

beschreiben zu können. Darauf aufbauend erläutern *Kuchitsu, Nakata* und *Yamamoto* die gleichzeitige und konsistente Interpretation von Elektronenbeugungs- und Mikrowellenexperimenten, welche bedingt, daß man die unterschiedlichen Schwingungseffekte auf beide Experimente versteht. In vielen Fällen werden die Schwächen der einen Methode durch die Stärken der anderen aufgewogen: Beide Methoden haben deshalb in letzter Zeit eine Renaissance erlebt. Dieser Erfolg legte nahe, auch auf anderen Wegen erhaltene Strukturdaten mit Elektronenbeugungsergebnissen zu kombinieren. Zwei Kapitel beschreiben, wie quantenchemisch berechnete Strukturdaten in die Interpretation von Elektronenbeugungsdaten einbezogen werden können (*Schäfer, Ewbank, Siam, Chiu, Sellers* und *Geise, Pyckhout*). Auch die beschränkte Information aus Rotationsspektren niedriger Auflösung ergibt nützliche Randbedingungen für die Interpretation von Elektronenbeugungsdaten, vor allem wenn Gemische mehrerer Konformere vorliegen (*Bohn*). Flüssigkristall-NMR-Spektroskopie wird, trotz des unterschiedlichen Aggregatzustandes, in dem sich die zu untersuchende Verbindung befindet, oft mit Elektronenbeugungsstudien kombiniert (*Rankin*).

Drei Kapitel beschäftigen sich speziell mit Schwingungseffekten: Bestimmung von Schwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten aus Elektronenbeugungsexperimenten (*Spiridonov*), Schwingungen mit großen Amplituden (*Lowrey*) und Einfluß der Temperaturen auf Strukturparameter (*Fink, Kohl*). Ein weiteres Kapitel beschreibt Experimente an Konformeren-Gemischen im Hinblick auf die Messung thermodynamischer Größen (*Hedberg*). *Bartell* referiert den Stand der Theorie der Beugung von Elektronen an Molekülen und diskutiert das Verhältnis zwischen Näherungen in der Theorie und der Genauigkeit von Strukturbestimmungen. Zwei Kapitel beschäftigen sich mit Kleinwinkel-Elektronenstreuexperimenten, die Auskünfte über die Elektronendichtefunktion in sehr kleinen Molekülen liefern (*Konaka und Shibata, Hirota*). Die Tatsache, daß die Resultate sowohl von EXAFS- als auch von Elektronenbeugungsexperimenten oft als radiale Verteilungsfunktionen dargestellt werden, hat eine Diskussion theoretischer und methodischer Gemeinsamkeiten der beiden Methoden angeregt (*Beagley*). Die Synchrotronstrahlung hat nicht nur der EXAFS-Spektroskopie sondern auch Röntgenstreuexperimenten an Gasen neue Möglichkeiten eröffnet (*Iijima, Nishikawa, Mitsuhashi*). *Tremmel* und *I. Hargittai* beschreiben experimentelle und instrumentelle Aspekte der Elektronenbeugung an Gasen. Ein Autoren- und ein Formelverzeichnis vermitteln den Zugang zur kapitelweise und umfassend zitierten Primärliteratur.

Part B. Structural Information for Selected Classes of Compounds

Der zweite Band enthält Kapitel über Bor- und Siliciumverbindungen (*Mastryukov*), Stickstoff- und Phosphorverbindungen (*Vilkov, Sadova*), Sauerstoff- und Schwefelverbindungen (*Naumov*), Fluorverbindungen (*Oberhammer*), gesättigte Kohlenwasserstoffe (*Montgomery*), ungesättigte organische Verbindungen (*Traetteberg*), Benzolderivate (*Domenicano*), Organometallverbindungen von Hauptgruppenelementen (*Haaland*) und Metallhalogenide (*M. Hargittai*). Das letzte Kapitel vergleicht quantenchemisch bestimmte Struktur- und Schwingungsparameter mit entsprechenden experimentellen Größen (*Boggs*). Autoren- und Formelverzeichnisse erschließen die Primärliteratur für Strukturbestimmungen von ca. 1500 Verbindungen.

Der zweite Band ist eher enzyklopädischer Natur, vor allem seine ersten sechs Kapitel. Sie sind nicht leicht zu lesen, aber die große Informationsdichte lädt den Strukturchemi-

ker zum Blättern und zum Entdecken ein. Die in zahlreichen Tabellen wiedergegebenen Strukturparameter scheinen zum Teil willkürlich und subjektiv ausgewählt. Es ist zu hoffen, daß das Datenmaterial aus diesem und einem ähnlichen neueren Buch [*] demnächst – kritisch gesichtet – in computerlesbarer Form zugänglich wird.

Die weniger enzyklopädisch ausgerichteteten Kapitel helfen vor allem den Nicht-Spezialisten, die durch Elektronenbeugungsstudien bestimmten Strukturparameter kritisch zu beurteilen. Das Kapitel über gesättigte Kohlenwasserstoffe faßt einige der Annahmen zusammen, die notwendig sind, um große Moleküle mit niedriger Symmetrie zu untersuchen und illustriert damit einige Grenzen der Elektronenbeugungsmethode. Vorsicht bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse ist auch bei Organometallverbindungen und Metallhalogeniden am Platz, da diese oft instabil und reaktiv sind. Die chemische Identität der Gase kann in solchen Fällen nicht immer als gesichert gelten. Unterschiede ähnlicher Abstände lassen sich durch Elektronenbeugung in der Gasphase kaum bestimmen, werden aber von quantenchemischen Rechnungen – fast unabhängig von der Qualität des Basissatzes – zuverlässig vorausgesagt. Verhältnisse von Kraftkonstanten (nicht ihre Absolutwerte) können mit quantenchemischen Methoden ebenfalls gut berechnet werden und sind oft entscheidend für die richtige Interpretation der Elektronenbeugungsdaten.

Die Diskussion der Benzolderivate ist, in einem gewissen Sinne, am interessantesten. Es wird nicht nur die Zuverlässigkeit der Strukturparameter diskutiert, es werden auch die Effekte von Substituenten auf Struktur und Reaktivität erörtert; dafür wird die verfügbare und zuverlässige Strukturinformation aus der Gasphase und dem kristallinen Zustand eingehend verglichen.

H. B. Bürgi [NB 979]

Laboratorium für chemische
und mineralogische Kristallographie
der Universität Bern (Schweiz)

The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes. Von *L. F. Lindoy*. Cambridge University Press, Cambridge 1989. VIII, 269 S., geb. £ 45.00. – ISBN 0-521-25261-X

Ein Hoch den Makrocyclen! – Makrocyclen waren ein exzellentes Vehikel für die Wiedervereinigung der Chemie in den vergangenen drei Dekaden. Chemiker, die ihre Ausbildung in Instituten erhielten, deren Arbeitsgebiete thematisch arg begrenzt waren und wo zufälligerweise auch schon einmal makrocyclische Verbindungen verwendet wurden, haben in den letzten Jahren begonnen, Grenzen zu überwinden, insbesondere wenn es darum geht, einige der „großen Probleme“ der Chemie von heute zu lösen.

Len Lindoy's Monographie spiegelt vieles vom Geist und Vergnügen dieser Renaissance wider. Geschrieben aus der Sicht eines Koordinationschemikers, der Makrocyclen im wesentlichen als Liganden für Übergangsmetalle sieht, ist der größte Teil dreier Kapitel (3–5) den Kronenethern, deren Lasso-Varianten und verwandten synthetischen Rezeptoren gewidmet; betont wird deren Fähigkeit, Komplexe mit organischen Kationen, neutralen organischen Molekülen, anorganischen Anionen und metallorganischen Gästen sowie Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen zu bilden – nicht zu vergessen die Möglichkeit der Stabilisierung von

[*] Ein ähnliches Sammelwerk, welches den vorliegenden Teil Bergänzt, ist vor einigen Jahren erschienen: *L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, N. I. Sadova: Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules, English Translation, MIR, Moskau 1983.*

„Alkaliden“ und „Electriden“; Anwendungen bei Trennoperationen (Enantiomeren-Differenzierung durch chirale Wirte, um nur ein Beispiel anzuführen), bei der Konstruktion einfacher photochemisch kontrollierter Funktionseinheiten (z. B. Ionen-Transportsysteme) und bei der Effizienzerhöhung und Selektivitätssteigerung chemischer Reaktionen (wenn die Verbindungen als Phasentransfer-Katalysatoren oder „künstliche Enzyme“ wirken) werden herausgestellt. Darüber hinaus wird auch der besondere Wert anderer vollsynthetischer molekularer Rezeptoren (z. B. „Lattenzaun“-Porphyrine und Bisporphyrine, Sphäranden, Calixarene und Cyclophane) sowie der Cyclodextrine (ein Geschenk der Natur!) bei der Suche nach enzymähnlichen katalytischen Aktivitäten, Substrat- und Reaktionsselektivitäten gebührend gewürdigt. All dies und noch mehr führt zu einer Diskussion der biomimetischen Chemie von Makrocyclen aus dem Repertoire der Natur (z. B. Antibiotika, Ionophore, Vitamin B₁₂, Chlorophyll, Hämoglobin, Myoglobin und den Cytochromen einschließlich Cytochrom P₄₅₀) im abschließenden Kapitel 9.

Neben diesen herausgehobenen Themen findet sich eine kompetente Behandlung (Kapitel 1–3) von Makrocyclen, die Stickstoff, Stickstoff und Schwefel, Stickstoff und Phosphor, und in wenigen Fällen nur Phosphor oder nur Arsen enthalten und zur Komplexbildung im wesentlichen von Cobalt, Kupfer und Nickel geeignet sind. Redox Eigenschaften dieser Komplexe werden in Kapitel 8 im Licht einer sorgfältigen Erörterung der Thermodynamik und Kinetik von Komplexbildungs- und Dekomplexbildungsprozessen in den beiden vorausgehenden Kapiteln (6 und 7) diskutiert. Der Templateneffekt wurde unter beiden Gesichtspunkten analysiert.

Einige Informationen sind einfach köstlich. Wie wäre es mit folgendem Beispiel: Unter sauren Bedingungen dissoziiert

quadratisch-planares [Ni(cyclam)]²⁺ mit einer Halbwertszeit von 30 Jahren! Manchmal können die Metall-Ionen nur teuflisch schwer aus den Makrocyclen entfernt werden, aber es gibt Wege zur Demetallierung, und diese sind am Ende von Kapitel 2 beschrieben. Stereochemische und mechanistische Probleme werden an vielen Stellen diskutiert und helfen, populäre Begriffe wie Chelat- und Templateneffekte mit Inhalt zu füllen.

Alles in allem ist diese Monographie für praktizierende „Makrocycliker“ und Novizen gleichermaßen geschrieben. Sie ist einer der ersten mutigen Versuche eines einzelnen Autors, ein multidisziplinäres Gebiet in einer Zusammenschau zu präsentieren. Ihm gebührt Lob, sich dieser Herausforderung gestellt und sie so erfolgreich gemeistert zu haben. Das Ergebnis ist ein „Trendsetter“, der ein Klassiker werden könnte. Das Werk leidet nur wenig unter dem „Literatur-Black-out“ – Originalliteratur ist nur bis 1986 berücksichtigt –, vorausgesetzt, seine Leser begreifen, worauf es ankommt: daß dieses Gebiet der Chemie mächtig in Bewegung ist, so sehr, daß es früher oder später wesentlich mehr umfassen wird als „nur“ Makrocyclen. Wie Professor Lindoy am Ende von Kapitel 7 bemerkt: „... similar effects may occur for noncyclic systems in which the donor atoms are constrained by attachment to a rigid backbone. That is, it has become increasingly apparent, that many of the properties associated with simple macrocyclic systems also occur for metal ions bound in structurally rigid sites which are found, for example, in metalloenzymes.“ – Ist es nicht an der Zeit, daß „Makrocycliker“ über die Makrocyclen hinausschauen?

J. Fraser Stoddart [NB 1018]

Department of Chemistry

The University of Sheffield

(Großbritannien)

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1989

Printed in the Federal Republic of Germany

VCH Verlagsgesellschaft mbH

Pappelallee 3, D-6940 Weinheim

Telefon (06201) 602-0, Telex 465 516 vchwh d, Telefax (06201) 6023 28

Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göllitz

Anzeigenleitung: Rainer J. Roth



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.