

## Book Reviews

**J. Fabian, H. Hartmann: Light Absorption of Organic Colorants, Theoretical Treatment and Empirical Rules (Concepts in Organic Chemistry, Vol. 12).** Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag 1980. 245 pp., 46 figures, 48 tables, cloth, price: DM 148.80, US \$87.80

Immer noch finden organische Farbstoffe vielseitige Anwendung und einen großen Markt. Nicht nur, daß der Indigo durch die Jeans-Mode wieder große Nachfrage findet, auch neue Anwendungen tun sich auf, für Sensibilisatoren in neuen photographischen, photochemischen und drucktechnischen Verfahren, als spezifische Indikatoren in der Biochemie, als Laser-Farbstoffe, als Lichtschutz und als Photonenwandler. Trotzdem werden die einschlägigen Kapitel in den Lehrbüchern der organischen und der theoretischen Chemie immer dünner.

Das vorliegende Werk versucht, diese Lücke aufzufüllen, nicht bezüglich der präparativen Seite, sondern unter dem Gesichtspunkt "Farbe und Konstitution", der früher einmal viele Chemiker fasziniert hat. Die Sprache des Buchs ist die einfacher quantenchemischer Modelle, für welche handliche Rechenprogramme heute jedem Chemiker zur Verfügung stehen. Die Darstellung geht nicht in die Details, für die sie reichlich (über 1000 Zitate) auf die Literatur verweist. Dafür werden zusätzlich viele empirische Regeln und Befunde mitgeteilt; die Zahl der in Tabellen und Spektren erfaßten speziellen Verbindungen liegt wohl weit über vierhundert.

Die Behandlung geschieht durchweg im Rahmen von  $\pi$ -Molekül-Orbital-Modellen, wobei vorausgesetzt ist, daß der Leser weiß, was mit  $\sigma$  und  $\pi$  gemeint ist. Ein paar Varianten von  $\pi$ -Elektron-Modellen werden zu Beginn kurz skizziert: "PP-SCF+CI" nach Pariser, Parr und Pople; LHM oder "molecules in molecule" nach Longuet-Higgins und Murrell; FMO, das frontier-orbital-Modell, für Reaktivitäten. In diesem Rahmen werden ungesättigte, konjugierte organische Systeme, speziell Farbstoffe, in fünf Klassen eingeteilt:

(1)  $\pi$ -MOs stark delokalisiert; (2), (3) wie (1)+schwach bzw. stark störende Substituenten; (4) mehrere  $\pi$ -Systeme schwach gekoppelt; (5) Donor- und Acceptorgruppen über Polymethinketten verbunden. Es wird kurz argumentiert, welches der theoretischen Modelle für welche Klasse günstig erscheint. Dann beginnt die aufzählende Behandlung typischer Vertreter für jede dieser Klassen: Polyene, u.a. Carotinoide, Retinal; Ringschluß und Heteroatombrücken; Azo-Farbstoffe mit  $n-\pi^*$  Absorption, Derivate und Tautomere; Carboximide, Nitro- und Chinacridon-Farbstoffe; Chinoide Verbindungen; Indigoide; Di- und Triphenylmethane; Polymethine. Mediums- (Lösungsmittel-) Effekte auf das Spektrum werden anhand der berechneten Ladungsverteilungen diskutiert. Zahlreiche empirische Befunde werden mitgeteilt.

Das von S. Dähne neuerdings entwickelte Polymethinkonzept wird kurz angesprochen aber nicht in allen prüfbareren Konsequenzen diskutiert. Diese Feststellung gilt allgemeiner: Energiedifferenzen, und damit Spektren, sind mit den benutzten semiempirischen Modellen relativ gut "hinzukriegen". Es gibt aber noch viele beobachtbare und anwendungsrelevante Eigenschaften von Farbstoffen, für die man gerne eine theoretische Erklärung bzw. Vorhersage hätte, wie z.B.: Adsorption auf vorgegebenem Substrat; Anisotropie der Lichtabsorption bzw. Dichroismus (in einigen Fällen erwähnt); Lebensdauern angeregter Zustände, Fluoreszenz-Ausbeute und Fluoreszenzlücke (für optische Aufheller und Laserfarbstoffe); koloristische Eigenschaften (wie Brillanz, Breite, Steilheit und spektraler Abstand von Absorptionsbanden); photochemische Reaktivität in angeregten Zuständen (Singulett bzw. Triplett), Dipolmoment; Bindungsabstände; Gleichgewichtskonformation; Rotationsbarrieren (Retinal), Aggregate. Dies steht, zugegeben, auch nicht im Anspruch des Titels, aber es hätte einem modernen Buch über Farbstoffe gut gestanden. So nun ist es eher ein Nachschlage- als ein Lernbuch, für einen recht ansehnlichen Preis.

Friedrich Dörr, München

Received January 19, 1981

**E. Clementi: Computational Aspects for Large Chemical Systems (Lecture Notes in Chemistry, Vol. 19).** Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag 1980. 184 pp., soft cover, price: DM 29.60, US \$15.40

This new book of Clementi deals with the theoretical treatment of large, complex chemical systems. The investigated chemical systems range from clusters of pure water through ion-water clusters, and different hydrated amino acids to the treatment of enzymes and to a full turn of a DNA double helix hydrated by 447 water molecules.

The author starts with the definition of complexity as "the number of mutually dependent variables characterizing a given aspect of the system". To determine the number of variables he then gives two criteria: either the number of atoms or molecules present in the system or the size of the largest molecule (defined by number of its constituent atoms) of the system.

The book describes a successful procedure to perform a conformational analysis of large molecules. On this basis protein-substrate interactions and enzymatic reactions can be simulated.

In the main two theoretical chapters of this work Clementi presents in a very clear way his methods for the analysis of bond energies of a larger molecule defining a unique way to partition the total energy into the effective energies of two-center bonds. With the help of this method he is able to define effective atom-atom pair potentials (in which also the surrounding atoms of an atom are taken into account in a proper way). These pair potentials he then corrects for three- and more body effects as well as for dispersion interactions.

Using the computed atom-atom pair potentials (with the mentioned corrections) the author has investigated first pure water and ion-water clusters determining their energy hypersurfaces. In these studies a Monte Carlo method was used to simulate the total energy of the multicomponent system at a very large number of configurational points applying a simple analytical form (fitted to the computed data) for the pair potentials.

These investigations have been extended to amino acids (like glycine or serine) and the water shells surrounding them, as well as to different hydrated proteins (lysozyme and the active cleft of human carbonic anhydrase/B).

In the final part of the book the Monte Carlo simulations for the hydrated nucleotide bases and base pairs are described as well as that of a whole turn of a DNA double helix (in B form) together with 447 water molecules at 300 K (attributing at  $T \neq 0$  the appropriate Boltzmann factor to each configurational point which lies above the absolute minimum). He presents the results for these very complicated systems in the form of iso-energy maps and of probability density diagrams for the different configurations (showing for each atomic nucleus the weighted middle point of its density distribution). In this way he has obtained a large number of interesting results for the structure of ionic solutions and for the hydration of biopolymers which can serve as starting points for further theoretical studies.

One should mention that unfortunately in several cases the tables and drawings are not of the best quality (which is of course not only the author's fault) what together with the occurring printing errors does not facilitate the reading.

In conclusion one should point out, however, that by the combination of rigorous quantum mechanical methods with sophisticated statistical (Monte Carlo) methods Enrico Clementi has achieved a real breakthrough in the theoretical treatment of large molecular clusters and hydrated biological macromolecules. This important book which describes the results of the stepwise development (over 10 years) of different theoretical methods suitable for the treatment of large chemical systems fills really a gap and can be highly recommended to anyone who is interested in this problem.

Janos Ladik, Erlangen

Received December 22, 1980