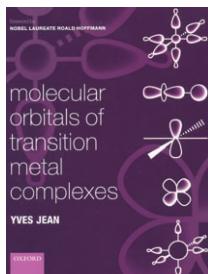
**Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes**

Von Yves Jean.
Oxford University
Press, Oxford 2005.
275 S., geb.,
39.95 £.—ISBN
0-19-853093-5

Neue Moleküle reizen Theoretiker seit jeher, Berechnungen anzustellen, während umgekehrt die theoretische Vorhersage eines unbekannten Moleküls stets die Synthesechemiker herausfordert. Eine Brücke zwischen diesen beiden Disziplinen der Chemie bildet die Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie), die heute oft zum Standardrepertoire von Vorlesungen zur anorganischen oder organischen Chemie gehört. Auch die meisten Lehrbücher der anorganischen und metallorganischen Chemie enthalten kurze Abschnitte zur MO-Theorie, in denen aber oft die Grundlagen nicht angemessen erläutert werden.

An dieser Stelle setzt das vorliegende Buch von Yves Jean an, der Professor an der Universität Paris-Sud in Orsay ist. Das Buch beginnt mit einer Einführung in die elementaren Grundlagen der MO-Theorie und erläutert dann schrittweise die Prinzipien der Elektronenstruktur, Geometrie und, in einigen Fällen, der Konformation und Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen. Im Mittelpunkt steht der qualitative Orbitalansatz, der auf einfachen Konzepten von Symmetrie, Überlappung und Elektronegativität beruht. Einen beträchtlichen Teil des Buches nimmt

die Konstruktion von MO-Diagrammen ein. Jedes der sechs Kapitel enthält mehrere Aufgaben, deren Lösungen am Ende des Buches hinterlegt sind.

In Kapitel 1 werden anhand des kovalenten und ionischen Modells die Elektronenabzählregeln für Übergangsmetallkomplexe erklärt und Metall- und Ligandenorbitale sowie ihre Wechselwirkungen (σ und π) untereinander beschrieben. Die wichtigsten Ligandenfelder (oktaedrisch, quadratisch-planar, quadratisch-pyramidal, tetraedrisch, trigonal-bipyramidal, trigonal-planar und linear) einkerniger Komplexe ML_n werden in Kapitel 2 vorgestellt (σ -Wechselwirkungen). Anhand der Struktur der d-Block-Orbitale werden die Beziehungen zwischen Elektronenstruktur und Geometrie von Komplexen erläutert. Die Aufspaltungen der d-Orbitale in pyramidalen oder T-förmigen ML_3^- , „Schmetterlings“- ML_4^- , gewinkelten ML_2^- und ML -Komplexen werden ebenfalls beschrieben. Diese Struktureinheiten werden zur Beschreibung komplexer Koordinationsverbindungen wie $[CpML_3]$ (Cp = Cyclopentadienyl) und vor allem zur Veranschaulichung des Isolobalprinzips, das in Kapitel 5 erläutert wird, herangezogen.

In Kapitel 3 wird dargelegt, wie sich die Situation ändert, falls der Ligand π -Wechselwirkungen mit dem Metall eingehet (z.B. bei Cl^- oder CO). Die Störung der d-Orbitale des Metalls durch einen oder mehrere π -Elektronendonoren und -acceptoren wird diskutiert, wobei sich zeigt, dass die Energetik mit der spektrochemischen Reihe (starke bis schwache Ligandenfeldaufspaltung) in Einklang ist. Behandelt werden weiterhin das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell für Ethylenkomplexe sowie lineare Metallocene wie Ferrocen und gewinkelte Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe wie $[Cp_2NbH_3]$ oder $[Cp_2MoCl_2]$. Schließlich wird gezeigt, dass die 18-Elektronen-Regel auch für elektronenarme Komplexe wie WCl_6 oder $TiCl_4$ zutrifft, wenn π -Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Das in diesem Zusammenhang erwähnte $ZrCl_4$ ist jedoch ein schlecht gewähltes Beispiel, da die Verbindung im festen Zustand ein Polymer mit der Koordinationszahl 6 und vier verbrückenden Chloro-Liganden ist.

Die in den Kapiteln 1–3 vermittelten Grundlagen werden im Kapitel 4 anhand einer Reihe praktischer Beispiele von unterschiedlichem Komplexitätsgrad angewendet. Detaillierte Kenntnisse der Form und Elektronenbesetzung der d-Orbitale von Übergangsmetallkomplexen ermöglichen eine tiefgehende Untersuchung von Struktur und Reaktivität. Die Beispiele umfassen: a) Fragen zur Konformation (senkrechte oder coplanare Anordnung des Ethylenliganden im trigonal-bipyramidalen $d^8-[ML_4(\eta^2-C_2H_4)]$), gestaffelte oder ekliptische Konformation des Ethylenliganden im $d^6-[ML_5(\eta^2-C_2H_4)]$, gegenseitige Orientierung der beiden Ethylenliganden im d^6 -Komplex *trans*- $[ML_4(\eta^2-C_2H_4)_2]$, Orientierung des H_2 -Liganden im Kubas-Komplex $[W(CO)_3(\eta^2-H_2)(PR_3)_2]$. b) Anomale, durch agostische Wechselwirkung verursachte Bindungswinkel im Modellkomplex $[TiH_5(Me)]^{2-}$ und in Komplexen vom Typ $d^6-[ML_5]$ (T- und Y-förmige Komplexe), die sich von idealen trigonal-pyramidalen Komplexen ableiten. c) Carbenkomplexe vom Fischer- und Schrock-Typ. d) Metall-Metall-Bindungen in zweikernigen Komplexen (σ -, π -, δ -Wechselwirkungen), einschließlich der Konformation von $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (gestaffelt oder ekliptisch). e) Reduktive Eliminierungen. In den meisten Fällen handelt es sich um praktische Beispiele, die der Literatur entnommen sind.

Das 5. Kapitel widmet sich dem Isolobalprinzip, das Ähnlichkeiten zwischen den Molekülorbitalen organischer und anorganischer Moleküle betont und diese beiden großen Bereiche der Chemie verbindet. Zunächst werden die allgemeinen Konzepte eingeführt ($CH_3 \leftrightarrow d^7-ML_5$, $CH_2 \leftrightarrow d^8-ML_4$ und $CH \leftrightarrow d^9-ML_3$) und dann auf analoge Fragmente übertragen (vor allem ausgehend von Cp-Komplexen und 16-Elektronen-Komplexen). Ferner wird die Anwendung des Isolobalprinzips auf Metall-Metall-Bindungen und zur Konformationsanalyse, z.B. bei Carben- und Ethylenkomplexen, erörtert.

Eine Darstellung der Gruppentheorie folgt im letzten Kapitel. Zunächst werden grundlegende Themen wie Symmetrieelemente, Symmetrieeoperationen, Punktgruppen und Charaktertafeln behandelt. Unter diesen Aspekten werden anschließend einige der in

den vorangehenden Kapiteln vorgestellten Komplexe beschrieben. Zusammen mit den drei Anhängen, die eine detaillierte theoretische Betrachtung der Polarisation der d-Orbitale durch deren Kombination mit Metall-s- und Metall-p-Orbitalen, Energiewerte der d-Orbitale und eine ausführliche Diskussion der π -Acceptoreigenschaften des CO-Liganden enthalten, ist dieses Kapitel sehr gut für Leser geeignet, die einen tieferen Einblick in die theoretischen Grundlagen erhalten wollen.

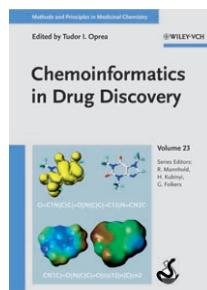
Gerade für ein Lehrbuch sollte es allerdings selbstverständlich sein, dass die Formelschreibweise den IUPAC-Empfehlungen folgt und der Mesomeriepfeil (\leftrightarrow) korrekt verwendet wird (nicht so in einigen Abbildungen in Kapitel 3). Außerdem sind in mehreren Korrelationsdiagrammen Orbitale fehlerhaft dargestellt und bezeichnet (z.B. in den Abbildungen 2.9, 3.2, 3.5, 3.6, 3.7, 3.9, 4.6 und 4.11). Dies sind zwar nur geringe Mängel, sollten aber in einer künftigen Ausgabe behoben werden.

Das vorliegende Buch ist eine hervorragende Ergänzung zu dem bereits erschienenen Lehrbuch des gleichen Autors über Orbitale organischer Moleküle. Das didaktische Ziel, Studierenden eine theoretische, auf einfachen Phänomenen wie Symmetrie und Überlappung basierende Analysemethode an die Hand zu geben, die sich auf Fragen unterschiedlicher Komplexität anwenden lässt, wurde vollauf erreicht. Den treffenden Worten Roald Hoffmanns im Vorwort des Buchs: „*these chemists of the future will use the knowledge gained here to enlarge our experience with new organometallic molecules subverting once again the arbitrary division of organic and inorganic chemistry*“ ist nichts hinzufügen.

Evamarie Hey-Hawkins
Institut für Anorganische Chemie
Universität Leipzig

DOI: 10.1002/ange.200585317

Chemoinformatics in Drug Discovery



Methods and Principles in Medicinal Chemistry (Band 23). Herausgegeben von Tudor I. Oprea. Wiley-VCH, Weinheim 2005. 494 S., geb., 157.50 €.—ISBN 3-527-30753-2

In der Reihe *Methods and Principles in Medical Chemistry* ist der neue Band *Chemoinformatics in Drug Discovery* mit Tudor Oprea als Herausgeber erschienen. Das Buch verschafft einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der rationalen Wirkstoffentwicklung („drug design“) mit chemoinformatischen Methoden und weist zahlreiche namhafte Experten aus Industrie und Hochschule als Autoren aus. Beschrieben wird, welche Computermethoden sich für welche Aufgabenstellung in der Wirkstoffentwicklung eignen, was damit erreicht werden kann und wie man in der Praxis bestimmten Problemen begegnet.

Die Beiträge vermitteln dem Leser, wie fast jeder Schritt im Prozessablauf „Treffer-Identifikation → Erzeugung der Leitstruktur → Leitstrukturoptimierung → Aufstellung von Wirkstoffkandidaten“ durch verschiedenste Chemoinformatik-Anwendungen unterstützt, optimiert und beschleunigt werden kann, vom Verbindungsdatenbank-Management bis zu zielgerichteten kombinatorischen Synthesen, virtuellem Screening und dem Hit/Leitstruktur-Übergang. Dabei wird deutlich aufgezeigt – und das nicht nur aus der Sicht von Software-Entwicklern –, wie Computerprogramme zur Lösung praxisrelevanter Aufgaben angewendet werden. Die beschriebenen Lösungsstrategien gelten zugleich für häufig auftretende Probleme in der Chemoinformatik.

Das Buch ist in vier Teile gegliedert und umfasst Themen wie virtuelles Screening, Hit- und Leitstrukturmitt-

lung, Datenbanken bis hin zu Anwendungen in der Chemoinformatik. Nach einem einleitenden Überblick über vier Jahrzehnte Chemoinformatik in der pharmazeutischen Forschung und Entwicklung (G. Marshall) folgt der erste Buchteil mit den Schwerpunktthemen virtuelles Screening und Leitstrukturdarstellung. T. Oprea, A. R. Leach, M. Rarey und D. Horvath beschreiben hier den Einsatz der Chemoinformatik und Computerchemie, einschließlich Anwendungen von Algorithmen und pharmakophorbasierten virtuellen Screenings.

Im zweiten Teil des Buches wird die Hit- und Leitstruktursuche durch In-silico-Techniken behandelt. I. McFadyen, C. L. Cavallaro, C. M. W. Ho und andere Autoren schildern Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität und Diversität von Treffern in Hochdurchsatzverfahren sowie Ansätze zur Leitstrukturoptimierung. D. Weiniger, J. Sadowski unter andere Autoren besprechen im dritten Teil Datenbeschaffung und „Data-Mining“ in Datenbanken. Aufgeführt werden Bibliotheken wie WOMBAT, Cabinet und deren Inhalte, z.B. Modifikationen von Strukturen und rationales Design kombinatorischer Bibliotheken. Der umfangreichste, vierte Teil des Buches behandelt spezielle Anwendungen und Beispiele. Autoren wie K. H. Baringhaus, G. M. Maggiola, R. A. Goodnow, A. Tropsha und D. J. Abraham erläutern darin Strategien zu Prozessen wie Leitstrukturoptimierung, Bibliotheks-Design, Wirkstoffentwicklung oder Database-Mining.

Chemoinformatics in Drug Discovery ist eine hochwertige Quelle für Anwender aus allen Bereichen der pharmazeutischen Forschung und medizinischen Chemie in Forschung und Industrie.

Thomas Engel
Köln