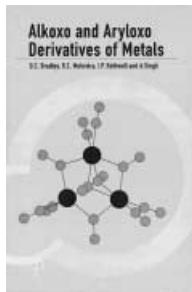


Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals. Herausgegeben von *D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell und A. Singh*. Academic Press, San Diego 2001. 704 S., geb. 119.95 £.—ISBN 0-12-124140-8

Mit der Herausgabe von *Metal Alkoxides* im Jahre 1978 konnten die Autoren Bradley, Mehrotra und Gaur eine attraktive Substanzklasse erstmals nachhaltig positionieren. Leider war dieses Buch relativ schnell vergriffen und erstaunlicherweise auch in mancher Bibliothek nicht mehr auffindbar; diese Einschätzung teilt übrigens auch der



Verfasser des Vorwortes, Malcolm Chisholm. Als Don Bradley mir vor ca. 5 Jahren bei einem Besuch in London eröffnete, dass es ihm gelungen sei, einen Coautor der damaligen Ausgabe (und langen Wegbegleiter) und zwei weitere Experten auf dem Gebiet der Alkoxid-Chemie für eine Überarbeitung und Erweiterung der ersten Fassung zu gewinnen, stufte ich dieses Unterfangen als längst überfällig ein, zumal sich die Alkoxid-Chemie in den zurückliegenden 20 Jahren geradezu explosionsartig entwickelt hat. Metallalkoxide sind mittlerweile nicht nur wichtige synthetische Ausgangsverbindungen, sondern spielen auch eine herausragende Rolle in einer neugestalteten Festkörperchemie („Chimie Douce“, „Soft Inorganic Chemistry“), wobei sie als vielseitige Vorstufen für neue keramische Materialien und dünne Oxidfilme für mikroelektronische Anwendungen verwendet werden. Ihre über weite Strecken gut kontrollierbare Hydrolyserbarkeit und ihr intrinsisches thermisches Verhalten (Flüchtigkeit!), basierend auf der thermodynamischen Stabilität der M-O-Bindung, wird in der Sol-Gel-Technologie und in CVD-Prozessen Gewinn bringend genutzt. Die kinetische Labilität der M-O-Bindung ist dagegen der Garant für den Einsatz von Metallalkoxiden in zahlreichen bedeutenden katalytischen Verfahren.

Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals ist straff und übersichtlich in sieben Kapitel gegliedert, deren ge-

lungene Umgestaltung und Neugewichtung einleitend (Kapitel 1) kurz dargelegt wird. In Kapitel 2, „Homometallic Alkoxides“ (178 Seiten, 1056 Literaturzitate), werden anhand ausgewählter Beispiele die verschiedenen Syntheseverfahren der Alkoxidverbindungen wie die Reaktion von Metallamiden mit Alkoholen oder Alkohol-Austausch-Reaktionen („Alkoholyse“) behandelt. Auf die drei wichtigsten Typen von Alkoxidliganden, nämlich auf die mit rein aliphatischen, Donor-funktionalisierten und fluorierten Kohlenwasserstoffresten, wird ausführlich eingegangen. Die physikalischen Eigenschaften der homometallischen Alkoxide werden insbesondere im Hinblick auf anwendungsrelevante Aspekte wie Molekülkomplexität und Flüchtigkeit herausgestellt, aber auch die spektroskopischen Eigenschaften werden detailliert diskutiert. Die tabellarische Auflistung „homoleptischer“ Alkoxidkomplexe nach Synthese- und Charakterisierungsmethoden – Donor-Addukt-Komplexe werden ebenfalls berücksichtigt – trägt viel zur Übersichtlichkeit bei. Außerdem werden wichtige Reaktionstypen der homometallischen Alkoxide vorgestellt und ihre Anwendbarkeit in katalytischen Reaktionen wie der Tischtschenko-Reaktion, Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion und Oppenauer-Oxidation erörtert. Sogar spezielle Reaktionen wie die von Metall-Metall-Mehrfachbindungs-basierten Alkoxidkomplexen mit kleinen Substratmolekülen wie Kohlenmonoxid und Ethen werden beschrieben.

Das dritte Kapitel (45 Seiten, 237 Literaturzitate) ist der Synthese und Charakterisierung heterometallischer Alkoxide gewidmet. Die Umbenennung dieses Kapitels von „Double Alkoxides“ in „Heterometallic Alkoxides“ ist konsequent, da inzwischen heterotri- und -tetrametallische Systeme eindeutig charakterisiert worden sind. Elementkombinationen wie Ca/Ba/Zr machen sie zu interessanten Einkomponenten-Vorstufen für gemischtmetallische Oxidkeramiken. Die Verwendung von anionischen „Metallalkoxidliganden“ zur rationalen und systematischen Konstruktion von heterometallischen Alkoxiden wird eindrucksvoll dokumentiert.

Kapitel 4, „X-Ray Crystal Structures of Alkoxo Metal Compounds“ (153 Seiten, 533 Literaturzitate), fasst die

zwei vorhergehenden Kapitel nochmals unter dem Aspekt der Strukturchemie zusammen und zollt somit den zahlreichen strukturchemischen Untersuchungen Tribut. Trotz der strukturellen Vielfalt von Alkoxidkomplexen lassen sich wichtige Strukturmotive indizieren. Die Diskussion der Strukturchemie erfolgt in der Reihenfolge der jeweiligen Haupt- und Nebengruppenmetalle. Kurz und prägnant werden wichtige Strukturgeometrien und Bindungsmodi erläutert, und wesentliche Strukturdaten wie Koordinationszahl, terminale und verbrückende M-O-Abstände sind in 27 Tabellen übersichtlich zusammengefasst. Wichtige Molekülstrukturen, insgesamt 62, sind entweder in der Kugel-Stab- oder Ellipsoid-Darstellung abgebildet. Bei letzteren vermisst man allerdings die Kennzeichnung der wichtigsten Atompositionen.

Kapitel 5 (60 Seiten, 194 Literaturzitate) gibt einen Einblick in die faszinierende Strukturchemie von Metalloxoalkoxiden mit der allgemeinen Formel $[MO_x(OR)_{(y-2x)}]_z$. Oxo- und auch Hydroxoliganden wirken als effektive Nucleationskeime zur Bildung hochmolekularer, komplexer Clusterstrukturen – in Metalloxoalkoxiden sind μ_g -Oxoliganden strukturell belegt –, die den Übergang von oligomeren Metallalkoxiden $[M(OR)_y]_n$ ($x=0$) zu dreidimensionalen makromolekularen Metalloxiden, $[M(OR)_{y/2}]$ ($x=y/2$; $y=\text{Oxidationsstufe von } M$), repräsentieren. Derartige Metalloxoalkoxid-Cluster können somit als reale Intermediate im Sol-Gel-Prozess angesehen werden. Neben der hydrolytischen Bildungsweise werden auch alternative Synthesewege wie Ether- und Alken-Eliminierung aufgezeigt.

Der mittlerweile immensen Bedeutung von „Metal Aryloxides“ wird in einem separaten Kapitel 6 (224 Seiten, 585 Literaturzitate) Rechnung getragen. Nach dem Vorbild der Natur – die Komplexierung von Eisen durch die Tyrosinphenolatgruppe in Transferrinen sowie die Catecholat-Komplexierung von Eisen in Siderophoren seien hier exemplarisch erwähnt – werden Aryloxidliganden hauptsächlich als Steuerliganden zur Stabilisierung von niedermolekularen Komplexen in der Katalyse eingesetzt. In den ersten Abschnitten dieses Kapitels erfolgt die Klassifizierung in unterschiedliche Ligandenklassen

sen wie (funktionalisierte) Monoaryloxide, Bisaryloxide (Catechol, Bisphenoxide, Bisnaphthole, Bissalicyldimine), makrocyclische Bisphenoxide, Polyaryloxide und Calixarene, wobei auf eine ausführliche Diskussion der vier letztgenannten Verbindungsklassen verständlicherweise verzichtet wird. Wichtige Informationen über Syntheseverfahren, Bindungssituation (Sauerstoff-Metall- π -Bindung), Reaktivität (Cyclometallierungen, Insertion in Metal-Aryloxid-Bindungen) und katalytische Anwendungen (CH-Aktivierung) von Aryloxidkomplexen, insbesondere von Monoaryloxidkomplexen, werden ergänzt durch eine umfassende tabellarische Übersicht über kristallographisch bestimmte Molekülstrukturen. M-O-Bindungslängen und M-OAr-Bindungswinkel werden, geordnet nach Ligandenklassen und Elementgruppen, in insgesamt 52 Tabellen aufgelistet, und außerdem werden die entsprechenden Literaturzitate als Fußnoten aufgeführt. Der Leser wird auf manche Extrema aufmerksam gemacht: So stehen z.B. einem strukturell charakterisierten Aryloxidkomplex des Berylliums deren mindestens 165 des Titans gegenüber.

Das letzte Kapitel, „Industrial Applications“ (16 Seiten, 131 Literaturzitate), gibt eine verhältnismäßig kurze und einfache Übersicht über die Haupteinsatzgebiete von Metallalkoxiden, die Erzeugung von Metalloxidfilmen, Keramiken und Gläsern sowie die Katalyse. Die Autoren haben hier ganz richtig erkannt, dass eine ausführliche Abhandlung im Rahmen dieses Buches nicht möglich ist und verweisen geschickt auf die wichtigsten Übersichtsartikel zu diesen Themenbereichen. Das Sachwortregister umfasst 18 zweispaltig gedruckte Seiten.

Das vorliegende Buch vermittelt einen umfassenden Überblick über eine der wichtigsten chemischen Verbindungsklassen und erscheint zum richtigen Zeitpunkt. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals* wird sich als überaus wertvolles Nachschlagewerk, ja schlechthin als das Standardwerk in der Alkoxid-Chemie, etablieren. Es bleibt nur zu hoffen, dass sich dieses Buch länger auf dem Markt befindet als sein Vorgänger.

Reiner Anwander

Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München

Molecular Switches. Herausgegeben von Ben L. Feringa. Wiley-VCH, Weinheim 2001. 454 S., geb. 139.00 €.—ISBN 3-527-29965-3

Molekulare Schalter sind Moleküle oder Aggregate aus wenigen Molekülen, die durch eine externe Anregung, z.B. durch Licht, elektronische, magnetische oder chemische Einflüsse, reversibel ihren Zustand ändern können. Das steigende Interesse an dieser Art von Funktionsmaterialien wird durch die wachsende Zahl an Publikationen auf diesem Gebiet belegt: Wurden 1993 insgesamt 30 Pub-

likationen zu diesem Thema im Science Citation Index erfasst, so waren es im Jahr 2001 bereits über 170. Interessanterweise halten bei diesem Wachstum die Publikationen über nichtbiologische molekulare Schalter nahezu konstant einen Anteil von knapp 40 Prozent. Hauptsächlich dieser Themenkomplex der nichtbiologischen molekularen Schalter ist, mit Ausnahme eines Kapitels, Gegenstand des vorliegenden Buches.

Als Ziel stellt sich der Herausgeber, die grundlegenden Prinzipien und verschiedenen wissenschaftlichen Ansätze sowie die derzeitigen, noch sehr eingeschränkten Anwendungsmöglichkeiten molekulärer Schalter zu beleuchten. Er beabsichtigt nicht, wie er in seinem Vorwort ausdrücklich feststellt, das Thema umfassend abzuhandeln. Vielmehr möchte er die Bandbreite der faszinierenden Perspektiven und Prinzipien vorstellen, die sich durch die Synthese neuer, als molekulare Schalter konzipierter Moleküle eröffnen.

Dieses Konzept erklärt auch die zunächst etwas willkürlich gewählt erscheinende, schlaglichtartige Gliederung des Buches: Teils behandeln die Kapitel bestimmte Schaltarten (z.B. den lichtinduzierten Elektronen- und Energietransfer oder chiroptische molekulare Schalter), teils dienen Strukturklassen als Leitfaden. Durch diese Einteilung lassen sich thematische Wiederholungen nicht gänzlich vermeiden. Allerdings wirken sie nicht störend, sondern unter-

streichen vielmehr die Bedeutsamkeit bestimmter Aspekte.

Die behandelten Verbindungen sind unter anderem Derivate der Porphyrine und Fulgide, sterisch überladene Alkene, Catenane, Rotaxane sowie (synthetische) Polypeptide. Als Schaltarten werden verschiedene optische Varianten, Redoxprozesse und einige komplexchemische oder supramolekulare Prinzipien beschrieben. Darüber hinaus werden in einem Kapitel explizit die Möglichkeiten erörtert, das Verhalten verschiedener Verbindungen im Sinne binärer Logik-Einheiten zu interpretieren. Die in der Informationstechnologie überaus wichtige Verknüpfung solcher Gatter zu komplexen Netzwerken scheitert jedoch noch an der Inkompatibilität der Eingangs- und Ausgangssignale der vorgestellten Substanzen.

Einige der diskutierten Schalter sind eng mit supramolekularen Prozessen verknüpft. So dienen teilweise Erkennungsvorgänge auf molekularer Ebene als Auslöser für den Schaltvorgang oder Rezeptoren lassen sich hinsichtlich ihrer Erkennungsfähigkeit schalten. Es bereichert daher das Buch, dass sowohl der Themenkomplex solcher Rezeptoren als auch die Kopplung molekulärer Schalter mit supramolekularen Strukturen wie Flüssigkristallen ausführlich behandelt werden.

Molecular Switches referiert eine große thematische Breite. Dabei gelingt den Autoren und dem Herausgeber eine hervorragend ausgewogene Darstellung der physikalischen und chemischen Zusammenhänge. Aktuelle Literaturhinweise, ein guter Stichwortindex sowie ein nach Kapiteln sortiertes Abkürzungsverzeichnis runden das sehr positive Bild dieses ersten themenübergreifenden Kompendiums über molekulare Schalter ab. Das Buch von Ben L. Feringa kann sowohl Einsteigern in das Feld der molekularen Schalter als auch auf diesem Gebiet tätigen Chemikern und Materialwissenschaftlern sehr empfohlen werden.

Dirk Blunk

Institut für Organische Chemie
der Universität zu Köln

