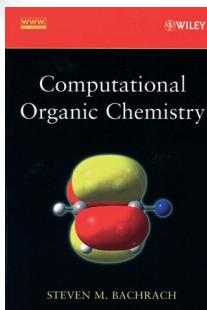


## Computational Organic Chemistry



Von Steven M. Bachrach. John Wiley & Sons, Hoboken 2007. 478 S., geb., 97.90 €.—ISBN 978-0-471-71342-5

Ein Buch über Computerchemie oder – allgemeiner – theoretische Chemie steht immer vor der Frage, ob es den Schwerpunkt auf Grundlagen oder Anwendungen legen soll. Dieses Dilemma besteht, da der Versuch, beide Teile ausführlich zu beschreiben, in einem einzelnen Werk kaum zu bewältigen ist. Der Autor des vorliegenden Buches, Steven Bachrach, hat sich eindeutig auf die Seite der Anwendungen geschlagen. Eine weitere Fokussierung, die der allgemein gehaltene Titel nicht unbedingt erwarten lässt, ergibt sich daraus, dass sich das Buch auf Themenfelder konzentriert, in denen neuere Berechnungen neue Aspekte beitragen konnten.

Hieraus lässt sich bereits eine Kurzeinschätzung ableiten: Eine umfassende Beschreibung zur organischen Computerchemie ist von diesem Buch nicht zu erwarten, wer aber ausgesuchte Fallbeispiele sucht, die die Möglichkeiten und Grenzen theoretischer Ansätze ausführlich darstellen, wird hier bestens bedient. Das Buch vermittelt ein Gespür dafür, welche der in bestehenden Programm paketen vorhandenen theoretischen Standardansätze für welche Probleme der organischen Chemie geeignet sind.

Exemplarisch für die gesamte organische Chemie behandelt das Buch pericyclische Reaktionen (Kapitel 3), Diradikale und Carbene (Kapitel 4), organische Reaktionen von Anionen in der Gasphase (Kapitel 5) und den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Struktur und die Reaktivität organischer Moleküle (Kapitel 6). Hinzu kommen Diskussionen einiger ausgewählter grundlegender Begriffe der organischen Chemie (Kapitel 2) und ein Kapitel über Reaktionsdynamik (Kapitel 7). Allem voran gestellt ist eine Einführung in die theoretischen Verfahren der organischen Computerchemie (Kapitel 1).

Die erwähnte Fokussierung auf Fallbeispiele wird z. B. im Kapitel 3 über pericyclische Reaktionen deutlich. Aus dem allgemein gehaltenen Titel könnte man vielleicht auf eine Darstellung der grundlegenden theoretischen Arbeiten von Hoffmann, Fukui, Zimmermann und Dewar oder eine breite Abhandlung der einzelnen Reaktionstypen schließen. Beides ist aber nicht der Fall: Die Diskussion konzentriert sich vielmehr auf einige wenige Reaktionen, deren Berechnungen nach Aussage des Autors entweder neue Einsichten liefern oder eine besonders gute Einschätzung der Genauigkeit der theoretischen Methoden ermöglichen. Als Folge enthält dieses Kapitel 13 Seiten über die Torquoselektivität und 17 Seiten über die Bergman-Cyclisierung und verwandte Reaktionen, aber z. B. keine einzige Zeile über sigmatrope Verschiebungen von H-Atomen. Die Auswahl mag in sich konsequent sein, entspricht aber nicht unbedingt der Bedeutung der einzelnen Themen.

Der Vorteil des Buches ergibt sich daraus, dass für die behandelten Fälle sehr detailliert diskutiert wird, welche Methode welches Ergebnis liefert. Beispiele sind die Diskussion der Diels-Alder-Reaktion und der Cope-Umlagerung (Kapitel 3). Tabelle 3.1 enthält z. B. 51 Arten von Berechnungen zur Aktivierungsenergie der konzertierten Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen. Die Berechnungsmethoden reichen von einfachen Hartree-Fock-Rechnungen bis hin zu MR-AQCC-Ansätzen, sodass diese Tabelle eine genaue Abschätzung ermöglicht, welche Methoden geeignet sind und welche nicht. Ähnliche Diskussionen gibt es für konkurrierende

Reaktionswege der Diels-Alder-Reaktion, den Einfluss von Substituenteneffekten und die Frage, wann die Diels-Alder-Reaktion synchron oder asynchron abläuft. Die in Kapitel 6 enthaltene Beschreibung von Lösungsmittelleffekten rundet die Abhandlung über die Diels-Alder-Reaktion ab. Die Ausführungen gehen bis hin zu spezielleren Fragen, etwa wie der Basissatz-Superpositionsfehler die berechneten Reaktionsprofile beeinflussen kann. Die Diskussion der aufgefundenen Trends kann helfen, die Erkenntnisse zumindest teilweise auf andere Fälle zu übertragen – nur teilweise deshalb, da auch in diesem Buch keine Begründung dafür gegeben wird, weshalb DFT-Methoden, speziell das Hybridfunktional B3LYP, so gute Resultate liefern (siehe auch die Diskussion über die Cope-Umlagerung). Es spricht für den Autor, dass er an dieser Stelle davor warnt, die Cope-Umlagerung als alleinige Benchmark für die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Methoden zu verwenden.

Ein Kritikpunkt ist Kapitel 1, das eine Einführung in die Theorie geben soll, dabei aber zu sehr an der Oberfläche bleibt. Davon abgesehen wirkt dieses Kapitel insgesamt nicht sehr gelungen. So wird z. B. das Variationsprinzip erst nach dem Hartree-Fock-Verfahren eingeführt, was merkwürdig ist, da ja gerade das Hartree-Fock-Verfahren eine wesentliche Anwendung des Variationsverfahrens ist. Infolgedessen wird das Hartree-Fock-Verfahren auch als die Anwendung eines effektiven Operators eingeführt, statt schlicht als ein Verfahren zur Minimierung der Energie als Funktion der Orbitale bei Verwendung von nur einer Slater-Determinante. Ein Fauxpas findet sich bei der Diskussion der Dichtefunktionaltheorie: Es wird von der Dichte gesprochen, ohne diese jemals definiert zu haben.

Das Buch enthält sechs Unterkapitel, in denen Interviews mit Forschern abgedruckt sind, die wesentlich zum jeweiligen Gebiet des Kapitels beigetragen haben. Diese Interviews sind interessant und runden das Buch ab.

Nach Bekunden des Autors richtet sich das Buch an einen sehr breiten Leserkreis, der sich von den Fachleuten bis hin zu Studenten im Haupt- oder Masterstudium erstreckt. Insbesondere

wird betont, dass der Leser kein Experte sein muss, um das Buch mit Gewinn lesen zu können. Was die Breite des Leserkreises angeht, bin ich eher skeptisch. Das Buch enthält so viele Details, dass ein Experimentalchemiker, der sich noch nicht viel mit Berechnungen (und ihren theoretischen Hintergründen) beschäftigt hat, von der Fülle der Details überrollt wird. Da wegen der Detailtiefe nicht alle Trends und Fehlerquellen ausführlich diskutiert werden können,

werden Leser, die nicht mit den theoretischen Hintergründen vertraut sind, Schwierigkeiten haben, die dargelegten Fehlermöglichkeiten soweit zu erfassen, dass sie vergleichbare Fallen bei eigenen Rechnungen umgehen können. Bei allen Einschränkungen in der Themenauswahl sollte trotzdem jede Forschungsgruppe, die Berechnungen eigenständig durchführen will, Zugriff zu diesem Buch haben, da es eines der wenigen Bücher ist, die sehr ausführlich

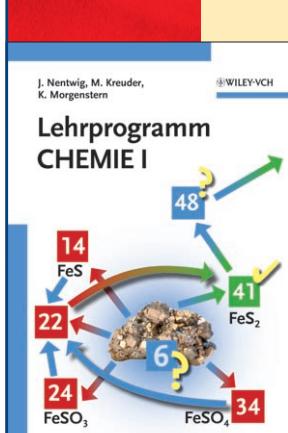
beschreiben, welche Methode welche Ergebnisse liefert. Es soll aber nicht verschwiegen sein, dass das vorliegende Buch gute Vorabkenntnisse der theoretischen Methoden verlangt.

Bernd Engels

Institut für Organische Chemie  
Universität Würzburg

DOI: 10.1002/ange.200785539

## Wiley-VCH BUCH SHOP



J. Nentwig / M. Kreuder / K. Morgenstern  
**Lehrprogramm Chemie I**

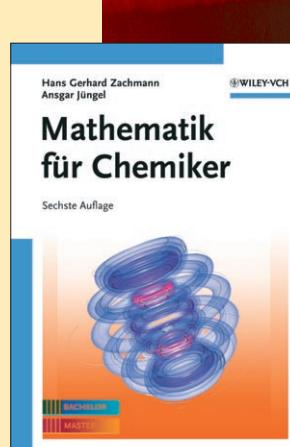
Die Klassiker der „Hybrid-Programmierung“ bereits über 180 000 Mal verkauft! Lernprogramm Chemie I: Anorganische, Allgemeine und Organische Chemie; Lernprogramm II: Allgemeine und Organische Chemie.  
667 pp, pr, € 39.90  
ISBN: 978-3-527-31346-4

Preisänderungen  
vorbehalten!

Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim  
Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

WILEY-VCH



H. G. Zachmann / A. Jüngel  
**Mathematik für Chemiker**

Ein unentbehrlicher Begleiter für die Grundvorlesung in Mathematik, der auch während des gesamten Chemiestudiums gute Dienste bei allen mathematischen Fragen und Problemen leistet. Jetzt ergänzt um zwei Kapitel zur Quantenchemie und mit zahlreichen neuen Beispielen.  
approx. 661 pp, cl, € 57.90  
ISBN: 978-3-527-30315-1

3343080-20