

wiesen werden: Zwar findet er in diesem Buch die Grundlagen der Theorie der chemischen Bindung ausführlich dargestellt – unter Quantenchemie im eigentlichen Sinne verstehen Chemiker aber eher denjenigen Zweig der Theoretischen Chemie, der sich mit der Berechnung der Elektronenstruktur von Molekülen beschäftigt und daraus Größen ableitet, die ihm Bindungseigenschaften und Reaktivität erklären. Dazu ist eine Vielzahl von Rechenverfahren im Gebrauch, die zum Teil auf semiempirischen Näherungen basieren und unterschiedlich großen Aufwand erfordern. Mit dem enormen Fortschritt der Computertechnik in den letzten Jahren ist die Handhabung dieser Verfahren nicht mehr nur Angelegenheit der Theoretiker; viele Methoden sind vielmehr längst zu Werkzeugen der Experimentatoren geworden. Von einem Lehrbuch der Quantenchemie wird ein Chemiker wahrscheinlich eine vergleichende Betrachtung dieser Rechenverfahren und der ihnen zugrundeliegenden Näherungen erwarten. Eine Behandlung der Quantenchemie in diesem engeren Sinne ist aber nicht Zweck des Buches.

Insgesamt bietet das vorliegende Lehrbuch eine Fülle von Material, das man sich sonst aus verschiedenen Büchern zusammensuchen müßte. Physikstudenten möchte ich es daher empfehlen. Einige Kapitel, vor allem die Behandlung der Wechselwirkung von Licht mit Materie, sind allerdings auf einem sehr hohen Niveau angesiedelt, auf das Chemiestudenten in der Regel nicht vorbereitet werden. Als Dozent der Physikalischen Chemie habe ich es aber mit Gewinn gelesen.

Bernhard Dick
Max-Planck-Institut für
Biophysikalische Chemie
Göttingen

State Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics, Part 1: Experiment, Part 2: Theory. (Reihe: *Advances in Chemical Physics*, Vol. 82). Herausgegeben von C.-Y. Ng und M. Baer. Wiley, Chichester, 1992. Pt. 1: XIII, 686 S., geb. 109.00 £, 164.00 \$. – ISBN 0-471-532584. Pt. 2: XIII, 561 S., geb. 109.00 £, 164.00 \$. – ISBN 0-471-53263-0

Die Zeit ist reif für ein Lehrbuch zur Dynamik zustandsselektierter und -selektiver Ionen-Molekül-Reaktionen. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung ist den Herausgebern des vorliegenden Buches gelungen. Ein Kompendium von jeweils acht fundierten Übersichtsartikeln zu experimentellen Untersuchungen (Band 1) und zur theoretischen Behandlung (Band 2) von Ionen-Molekül-Reaktionen führt den Leser zum aktuellen Stand der Forschungen auf diesem Gebiet, wobei auch zukunftssträchtige Methoden diskutiert werden. Die Untersuchungen zur Reaktionsdynamik von Ionen sind nicht nur für die entsprechenden Prozesse im interstellaren Raum, in der Atmosphäre und in Plasmen von Bedeutung, sondern auch für „Dynamiker“, die Reaktionen zwischen neutralen Spezies auf fundamentaler Basis verstehen wollen.

Natürlich wird die Dynamik von Ionen-Molekül-Reaktionen durch langreichweitige Ionen-Multipol-Wechselwirkungen beherrscht, und die Mechanismen zur Ladungsübertragung sind wahrscheinlich der wichtigste Unterschied zu Reaktionen neutraler Edukte. Doch sind viele Techniken sowohl theoretischer als auch experimenteller Natur vergleichbar. So bildet beispielsweise die resonant verstärkte Multiphotonen-Ionisation (REMPI) eine Brücke zwischen Neutral-Neutral- und Ionen-Molekül-Reaktionen. Die einen nutzen sie als zustandsselektive Nachweisteknik, die anderen setzen sie zur Zustandsselektion der ionischen Edukte ein.

Der absolute Reaktionsquerschnitt von Ionen-Molekül-Reaktionen kann relativ einfach bis zu sehr hohen Stoßenergien bestimmt werden. Problematischer sind Stöße im meV-Bereich zu untersuchen. Hier kann die Kombination von geführten Ionen durch inhomogene Radiofrequenz(RF)-Felder mit Überschallstrahlen weiterhelfen, eine Technik, die Dieter Gerlich im ersten Kapitel des Experimentalbandes beschreibt. Die gebündelte Übersicht zu Theorie und Anwendung von inhomogenen RF-Feldern zum Studium der Dynamik niedrigerenergetischer Ionen-Molekül-Prozesse gibt wertvolle technische und praktische Hinweise. Die Diskussion zur Integration der RF-Ionenoptik und anderen experimentellen Möglichkeiten wie Ein- und Mehrphotonen-Ionisation, Photodissoziation, Chemilumineszenz, Chemieionisation oder Koinzidenztechniken soll eher weitere Anwendungsmöglichkeiten als die spezifische Dynamik einzelner Stoßsysteme wiedergeben.

Scott Anderson widmet sich im zweiten Kapitel besonders der Mehrphotonen-Ionisation (MPI) zur Präparation von Edukt-Ionen in einzelnen selektierten Zuständen. Neben den wesentlichen Prinzipien der MPI werden einzelne Moleküle angeführt, bei denen eine Zustandsselektion erfolgreich war. Angaben zur jeweils benötigten Laserleistung hätte der Praktiker sicher gerne gesehen. Die Anwendungen der MPI werden von James Weishaar in Kapitel 3 erörtert, wobei der Schwerpunkt auf Kationen der Übergangsmetalle liegt. Das Studium dieser Reaktanten soll den Einfluß elektronischer Zustände auf die chemische Reaktivität von Systemen mit nicht vollbesetzter d-Schale aufklären. Es ist zu erwarten, daß diese Studien Hinweise auf die Chemie von Metallclustern geben, für die die elektronische Struktur weit komplexer und daher im allgemeinen unbekannt ist.

Die etablierte Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenztechnik (PEPICO) zur Analyse zustands- oder energieaufgelöster Dissoziationsprozesse wird von Inosuke Koyano und Kenichiro Tanaka im vierten Kapitel zur Threshold-Photoelectron-Secondary-Ion-Coincidence (TESICO)-Methode erweitert. Dabei werden die ionischen Produkte koinzident mit Photoelektronen an der energetischen Schwelle gemessen, die entsteht, wenn die Edukt-Ionen durch Photoionisation bei einer festen Wellenlänge gebildet werden. Die so gewonnenen Signale enthalten unmittelbare Informationen über die Reaktion von Ionen in einem einzelnen Zustand. Die Wellenlänge bestimmt dabei, welcher Zustand für die Reaktion ausgewählt wird.

Im fünften Kapitel diskutieren Jean-Claude Brenot und Marie Durup-Ferguson Aspekte zu Multikoinzidenztechniken. Die zur Zeit noch bestehenden Grenzen der Elektronik und Datenverarbeitung verlagern die Bestimmung absoluter „state-to-state“-Querschnitte mit Hilfe dieser Techniken noch in die – hoffentlich nicht sehr ferne – Zukunft.

Ganz gegenwartsbezogen ist der Beitrag von Chenk-Yiu Ng, in dem der Schwerpunkt auf einfachen Ionen-Molekül-Reaktionen liegt, deren zustandsselektierte und „state-to-state“-Querschnitte einen Vergleich mit der Theorie ermöglichen. Erst dadurch wird ein kritischer Test theoretischer Berechnungen möglich. Die Experimente in Ngs Laboratorium sind wohl die bemerkenswertesten Untersuchungen zu „state-to-state“-Querschnitten, die zur Zeit durchgeführt werden.

Im siebten Kapitel des experimentellen Teils gibt Jean Furell eine Übersicht über die neuesten Untersuchungen von Ladungsübertragungen atomarer Ionen und zweiatomiger Molekül-Ionen in gekreuzten Molekularstrahlen, und im Schlussbeitrag von Gereon Niedner-Schatteburg und Peter Toennies werden 15 Jahre hochauflösende Streuexperimente von Protonen mit Atomen und Molekülen rekapituliert. Die vorgestellten Ergebnisse enthalten reichhaltige Informatio-

nen über Wechselwirkungspotentiale und über dynamische vibronische Kopplungsmechanismen. Eine Energieauflösung von 10 meV durch die Flugzeittechnik demonstriert eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit dieser „state-of-the-art“-Technik.

Im Theorie-Band sind die ersten drei Kapitel den Möglichkeiten zur Bestimmung der potentiellen Energiehyperfläche gewidmet. Ladungsübertragungen sind nicht-adiabatische Prozesse, denn so, wie Edukt- und Produktsysteme unterschiedlich geladen sind, befinden sie sich auch in unterschiedlichen elektronischen Zuständen. Der Übergang zwischen diesen Zuständen erfordert eine Passage des Systems durch einen kleinen Bereich starker elektronischer Wechselwirkung, also nichtadiabatischer Wechselwirkung. Für große Bereiche kann aber eine adiabatische Behandlung auf unterschiedlichen Flächen ausreichend sein. Byron Lengsfeld III und David Yarkony beantworten die wesentliche Frage, was bestimmt werden muß, um einen elektronischen nichtadiabatischen Prozeß zu beschreiben. In ihrem Beitrag diskutieren sie ebenfalls effiziente Techniken zur Lokalisierung tatsächlicher und vermiedener Kreuzungen. Diabatische Beschreibungen der potentiellen Energiehyperfläche werden von V. Sidis behandelt. Unter anderem wird detailliert eine Methode vorgestellt, mit der von ersten Prinzipien ausgehend die potentielle Energiefläche und Kopplungsterme erhalten werden, so daß die entsprechenden nichtadiabatischen Kopplungsterme relativ klein bleiben. F. A. Gianturco und F. Schneider berechnen Modellpotentiale, indem sie die Diatomics-in-Molecules (DIM)-Methode anwenden, bei der Informationen von unterschiedlichen asymptotischen elektronischen Zuständen von Atomen und zweiatomigen Fragmenten genutzt werden, um einen Basissatz zu konstruieren und um mit dem Variationsprinzip Wellenfunktionen, Energien und Kopplungen von elektrischen Zuständen zu erhalten.

Die letzten fünf Kapitel behandeln die Dynamik der betreffenden Spezies auf der Potentialfläche, wobei zunächst von Michael Baer quantenmechanische Rechnungen vorgestellt werden. Die berechneten totalen und differentiellen „state-to-state“-Querschnitte werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Semiklassisch nähert sich Hiroki Nakamura dem Problem der Ladungsübertragungsprozesse. Eric Gislason, Gerard Parlant und Muriel Sizun widmen sich klassischen Pfadberechnungen von Ladungsübertragungen bei Ionen-Molekül-Stößen. Die Berechnungstechniken werden ausführlich diskutiert, so daß man auch einen Einblick in die geeignetsten numerischen Methoden gewinnt. Spezielle klassische Trajektorienrechnungen stellt Sally Chapman vor: In Bereichen, die die Born-Oppenheimer-Näherung korrekt beschreibt, werden gewöhnliche Trajektorienrechnungen durchgeführt, während in den begrenzten Regionen starker nichtadiabatischer Kopplungen die Trajektorien zwischen den gekoppelten Energieflächen springen können.

Voraussetzung für alle genannten dynamischen Rechnungen ist aber die genaue Kenntnis der Potentialflächen, die leider nur für sehr wenige Prozesse gegeben ist, so daß statistische Theorien von großem Wert sein können. Einen detaillierten Überblick hierüber gibt Jürgen Troe im letzten Kapitel. Geschwindigkeitskonstanten und Wirkungsquerschnitte für uni- und bimolekulare Reaktionen werden abgeleitet, wobei auch nichtadiabatische Korrekturen berücksichtigt werden.

Fazit: Dieses zweibändige Werk war überfällig. Die beiden Bücher können jedem empfohlen werden, der auf diesem oder einem naheliegenden Fachgebiet arbeitet. Für den Nichtfachmann, der sich über das Gebiet informieren möchte, oder auch für fortgeschrittene Studenten fehlt allerdings

eine allgemeine Einführung, die eine Übersicht über die Ionen-Molekül-Reaktionsdynamik gibt.

Karl-Heinz Gericke
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Frankfurt am Main

Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis. Von F. J. McQuillin, D. G. Parker und G. R. Stephenson. Cambridge University Press, Cambridge, 1991. XII, 594 S., geb. 100.00 £. – ISBN 0-521-33353-9

Übergangsmetallorganische Reaktionen haben in den vergangenen Jahren die organische Synthese entscheidend geprägt. Dennoch werden viele der zur Verfügung stehenden Methoden noch nicht in dem Maße genutzt, das ihrer Leistungsfähigkeit entspräche. Mit dem vorliegenden Buch treten die Autoren diesem Phänomen entgegen, indem sie vor allem „Einsteigern“ eine breit angelegte Beschreibung der vielfältigen Synthesemethoden an die Hand geben.

Nach einer kurzen Einführung in grundlegende Konzepte zur Beschreibung von Struktur und Reaktivität übergangsmetallorganischer Verbindungen werden wichtige Reaktionstypen abgehandelt wie Isomerisierungen, Umlagerungen, Oxidationen von Mehrfachbindungen, nucleophile und elektrophile Additionen an koordinierte Liganden, Carbonylierungen und Kupplungen. Die Chemie von Übergangsmetall-komplexierten π -Liganden sowie von σ - und Carbenkomplexen wird dabei anhand vieler gut ausgewählter Beispiele intensiv beleuchtet. Katalytische und nicht-katalytische Verfahren werden gleichermaßen sorgfältig erläutert, und selbst die enantioselektiven Methoden kommen nicht zu kurz. In den beiden letzten Kapiteln werden „übergangsmetallorganische“ Strategien zur Synthese von Naturstoffen und Heterocyclen diskutiert. Hierbei zeigt sich der Nutzen der zuvor präsentierten Methoden im Kontext gezielte synthetische Fragestellungen nochmals eindringlich. Auch wird die Notwendigkeit hervorgehoben, daß „retrosynthetisches Gewohnheitsdenken“ über Bord geworfen werden muß, wenn man die Möglichkeiten der Übergangsmetallchemie wirklich nutzen und entsprechend auch schon in der Syntheseplanung berücksichtigen möchte.

Die in einem konzentrierten, gut lesbaren Stil gehaltenen Ausführungen sind gespickt mit wertvollen Informationen und Literaturhinweisen. Präparative Aspekte stehen klar im Vordergrund, werden aber stets durch mechanistische Betrachtungen ergänzt. Auch wird der Anwendungsspielraum einzelner Methoden im allgemeinen klar abgesteckt.

Die beeindruckende Fülle des Stoffes wird durch mehr als 2000 Literaturstellen belegt, die am Ende des Buches (nach Kapiteln geordnet) zusammengestellt sind. Die Literatur wurde durchgehend bis ca. 1988, teilweise sogar bis 1990 berücksichtigt. Ferner ist das Buch, dessen bestechende Qualität sich nicht zuletzt auch in Äußerlichkeiten (Einband, Papier, Druck, Harmonie von Satz und Formelschemata) widerspiegelt, mit einem umfangreichen Sachregister ausgestattet, das zusammen mit dem gut strukturierten Inhaltsverzeichnis eine rasche Orientierung auch beim gezielten Nachschlagen einzelner Sachverhalte ermöglicht.

Vor allem für stereochemisch nicht völlig sattelfeste Leser wäre es wünschenswert gewesen, die Differenzierung zwischen relativer und absoluter Konfiguration noch konsequenter vorzunehmen. So sind z.B. nicht alle racemischen Produkte als solche gekennzeichnet, und auch die graphische Darstellung der Stereochemie (insbesondere von π -Komplexen) in vielen Formelbildern könnte sicherlich noch verbessert werden. Aber das sind eher Kleinigkeiten: Insgesamt sind die Formelschemata sehr klar und übersichtlich ange-