

The Chemical Bond. Structure and Dynamics. Herausgegeben von A. Zewail. Academic Press, New York, 1992. XV, 313 S., geb. 49.94 \$. – ISBN 0-12-779620-7

Dieses Buch entstand aus einem Symposium, das zur Feier des 90sten Geburtstages von Linus Pauling am 28. Februar 1991 am California Institute of Technology (Caltech) gehalten wurde. Was lag da näher, als den Autor des berühmten Buches „The Nature of the Chemical Bond“ mit einem Buch zum selben Thema zu ehren? Hierzu wurden herausragende Wissenschaftler gewonnen, die Wesentliches zum Verständnis der chemischen Bindung beigetragen haben. Selbstverständlich kommt Linus Pauling auch zu Wort, und zwar nicht nur mit einem historischen Beitrag, sondern darüber hinaus mit einem Bericht über aktuelle Fortschritte bei einem strukturchemischen Problem. Ich glaube, besser konnte man nicht zeigen, daß die Ära Linus Pauling noch keineswegs der Vergangenheit angehört.

Die neun Beiträge sind in zwei Gruppen eingeteilt, die mit „Struktur“ und „Dynamik“ überschrieben sind. Den Struktur-Teil eröffnet Linus Pauling mit einem kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen. Schon 1922, kaum neun Jahre nach der Entdeckung dieser Methode, begann er mit seinen eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet. In den folgenden Jahren wurden viele Strukturprinzipien entdeckt, die wesentlich zum Verständnis der chemischen Bindung beigetragen haben. Ein Höhepunkt war sicherlich die Entdeckung der alpha-Helix im Jahre 1948. Der Rechenaufwand war allerdings enorm und konnte bei schwierigen Strukturen Jahre in Anspruch nehmen. Obwohl heute viele tausend Strukturen bekannt sind, ist Linus Pauling etwas enttäuscht darüber, daß kaum neue Strukturprinzipien dabei zutage gefördert wurden. Eine Ausnahme sieht er im Bereich der Metalle und der intermetallischen Verbindungen.

Im zweiten Artikel gibt Max Perutz einen Überblick über Strukturuntersuchungen an Hämoglobin, Myoglobin und verwandten Proteinen. Seine Arbeiten wurden durch Voraussagen von Linus Pauling motiviert, in denen dieser die Wichtigkeit von Wasserstoffbrücken für die Stabilität von Proteinen postulierte und Hämoglobin als äußerst interessantes Objekt für eine Strukturanalyse empfohlen hatte. Beides sollte sich bestätigen, obwohl die Strukturanalyse erst 30 Jahre später gelang. Experimente mit natürlichen Mutanten und gentechnisch hergestellten Varianten ermöglichten detaillier-

te Aussagen über den Mechanismus der Sauerstoffbindung an das Häm-Molekül. Schließlich wurde dabei auch eine neue Form der Wasserstoffbrücke entdeckt, nämlich zwischen einem Heteroatom und einem Benzolring.

Auch im dritten Artikel spielt die Wasserstoffbrückenbindung eine Hauptrolle, diesmal allerdings zwischen DNA und Proteinen. Offensichtlich können bestimmte Proteine charakteristische Stellen der DNA erkennen und sich spezifisch daran binden. Alexander Rich beschreibt zunächst die verschiedenen Formen der DNA-Helices und die von außen zugänglichen Teile der Basenpaare, die in verschiedenen Rillen (minor und major groove) der DNA-Schraube liegen. Daran schließen sich sterische Überlegungen an, welche Aminosäuresequenzen an diese Stellen über Wasserstoffbindungen fixiert werden könnten. Je mehr Wasserstoffbrücken möglich sind, desto spezifischer sind die Wechselwirkungen, mit denen sich DNA und Protein gegenseitig erkennen können. Allerdings sind extrem viele Typen solcher Erkennungs-Wechselwirkungen möglich, die bisher noch nicht in ein einfaches Ordnungsschema gebracht werden konnten.

Francis Crick stellt im vierten Artikel Linus Pauling als einen Mann vor, der der Molekularbiologie so viele wichtige Impulse verliehen hat, daß er als Mitbegründer dieses Wissenschaftsgebietes gelten kann. Der erste wesentliche Impuls war die Erkenntnis, daß die schwachen Bindungen (Wasserstoffbrücken und disperse Wechselwirkungen) für die Biologie extrem wichtig sind. Die zweite wichtige Idee war, daß biologische Moleküle wie Proteine eine bestimmte Form haben (also nicht einfach „Kolloide“ sind), die mit ihrer katalytischen Funktion in engem Zusammenhang steht. Ein weiteres Konzept, daß nämlich anziehende Wechselwirkungen auf Komplementarität beruhen, führte letztlich zur Entdeckung der Struktur der DNA. Die Interpretation der Sichelzellanämie als „molekularer Krankheit“, nämlich einer durch Mutation bedingten Änderung der Hämoglobinstruktur, stellte zum ersten Mal eine Verbindung zwischen der Proteinchemie und der Genetik her. Ein weiterer Beitrag dazu war der Vorschlag, die Zahl von Mutationen, die sich in einem bestimmten Protein akkumuliert haben, als Maß für die verflossene „Evolutionszeit“ zu nehmen.

Im fünften Beitrag kommt Linus Pauling noch einmal selbst zu Wort. Schon vor seinem Studium interessierte er sich für Mineralien und suchte nach generellen Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Substanzen und deren Zu-

sammensetzung. Seit 1922 beschäftigte er sich am California Institute of Technology mit der Röntgenstrukturanalyse. Parallel dazu studierte er theoretische Methoden der statistischen Thermodynamik. Damals wurde gerade die Quantenmechanik entwickelt mit der Folge, daß die Vorstellung der Physiker (Bohr, Millikan) über die Bewegung der Elektronen auf Kreisbahnen unvereinbar erschien mit den Vorstellungen der Chemiker (Lewis, Langmuir), die feste Positionen für die Elektronenpaare annahmen. Pauling versuchte eine verbindende Lösung zu finden, indem er basierend auf den Arbeiten von Sommerfeld vorschlug, daß sich die Elektronenpaare in Neon oder Methan auf stark exzentrischen Ellipsenbahnen bewegen. So kam es, daß er ein Jahr in München bei Sommerfeld verbrachte und dort die neue Quantenmechanik in ihrer Entstehungsphase miterlebte. Nach der Rückkehr nach Pasadena arbeitete er sowohl experimentell als auch theoretisch weiter an einem besseren Verständnis der chemischen Bindung, das er 1939 in seinem berühmten Buch „The Nature of the Chemical Bond“ zusammenfaßte.

Den Dynamik-Teil des Buches eröffnet Lord George Porter mit einem historischen Abriß, beginnend mit der Arrhenius-Gleichung für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Die darin vorkommende Aktivierungsenergie wurde in der Folge einem aktivierten Komplex (Nernst) oder dem Übergangszustand (Eyring, Polanyi) zugeordnet. Chemische Reaktionen laufen in der Regel über mehrere Stufen ab, und so muß der Mechanismus geklärt werden, bevor ein Vergleich mit der Theorie möglich ist. Zum Nachweis der Existenz kurzlebiger Spezies wurde ab etwa 1946 die Methode der Blitzlichtphotolyse entwickelt. Zunächst konnten eine Reihe zweiatomiger und aromatischer Radikale sowie Moleküle im Tripletzustand nachgewiesen werden. Mit dem Aufkommen von güteschalteten Lasern konnte die Zeitauflösung dieser Pump- und Abfrage-Methode auf wenige Nanosekunden verbessert werden. Weitere Fortschritte in der Laserphysik (Modenkopplung, Ringlaser mit kollidierenden Pulsen) machen heute Messungen mit 100 Femtosekunden Auflösung möglich.

Der Verlauf einer chemischen Reaktion wird entscheidend beeinflußt durch die Höhe der Barriere und ihre Lage auf der Potentialfläche. Da die Barriehöhe nur etwa 10% der Bindungsenergie ausmacht, löst sich die alte Bindung zur gleichen Zeit, in der die neue gebildet wird. Von Pauling stammt das Postulat, daß dabei die Summe der Bindungsordnungen kon-

stant bleiben sollte. Experimentelle Informationen über die Barriere wurden in der Gruppe von John C. Polanyi, Autor des siebten Beitrags, aus detaillierten Geschwindigkeitskonstanten $k(V,R,T)$ für Reaktionen vom Typ A + B-C → A-B + C erhalten. Dabei bezeichnen V, R und T die Vibrations-, Rotations- und Translationsenergie in den Produkten. Die Besetzung der Produktzustände wurde über die Chemilumineszenz im Infraroten bestimmt. An farbigen Dreieck-Diagrammen wird die Aufteilung der Reaktionsenergie auf die Freiheitsgrade anschaulich klar. Um noch detailliertere Ergebnisse zu erhalten, müßte man die Ausgangsgeometrie für den reaktiven Stoß einschränken. Dazu könnte man Photoreaktionen verwenden, bei denen beide Reaktionspartner an einer Oberfläche adsorbiert und somit orientiert sind. Photodissoziationen solcher adsorbierten Moleküle mit unterschiedlicher Photonenergie könnten zudem für lokale Streuexperimente genutzt werden, die das Potential in der Nähe der Adsorptionsstelle ausloten.

Dudley R. Herschbach beschreibt im achten Artikel die wesentlichen Impulse, die Pauling für die Entwicklung der Reaktionsdynamik geliefert hat. Dann wendet er sich Themen aus seinem eigenen Arbeitsbereich zu: Ein sehr detailliertes Bild von der Dynamik bimolekularer Reaktionen erhält man, wenn man die Reaktanten in zwei gekreuzten Molekularstrahlen zur Reaktion bringt und die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Produkte bestimmt. Stark anisotrope Verteilungen zeigen starken „Rückstoßcharakter“ der Reaktion an. Dies läßt sich mit der Knotenstruktur des Frontorbitals erklären. Weitere Überlegungen führen zur Elektronegativitätsregel, daß in Komplexen der Form X-Y-Z die Struktur begünstigt ist, bei der Y das am wenigsten elektronegative Element ist. Solche Streuexperimente liefern Meßwerte, die über alle Stoßparameter und molekularen Orientierungen gemittelt sind. Mißt man die Werte gleichzeitig, kann man die Orientierungsmittelung teilweise zurückrechnen. Besser wäre es aber, die Moleküle vor dem Stoß zu orientieren. Das ist in der Tat unter bestimmten Voraussetzungen möglich, wie Herschbach ausführlich erläutert.

Ein ganz anderes Arbeitsgebiet behandelt die Berechnung der Energie von Atomen und Molekülen mit vielen Elektronen. Erweitert man nämlich die Schrödinger-Gleichung formal auf eine beliebige Zahl von Dimensionen D, dann läßt sie sich für die Grenzfälle D → 1 und D → ∞ exakt lösen. Betrachtet man 1/D als Entwicklungsparameter einer Störungsrech-

nung und interpoliert für D = 3, so erhält man Ergebnisse, die mit aufwendigen ab-initio-Rechnungen erstaunlich gut übereinstimmen. Der Fall 1/D = 0 entspricht dem Grenzfall unendlich großer Elektronenmasse, das heißt, das System verhält sich quasiklassisch mit den Elektronen an räumlich festen Positionen. Man erhält also ein höherdimensionales Analogon der „Lewis-Strukturen“, die G. N. Lewis im Jahr 1916 postulierte. Übergänge zwischen verschiedenen „Lewis-Strukturen“ lassen sich durch Trajektorien entlang einer imaginären Zeitachse darstellen und als Tunneln zwischen verschiedenen Resonanzstrukturen interpretieren.

Die in den beiden vorangegangenen Artikeln beschriebenen Methoden bestimmen asymptotische Eigenschaften der Trajektorien, die den Übergangszustand durchlaufen. Die entsprechenden Observablen sind über die Reaktionszeit integriert und lassen nur indirekte Aussagen über die Lebensdauer des aktivierten Komplexes zu. Diese liegt für viele Reaktionen im Bereich von 10 bis 1000 Femtosekunden. Blitzlichtphotolyse mit dieser Zeitauflösung, von den Autoren des neunten Beitrags, Ahmed Zewail und Richard Bernstein, Femtochemie getauft, sollte es ermöglichen, den Durchgang des Systems durch den Übergangszustand direkt zeitlich zu verfolgen. An die Beschreibung der im California Institute of Technology verwendeten Apparatur schließt sich die Diskussion der wichtigsten Ergebnisse der Femtochemie an. Es ließen sich nicht nur schnelle Zerfallsreaktionen, sondern auch oszillierende Intermediate (quasi-gebundene Zustände) erfassen. Eine kurze Nachschrift berichtet von den Fortschritten der Methode seit etwa 1988.

Im Anschluß an diese neun Artikel wird jeder Autor mit einer kurzen Biographie und einem Photo vorgestellt. Den Abschluß des Buches bildet ein Index, in dem auch die im Text erwähnten Namen aufgeführt sind.

Das Buch wendet sich an interessierte Laien und Spezialisten in gleicher Weise. Es bietet eine Fülle von Material für jeden, der sich über den gegenwärtigen Stand der Kenntnis informieren will. Komplizierte Sachverhalte werden ohne wesentliche Abstriche anschaulich erklärt, auf mathematische Herleitungen wurde völlig verzichtet. So vermittelt dieses Buch in erster Linie eine Vorstellung von Konzepten und Methoden, und es sollte deshalb einen großen Leserkreis finden.

Bernhard Dick

Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie
der Universität Regensburg

Organic Photochemistry. A Visual Approach. Von J. Kopecký. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. IX, 285 S., geb. 98.00 DM. – ISBN 0-89573-296-3/3-527-26952-6

Dieses Buch ist eine Einführung in die Organische Photochemie für Studenten, die schon „normale“ Organische Chemie verdaut haben, sowie für fertige, synthetisch orientierte Organiker. Also nichts Neues? Doch! Denn es verwirklicht eine glänzende didaktische Idee. So mancher Chemiker hört lieber Vorträge, als Bücher zu lesen, denn im Vortrag werden Dias projiziert, die die wissenschaftliche Information wunderbar bündig und plakativ bildhaft darbieten und so der stark visuellen Auffassung besonders des Organikers entgegenkommen. Also verfasse man ein Buch im Stil von Diavorträgen; links auf der Seite untereinander die „Dias“, rechts daneben die erläuternden Bemerkungen. 16 „Diavorträge“ umfaßt das Buch: Einführung; elektronisch angeregte Zustände; photophysikalische Prozesse; theoretische Konzepte; acht Kapitel über die einzelnen Verbindungsklassen; photochemische Oxidationen und Singulett-Sauerstoff; präparative Techniken; Faktoren, die den Verlauf von photochemischen Reaktionen beeinflussen; Anwendungen (außerhalb von Forschungslabors, als letztes Beispiel: was mit Bier in der Sonne passiert und warum man es besser in braune und nicht in grüne Flaschen abfüllt). 597 „Dias“ zeigt das Buch – eine enorme Arbeitsleistung vom Autor und seinen Mitarbeitern. Die Dias sollten nach Absicht des Autors weitgehend selbsterklärend, die begleitenden Texte also nahezu überflüssig sein. Dies ist in den Kapiteln, die die Reaktionsweisen der einzelnen Verbindungsklassen abhandeln, naturgemäß recht gut gelungen, in den ersten vier theoretisch orientierten Kapiteln dagegen weniger. Für den Neuling, der die Dinge nicht ohnehin schon weiß, wird in diesen ersten vier Kapiteln trotz der Begleittexte sehr vieles sibyllinisch bleiben – hier müßte doch stellenweise mehr Begleittext hinzukommen; dafür könnten etliche Wiederholungen wegfallen. Jedoch sollten auch dem Leser, der etwas nicht verstanden hat, zahlreiche Literaturverweise bei den einzelnen Punkten der theoretischen Kapitel und ausführliche Listen weiterführender Lektüre weiterhelfen. Überhaupt wird im Buch stets ausführlich auf die Originalliteratur verwiesen: allein 776 Hinweise in den Kapiteln über die chemischen Reaktionen! Schade, daß der CIEEL-Mechanismus (CIEEL: chemically initiated electron exchange luminescence) nur einmal kurz erwähnt (in 13.26),