

Chemistry and Structure at Interfaces: New Laser and Optical Techniques. Herausgegeben von *R. B. Hall* und *A. B. Ellis*. VCH Publishers, Deerfield Beach 1986. XIV, 351 S., geb. DM 175.00. – ISBN 0-89573-311-0

Die Entwicklung von Lasern und die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung haben enorme Auswirkungen auf allen Gebieten gehabt, in denen elektronische Anregung als Auslöser oder Indikator für physikalische oder chemische Prozesse benutzt werden kann. Der vorliegende Band wurde durch ein dreitägiges Symposium der American Chemical Society im März 1983 zum Thema „Photoprocesses at Solid Surfaces“ angeregt. Das Buch enthält sechs Referate dieses Symposiums, die von den Autoren auf den Stand von Mitte 1985 gebracht worden sind.

Der relativ kurze Beitrag „Examination of the Gas-Solid and Metal-Support Interfaces in Supported Catalysts by Near Edge X-Ray Absorption Spectroscopy“ von *J. A. Horsley* und *F. W. Lytle* (23 Seiten) behandelt im wesentlichen Ergebnisse, die mit Hilfe von Synchrotronstrahlung an kleinen Platin-, Iridium- und Rhodiumclustern gewonnen worden sind. Im Vordergrund der Interpretation steht die Rolle der d-Elektronen in solchen Clustern für die Wechselwirkung mit Adsorbaten.

Im folgenden Beitrag „Final-State-Resolved Studies of Molecule-Surface Interactions“ beschreiben *D. S. King* und *R. R. Cavanagh* auf 59 Seiten eine sehr aufwendige, aber überaus instruktive Technik, mit der man Einblick in die Energieverteilung über die verschiedenen Moden eines Moleküls nach Wechselwirkung mit einer Oberfläche erhalten kann. Dazu wird entweder die Fluoreszenz der Moleküle nach selektiver Anregung mit Lasern ausgenutzt oder die resonante, auf die Absorption des Moleküls abgestimmte ein- oder mehrstufige Ionisation. Als Modellmolekül wurde bisher ganz überwiegend NO benutzt, dessen spektroskopisches Verhalten besonders gut bekannt ist. In dem Artikel werden Versuche über die Energieverteilung nach thermischer Desorption oder nach Streuung eines Molekularstrahls an Einkristalloberflächen beschrieben.

R. B. Hall und *S. J. Bares* diskutieren in ihrem Beitrag „Pulsed-Laser-Induced Desorption Studies of the Kinetics of Surface Reactions“ (65 S.) ausschließlich die Desorption von adsorbierten Molekülen durch thermische Aufheizung der Unterlage. Mit einem Laserstrahl lässt sich die Aufheizung auf einen sehr engen Raum beschränken, so daß damit Oberflächen abgetastet und der Ablauf von chemischen Reaktionen während eines langsamen Aufheizvorganges verfolgt werden können. Außerdem lässt sich mit dieser Methode durch wiederholte Einstrahlung auf einen kleinen Flächenausschnitt die Nachlieferung durch Oberflächendiffusion erfassen.

Prozesse zweiter Ordnung in der nicht-linearen Optik sind an Grenzflächen infolge der Asymmetrie erlaubt. Im Beitrag „Applications of Optical Second-Harmonic Generation to Surface Science“ von *Y. R. Shen* (56 S.) werden einige Beispiele dafür gegeben, wie dieser Prozeß zur Untersuchung adsorbiert Moleküle insbesondere hinsichtlich ihrer Orientierung ausgenutzt werden kann. Da dieser Effekt von der lokalen Feldstärke in der Oberfläche abhängt, kann er zu deren Messung benutzt werden, was für den im folgenden Beitrag diskutierten SERS-Effekt wichtig ist.

Der oberflächenverstärkte Raman-Effekt (SERS) ist schon sehr häufig Gegenstand zusammenfassender Darstellung gewesen. *D. A. Weitz*, *M. Moskovits* und *J. A. Creighton* vertreten in ihrem Artikel „Surface-Enhanced

Raman Spectroscopy with Emphasis on Liquid-Solid Interfaces“ (51 S.) die Ansicht, daß nur die elektromagnetische Verstärkung durch die Resonanzphänomene in kleinen Partikeln oder an aufgerauhten Oberflächen dieses Phänomen verursacht, was jedoch sehr umstritten ist. Es gibt viele Anzeichen dafür, daß die besonders hohen Verstärkungsfaktoren von 10^5 – 10^6 erst durch einen Beitrag spezifischer chemischer Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat zustande kommen. Wichtig ist vor allem die Anwendung dieses Effektes zur Untersuchung praktisch interessanter Fragen, die kurz diskutiert werden. Ein Beispiel ist die Adsorption an kleinen Katalysatorpartikeln.

Die Lumineszenz von Halbleitern, entweder nach Anregung durch Lichtabsorption oder durch Injektion von Minoritäten, stammt aus dem Volumen. Sie ist hinsichtlich ihrer Intensität aber insofern oberflächenempfindlich, als die strahlunglose Oberflächenkombination die Ausbeute ganz wesentlich bestimmt. *A. B. Ellis* beschreibt in seinem Beitrag „Luminescent Properties of Semiconductor Electrodes“ die experimentellen Voraussetzungen und die Modellvorstellungen zur Analyse der Phänomene, die an Halbleiterelektroden auftreten (100 S.). Das Interesse an solchen Experimenten besteht vor allem in einer Prüfung von Halbleitern für Zwecke der Energiewandlung, da die Ausbeute in photoelektrochemischen Zellen sehr wesentlich durch die Oberflächenrekombination begrenzt wird.

Alle diese Beiträge geben interessante Anregungen für die Nutzung von Lasern und anderen optischen Techniken zur Charakterisierung von Grenzflächen. Die vorgestellten Methoden befinden sich noch in der Entwicklung, haben aber ohne Zweifel ein großes Zukunftspotential.

Heinz Gerischer [NB 812]

Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft

Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon–Carbon Bonds. Von *B. Giese*, Pergamon Press, Oxford 1986. XIII, 294 S., Paperback \$ 25.00. – ISBN 0-08-032494-0

In den letzten zehn Jahren hat die Organische Chemie freier Radikale eine bemerkenswerte Metamorphose durchgemacht. Aus einem eher prosaischen Gebiet, das – sieht man einmal von der Polymerchemie ab – für die Bildung von C–C-Bindungen von nur beschränktem Nutzen war, wurde eines, das für Synthesen enorm wichtig ist. Es gibt heute chemo-, regio- und stereoselektive Synthesen, die über Radikale laufen, und dies hat selbst die optimistischsten Erwartungen der Pioniere auf diesem Gebiet weit übertroffen. Professor *Giese* – einer derjenigen, die entscheidend zu dieser Entwicklung beigetragen haben – gibt einen mit Beispielen aus der neuen Literatur illustrierten Abriß der mechanistischen Basis und der Anwendungsmöglichkeiten der Synthesemethoden mit freien Radikalen.

Das Buch beginnt mit einer kurzen Einführung, in der der Autor zu Recht die Verdienste derjenigen Physikoorganiker würdigt, deren kinetische und mechanistische Untersuchungen die sichere Basis für die große Fülle synthetisch nützlicher Methoden schufen. Das Kernstück des Buches sind die nächsten vier langen Kapitel, von denen jedes eine größere Thematik abhandelt und in mehrere kleinere Abschnitte unterteilt ist.

Im ersten dieser Kapitel (Grundprinzipien) behandeln die Unterkapitel die generellen Aspekte der Synthesen mit

Radikalen, die elementaren Reaktionsschritte von Reaktionen zwischen Radikalen und Nichtradikalen sowie einen Vergleich zwischen Radikalen und Ionen in der Synthese. Weise rät der Autor dem Leser, dieses Kapitel sorgfältig zu studieren, denn ein Verständnis der Faktoren, die die relativen Reaktivitäten von Radikalen beeinflussen, ist für eine erfolgreiche Anwendung von Radikalreaktionen in der Synthese unerlässlich. Dieser Punkt wird veranschaulicht, indem gezeigt wird, daß die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und aktivierten Olefinen in Gegenwart eines Trialkylstannans eine Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen ermöglicht. Nützlich ist in diesem Kapitel auch die Grenzorbital-Betrachtung von Radikal-Additionen.

Das nächste Kapitel beschreibt die intermolekulare Bildung aliphatischer C-C-Bindungen. Es handelt hauptsächlich von Additionsprozessen und ist nach Reagentien (Zinnhydride, Quecksilberhydride etc.), welche mit dem Addukt reagieren, unterteilt. Darüber hinaus wird eine kurze Abhandlung der Anwendungsmöglichkeiten von Radikal-Radikal-Reaktionen in der Synthese gegeben. Besonders gefällt in diesem wie auch in den folgenden Kapiteln die große Zahl sehr verschiedener Beispiele, die größtenteils aus der neuesten Literatur stammen. 55% der etwa 250 in diesem Kapitel angegebenen Zitate sind aus den letzten sechs Jahren – ein eindrucksvoller Beweis für die derzeit intensiv betriebene Forschung auf diesem Gebiet.

Der Anteil aktueller Zitate ist im nächsten Kapitel, das der intramolekularen Knüpfung von C-C-Bindungen gewidmet ist, sogar noch höher. Die zahlreichen Beispiele für die Bildung von bi- und tricyclischen Systemen, von denen viele mit wichtigen Naturstoffen wie Triquinanen, Cepheinen und Pyrrolizidin-Alkaloiden verwandt sind, zeigen, warum „Radikal-Methoden“ derzeit so großes Interesse entgegengebracht wird. Die Bindungsknüpfung zu aromatischen Systemen wird etwas vernachlässigt. Dieser Thematik ist jedoch Kapitel 5 gewidmet. Dort wird das Synthesepotential der homolytischen Substitution sowohl an aromatischen als auch an heteroaromatischen Systemen, der $S_{RN}1$ -Reaktion, und der Additionen von Arylradikalen dargestellt.

Das letzte Kapitel (Methoden der Radikalbildung) unterscheidet sich ziemlich von den vorangegangenen. Es liefert keine vollständige Diskussion aller derzeit verfügbaren Methoden für die Erzeugung von Radikalen; es ist vielmehr eine Zusammenfassung derjenigen Methoden, die in den vorangegangenen Kapiteln behandelt wurden. Als eine Art Register ist das Kapitel sehr hilfreich, um schnell illustrative Anwendungsbeispiele zu finden.

Insgesamt ist das Buch ausgezeichnet, auch wenn es, wie nicht anders zu erwarten, auf einigen Gebieten stärker ist als auf anderen. Ich hätte eine etwas umfangreichere Diskussion der photochemischen Methoden der Phenolkupplung und der intramolekularen Aryladdition sehr begrüßt – aber das sind schon fast Spitzfindigkeiten. Alles in allem gibt das Buch nicht nur einen Überblick über das Potential und die Mannigfaltigkeit der zur Zeit verfügbaren Methoden, sondern es vermittelt auch ein Gefühl dafür, wie intensiv die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet derzeit sind und wie groß das Potential für „Durchbrüche“ noch ist. Jeder, der die Radikal-Methoden anwenden oder an Problemen auf diesem Gebiet, deren Lösungen häufig „nur um die Ecke liegen“, arbeiten möchte, sollte dieses Buch von der ersten bis zur letzten Seite lesen.

A. L. J. Beckwith [NB 823]

Research School of Chemistry,
Australian National University, Canberra

Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds.

Von D. J. Cardin, M. F. Lappert und C. L. Raston. Ellis Horwood, Chichester 1986. 451 S., geb. £ 59.50. – ISBN 0-85312-475-2

Das vor zwölf Jahren erschienene Buch „Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium“ von P. C. Wailes, R. S. P. Coutts und H. Weigold steht für das damals erheblich zunehmende Interesse an der Chemie von Verbindungen der „frühen“ Übergangsmetalle. Die rasche Entwicklung besonders der Organometallchemie der Elemente der vierten Nebengruppe machte eine erneute zusammenfassende Darstellung dieses Gebiets wünschenswert. Für die beiden schweren Elemente legen Cardin, Lappert und Raston jetzt eine ausgezeichnet zusammengestellte Monographie vor. Sie haben sehr sorgfältig und nahezu vollständig die bis einschließlich 1982 erschienene Literatur aufgearbeitet und unter verschiedenen strukturellen und chemischen Aspekten in 20 Kapiteln dargestellt. Jedes dieser Kapitel ist um ein „Addendum“ mit den nach Meinung der Autoren wichtigsten Arbeiten aus den Jahren 1983/84 erweitert.

Nach einem einleitenden Kapitel, das neben thermodynamischen Daten und allgemeinen Angaben zu Bindungsverhältnissen und zur Stereochemie auch einen Abschnitt „Developments and Perspectives“ enthält, folgt die Behandlung von Mono(cyclopentadienyl)zirconium- und -hafniumkomplexen mit dem Metall in den Oxidationsstufen +4 und +3. Breiten Raum nehmen die Kapitel zu Verbindungen der gewinkelten Metallocene Zirconocen und Hafnocen ein, beginnend mit einer allgemeinen Diskussion von Struktur und Stereochemie der Cp_2M -Verbindungen. Es folgen sehr umfangreiche Zusammenstellungen zu $[Cp_2ML_2]$ -Komplexen mit Liganden, deren Donoratome Elemente der fünften, sechsten und siebten Hauptgruppe sind. Den entsprechenden Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Allein drei Kapitel beschäftigen sich mit der Synthese und den Reaktionen von σ -Alkyl-, σ -Alkenyl- und σ -Alkinylkomplexen $[Cp_2MR_2]$. Als besonders nützlich wird sicherlich von vielen Benutzern dieses Buches der reich illustrierte Abschnitt über molekulare Strukturen von $[Cp_2M^{IV}R_2]$ -Verbindungen empfunden werden. Kurze Kapitel über Metallocensilyl-, -germyl- und -stannylyverbindungen sowie über die Hydridkomplexe ergänzen die Behandlung der Cp_2M -Chemie.

Auch die folgenden Kapitel zu Cp_2Zr^{III} - und Cp_2Hf^{III} -Verbindungen sowie zu Addukten aus Cp_2M^{II} -Einheiten und neutralen Donorliganden enthalten viel Wissenswertes über Metallocen(IV)-Verbindungen. Cp_3M - und Cp_4M -Verbindungen bekommen ein eigenes Kapitel, ebenso die Zirconium- und Hafniumkomplexe mit anderen anionischen π -Liganden als C_5H_5 , sowie die Metallkomplexe mit neutralen π -Liganden. Zwei Kapitel über homoleptische und heteroleptische Alkylverbindungen vervollständigen die Behandlung der anorganischen und der speziellen Organometall-Chemie der Zirconium- und Hafniumverbindungen.

Das Buch schließt mit einem leider zu knappen Kapitel über Organozirconium- und -hafniumkomplexe in der organischen Synthese und Katalyse. Spätestens hier wird deutlich, daß sich die Beschränkung auf die Organometallchemie der beiden schweren Elemente der vierten Nebengruppe, d. h. die Aussparung von Titan, immer dann als besonders nachteilig erweist, wenn zum Verständnis chemischer Eigenschaften Vergleiche mit den entsprechenden Titanverbindungen angebracht wären.

Die Fülle von sehr gut zusammengestellten Fakten, zum größten Teil in Form übersichtlicher Tabellen jeweils mit