

Sharpless-Epoxidierung ein sehr schönes Beispiel, das zeigt, welche Effizienz (sowohl in der Katalyse als auch in der Stereokontrolle) durch Verwendung von Metallkomplexen erreicht werden kann.

Das vorliegende Buch ist nicht für Leser geschrieben, die sich für Darstellung von Organometallverbindungen (z.B. Carbenkomplexe) und metallorganische Synthesen interessieren. Der Autor beschränkt sich bewußt auf die Behandlung von klassischen „Alfred-Werner“-Komplexen. Damit ist das vorliegende Buch aber eine wunderbare Zusammenstellung von Beispielen zur „Organischen Chemie“ von Koordinationsverbindungen und sowohl für Studenten im Hauptstudium als auch für fortgeschrittene Leser geeignet.

Die klare und anschauliche Darstellungsweise des Autors erleichtert dabei das Verständnis; die übersichtlichen Abbildungen (bei denen sich jedoch noch einige kleinere Fehler eingeschlichen haben; z.B. Figure 2-31: hier stimmen die Ladungen nicht; Figure 3-14: in der postulierten Zwischenstufe fehlt eine NH-Gruppe; der auf Seite 220 abgebildete Ligand 7.57 enthält zwei Methylengruppen zu viel) und die schematischen Darstellungen chemischer Prinzipien helfen beim Vermitteln wichtiger Zusammenhänge. Der Verweis auf weiterführende Literatur ermöglicht dem Leser einen gezielten Einstieg in spezielle Themen. Dabei steht nicht Primärsondern Sekundärliteratur im Mittelpunkt, um eine möglichst breite Informationsvielfalt zu gewährleisten. Auch die Kommentare des Autors zu den Literaturverweisen sind eine gute zusätzliche Orientierungshilfe.

Gegenüber der ersten Auflage von 1990 (erschienen bei Ellis Horwood) ist die ausführlichere Behandlung von Themen der „Supramolekularen Chemie“ hervorzuheben. Die aufgeführten Beispiele und klaren Definitionen zugehöriger grundlegender Begriffe sind mit Sicherheit eine Bereicherung gegenüber der älteren Version des Buches.

Jedem, der sich für die angesprochenen Themen interessiert, kann nur empfohlen werden, sich „Metals and Ligand Reactivity“ von E. C. Constable anzuschaffen.

Markus Albrecht
Institut für Organische Chemie
der Universität Karlsruhe

Multidimensional NMR in Liquids: Basic Principles and Experimental Methods. Von F. J. M. van de Ven†, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995. 400 S., geb. 85.00 DM. – ISBN 1-56081-665-1

Das vorliegende Buch ist eine moderne Einführung in die multidimensionale NMR-Spektroskopie an Biomolekülen. Es ist für Chemiker, Biochemiker und an strukturellen Fragestellungen interessierte Biologen geschrieben, die sich, ausgestattet mit physikochemischem Rüstzeug, ein tieferes Verständnis der NMR-Spektroskopie erarbeiten wollen. Die mathematischen und physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie sind didaktisch vorbildlich dargestellt und ohne große Vorkenntnisse zu bewältigen. Darüber hinaus werden die eingeführten theoretischen Hilfsmittel durchgängig für die im Anwendungsteil des Buches beschriebenen NMR-Pulsexperimente verwendet und damit wird unmittelbar ein Bezug zur Praxis hergestellt. Als roter Faden ziehen sich ein Peptid (His-Val-Tyr) und ein Protein (Pf3-DNA-Bindungsprotein) als Beispielmoleküle durch das Buch, an denen die NMR-spektroskopischen Experimente, die für die Strukturbestimmung von Biomolekülen notwendig sind, angewendet und erläutert werden.

Das Buch ist in sechs Kapitel gegliedert. Das erste Kapitel beschreibt den sogenannten Vektorformalismus der NMR-Spektroskopie und so grundlegende Konzepte wie rf-Pulse und rotierendes Koordinatensystem sowie Phänomene wie off-Resonanz-Effekte, freie Präzession eines Spins, Bloch-Siegert-Effekte und ähnliches. Eine mehr technische Beschreibung der wichtigsten Bauteile eines NMR-Spektrometers sowie der Prozessierungsmethoden schließen sich an. Am Ende des Kapitels wird die Dichtematrix eingeführt, und die Analogie der quantenmechanischen Beschreibung eines Spins im Liouville-Raum mit dem Vektorformalismus herausgearbeitet.

Kapitel zwei beschäftigt sich mit Mehrspinsystemen. Skalare Kopplung und chemische Verschiebung sind die wichtigsten Parameter. Die Beschreibung der Entwicklung eines Mehrspinsystems unter diesen Parametern mit Hilfe des Produktoperatorformalismus, den der Autor des Buches parallel zu Sørensen, Bodenhausen und Ernst entwickelt hat, wird vorgestellt. Der Produktoperatorformalismus mit kartesischen Basisoperatoren nimmt eine zentrale Stellung für die Beschreibung der Experimente im gesamten Buch ein. In diesem Kapitel findet sich zu dem ein kurzer phänomenologischer Verweis

auf die Beschreibung von Relaxation im Produktoperator-Formalismus. Schließlich werden am Ende des Kapitels die wichtigsten Terme des Hamiltonoperators (chemische Verschiebung, Kopplung, rFelder) eingeführt und verständlich gemacht.

Das dritte Kapitel beschreibt die eindimensionalen NMR-Experimente im Sinne eines Baukastens. Der 90°- und der 180°-Puls sind die Grundbausteine. Letzterer kann so verschiedene Effekte wie Refokussierung der Präzession, Modulation der J-Kopplung, das Erscheinen eines Spinechos etc. auslösen. In diesem Kapitel werden auch Experimente für die Messung von longitudinaler und transversaler Relaxationszeit, Experimente für die Kalibrierung von Pulsen sowie die gängigen heterokerndetektierten Experimente wie INEPT und DEPT vorgestellt. Kompliziertere Bausteine wie „Composite“-Pulse und Entkopplungssequenzen bilden den Abschluß des Kapitels. Angesichts der Flut von immer neuen und besseren Sequenzen steht hier mehr das Bestreben, dem Leser zu zeigen, worauf er z.B. bei einem neu publizierten Puls oder einer Entkopplungssequenz für die Einschätzung ihrer Leistungsfähigkeit achten muß, im Vordergrund als eine Wertung der derzeit vorhandenen Sequenzen.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Das historisch erste und einfachste Experiment, das COSY, nimmt die ersten 60 Seiten des Kapitels ein. Wer COSY verstanden hat, der hat die 2D-NMR-Spektroskopie verstanden, ist hier der Leitspruch. So werden an diesem Beispiel wiederum Elemente des Baukastens wie Phasenzyklen, Gradienten, BIRD-Pulse, Vorzeichenunterscheidung in indirekten Frequenzdimensionen (TPPI, States, States-TPPI, etc.), Multiquantenfilter und Klein-Flip-Winkel-Pulse beschrieben. Schließlich werden auch die weiteren grundlegenden Mischschemata für den Transfer von Magnetisierung behandelt, Hartmann-Hahn-Mischen, NOESY- via Nuclear-Overhauser-Effekt, ROESY und TOCSY. Eine Diskussion der heteronuclearen Korrelationsexperimente mit Protonendetektion (HSQC, HMQC, HMBC) schließt sich an. Heterokerndetektierte Korrelationsexperimente, die für biomolekulare Anwendungen fast bedeutungslos geworden sind, werden nicht mehr diskutiert. Den Abschluß des Kapitels bildet eine detaillierte Diskussion der „Coherence Order Pathways“, die die Grundlage für das Design von Phasenzyklen und Gradientensequenzen für die Unterdrückung unerwünschter Signale im Spektrum darstellen.

Kapitel fünf beschreibt die n-dimensionale NMR-Spektroskopie. Hier sind in den letzten sechs Jahren eine Vielzahl von Experimenten entwickelt worden. Der Autor beschreibt die nützlichsten Experimente mit Hilfe des Produktoperatorformalismus. Das Ordnungsschema für die Experimente geht dabei von der Komplexität der Pulssequenzen, nicht aber von den spektralen oder chemischen Information aus, die sie liefern. Einige wichtige Experimente wie 3D- und 4D-NOESY-HMQC, HCCH-TOCSY, HNCO, HN(CO)CA, CBCA(CO)NH werden vorgestellt. Vollständigkeit, etwa im Hinblick auf eine Strukturbestimmung eines Proteins, wird nicht angestrebt. Die Prinzipien hinter den Sequenzen werden dafür umso klarer herausgearbeitet, so daß der Leser des Buches die Primärliteratur lesen und neue Sequenzen bewerten kann. Die spektrale Information wird nur untergeordnet berücksichtigt.

Den Abschluß dieses Buches bildet die Beschreibung der Relaxation, die für jedes NMR-Buch eine Herausforderung darstellt. Der Autor legt erst am Beispiel von stochastischen Feldern die wesentlichen Grundlagen der Relaxation dar, so daß dann die Formeln für die Raten der dipolaren Relaxation (NOE, ROE, T_1 und T_2) einfach abgeleitet werden können. Anschließend leitet er einen Formalismus der Relaxation auch im Bild der Dichtematrix her. Nach einem kurzen Resümee der Wangsness-Bloch-Redfield'schen Relaxationstheorie berechnet er die notwendigen Doppelkommutatoren für die wichtigsten magnetischen Wechselwirkungen, dipolare Relaxation und chemische Verschiebungsanisotropie sowie die Kreuzkorrelation dieser Wechselwirkungen. Anders als in den vorherigen Kapiteln ist in dem Relaxationskapitel wenig Bezug zur spektroskopischen Praxis hergestellt. Allerdings wird in der Literatur zu diesem Kapitel auf Übersichtsartikel und weitere Publikationen hingewiesen, in denen derartige Experimente und ihre strukturblogische Information, die man daraus für die Bestimmung der dynamischen Struktur von Biomolekülen gewinnen kann, beschrieben werden.

Das vorliegende Buch kann jedem nur nachdrücklich empfohlen werden, der sich tiefer mit der NMR-Spektroskopie von Biomolekülen in Lösung beschäftigen will. Es findet an Aktualität, Tiefe der theoretischen Beschreibung und didaktischem Geschick kaum seinesgleichen.

Frank van de Ven ist im März diesen Jahres gestorben. Dies ist ein schmerzlicher Verlust für die vielen, die Frank kannten. Seine wissenschaftlichen und nicht zuletzt didaktischen Leistungen auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie waren immens; das vorliegende Buch ist ein beredtes Beispiel der Intelligenz, Schärfe der Analyse und Sorgfalt seiner Forschung.

Christian Griesinger
Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt

Ziegler Catalysts. Recent Scientific Innovations and Technological Improvements. Herausgegeben von G. Fink, R. Mülhaupt und H. H. Brintzinger. Springer, Berlin, 1995. 511 S., geb. 198.00 DM. – ISBN 3-540-58225-8

Das Buch enthält eine eindrucksvolle Sammlung von Vorträgen, die anlässlich des internationalen Symposiums „Fourty Years Ziegler Catalysts“ zu Ehren Karl Zieglers im September 1993 gehalten wurden. Das Symposium wurde an der Universität Freiburg ausgerichtet und von den Professoren Mülhaupt (Freiburger Materialforschungszentrum), Fink (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) und Brintzinger (Universität Konstanz) organisiert. Die Organisatoren sind auch die Herausgeber dieses Buches.

Karl Ziegler und seine Mitarbeiter hatten 1953 die „Aufbaureaktion“ zur Oligomerisierung von Ethen gefunden. Durch den Einsatz einer Katalysatormischung aus Alkylaluminium und Titanetrachlorid gelang in der Folge die Niederdrucksynthese von hochmolekularem Polyethen. Im Zuge dieser Entdeckung setzte eine rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation ein, die das alte Hochdruckverfahren zur Ethenpolymerisation ergänzte und die bis zum heutigen Tag anhält.

Das Buch enthält neben Informationen zu neuen Ergebnissen der Nickel-Ylidkatalysierten Acetylenpolymerisation (Storzewski) auch Beiträge zur CO-Alken-Copolymerisation durch Palladium(II)-Katalysatoren (Drent et al., Chien) und zur Synthese von funktionalisierten Polymeren durch Ringöffnungspolymerisation (ROMP) (Feast et al.). Der Schwerpunkt liegt jedoch auf Vorträgen zur klassischen

Ziegler-Natta-Katalyse mit heterogenen Titan(III)-Katalysatoren und der Polymerisation mit molekular definierten Metallocenkomplexen. Im ersten Kapitel mit der bezeichnenden Überschrift „Karl Ziegler – The Last Alchemist“ gibt G. Wilke einen kurzen Überblick über die wissenschaftlichen Leistungen von Ziegler nebst Mitarbeitern und beschreibt die Entwicklung der „Aufbaureaktion“ zur Polyethenherstellung. Ausgehend von der Störung der Ethenoligomerisierung durch Übergangsmetalle („Nickel-Effekt“) führte die Forschung zu einem zweiten Erfolg: Giulio Natta und Mitarbeiter fanden die stereoselektive Propenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren. Ziegler und Natta wurden für ihre Leistungen 1963 mit dem Nobelpreis geehrt. Im zweiten, ebenfalls noch historisch betrachtenden Kapitel schildert Heinz Martin, ein Weggefährte und langjähriger Mitarbeiter Zieglers, die patentrechtliche Seite einschließlich der Erfolge und Mißerfolge im Verlauf von vierzig Jahren Ziegler-Katalyse. Es folgt ein Beitrag über „Novel Polyolefin Materials and Processes: Overview and Prospects“ von Rolf Mülhaupt, welcher die Entwicklungsgeschichte der Ziegler-Katalyse kurz und prägnant präsentiert und den Leser an den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik heranzuführt. Die umfangreiche Literaturliste dieses Kapitels erleichtert die Suche nach den wichtigsten Arbeiten zum Thema Ziegler-Katalyse. Im vierten Kapitel bringt H. Sinn mit seinen Mitarbeitern Licht in das Dunkel der Methylaluminooxane. Diese werden zwar seit langem als Aktivator für die Metallocenkatalysatoren eingesetzt, harren aber noch immer ihrer endgültigen Strukturaufklärung.

Es wäre müßig zu versuchen, den Inhalt jedes Kapitels zu skizzieren. Insgesamt findet der Leser jedoch die neuesten Entwicklungen sowohl bei den konventionellen Trägerkatalysatoren als auch bei den Metallocenen zusammengestellt. Neben der gelungenen Darstellung der einzelnen Teilgebiete helfen ein detailliertes Schlagwortverzeichnis sowie ausführliche Literaturlisten, sich schnell zurechtzufinden. Zusammengekommen ist das Buch für jeden Interessierten, aber auch für die Spezialisten auf dem Gebiet der Metalkatalysierten Polymerisation sehr zu empfehlen.

Bernhard Rieger, Ulf Dietrich
Institut für Organische Chemie III
der Universität Ulm