

Spektroskopie theoretisch – Elektroorganik praktisch

Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage. Von *B. S. Tsukerblat*. Academic Press, London, 1994. 430 S., geb. 40.00 £. – ISBN 0-12-702285-6

Grundlagen und Anwendungen von Symmetriebetrachtungen in Chemie und Spektroskopie sind bereits Gegenstand zahlreicher exzellenter Lehrbücher und Monographien. B. S. Tsukerblat beabsichtigt mit dem vorliegenden Buch, Konzepte und Anwendungen der Theorie endlicher Gruppen und ihrer Darstellungen an einfachen, aber ausführlich diskutierten Beispielen vorzustellen und praktische Fertigkeiten im Lösen entsprechender Probleme zu vermitteln. Die Themen betreffen Symmetriemaspekte der Ligandenfeldtheorie einschließlich der Spin-Bahn-Wechselwirkung, der Molekülorbitaltheorie, der Auswahlregeln, der Schwingungsspektroskopie und der sonst in diesem Zusammenhang selten behandelten Elektronenspinresonanz sowie der Austauschwechselwirkung in Koordinationsverbindungen.

Themen und Methode sind gut geeignet, den Absichten des Autors zu dienen. Das Buch hätte eine große Lücke in der Literatur für die Ausbildung in Chemie und Spektroskopie füllen können, wenn es mit größerer Sorgfalt geschrieben worden wäre. Die Zahl der Druckfehler, Irrtümer und falschen Behauptungen ist ungewöhnlich groß und der Verweis auf etwa 15% russischsprachige Referenzen eine Zumutung für den Leser eines englischsprachigen Buches. Man hätte zumindest auf Übersetzungen oder englischsprachige Bücher ähnlichen Inhalts hinweisen können.

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ralf Baumann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Einführend werden in drei Kapiteln Symmetrietransformationen sowie Punktgruppen und ihre Darstellungen behandelt, was laut Vorwort „might well be assimilated at a pre-university level“. Bereits hier gibt es zahlreiche Druckfehler wie bei der Zusammenstellung der 32 Kristallpunktgruppen (Tabelle 2.3) und ihrem Untergruppenschema (Tabelle 2.5), schlechte oder mißverständliche Formulierungen wie „reflection within a plane“ (S. 7) und schlecht gewählte Beispiele wie das Cyclohexan in Sesselform (Abb. 2.12) für ein Objekt mit S_6 -Symmetrie, während es als Beispiel für ein Objekt mit der Obersymmetrie D_{3d} nicht erwähnt wird. Zahlreiche Behauptungen sind schlicht falsch; Beispiele sind: „ C_{2v} has three classes“ (S. 33) statt vier; für ungerades n sei die Operation S_n „not a new symmetry operation“ (S. 29), obwohl die Gruppen C_{nh} erst danach eingeführt werden; „all planar molecules possessing a C_n axis belong to D_{nh} “ (S. 42) statt C_{nh} . Solche Fehler sind für den Anfänger verwirrend. Nicht minder ärgerlich sind Widersprüche; so wird eine Symmetrietransformation in Gleichung (3.88) auf die Variablen einer Funktion angewendet und nicht, wie zunächst in Gleichung (3.57) definiert, auf die Funktion. Auch die Aufstellung von Charakterentafeln ist nicht so einfach, wie in Abschnitt 3.6 nahegelegt wird; schließlich haben die verwendeten quadratischen Gleichungen redundante Lösungen.

Wichtige Themen der Darstellungstheorie wie Klassifizierung von Energieeigenfunktionen, direktes Produkt von Darstellungen, Clebsch-Gordan-Koeffizienten, Wigner-Eckart-Theorem, Projektionsoperatoren und Basisfunktionen zu irreduziblen Darstellungen werden im Zusammenhang mit der Ligandenfeldtheorie (Kapitel 4–6) besprochen. Das Problem der Klassifizierung von Energieeigenfunktionen nach irreduziblen Darstellungen wird „bewiesen“ (S. 99), obwohl die Irreduzibilität als Postulat oder über die Definition der „zufälligen Entartung“ eingeführt werden muß. Selbst durch Umrandung hervorgehobene Sätze wie der über die Ausreduktion von Darstellungen sind schlecht formuliert; so wird aus einer irreduziblen Darstellung einer Gruppe

beim Übergang zu einer Untergruppe nicht notwendig eine reduzierbare (S. 101). Clebsch-Gordan-Koeffizienten werden anhand von Tabellen eingeführt (S. 135, 232); es fehlt jedoch eine kurze Anleitung zu ihrer Berechnung, um die Tabellen verständlich zu machen. Diese Themen, die auch an späteren Stellen des Buches immer wieder benötigt werden, hätten ein eigenes Kapitel verdient. Die Darstellung der Ligandenfeldtheorie ist wenig zufriedenstellend. Bei vielen Problemen, z.B. der Berechnung von Aufspaltungen, werden die Zusammenhänge nicht ausreichend erklärt, und der Leser muß sich mit Literaturhinweisen begnügen. Selbst kleinere Probleme werden nicht vollständig besprochen, z.B. der Einfluß der Konfigurationsmischung auf die Energietermine eines d^2 -Ions (S. 148).

In Kapitel 7 über gerichtete Valenzen werden für eine trigonal-bipyramidale Struktur wie die von PF_5 außer den korrekten Hybridorbitaltypen sp^3d und sp^3d^2 auch falsche angegeben, darunter sp^3 (S. 186). Die gruppentheoretische Klassifizierung von Molekülorbitalen wird in Kapitel 8 vorgestellt. Dabei unterlaufen dem Autor sogar Fehler bei der Berechnung der π -MOs von Benzol (S. 207).

Auswahlregeln lassen sich mit Bedingungen an die Integranden entsprechender Übergangsmatrixelemente formulieren. Dabei stört die häufig falsche Verwendung von „notwendig“ und „hinreichend“ (if bzw. only if) in Kapitel 9 über optische Übergänge (S. 225, 238). Die unkritische Anwendung des Formalismus der Darstellungstheorie führt außerdem dazu, das Laporte-Verbot für reine d-d-Dipolübergänge in Systemen ohne Inversionszentrum irrtümlich als eine „supplementary restriction“ zu bezeichnen (S. 235). Die Symmetriediskussion von 2-Photonen-Übergängen in Abschnitt 9.5 ist dagegen verdientvoll, findet man sie doch kaum in ähnlichen Büchern.

Kapitel 10 ist den Doppelgruppen gewidmet. Darauf aufbauend wird in Kapitel 11 die Spin-Bahn-Wechselwirkung behandelt. Die Kapitel 12 und 13 über Symmetriemaspekte der ESR und der Austauschwechselwirkung in Koordinationsverbindungen sind die besten im Buch,

wenn einige Fehler in Vorzeichen und Gliedern von Formeln korrigiert werden. Hier werden vor allem effektive Hamilton-Operatoren für ein paramagnetisches Ion in einem Ligandenfeld in Abhängigkeit von dessen Symmetrie konstruiert, interessanterweise auch solche zur Beschreibung elektrischer Feldeffekte in der ESR. Die gruppentheoretische Klassifizierung von Austausch-Multipletts mehrkerniger Komplexe und von Systemen mit Ionen in unterschiedlichen Valenzzuständen wird an zahlreichen Beispielen vorgeführt. Im abschließenden Kapitel 14 werden Normalschwingungen, Jahn-Teller-Effekt und auch die vibronische Kopplung in Mixed-valence-Systemen betrachtet.

Der Anhang enthält die Matrizen der irreduziblen Darstellungen ausgewählter Punktgruppen, zugehörige Basisfunktionen in Form von symmetrieadaptierten Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen, die Zerlegung von Produktdarstellungen und symmetrieangepaßte Hamilton-Operatoren für spezielle ESR-Probleme. Zu den Übungsaufgaben wäre die Angabe der Lösungen wünschenswert gewesen.

Ein Handbuch, wie im Vorwort angekündigt, ist nicht entstanden. Das Buch enthält leider zu viele Fehler, weit mehr, als hier aufgelistet wurden, und der Autor verzichtet an zu vielen Stellen auf die korrekte Darstellung von Zusammenhängen. Es ist für den Anfänger nicht zu empfehlen, es sei denn, er will einen Eindruck gewinnen, wie und mit welchem Erfolg Gruppen- und Darstellungstheorie auf Probleme der Chemie und Spektroskopie anwendbar sind. Der Fortgeschrittene kann jedoch, wenn er sich von den Fehlern nicht abschrecken läßt, zahlreiche interessante Beispiele und Probleme finden, die in ähnlichen Büchern nicht behandelt werden.

Dietrich Haase
Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie
der Freien Universität Berlin

Modern Electroorganic Chemistry. Von D. Kyriacou. Springer, Heidelberg, 1994. 228 S., geb. 98.00 DM. – ISBN 3-540-57504-9

Die elektroorganische Chemie hat sich in den letzten 20 Jahren stark entwickelt, und es ist eine Vielzahl von Büchern und Übersichtsartikeln zu diesem Thema erschienen. Das Buch von D. Kyriacou bemüht sich um die Darstellung und Systematisierung des Wissens auf dem Gebiet der elektroorganischen Chemie und gliedert sich in fünf Kapitel: Einleitung (17

Seiten), anodische (92 Seiten), kathodische (56 Seiten) und indirekte elektroorganische Reaktionen (26 Seiten) sowie einige interessante spezielle Gebiete der Elektrosynthese (33 Seiten).

In der Einleitung werden die für das Verständnis der elektroorganischen Reaktionen notwendigen Grundlagen gelegt. Die für eine erfolgreiche elektrochemische Reduktion oder Oxidation erforderliche Grundausrüstung (Elektroden, Elektrolyse, Leitelektrolyt und Potentiostat) wird vorgestellt, und Begriffe wie direkte und indirekte elektrochemische Reaktion, Elektronentransfer, Elektroden- und Gleichgewichtspotential sowie Überspannung werden erläutert.

Die anodischen Reaktionen in Kapitel 2 umfassen die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Phenolen, Carbonsäuren, Aminen, Amiden, Ethern, Estern, N-Heterocyclen und Organoschwefelverbindungen. So werden die Oxidation von Alkanen in Gegenwart von Acetonitril (Acetamidierung), die anodische Kupplung von Aromaten, die Kolbe-Synthese zur Herstellung von ω, ω' -disubstituierten Alkanen und die Synthese von Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) aus 2,6-Dimethylphenol beschrieben. Von den anodischen Substitutionsreaktionen werden unter anderem Cyanidierung, Acetoxilyerung, Halogenierung, Hydroxylieerung und Alkoxylierung erwähnt.

Die kathodischen Reaktionen in Kapitel 3 sind elektrochemische Hydrierungen und Reduktionen von Carbonyl-, Organohalogen-, Organonitro-, Organoschwefelverbindungen und N-Heterocyclen sowie die Elektrocboxylierung. Die Synthese von Cyclopropanen gelingt beispielsweise aus Alkenen in Gegenwart von Methylenbromid an einer Graphitkathode mit einer Zink-Opferanode in einer ungeteilten Zelle. Die Reduktion und Hydrolyse von Purin liefert 4-Aminomethyl-5-amino-2-imidazolin, die Elektrocboxylierung von Ethen Bernsteinsäure. Kohlendioxid wird in einer photoelektrochemischen Reduktion mit Leukoindigo zu Methanol umgesetzt. Das entstehende Indigo wird zu Leukoindigo reduziert. Dieser Prozeß wird in einer jüngst entwickelten Solarzelle ausgenutzt.

Wenn der Elektronenaustausch einer elektrochemischen Oxidation oder Reduktion über einen Mediator stattfindet, liegt eine indirekte Reaktion vor. Indirekte elektroorganische Reaktionen enthält Kapitel 4, das sich in oxidative und reduktive indirekte Reaktionen gliedert. Als oxidative Mediatoren werden die Übergangsmetall-Ionen Ce^{4+} und Ru^{4+} , die Halogen-Kationen I^+ und Br^+ oder

Tris(*p*-bromphenyl)amin eingesetzt. Metall-Ionen in ihrer tieferen Oxidationsstufe wie Fe^{2+} , Cr^{2+} und Sn^{2+} sind effektive reduktive Mediatoren. Als organischer reduktiver Mediator wird Anthracen verwendet.

Einige spezielle Gebiete der organischen Elektrosynthese wie die Elektropolymerisation oder die Synthese von Naturstoffen sind im letzten Kapitel zusammengestellt.

Das Buch von D. Kyriacou behandelt alle wichtigen modernen Entwicklungen der elektroorganischen Synthese und erleichtert aufgrund der vielen Literaturzitate ein tieferes Eindringen in dieses interessante Gebiet. Besonders gelungen sind die Vorschriften zur elektrochemischen Synthese für eine Vielzahl von Verbindungen. Die außerordentlich übersichtliche Darstellung des Stoffes soll ebenfalls positiv vermerkt werden. Die Zahl der Fehler ist gering und beeinträchtigt die sehr gute Qualität des Buches nicht. Es ist beispielsweise ungünstig, wenn für die Ladungsmenge (S. 14) und für den Quotienten der Aktivitäten in der Nernst-Gleichung (S. 8) das gleiche Symbol Q verwendet wird. Die auf S. 95 für Naphthalin gewählte Formel mit fünf Doppelbindungen (zehn π -Elektronen) sollte auch auf S. 27 verwendet werden.

Karlheinz Seifert
Lehrstuhl für Organische Chemie I/2
der Universität Bayreuth

Optische Spektroskopie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker. Von W. Schmidt. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994. 430 S., Broschur 68.00 DM. – ISBN 3-527-29035-4

Ein Buch, das alle Aspekte und Grundbegriffe der Optischen Spektroskopie, wie es im Vorwort heißt, behandelt und sich nicht an den Spezialisten, sondern vornehmlich an Studenten der Naturwissenschaft und Technik sowie an all diejenigen wendet, die sich *einfach* in dieses Gebiet einarbeiten wollen, wird man freudig begrüßen. Der erste, positive Eindruck wird durch das gelungene Umschlagsbild und die farbigen Abbildungen gleich auf den ersten Seiten sowie den niedrigen Preis verstärkt. Auch ein erstes Durchblättern vermittelt den Eindruck, daß hier ein

