ispring_ppt/index.html (Zugriff am 17.07.2014).
- [31] D. Andrae, I. Barth, T. Bredtmann, H.-C. Hege, J. Manz, F. Marquardt, B. Paulus, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5476–5483.
- [32] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161–4163.
- [33] T. Haven, G. Kubik, S. Haubenreisser, M. Niggemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4016–4019; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4108–4111.
- [34] H. Joo, E. Kraka, W. Quapp, D. Cremer, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2697–2717.
- [35] J. E. M. N. Klein, B. Miehl, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1790–1794; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1820–1824.
- [36] G. Knizia, *IboView*; siehe <http://www.iboview.org>.

Eingegangen am 31. Oktober 2014,
veränderte Fassung am 14. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 3. März 2015