

Fazit: Ein sehr interessantes Buch über die verschiedensten Aspekte der Supramolekularen Chemie, sowohl als gute Einführung – wegen der ausführlichen Einleitungen in den einzelnen Kapiteln – und guter Ausgangspunkt zur Originalliteratur (48 Seiten Zitate), als auch als Quelle neuer Ideen, besonders in den letzten Kapiteln. Zwei Dinge ragen jedoch heraus: Das Buch ist in *deutscher Sprache* geschrieben, und jede Seite kostet weniger als zehn Pfennig!

Ulrich Lüning [NB 1009]

Institut für Organische Chemie
und Biochemie der Universität Freiburg

Ab Initio Calculation of the Structures and Properties of Molecules. Von *C. E. Dykstra*. Elsevier, Amsterdam 1988. X, 275 S., geb. Hfl. 210.00.– ISBN 0-444-43013-X

Quantenchemische ab-initio-Verfahren sind dank der Entwicklung wirksamer Näherungen und enormer rechentechnischer Fortschritte zu einem gleichberechtigten Partner experimenteller Methoden bei der Bestimmung von Struktur und Eigenschaften von Molekülen in der Gasphase geworden. Für den Nicht-Spezialisten ist es jedoch schwer, die Glaubwürdigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse einer speziellen Rechnung einzuschätzen, obwohl die subtilen Faktoren, die die mit einer bestimmten Methode bei einem bestimmten Problem erreichbare Genauigkeit beeinflussen, in der Quantenchemie im allgemeinen gut verstanden sind. Der Autor stellt sich das verdienstvolle Ziel, dem Nicht-Spezialisten das für eine solche Beurteilung notwendige Wissen zu vermitteln und ihm einen Überblick über die Leistungsfähigkeit heutiger ab-initio-Methoden zu geben. Er steht dabei vor der schwierigen Aufgabe, die notwendigen methodischen Kenntnisse und die Terminologie in gedrängter Form zu vermitteln. *Dykstra* tut das mit der Autorität des erfahrenen Quantenchemikers in beschreibender Form (40 S., Kapitel 3). Ob diese auch für Nicht-Spezialisten informativ ist, muß das Urteil dieser Leser zeigen.

Im Kapitel 1 (10 S.) wird die Problematik der theoretischen Bestimmung von Molekülstrukturen an fünf Beispielen aus der Astrophysik demonstriert. Nach einer Darstellung des im Rahmen der Born-Oppenheimer-Approximation fundamentalen Konzeptes der Potentialfläche (und der Eigenschaftsfläche) bringt Kapitel 4 (21 S.) eine systematische Darstellung von ab-initio-Strukturen. Die Kapitel 6–8 sind den Molekülschwingungen (18 S.) sowie den elektrischen (44 S.) und magnetischen Eigenschaften (22 S.) gewidmet. Die 390 Zitate, die bis Anfang 1988 reichen, sind in Form einer Bibliographie alphabetisch geordnet und geben erfreulicherweise auch die Titel der zitierten Arbeiten an. Man findet auch ein Autoren- und ein Sachverzeichnis, das aber leider keine Auskunft über die Moleküle gibt, auf die im Buch Bezug genommen wird.

Die Zusammenstellung und die Diskussion von Ergebnissen ist nicht umfassend. Es werden fast ausschließlich Moleküle und Molekülkomplexe mit zwei oder drei Atomen der zweiten Periode und einigen H-Atomen behandelt („schweren“ Elementen werden nur zwei Seiten gewidmet). Dieser Einschränkung ist sich der Autor, der sich natürlicherweise primär auf Ergebnisse des eigenen Arbeitskreises stützt, bewußt. Unverständlich ist allerdings, warum weder früher erschienene Bücher zum gleichen Gegenstand wie die von *Hehre, Radom, Schleyer und Pople* (1986)^[*], von *Mulliken* und *Ermler* (1981) sowie von *Carsky* und *Urban* (1980) noch

einschlägige Übersichtsartikel zitiert werden. Die speziellen Interessen des Autors erklären auch den relativ breiten Raum, den die etwas formalen Darstellungen der Rolle analytischer Ableitungen in der Quantenchemie (Kapitel 5, 26 S.) und der „Polymatrix Approach for SCF and Local Space SCF“ (11 S. im Kapitel 9) einnehmen.

Dieses Buch ist gut geschrieben und so gestaltet und produziert, daß man es gern zur Hand nimmt. Die Zahl der Druckfehler hält sich in Grenzen und diese sind nur gelegentlich sinnentstellend, z. B. wenn auf S. 118 aus „quartic“ „quadratic“ wird. Jedem Quantenchemiker wird dieser Band eine willkommene Zusammenstellung wichtiger Resultate sein. Der Nicht-Spezialist wird daneben jedoch noch andere Monographien, Übersichtsartikel und Originalarbeiten zu Rate ziehen müssen, um einen vollständigen und ausgewogenen Überblick über die Leistungsfähigkeit von ab-initio-Methoden und die bisher erzielten Ergebnisse zu erhalten, zumal über die Bewertung mancher Näherung (z. B. zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation bei der Strukturbestimmung) unter Quantenchemikern noch lange keine Einigkeit erzielt ist.

Joachim Sauer [NB 968]

Zentralinstitut für Physikalische Chemie
der Akademie der Wissenschaften der DDR
Berlin (DDR)

Application of Pattern Recognition to Catalytic Research.

Von *I. I. Ioffe*. Research Studies Press, Letchworth/Wiley, Chichester 1988. VIII, 185 S., geb. £ 30.50. – ISBN 0-86380-069-6/0-471-91907-1

Der Autor gibt in der vorliegenden Monographie einen Überblick über quantitative Methoden zur Optimierung von heterogenen Katalysatoren. Bei diesen unter dem Begriff „pattern recognition“ zusammengefaßten Methoden handelt es sich um den Versuch, Aktivität und Selektivität von Katalysatoren mit deren Zusammensetzung und Eigenschaften zu korrelieren. Eigenschaften wie beispielsweise spezifische Oberfläche und Dichte des Katalysators sowie Elektronenaffinität, erstes Ionisierungspotential und Ionenradius der Katalysatorelemente bestimmen neben vielen anderen in hohem Maße die Katalysatoraktivität. Da in vielen Fällen keine einfache lineare Beziehung zwischen diesen Eigenschaften und der Aktivität und Selektivität des Katalysators besteht, wird eine Auswertung mit Hilfe statistischer Methoden durchgeführt. Die hierfür erforderlichen Daten müssen entweder der Literatur entnommen oder experimentell bestimmt werden. Dabei ist es wichtig, daß für die untersuchte Reaktion eine große Zahl von Katalysatoren bewertet wird.

In einem ersten Schritt werden die Katalysatoren in drei Klassen mit hoher, mittlerer und geringer Selektivität eingeteilt und mit den jeweiligen spezifischen Eigenschaften korreliert. Anhand der häufigsten Eigenschaften können nun neue, noch nicht untersuchte Katalysatoren ebenfalls einer dieser drei Klassen zugeordnet werden. Ob die so vorgenommene Klassifizierung zutreffend ist, muß anschließend experimentell überprüft werden. Ziel der Untersuchungen ist, die Zahl der Experimente, die zur Beurteilung neuer Katalysatoren notwendig sind, durch eine geeignete Vorauswahl einzuschränken. Wie zuverlässig diese Klassifizierung ist und ob nicht ein aktiver Katalysator durch falsche Einteilung zu früh ausgeschlossen wird, hängt unter anderem von der Qualität der eingesetzten Daten und des verwendeten Rechenmodells ab. Dementsprechend nimmt die Diskussion der verschiedenen Modelle für heterogene Ein- und Mehrkompo-

[*] Siehe *W. Kutzelnigg*, *Angew. Chem.* 100 (1988) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 862.

nenten-Katalysatoren den größten Teil des Buches ein. Möglichkeiten und Grenzen werden anhand von Beispielen wie der Aromatisierung von Dodecan, der Oxidation von Aromaten oder der Isoprensynthese aus Formaldehyd erläutert.

Die Monographie ist flüssig zu lesen und gibt einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen den molekularen Eigenschaften und der Aktivität von Katalysatoren. Wer tiefer in die Methode einsteigen will, um sie auf eigene Arbeiten anzuwenden, muß allerdings auf die Primärliteratur zurückgreifen. Diese ist, wie aus den Literaturangaben ersichtlich, meist nur in russischer Sprache zugänglich. Das Buch ist somit weniger für die tägliche Arbeit des Praktikers geeignet. Es wendet sich vielmehr an Leser, die sich theoretisch mit Katalysatoren beschäftigen oder längerfristig an der Fortentwicklung chemischer Großverfahren arbeiten und eine große Datenflut bewerten müssen.

Jochem Henkelmann [NB 1006]

BASF AG
Ludwigshafen

Carbyne Complexes. Von *H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XVIII, 235 S., geb. DM 120.00. – ISBN 3-527-26948-7/0-89573-849-X

Dieses Buch wurde Professor *E. O. Fischer* zum 70. Geburtstag am 10. November 1988 gewidmet. Fünf ehemalige Mitarbeiter lieferten dazu Beiträge über Synthese, molekulare und elektronische Struktur, Reaktivität und katalytische Eigenschaften von „Fischer-Carbinkomplexen“; als Ergänzung gibt *R. R. Schrock* (mit *J. S. Murdzek*) einen Überblick über Alkylidinkomplexe von Metallen in hohen Oxidationsstufen („Schrock-Carbinkomplexe“). Dieses Werk nun ist zusammen mit dem früheren Widmungsband^[*] eine beachtliche Würdigung der Verdienste *E. O. Fischers* und seiner Studenten um die Organometallchemie – noch über die Metallocene und π -Aren-Komplexe hinaus, für die *Fischer* 1973 gemeinsam mit *G. Wilkinson* den Nobel-Preis für Chemie erhielt.

Die Monographie ist auf einkernige Komplexe mit terminaler \equiv CR-Gruppe beschränkt. Es sei erwähnt, daß es auch über die Carbingruppe kanten- oder flächenverknüpfte zwei- oder mehrkernige Organometallcluster gibt; *P. Hofmann* weist in der Einleitung seines Beitrags (siehe unten) darauf hin. Die Synthesen sowie die chemischen und strukturellen Eigenarten dieser vielkernigen Carbinkomplexe sind jedoch so andersartig, daß es gerechtfertigt ist, auf sie im vorliegenden Buch nicht näher einzugehen.

Die Literatur beginnt mit der Mitteilung über den ersten Carbinkomplex (*E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chem. 85 (1973) 618; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 564*) und ist bis ins zweite Halbjahr 1987 berücksichtigt. Im Vorwort geht *W. A. Herrmann* auf den Menschen *E. O. Fischer* ein und zeigt zugleich Höhepunkte seiner wissenschaftlichen Karriere auf. So erfahren wir unter anderem von *Fischers* ungebrochenem Interesse an Kunstgeschichte – eine der wenigen Ablenkungen, die er sich bei seiner ihn ansonsten völlig beanspruchten Arbeit gestattet.

Der erste Beitrag dieses Bandes stammt von *H. Fischer* und beschreibt die Synthese von Fischer-Carbinkomplexen

mit Metallen der VI. bis VIII. Übergangsgruppe. Etwa 20 Methoden werden referiert, zu Beginn die Originalsynthese, bei der mit Lewis-Säuren aus Fischer-Carbenkomplexen eine nucleophile Abgangsgruppe abgespalten wird. Methoden wie die Abstraktion von O^{2-} aus Acylmetallaten oder die Umwandlung anderer Gruppen mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom sind ebenso berücksichtigt wie Reaktionen von Komplexen, die bereits ein sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthalten (etwa in CS oder CNR).

Der zweite Beitrag (*U. Schubert*) behandelt die Strukturen von etwa 80 Carbinkomplexen. Von diesen wiederum beziehen sich 80% auf Komplexe mit Metallen der VI. Nebengruppe (Cr, Mo, W). Nur zwei davon, nämlich $[Cp(CO)_2Cr \equiv C - CPh = CPh - C \equiv Cr(CO)_2Cp]$ und $[(tBuO)_3W \equiv CPh]$, enthalten Baugruppen $L_nM \equiv CR$, bei denen die Strukturen sowohl des entsprechenden Alkins $RC \equiv CR$ als auch des zweikernigen Metallkomplexes $[L_nM \equiv ML_n]$ bekannt sind. Die Bindungslängen $d(Cr \equiv C) = 170.7(2)$ pm und $d(W \equiv C) = 175.8(5)$ pm haben die Werte, die man erhält, wenn man jeweils die Hälfte der $M \equiv M$ - und $C \equiv C$ -Abstände in den Referenzverbindungen addiert. Die Bindungslängen $M - C_{carbin}$ liegen für die Metalle der ersten Übergangsreihe (Cr, Mn, Fe) im Bereich 165–175 pm, während für die der zweiten und dritten Übergangsreihe (Mo bzw. Ta, W, Os) 175–190 pm gefunden werden; dies sind die kürzesten bekannten Metall-Kohlenstoff-Abstände.

Der dritte Beitrag stammt von *P. Hofmann* und handelt von der elektronischen Struktur. Zunächst werden Untersuchungen an $\equiv CR$ - und $\equiv ML_n$ -Fragmenten auf der Grundlage der Extended-Hückel-Methode vorgestellt. Es folgen Zusammenfassungen von Rechenergebnissen aus der Literatur, die teilweise mit anderen Verfahren, etwa der Fenske-Hall-SCF-Näherung oder mit ab-initio-SCF-MO-Methoden, gewonnen wurden. Die vorliegenden theoretischen Arbeiten liefern qualitativ übereinstimmende Ergebnisse, mit denen sich wichtige Eigenheiten dieser Komplexe erklären lassen. Außerdem sind Vergleiche mit experimentellen Untersuchungen, etwa durch Elektronenabsorptionspektroskopie oder hochauflöste Röntgenbeugung (X-X), aufgenommen.

Der vierte Beitrag bietet einen auswählenden Überblick von *F. R. Kreißl* über die Reaktionen von Fischer-Carbin-komplexen. Das Carbin-Kohlenstoffatom erweist sich dabei generell als elektrophil, während es in Schrock-Alkylidinkomplexen nucleophil ist. Die Unterteilung ist aber nicht streng, da das Carbin-Kohlenstoffatom auch in einigen Fischer-Carbinkomplexen, z. B. $[Cp(CO)_2M \equiv CR]$ ($M = Mo, W$), nucleophilen Charakter aufweist. An chemischen Eigenschaften von Komplexen der allgemeinen Formel $[X(CO)_nM \equiv CR]$ werden diskutiert: Substitution von X oder CO, Veränderungen an der Carbinseitenkette R, Addition eines Nucleophils oder Elektrophils am C-Atom, Übertragungen des Carbinliganden und Oxidation oder Reduktion des Metalls.

Danach folgt der Beitrag von *R. R. Schrock* und *J. S. Murdzek* über Alkylidinkomplexe mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen. Beispiele sind für Nb, Ta, Mo, W und Re bekannt, wobei sich das Metallatom im höchstmöglichen Oxidationszustand, d. h. d^0 , befindet, den Alkylidinkomplexe als Trianion gezählt. Der erste dieser Komplexe war das Salz $[Li(dmp)][Ta \equiv CCMe_3(CH_2CMe_3)_3]$, das durch Abstraktion des Alkyldien- α -Protons aus $[Ta = CHCMe_3(CH_2CMe_3)_3]$ mit Butyllithium in Gegenwart von DMP (DMP = *N,N*-Dimethylpiperazin) erhalten wurde. Die gleiche Strategie erwies sich auch bei anderen Metallen als erfolgreich, z. B.

[*] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; siehe *Angew. Chem.* 96 (1984) 819.