



Aromaticity and Other Conjugation Effects

In diesem großartigen Werk werden die Themen Aromatizität und Konjugationseffekte umfassend, präzise und klar verständlich abgehandelt. Seit mehr als 40 Jahren hat Rolf Gleiter von der Universität in Heidelberg wichtige Beiträge auf diesen Gebieten geliefert. Er ist sowohl mit der historischen Entwicklung als auch mit dem aktuellen Stand der Forschungen bestens vertraut. In jedem Kapitel gehen die Autoren systematisch auf die wichtigsten Forschungsergebnisse ein: Im Allgemeinen werden zunächst relevante experimentelle Beobachtungen vorgestellt, die anschließend mit einfachen Aussagen zu Molekülorbitalen (MO) auf der Basis der Störungstheorie in einem Einelektronenmodell, z.B. der Hückel-MO-Theorie, und qualitativen Orbitalwechselwirkungsdiagrammen erklärt werden. Das Ergebnis wird schließlich durch zusätzliche experimentelle Daten und Ab-initio-Rechnungen weiter verfeinert.

Professor Gleiter hat eine jahrzehntelange Erfahrung in der Ausbildung von Chemiestudierenden, was sich in dem didaktischen Stil, der gelungenen Darstellung des Stoffs und seiner Erzählkunst manifestiert. Somit kann dieses Buch jedem Professor, der eine ähnliche Vorlesungsreihe in der organischen Chemie plant, als eine ausgezeichnete aktuelle Vorlage dienen. Wissenschaftler, die eine umfassendere Vorlesungsreihe in der physikalischen Chemie organisieren wollen, finden in dem Buch komplett übernehmbare Passagen zu vielen speziellen Themen, wobei auch jede relevante Literatur angegeben ist. Die mehr als 2000 Literaturhinweise beziehen sich auf die Veröffentlichungen aller maßgeblichen Arbeiten, nahezu jeden einschlägigen Übersichtsartikel und jedes Buch, das zu diesem Thema bisher erschienen ist. Chemiker, die ihr Studium bereits abgeschlossen haben, aber mehr über Aromatizität und Konjugationseffekte erfahren wollen, werden keine bessere Informationsquelle als dieses in sich geschlossene Werk finden. Es gehört in die private Buchsammlung eines jeden Experten auf dem Gebiet und in jede Chemiebibliothek einer Hochschule, sodass Studierende der organischen Chemie jederzeit darauf zugreifen können. Zudem ist auch eine für Studierende erschwingliche Taschenbuchausgabe erhältlich.

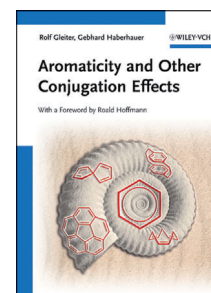
Die im Anhang zu findenden Charaktertafeln für ausgewählte Symmetriegruppen sind ebenso nützlich wie das 12-seitige Sachwortverzeichnis. Ein Autorenverzeichnis, das leider fehlt, hätte den

ohnehin schon hervorragenden Eindruck des Buchs vervollständigen können.

Wer den größten Nutzen aus dieser Lektüre ziehen will, sollte mit den Prinzipien der MO-Theorie und der Hückel-MO-Methode vertraut sein. Gute Kenntnisse in Quantenmechanik sind keine Grundvoraussetzung, aber wer noch nie eine Vorlesung darüber gehört hat, ist im Nachteil. Eine Standardvorlesung in organischer Chemie im Grundstudium setzen die Autoren allerdings voraus. Im letzten Kapitel werden auf 38 Seiten die in dem Buch erwähnten theoretischen Methoden wie Schrödinger-Gleichung, LCAO-MO-Methode, Hückel- und erweiterte Hückel-Theorie, Ab-initio-Hartree-Fock-Verfahren, semiempirische SCF-Methoden, verschiedene Ansätze zur Elektronenkorrelation und die Dichtefunktionaltheorie zusammenfassend erläutert. Dieses Kapitel ist sehr gut dafür geeignet, Kenntnisse aufzufrischen. Experten können diesen Abschnitt übergehen, aber für Unerfahrene ist er eine harte Kost. Das Kapitel schließt mit einer klaren Diskussion über qualitative Regeln für die Wechselwirkungen lokalisierter Orbitale und Erläuterungen zu spektroskopischen Methoden für den Nachweis von Konjugationseffekten. Überhaupt werden Ergebnisse von UV/Vis-spektroskopischen und photospektroskopischen Experimenten immer wieder in dem Buch eingehend erörtert. Keiner ist mehr qualifiziert als R. Gleiter, der international führende Experte auf dem Gebiet der Photoelektronenspektroskopie, um einem Neuling diese effektive Technik für die Untersuchung von Molekülorbitalen nahe zu bringen.

Im Hauptteil des Buchs werden zunächst einfache, konjugierte Polyene und Polyine behandelt. Im Folgenden wird auf die cyclische Konjugation und die Aromatizität eingegangen, wobei verschiedene Kriterien vorgestellt werden, die in Versuchen verwendet wurden, um die Aromatizität zu quantifizieren. Die Erklärung, warum Benzol eine D_{6h} -Symmetrie anstatt einer D_{3h} -Symmetrie aufweist, ist eine der klarsten, die ich je gelesen habe. Kapitel 1 endet mit mehr als 50 Seiten über polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Graphen-Schichten, schalenförmige, gewölbte Polymere und Fullerene, sowie Heilbronner-Möbius-Ringe und -Bänder. Wie in allen Kapiteln werden die Beschreibungen mit Abbildungen von Spektren, Tabellen mit Daten und sonstigen Abbildungen ausgiebig veranschaulicht. Auf farbige Darstellungen wurde leider verzichtet. Hier und da tauchen zusammenfassende Syntheseschemata auf, was viele Leser begrüßen werden, aber der Schwerpunkt der Ausführungen liegt eindeutig auf den Beziehungen zwischen der Struktur und den elektronischen Eigenschaften eines Moleküls.

In Kapitel 2 über „Through-space“-Wechselwirkungen wird die Entwicklung des Konzepts der



Aromaticity and Other Conjugation Effects
Von Rolf Gleiter und Gerhard Haberhauer. Wiley-VCH, Weinheim, 2012. 452 S., geb., 129.00 €— ISBN 978-3527329465 (Bro-schur, € 59.00.— ISBN 978-3527329342)

Homokonjugation ausgehend von den klassischen Experimenten mit dem Cholesterylkation in den 1940er Jahren nachgezeichnet. Außerdem wird geschildert, wie sich die Idee der Homoaromatizität etablierte. Die Behandlung transannularer Effekte ist nicht auf Kohlenwasserstoffsysteme beschränkt. Grundlegende Studien über Wechselwirkungen nichtbindender Elektronenpaare an zweiwertigen Schwefel- und tertiären Stickstoffatomen mit transannularen Carbonylgruppen werden besprochen. Detaillierte Erörterungen über Protionschwämme und die Spirokonjugation runden das Thema ab.

Ein altes Thema, „Through-space“-Wechselwirkungen zwischen planaren Arenen in Donor-Akzeptor-Komplexen, wird in Kapitel 3 gesondert abgehandelt. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wurden zuerst als Charge-Transfer-Banden in UV/Vis-Absorptionsspektren beobachtet. Die Wirkungen dieser Interaktionen zeigen sich auch in Kristallpackungen, und in Synthesen von Rotaxanen und Catenanen wurden sie mit großem Erfolg ausgenutzt. Ein Exkurs in das Reich der ball-, schalen- und gürtelförmigen konjugierten Systeme mit ihren konvex-konkaven Wechselwirkungen schließt dieses Kapitel ab. Besonders für Biochemiker, die sich mit π -Stapelung, Energietransfer und Energieübergängen zwischen aromatischen Ringen beschäftigen, sind die Ausführungen in diesem Kapitel von großem Nutzen.

Aufgrund direkter σ -Bindung sind in vielen Fällen „Through-bond“-Wechselwirkungen intensiver als „Through-space“-Wechselwirkungen, sogar über mehrere Bindungen hinweg. Diese Wechselwirkungen werden in Kapitel 4 behandelt. Wie in den vorangehenden Kapiteln werden neben

den Wechselwirkungen in Kohlenwasserstoff- π -Systemen auch solche beschrieben, an denen freie Elektronenpaare von Heteroatomen beteiligt sind. Die Fähigkeit bestimmter Ring- und Käfigsysteme mit mehr oder weniger weit entfernten Elektronenpaaren zu interagieren, ist faszinierend.

Das Thema Hyperkonjugation, ein wichtiger stereoelektronischer Effekt, der seit den 1930er Jahren als Erklärung verschiedener Eigenschaften und Reaktivitäten von Molekülen dient, steht in Kapitel 5 im Mittelpunkt. In der Beschreibung wird zwischen positiver und negativer Hyperkonjugation unterschieden, wobei jede Kategorie noch einmal danach unterteilt wird, welche Orbitale an der Wechselwirkung beteiligt sind. Anhand von NBO-Analysen werden Tendenzen verschiedener Donor- und Akzeptororbitale zur Hyperkonjugation deutlich gemacht.

Indem sie zahlreiche Manuskripte von Vorlesungen gesammelt, bearbeitet und zu einem Buch umgestaltet haben, haben die Autoren den Chemikern der organischen Chemie einen unschätzbaren Dienst erwiesen. Roald Hoffmann konstatiert im Vorwort des Buchs: „*This volume provides true understanding, which is the best thing one can say of any book.*“ Wir können dem nur begeistert beipflichten.

Lawrence T. Scott, Hee Yeon Cho, Maria N. Eliseeva,
Edward A. Jackson, Takayuki Tanaka,
Tomoharu Tanikawa
Merkert Chemistry Center, Department of Chemistry
Boston College, Chestnut Hill, Massachusetts (USA)

DOI: 10.1002/ange.201209331