

Bindungsanalyse

Über die klassische Elektronenpaar- und die dative Bindung hinaus:
Die Spin-polarisierte Bindung

Pedro Salvador,* Eva Vos, Inés Corral* und Diego M. Andrada*

Abstract: Chemische Bindungen werden traditionell als Elektronenpaarbindung oder als Donor-Akzeptor (Dative) Systeme beschrieben. Externe Kriterien, wie die Art des Dissoziationsprozesses, Energieverteilungsschemata oder quantenchemische Topologien werden angeführt, um die Bindungssituation zu beurteilen. Für Systeme mit ausgeprägtem Multireferenzcharakter hingegen ist diese binäre Kategorisierung möglicherweise nicht präzise genug, um die Bindungseigenschaften wiederzugeben. Mit einem dritten Szenario kann gerechnet werden: spinpolarisierte Bindungen. Um diese zu veranschaulichen, präsentieren wir den Fall des NaBH_3^- Clusters. Unserer Analyse zufolge zeigt NaBH_3^- einen starken Diradikalcharakter und kann weder als Elektronenpaarbindung, noch als dative Bindung klassifiziert werden. Wir führen die üblichen Probleme der weitverbreiteten Bindungsdarstellungen näher aus und stellen zusätzlich ein einfaches, auf der Bindungsordnung und lokalen Spin-Indikatoren basierendes Modell zur Verfügung, das zwischen allen drei Bindungssituationen unterscheidet.

Die chemische Bindung ist ein zentrales Leitbild zur Beschreibung der Molekülstruktur und der Reaktivität.^[1] Ein grundlegender Ansatz zum Verständnis ihrer Eigenschaften besteht in der Klassifizierung der Elektronenpaarwechselwirkungen zwischen Atomen oder Fragmenten.^[2] Dabei gibt es zwei bewährte Modelle der Bindungswechselwirkungen, gemäß dem Ursprung des Elektronenpaares. Wenn jedes

Fragment ein Elektron zur Bindung beiträgt, wird die Bindung als Elektronenpaarbindung beschrieben. Werden beide Elektronen von nur einem Fragment bereitgestellt, wird die Wechselwirkung als dative bzw. Donor-Akzeptor Bindung interpretiert.^[3]

Die IUPAC empfiehlt die Art der chemischen Bindung unter Berücksichtigung des Bindungsbruchs mit minimalem Energieaufwand in der Gasphase oder in inerten Lösungsmitteln zu untersuchen.^[4] Nach den Richtlinien von Haaland wird eine Bindung als dativ klassifiziert, wenn der Bruch der Bindung mit minimalem Energieaufwand heterolytisch verläuft, wohingegen von einer Elektronenpaarbindung gesprochen wird, wenn der Bruch homolytisch verläuft.^[5] Eine solche Unterscheidung übersieht somit die elektronische Umverteilung während der Dissoziation. Daher können einige Systeme zu einer heterolytischen Dissoziation führen obwohl jedes Fragment ein Elektron zur Bindung beiträgt.^[6] Mehrere Methoden basierend auf Valenzbindungstheorie, topologischer Analyse und Molekülorbitaltheorie wurden verwendet um die Bindungssituation „ohne“ den Zwang zur Dissoziation zu bewerten. In den meisten Fällen aber führten diese zu einer scheinbar unvermeidbaren, willkürlichen Fragmentierung.^[7]

Im Allgemeinen ist es nicht trivial (vielleicht sogar unmöglich) zwischen einer dativen und einer Elektronenpaarbindungssituation zu unterscheiden, ohne ein externes Kriterium dafür aufzurufen.^[7,8] Die orbitalbasierte Methode der Energieaufteilungsanalyse (Energy Decomposition Analysis, EDA) und die quantenchemische Topologie (QCT) gelten als erfolgreiche Methoden zur Lösung solcher Fragestellungen.^[9] Bei der EDA wird die Bindung in elektrostatische Wechselwirkung zwischen den eingefrorenen Elektronendichten der Fragmente (ΔE_{elstat}), Pauli-Abstoßung (ΔE_{Pauli}), die mit der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion in Verbindung steht, und den stabilisierenden Orbitalterm (ΔE_{orb}), unter Berücksichtigung der endgültigen Orbitalrelaxation, aufgespalten. Diese Begriffe hängen von den *spezifischen elektronischen Referenzzuständen* der Fragmente ab, sodass es nicht eine alleinige Bindungsfragmentierung gibt. Je niedriger die absoluten Werte des Orbitalterms (ΔE_{orb}) sind, desto besser ist die Darstellung der chemischen Bindung, da dies einen niedrigeren Reorganisationsgrad repräsentiert.^[10] Abgesehen davon, dass diese Methode eine *Vorgangsgröße* beschreibt, hängt sie von der korrekten Darstellung des Grundzustands ab.^[11] Bei den QCT-Methoden, und insbesondere bei dem QTAIM-Ansatz (Quantentheorie der Atome in Molekülen), wird der Wert verschiedener Deskriptoren am kritischen Bindungspunkt verwendet, um die Art der chemischen Bindung zu bewerten.^[12] Da keine Referenzzustände benötigt werden, vermeidet dieses Verfahren die inhärenten Probleme

[*] Dr. P. Salvador
Institut de Química Computacional i Catàlisi i Departament de Química, Universitat de Girona
c/M Aurelia Capmany 69, 17003, Girona (Spanien)
E-Mail: pedro.salvador@udg.edu

M. Sc. E. Vos, Dr. I. Corral
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Módulo 13, and Institute of Advanced Chemical Sciences (IadChem), Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Excelencia UAM-CSIC Cantoblanco, 28049 Madrid (Spanien)
E-Mail: ines.corral@uam.es

Dr. D. M. Andrada
Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemistry, Saarland University
66123 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: diego.andrada@uni-saarland.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202010948> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

me, die die Fragmentierungs-Vorgehensweisen mit sich bringen. Obwohl das Verfahren physikalisch gerechtfertigt ist, fehlt es ihm an Vorhersagekraft und ist anfällig für Fehlinterpretationen, wenn es mit heuristischen Orbitalmodellen verbunden wird.^[13]

Beim Betrachten des Systems AB, das über eine dative Bindung interagiert, mit A^{*} als Donor und B als Akzeptor, wären die Beiträge in Bezug auf die Elektronenpopulation von A: und B zur AB-Bindung $2-\delta$ beziehungsweise δ , wobei δ den Beitrag der Donierung von Elektronendichte zur Bindungsbildung darstellt. Wenn die Bindungswechselwirkung stattdessen als Elektronenpaarbindung beschrieben wird, wären die atomaren Populationen von A^{*} und B^{*} (unter der Annahme von $\chi_A > \chi_B$) $N_A = 1 + p$ und $N_B = 1 - p$, wobei p für die Bindungspolarisation steht, die durch die unterschiedliche lokale Elektronegativität (χ) von A und B induziert wird. Beide Repräsentationen sind naturgemäß durch $\delta + p = 1$ in Beziehung gesetzt. Wenn $p \rightarrow 0$, würde die Fragmentierung der Elektronenpaarbindung wahrscheinlich zu einer geringeren Orbitalwechselwirkung führen als die der Donor-Akzeptor Wechselwirkung. Das Gegenteil wird bei $p \rightarrow 1$ erwartet.

Jedoch kann ein drittes Szenario angenommen werden, in dem die Bindung eine Spinpolarisation erfährt. In diesem Fall würden die atomaren Populationen α und β als $N_A^\alpha = 1 + p^\alpha$, $N_B^\alpha = 1 - p^\alpha$, $N_A^\beta = 1 - p^\beta$ und $N_B^\beta = 1 + p^\beta$ definiert werden. Die Spindichte eines jeden Fragments wäre gegeben durch $p_s = |p^\alpha + p^\beta|$ während die Gesamtbindungs polarisation $p = |p^\alpha - p^\beta|$ wahrscheinlich klein wäre.

Die Spinpolarisation in Bindungen ist ein bereits wohl beschriebenes Phänomen. Zum Beispiel spielen hochvalente Oxo-Eisen Verbindungen als Intermediate die Schlüsselrolle in den Katalysezyklen von sauerstoffaktivierenden Eisenenzymen wie Cytochrom P450. Das Ausmaß der Spinpolarisation der Fe=O Einheit ist die Basis der Diskussionen über ihre elektronischen Struktur, nämlich Oxo-Eisen(IV) gegenüber Oxy-Eisen(III).^[14] Auch in der Nitrosylchemie spielt die Spinpolarisation eine wichtige Rolle bei der Zuordnung der Oxidationsstufen der M-NO Einheit.^[15] Darüberhinaus erschwert sie die Rationalisierung der Metall-Metall Mehrfachbindung.^[16]

Im Extremfall führt die Spinpolarisation zu einer diradikalen Spezies. Situation dazwischen werden üblicherweise als Diradikaloide bezeichnet. Signaturen des diradikalen Charakters sind eine kleine Singulett-Triplett Lücke und eine spinpolarisierte, Symmetrie-gebrochene (broken-symmetry BS) Lösung mit niedrigerer Energie als die Beschreibung durch ein System mit geschlossener Schale (closed shell, CS) in Einzel-Determinanten Methoden. Tatsächlich ist eine Einbeziehung der statischen Korrelation entscheidend für die korrekte Beschreibung der Spinpolarisation.

In den meisten EDA-Ansätzen wird die Spinpolarisation in den Fragmenten und dem spingekoppelten Zwischenzustand mit Ausnahmen nicht richtig berücksichtigt.^[17] Gesetz dem Fall, dass die BS-Lösung energetisch unterhalb der CS-Lösung liegt, werden die ΔE_{orb} -Werte für die Donor-Akzeptor und Elektronenpaarbindung *um den gleichen Betrag erhöht*. Die anderen Terme, nämlich ΔE_{elstat} , ΔE_{Pauli} und ΔE_{prep} , behalten die gleiche Größe bei. Wenn der aus A^{*} + B

aufgebaute intermediäre Zustand unabhängig von der Art des Grundzustands von AB eine höhere Energie aufweist als der von A^{*} + B, würde das niedrigste ΔE_{orb} Kriterium notwendigerweise auf ein Elektronenpaarbindung hinweisen oder besser gesagt auf einen Referenzzustand mit einem Elektron pro Fragment. Daher scheint ein solches Kriterium nur nützlich zu sein, um die dative Repräsentation von den beiden anderen zu unterscheiden. EDA ist nicht dafür ausgelegt, eine klassische Elektronenpaarbindung von einer spinpolarisierten Wechselwirkung und im Grenzfall von einem Diradikal zu unterscheiden!

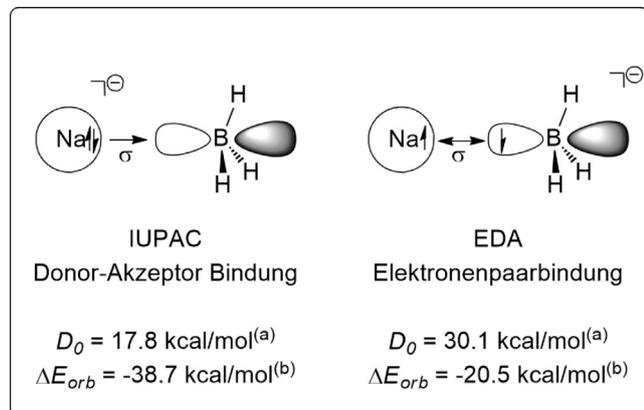
Besser geeignete Bindungsindikatoren sind Bindungsordnungen und insbesondere der lokale Spin.^[18] In der lokalen Spinanalyse nach Mayer (LSA) wird der Erwartungswert des Spin-Quadrat-Operators in atomare (lokale) Spins und zweiatomige Terme zerlegt. Das relevanteste Merkmal von LSA ist, dass das Verfahren selbst für reine Singulettzustände ein CS kovalentes Molekül von einem antiferromagnetischen System, in dem die lokalen Spins zu einem Singulett gekoppelt sind, sowie Zwischenzuständen unterscheiden kann. Für die zuvor diskutierte A-B Wechselwirkung würde im eingeschränkten Fall des idealen Singulett-Diradikals für lokale Spins $\langle S^2 \rangle_A = \langle S^2 \rangle_B = 3/4$ erwartet und für den zweiatomigen Term $\langle S^2 \rangle_{AB} = -3/4$, was auf eine idealen Wechselwirkung der Elektronen hinweist.^[10]

Unter Berücksichtigung eines einfachen Zwei-Elektronen-Einzeldeterminanten-Minimal-Basismodells für das AB-System führt die CS-Beschreibung zu einer Mayer-Bindungsordnung von $1-p^2$, das heißt die kovalente Bindungsordnung nimmt mit dem Quadrat der Bindungspolarisation ab. Die Wechselwirkung kann als ideal kovalent angesehen werden, wenn der lokale Spin verschwindet. Wenn Spinpolarisation zulässig ist (über BS), variiert die Mayer-Bindungsordnung mit $1-p^2-p_s^2$, wobei p_s den Spinpolarisationsbetrag angibt. Das heißt, sowohl die Bindungspolarisation, als auch die Spinpolarisation sind zu gleichen Teilen für die Abnahme der Bindungsordnung verantwortlich. In Abwesenheit einer Bindungspolarisation beträgt der lokale Spin $\langle S^2 \rangle_A = 3/4 p_s^2 - (1-S_{AB}^2)$, wobei S_{AB} der atomare Überlapp ist. Somit geht die Zunahme des lokalen Spins mit der Abnahme der kovalenten Bindungsordnung aufgrund der Spinpolarisation einher. Abweichungen von der klassischen kovalenten Bindung mit zunehmendem lokalem Spin wurden für korrelierte Wellenfunktionen beobachtet.^[18] Die kombinierte Berücksichtigung sowohl der Bindungsordnung, als auch Indikatoren des lokalen Spins ermöglicht die Unterscheidung zwischen allen drei der oben genannten Bindungssituationen, wie das folgende Schema zeigt (Tabelle 1).

Anhand eines kontrovers diskutierten Beispiels soll das Problem veranschaulicht werden. Liu et al. haben über die Realisierung eines NaBH_3^- Clusters mit einer Na-B Bindung berichtet.^[20] Durch die Kombination von Anionen-Photoelektronenspektroskopie und den Bindungsdissoziationsenergien (BDE) benannten die Autoren die Bindung als *dative* $\text{Na}^- \rightarrow \text{BH}_3$ Bindung. Später wurde von Pan et al. auf der Grundlage von EDA der Komplex als *klassische, kovalente* Na-BH_3^- Elektronenpaarbindung beschrieben,^[21] wie in Abbildung 1 gezeigt wird. Erst kürzlich klassifizierte basierend auf quantenmechanisch topologischen Ansätzen Foroutand

Tabelle 1: Chemische Bindungs-Analyse.

Chemische Bindung	Bindungs- ordnung A-B	Lokaler Spin auf A und B	EDA A→B vs A←B
Elektronenpaarbindung	Groß	Klein/Null	$ \Delta E_{orb}(A^+ \cdot B^-) < \Delta E_{orb}(A^- \cdot B^+) $
Donor-Akzeptor	Klein	Klein/Null	$ \Delta E_{orb}(A^+ \cdot B^-) > \Delta E_{orb}(A^- \cdot B^+) $
Spinpolarisiert	Klein	Mittel/Groß	$ \Delta E_{orb}(A^+ \cdot B^-) < \Delta E_{orb}(A^- \cdot B^+) $

Abbildung 1. Orbital-Wechselwirkungen und Dissoziationsenergien in NaBH_3^- . ^aLit. [20b]. ^bLit. [21].

Nejad Na-B als eine ionisch erzwungene kovalente Bindung und argumentierte, dass Coulomb-Kräfte zwischen dem Metall und den Wasserstoffatomen die Wechselwirkung lenken.^[22]

Wie bereits von Liu et al. beobachtet,^[20] weist das NaBH_3^- einen niedrig liegenden Triplettzustand mit C_s -Symmetrie auf. Die Singulett-Triplett-Lücke, die mit den in vorherigen Studien verwendeten Funktionalen^[20a,21] wie BP86, M06L und PBE0 erhalten wurden, beträgt nur 6.4 kcal/mol, 1.5 und 1.7 kcal/mol, was mit den CCSD(T) und CASPT2 Ergebnissen übereinstimmt (5.2 und 4.3 kcal/mol). Bemerkenswerterweise liegt der Triplettzustand, wie in Tabelle 2 gezeigt, für HF, MP2 und einige Doppelhybridfunktionalen energetisch tiefer als der CS-Singulettzustand.

Tabelle 2: Triplett und offenschalige BS elektronische Energien (in kcal/mol) in Relation zu den CS-Zuständen sowie Na-B Gleichgewichtsabständen (R_e in Å) für NaBH_3^- . $\langle S^2 \rangle$ und Diradikalcharakter (n_{rad}).^[a]

Methode ^[b]	CS (C_{3v})		T (C_s)		BS (C_{3v})		
	R_e	ΔE_T	R_e	ΔE_{BS}	R_e	$\langle S^2 \rangle$	n_{rad} [%]
HF	4.865	-7.4	2.557	-7.8	2.797	0.89	67
MP2	2.763	-3.9	2.581	-4.8	2.710	0.90	68 ^[c]
CCSD(T)	2.719	5.2	2.580				0.14 ^[d]
CASPT2	2.666	4.3	2.552				56 ^[e]
BP86	2.707	6.4	2.579	-0.4	2.702	0.30	16
M06L	2.699	1.5	2.482	-2.9	2.668	0.71	46
M06-2X	2.698	3.9	2.536	-3.8	2.701	0.55	33
PBE0	2.743	1.7	2.536	-2.8	2.681	0.61	37
B2PLYP	2.753	-0.4	2.562	-4.1	2.732	0.70	45

[a] Berechnet aus $\langle S^2 \rangle$ wie in Lit. [25] beschrieben. [b] Kombiniert mit AVTZ, außer CASSCF (AVQZ). [c] Aus $\langle S^2 \rangle$ der HF-Wellenfunktion. [d] Größte t_2 -Amplitude. [e] Abgeleitet von den CI-Koeffizienten der doppelt angeregten Konfiguration.

Wie bisher unbemerkt, stellt die CS-Beschreibung von NaBH_3^- keine stabile Lösung dar. Die Stabilitätsanalyse^[23] der CS-Berechnungen ergab eine uneingeschränkte (unrestricted) gebrochene-Symmetrie (Broken Symmetry, BS) Lösung, die je nach Funktional zu einem um 0.4 bis 8.2 kcal/mol

niedrigeren elektronischen Zustand führt. Bemerkenswerterweise liegt die BS-Singulettlösung in allen Fällen energetisch tiefer als der Triplettzustand (Tabelle 2). In den meisten Fällen stimmen die BS-Gleichgewichtsabstände auch besser mit den Ergebnissen von high-level CCSD(T) und CASPT2 Ergebnissen überein.

Die BS-Beschreibung sollte aufgrund des ausgeprägten Multi-Referenz-Charakters dieses Systems nicht überraschen.^[20,22] Die elektronischen Singulett- und Triplettgrundzustände von NaBH_3^- wurden auf CASPT2-Niveau von uns untersucht. Die CI-Koeffizienten für die CS und doppelt angeregten HOMO-LUMO Konfigurationen (22202000) betragen $c_0 = 0.9009$ und $c_d = -0.3963$ und die Truhlar M-Diagnose^[24] beträgt 0.3, was die starke, multideterminante Natur des Systems bestätigt (Tabelle S3). Bemerkenswerterweise bestehen HOMO und LUMO aus σ -bindenden und σ^* -anti-bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Na 3s und den BH_3 A_1 -Orbitalen, die bruchteilige Besetzungszahlen aufweisen, wie in Abbildung 2 dargestellt ist.

Die $\langle S^2 \rangle$ Werte der BS-Zustände können als globaler Indikator für den diradikalen Charakter (n_{rad}) verwendet werden.^[25] Wenn eine multi-konfigurationale Wellenfunktion verwendet wird, kann n_{rad} aus den Gewichten geeigneter Konfigurationen der CI-Erweiterung abgeleitet werden. Die in Tabelle 2 zusammengefassten Werte legen ein nicht vernachlässigbares, wenn auch weitgehend funktionalabhängiges, n_{rad} nahe. Während für einige GGA-Funktionalen n_{rad} etwa 16% beträgt (BP86 oder PBE), erreicht n_{rad} bei den Doppelhybridfunktionalen 50%, entsprechend den Wellenfunktionsmethoden.

Es wurde auch EDA sowohl für die CS-, als auch für die BS-Beschreibung auf PBE0/QZ4P Niveau durchgeführt (Tabelle 3 und Tabellen S6–S7). Sowohl für die CS- als auch für die BS-Lösung ist der Orbitalterm für die Fragmentierung $\text{Na}(s^1)$ und $\text{BH}_3^-(A_1^1)$ niedriger als für $\text{Na}^-(s^2)$ und $\text{BH}_3(A_1^0)$. Somit bleibt die EDA-Interpretation, unabhängig vom verwendeten elektronischen Zustand, unverändert. Es ist jedoch wichtig hervorzuheben, dass die CS-Ergebnisse mit einer falschen Interpretation der elektronischen Struktur des Sys-

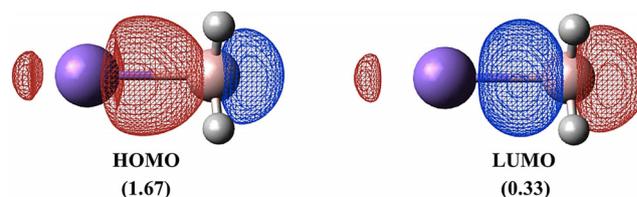


Abbildung 2. CASSCF natürliche Orbitale und Besetzungen im CASPT2 Grundzustand der Gleichgewichtsstruktur.

Tabelle 3: EDA von NaBH_3^- für CS und BS auf PBE0/QZ4P//CCSD(T)/AVTZ Niveau. Energien in kcal/mol.

	CS		BS	
	$\text{Na}^-(s^2);$ $\text{BH}_3(A_1^0)$	$\text{Na}(s^1);$ $\text{BH}_3^-(A_1^1)$	$\text{Na}^-(s^2);$ $\text{BH}_3(A_1^0)$	$\text{Na}(s^1);$ $\text{BH}_3^-(A_1^1)$
ΔE_{int}	-18.5	-29.5	-21.1	-32.1
ΔE_{Pauli}	33.4	30.7	33.4	30.7
ΔE_{elstat}	-17.1	-43.6	-17.1	-43.6
ΔE_{orb}	-34.8	-16.6	-37.4	-19.2
ΔE_{prep}	1.4	12.3	1.4	12.3
D_e	17.1	17.1	19.8	19.8

tems zusammenhängen, bei der zwei Elektronen gezwungen sind, das σ -Bindungsorbital zu besetzen, während die *elektronische Struktur der BS-Beschreibung Hinweise auf Abweichungen von einer klassischen Elektronenpaar Bindung zeigt*.

Im obigen minimal-Basis AB-Modell führen die drei Bindungsszenarien zu signifikanten Unterschieden in der Bindungsordnung und den Indikatoren für die elektronische lokale-Spin-Struktur. Um dies zu veranschaulichen wurde die elektronische Struktur repräsentativer Systeme betrachtet, die unterschiedliche Bindungssituationen aufweisen, nämlich NaBH_3^- , BH_4^- und NH_3BH_3 . Die relevante Bindungsordnung, der Delokalisierungsindex und lokale Spinwerte (erhalten im Rahmen von QAIM)^[26] sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Unser minimales Basismodell erklärt die berechneten Wiberg-Bindungsordnungen (WBO) anhand der Bindungs-

Tabelle 4: NBO und AIM Ladungen (Q(E), E = H, NH_3 , Na), atomare Spindichte (ρ_s), Wiberg Bindungsordnung (WBONBO), AIM Delokalisierungsindex (DI_{AIM}), Lokale Spins ($\langle S^2 \rangle$), EDA Orbitalwechselwirkung (ΔE_{orb} in kcal/mol) und Elektronendichte am E-B (3, -1) Punkt (ρ_{BCP}) von BH_4^- , NH_3BH_3 , und CS und BS NaBH_3^- auf PBE0/AVTZ und CASSCF/AVTZ Niveau.^[a, b]

	BH_4^-	NH_3BH_3	NaBH_3^- (CS)	NaBH_3^- (BS)
PBE0/AVTZ				
Q(E) _{NBO}	-0.06	+0.37	-0.30	-0.19
Q(B) _{NBO}	-0.76	-0.23	-0.45	-0.56
Q(E) _{AIM}	-0.67	+0.08	-0.25	-0.17
Q(B) _{AIM}	+1.70	+1.84	+1.52	+1.43
WBO _{NBO}	1.00	0.65	0.91	0.52
DI _{AIM}	0.55	0.34	0.43	0.29
$\rho_s(E)$ _{NBO}	-	-	-	+0.66
$\rho_s(E)$ _{AIM}	-	-	-	+0.61
$\langle S^2 \rangle_E / \langle S^2 \rangle_B$	-	-	-	0.42/0.21
ρ_{BCP}	0.15	0.11	0.013	0.014
$\Delta E_{\text{orb}}(E^+ \cdot B)$	-106.3	-263.3	-16.6	-19.2
$\Delta E_{\text{orb}}(E^+ + B)$	-154.2	-75.9	-34.8	-37.4
CASSCF/AVTZ				
Q(E) _{AIM}	-0.72	+0.08	-0.16	
Q(B) _{AIM}	+1.91	+2.04	+1.61	
DI _{AIM}	0.48	0.27	0.23	
$\langle S^2 \rangle_E / \langle S^2 \rangle_B$	0.02/0.02	0.03/0.03	0.33/0.26	
ρ_{BCP}	0.15	0.10	0.015	
$c_0^{[c]}$	0.98	0.97	0.90	
$c_d^{[c]}$	-0.03	-0.05	-0.40	

[a] Auf CCSD(T)/AVTZ Strukturen. [b] Einzelheiten siehe SI. [c] CI-Koeffizienten.

und Spinpolarisationswerte, die leicht aus den NBO-Ladungen und Spinpopulationen (WBO_{NBO}) abgeleitet werden können. So ist zum Beispiel für BH_4^- $p = 0.06$ und zeigt somit die erwartete Bindungsordnung von $1 - 0.06^2 \approx 1$. Für NH_3BH_3 besitzt die Donor-Einheit NH_3 $\delta = 0.37$ und somit $p = 0.63$, was einer Bindungsordnung von $1 - 0.63^2 = 0.60$ entspricht, was in Übereinstimmung mit den berechneten $\text{WBO}_{\text{NBO}} = 0.65$ ist. In der CS-Beschreibung von NaBH_3^- mit $p = 0.30$ führt dies zu einer Bindungsordnung von $1 - 0.30^2 = 0.91$, was in Übereinstimmung mit dem WBO_{NBO} ist. Im BS-Fall ist die Bindungspolarisation kleiner ($p = 0.19$), aber es gibt eine signifikante Spinpolarisation ($p_s = 0.66$), die mit einer Bindungsordnung von $1 - 0.66^2 - 0.19^2 = 0.53$ wiederum in auffälliger Übereinstimmung mit dem exakten WBO_{NBO} ist.

Für BH_4^- zeigt die CASSCF (8,8) Wellenfunktion einen monodeterminanten Charakter ($c_0 = 0.98$ und $c_d = -0.03$). Der WBO beträgt 1.00 während die lokalen Spinwerte auf B und H vernachlässigbar sind. Innerhalb der KS-DFT-Beschreibung ist der DI_{AIM} etwas kleiner (0.55), was auf die große Bindungspolarisation zurückzuführen ist, die durch die QAIM-Partitionierung erzeugt wird. EDA, QAIM und NBO stimmen in der Repräsentation von Elektronenpaarbindungen überein, wie an anderer Stelle erläutert.^[21] NH_3BH_3 ist auch durch eine einzelne Determinante auf CASSCF (12,12) Niveau wohl beschrieben ($c_0 = 0.97$ und $c_d = -0.05$). In diesem Fall sind sowohl WBO_{NBO} , als auch DI_{AIM} kleiner als im Fall der Elektronenpaarbindung (0.65 bzw. 0.34), aber der lokale Spin ist wieder vernachlässigbar. EDA liefert einen niedrigeren Orbitalterm für die Fragmentierung $\text{NH}_3(A_1^0)$ und $\text{BH}_3(A_1^0)$, sodass alle Indikatoren auf eine *dative* Repräsentation hinweisen. Bemerkenswerterweise lässt der ausgeprägte multi-Konfigurationscharakter von NaBH_3^- , der ebenfalls von der BS-Lösung erfasst wird, den DI_{AIM} auf nur 0.29 fallen, während die lokalen Spins auf Na (0.42) und B (0.21) jetzt von signifikanter Größe sind. Der DI_{AIM} ist für die CS-Lösung signifikant größer (0.43), da der σ^* -Beitrag in der Na-B Bindung fehlt. Zu beachten ist hierbei, dass eine auf einer solchen Dichte basierende Bindungsanalyse daher zu ungenauen, überschätzten ionischen Wechselwirkungen führen würde.^[22] Tatsächlich fällt die mit monokonfigurativer DFT^[22] berechnete Na Mulliken Ladung von -0.50 auf -0.22 beim Wechsel zu CASSCF Bedingungen. Der gleiche Trend ist bei den NBO und AIM Ladungen für die CS- und BS-Lösungen zu beobachten. Dagegen ahmt die BS-Lösung die CASSCF-Wellenfunktion nach, wenn auch mit falscher Spinsymmetrie (insgesamt $\langle S^2 \rangle = 0.61$). Sowohl die DI_{AIM} , als auch die lokalen Spinwerte stimmen gut mit den CASSCF Ergebnissen überein. EDA bevorzugt die $\text{Na}(s^1)$ und $\text{BH}_3^-(A_1^1)$ Fragmentierung, sowohl in der CS- als auch in der BS-Lösung. Daher legt die Kombination von Bindungsordnungen und lokaler Spinanalyse nahe, dass die Na-B Wechselwirkung in NaBH_3^- besser als *spinpolarisierte Bindung* beschrieben werden kann, was ihren σ -diradikaloiden Charakter offenbart.

Zusammenfassend unterstreicht der exotische Fall des NaBH_3^- Clusters die grundlegenden Einschränkungen der konventionellen Klassifizierung chemischer Bindungen in Elektronenpaar- und dative Bindungen. Dieses binäre

Schema bleibt nützlich für Moleküle wie BH_4^- oder NH_3BH_3 , die durch eine einzelne Determinante gut dargestellt werden, schlägt jedoch für multikonfigurative Systeme wie NaBH_3^- fehl. Eine zu starke Vereinfachung der Wellenfunktion auf eine einzelne CS-Konfiguration würde ein Diradikal im Wesentlichen als herkömmliche Elektronenpaarbindung kategorisieren. Innerhalb des KS-DFT-Gerüsts wird der Multi-Konfigurationscharakter teilweise durch Brechung der Spinsymmetrie und Erlauben von Lokalisierung von α und β -Elektronen auf verschiedenen Fragmenten wieder hergestellt. Durch die Unterstützung von anderen Bindungsindikatoren wird die Identifizierung einer dritten Bindungskategorie ermöglicht, nämlich einer spinpolarisierten Bindung, die das Wesen der Bindung im NaBH_3^- Cluster erfasst.

Danksagung

D.M.A. und P.S. danken den Projekten ERC (EU805113) und MCIU (PGC2018-098212-B-C22). I.C. und E.V. danken dem Ramón y Cajal Programm und dem FPU Stipendium. Dank geht außerdem an das CESGA Supercomputing Center und das Centro de Computación Científica UAM (CCC-UAM). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Bindungsanalyse · Dative Bindungen · Donor-Akzeptor-Systeme · Elektronische Struktur · Natrium

- [1] a) K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz in *Pioneers of Quantum Chemistry, Vol. 1122*, American Chemical Society, Washington, **2013**, S. 1–45; b) Z. B. Maksic, D. Cremer, P. R. Surjan, *The Concept of the Chemical Bond: Theoretical Models of Chemical Bonding Part 2*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **1990**.
- [2] L. Pauling, C. University, C. U. Press, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [3] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, **1923**.
- [4] V. I. Minkin, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1919.
- [5] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032.
- [6] D. M. Andrada, J. L. Casals-Sainz, A. M. Pendás, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9083–9089.
- [7] L. L. Zhao, S. Pan, N. Holzmann, P. Schwerdtfeger, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8781–8845.
- [8] G. Frenking, A. Krapp, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 15–24.
- [9] L. L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e13450.
- [10] L. M. Li, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1704–1711.
- [11] D. M. Andrada, C. Foroutan-Nejad, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 22459–22464.
- [12] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627–628.
- [13] a) C. Foroutan-Nejad, S. Shahbazian, R. Marek, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10140–10152; b) R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396.
- [14] a) S. Ye, F. Neese, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 1228–1233; b) D. Janardanan, Y. Wang, P. Schyman, L. Que, Jr., S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3342–3345; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3414–3417; c) V. Dantignana, J. Serrano-Plana, A. Draksharapu, C. Magallón, S. Banerjee, R. Fan, I. Gamba, Y. Guo, L. Que, M. Costas, A. Company, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15078–15091.
- [15] T. Ampfeler, G. Monsch, J. Popp, T. Riggenmann, P. Salvador, D. Schröder, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12381–12386; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 12480–12485.
- [16] M. Nakagaki, N. Nakatani, S. Sakaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 22976–22989.
- [17] D. S. Levine, P. R. Horn, Y. Mao, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 4812–4820.
- [18] E. Ramos-Cordoba, E. Matito, I. Mayer, P. Salvador, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1270–1279.
- [19] E. Ramos-Cordoba, P. Salvador, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15267–15275.
- [20] a) G. Liu, N. Fedik, C. Martinez-Martinez, S. M. Ciborowski, X. Zhang, A. I. Boldyrev, K. H. Bowen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13789–13793; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13927–13931; b) G. Liu, N. Fedik, C. Martinez-Martinez, S. M. Ciborowski, X. Zhang, A. I. Boldyrev, K. H. Bowen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8760–8764; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8840–8844.
- [21] S. Pan, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8756–8759; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8836–8839.
- [22] C. Foroutan-Nejad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/anie.202010024>; *Angew. Chem.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/ange.202010024>.
- [23] a) R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045–3050; b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- [24] O. Tishchenko, J. Zheng, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1208–1219.
- [25] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179–4193.
- [26] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**; b) R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7391–7399.

Manuskript erhalten: 10. August 2020

Veränderte Fassung erhalten: 29. August 2020

Akzeptierte Fassung online: 31. August 2020

Endgültige Fassung online: 11. November 2020