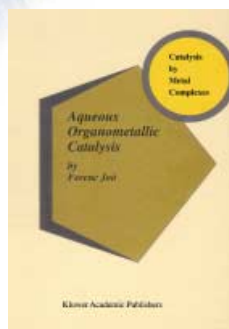




### **Aqueous Organometallic Catalysis**



Band 23 der Serie Catalysis by Metal Complexes. Von Ferenc Joó. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001. 300 S., geb. 110.00 €.—ISBN 1-4020-0195-9

Mit *Aqueous Organometallic Catalysis* von Ferenc Joó setzt der Verlag Kluwer seine verdienstvolle Reihe „Catalysis by Metal Complexes“ fort. Zugleich legt Joó mit diesem Buch eine umfangreiche Bilanz seiner dreißigjährigen Forschungsarbeiten zur wässrig-zweiphasigen Katalyse und deren Anwendung bei vielen Reaktionen und Reaktionstypen vor.

Das Buch im üblichen Layout der „Kluwer-Serie“ fasst auf rund 300 Seiten das zusammen, was Joó selbst – nach einem vorhergehenden kurzen Beitrag in Band 15 der gleichen Serie (Chaloner, Esteruelas, Joó und Oro, „Homogeneous Hydrogenation“, 1994) – jetzt als „complete description“ dieses Gebietes der wässrig-zweiphasigen Katalyse ansieht. In einem ungewöhnlichen „personal look at the history“ des Fachgebietes gibt der Autor seinen bedeutenden Anteil an der Entwicklungsgeschichte der zweiphasigen homogenen Katalyse zu Protokoll. Joó war immer als frühester Pionier dieses Gebietes bekannt. Dass seine ersten Arbeiten 1973 zeitgleich (und etwas versteckt in ungarischen Zeitschriften) mit denen von Manassen et al. erschienen und deshalb die Ideen unabhängig voneinander entwickelt wurden, war

auch mir in der letzten Konsequenz neu und wird mit der verdienten Anerkennung von Joó sicher seinen Niederschlag in der historischen Bewertung dieses jetzt wichtig gewordenen Forschungsgebiets finden. Der Verlag verwässert allerdings selbst die Bedeutung seines Autors und desavouiert ihn, wenn er in seinem Waschzettel davon spricht, dass die Arbeiten der zweiphasigen Katalyse nur „über die vergangenen 20 Jahre“ Anwendung gefunden hätten.

Das Buch gliedert sich in die beiden großen Teile „Introduction“ (mit einem Abschnitt über Liganden für die wässrig-metallorganische Katalyse) und einen Abschnitt, in dem Anwendungen (Hydrierung, Hydroformylierung, Carbonylierung usw.) vorgestellt werden. Den eindeutigen Schwerpunkt legt Joó auf die Beschreibung von Hydrierungen, des Herzstücks seiner eigenen Forschungsarbeiten, das auf rund 100 Seiten abgehandelt wird, und zwar sachkundig und erschöpfend, wie anerkennend festgestellt werden muss. Details zu den eingesetzten Katalysatoren, mechanistische Untersuchungen oder Transferhydrierungen werden dabei ebenso akribisch referiert und diskutiert wie Verästelungen von Reaktionswegen oder Einzelheiten etwa zur „water-gas shift reaction“. In dieser Hinsicht komplettiert das vorliegende Werk sehr zuverlässig Joós beide früheren Darstellungen über das gleiche Teilgebiet. Mit 373 Literaturstellen (von 1078 des gesamten Buches; Doppelnennungen nicht berücksichtigt) wird auch deutlich, mit welcher enzyklopädischen Fülle das Werk aufwartet und wo der Autor den Schwerpunkt der bisherigen Entwicklungen sieht. Der Begriff des „Schwerpunktes“ ist dabei in zweifacher Sicht zu verstehen: chemisch (nach Anwendungsgebieten) und methodologisch, denn den vielen (bisher teilweise unzugänglichen) Zeitschriftenzitaten stehen nur zwölf Patentzitate gegenüber. Dies ist ein auffallendes Missverhältnis für ein brandneues und hochaktuelles Forschungsgebiet auch technisch-ökonomischer Relevanz. Diese Zurückhaltung soll vermutlich Joós besonderen Hintergrund als akademischer Forscher betonen.

Einen zweiten größeren Teil des Inhaltes macht mit 36 Seiten die Behandlung der Hydroformylierung aus (164 Zitate, darunter sieben Patent-

zitate). Bedenkt man, dass hinter der Anwendung der wässrig-zweiphasigen katalysierten Hydroformylierung bereits großtechnische Kapazitäten von über 600 000 Tonnen pro Jahr stehen, dann wirkt der Umfang dieses Kapitels gegenüber den anderen seltsam inadäquat. Es trifft sich deshalb gut, dass dem Werk von Joó das bereits 1998 erschienene Buch *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Wiley-VCH) zur Seite gestellt werden kann, an dem Joó ebenfalls mitgearbeitet hat und das bereits damals mit rund 400 Zitaten zur Hydroformylierung (darunter über 200 Patentziten) einen speziellen Blick auf die Oxosynthese warf. Es macht einen besonderen Reiz aus, die beiden Werke parallel zu lesen und die Sicht beider Bücher auf die Hydroformylierung zu vergleichen: der akademische Aspekt gegenüber der praxisbetonten Realisierung – es ist nun einmal so, dass sich der Fortschritt neuer Arbeitsgebiete von einiger ökonomischer Bedeutung zunächst vor allem in Patenten und Patentanmeldungen widerspiegelt, und dass nur die Verfolgung der Patentliteratur den aktuellen Blick auf den Frontverlauf und damit letztlich auch in das Herz von Entwicklungen offenbart. Dies ist allerdings nicht die Betrachtungsweise des akademischen Forschers, und es ist deswegen auch wohl kein Zufall, dass Joó den Impetus für die Beschäftigung der Industrie mit der Zweiphasenkatalyse – fälschlicherweise – darin sieht, dass sich 1973 angeblich abzeichnete, dass die Hydroformylierung „...could not be widely practiced in industry without solving the inherent problem of separation of the catalyst from the product mixture...“ (Seite 3). Diese Problemanalyse ist nur sehr bedingt richtig, die Folgerungen sind es schon gar nicht: 1973 wurden, nebenbei bemerkt, bereits rund 3.5 Millionen Tonnen pro Jahr verschiedener Oxoprodukte hergestellt. Zwar nicht so optimal wie heute, aber doch immerhin auch auf bemerkenswert hohem technischen Niveau, an dessen Entwicklung auch der Rezensent (übrigens vor allem mit Patenten) beteiligt war. Von einer mangelnden technischen Eignung der damals praktizierten Oxoverfahren kann also keine Rede sein. Der Reiz der Entwicklung der Zweiphasenkatalyse war vielmehr, wie Joó selbst lehrte

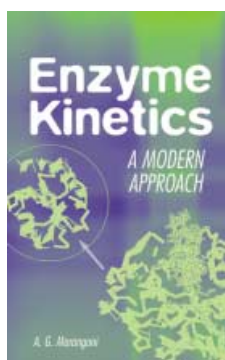
und mit vielen Beispielen belegte, der ökonomische Vorteil bei reduziertem technischen Aufwand – eben jene um 10% niedrigeren Herstellungskosten, über die er selbst auf Seite 153 referiert.

In weiteren Kapiteln finden sich Berichte über die Carbonylierung, Dimerisierung, Oligomerisation, andere C-C-Verknüpfungen, Oxidationen sowie einige spezielle Anwendungen. Die Entwicklung auf dem Gebiet der homogenen und wässrig-zweiphasigen Katalysen mit metallorganischen Katalysatoren befindet sich im steten Fluss, weswegen wichtige Ergebnisse etwa bei Suzuki-, Heck- oder Mukaiyama-Kupplungen auch in einem erst vor einem Jahr erschienenen Werk nicht mit den aktuellsten Publikationen erwartet werden können. Alle Kapitel sind didaktisch hervorragend aufgebaut, geben jedoch, der akademischen Sicht entsprechend, nur zurückhaltende Erläuterungen zu technischen Realisierungen der Zweiphasenkatalyse etwa bei Carbonylierungen, Telomerisationen oder der Anwendung der Suzuki-Kupplung, Gebieten, bei denen ebenfalls bereits Produktionen im industriellen Maßstab betrieben werden. Auf Joós verdienstvolle Ausführungen zu Hydrierungen in biologischen Membranen (methodologisch unter dem großen Gebiet Hydrierungen eingereiht) muss besonders verwiesen werden.

Zusammenfassend kann das Werk von Joó vor allem denen empfohlen werden, die Entwicklungen einer wissenschaftlichen Idee von kleinen Anfängen einer akademischen Beschäftigung bis zur großtechnischen Realisierung innerhalb von nur zehn Jahren verfolgen wollen – und dies in der spannenden Schilderung und Sicht des (Mit-)Erfinders der Grundidee. Dass dabei der technische Erfolg im Wesentlichen durch die Arbeiten der industriellen Bearbeiter und nicht durch Beiträge der akademischen Forscher bestimmt wurde, macht einen beträchtlichen Teil des Spannungsbogens aus. Das Vergnügen an der industriellen Seite seiner Arbeiten und die Bedeutung der von Joó mitbeeinflussten Zweiphasenkatalyse kann durch Parallelen beträchtlich gesteigert werden.

Boy Cornils  
Hofheim/Taunus

## Enzyme Kinetics



A Modern Approach. Von Alejandro G. Marangoni. John Wiley & Sons, Inc., New York 2003. XII + 229 S., geb. 62.95 £. —ISBN 0-471-15985-9

Die mathematische Auswertung enzymkatalysierter Reaktionen, die Enzymkinetik, liefert vielfältige Aussagen über deren Mechanismus. Es wird die Abnahme der Substrat- oder die Zunahme der Produktkonzentration mit der Zeit gemessen, wobei die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von einer kontrollierten Variation der Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Konzentration des Substrats, des Enzyms und gegebenenfalls eines Inhibitors, der Ionenstärke usw. wertvolle Informationen liefert. Zusammen mit der Kenntnis der Struktur eines Enzyms lässt sich aus enzymkinetischen Untersuchungen die Chemie einer Enzymreaktion ableiten. Die Enzymkinetik ist damit eine der wichtigsten Methoden zum Verständnis von Zusammenhängen zwischen Struktur und Funktion von Enzymen. Die theoretischen und methodischen Grundlagen der Enzymkinetik wurden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts erarbeitet, in den letzten Jahren wurden lediglich apparative Neuerungen vorgestellt. Warum dann ein neues Buch zu diesem Thema? Der Autor verspricht im Vorwort, die Enzymkinetik in dem vorliegenden Buch in einer „radikal anderen“ als der traditionell üblichen Weise zu behandeln. Er möchte das bereits gut ausgearbeitete Gebiet aus einem neuen Blickwinkel beschreiben, indem er vollständig auf die verschiedenen Methoden der Linearisierung der Messdaten verzichtet, die in den „klassischen“ Lehrbüchern der Enzymkinetik breiten Raum einnehmen. Stattdessen werden die Messdaten direkt durch nichtlineare Regression ausgewertet, die Bestandteil verschiedener mathema-

tischer Programmpakete ist. Herausgekommen ist dabei ein knapp gefasstes Handbuch für Anwender, denen neue und schnelle Methoden zur Datenauswertung vorgestellt werden, die allerdings keinen tiefer gehenden Einblick in die Enzymkinetik geben.

Zuerst werden die allgemeinen Grundlagen der kinetischen Analyse in äußerst knapper Form präsentiert, wobei die mathematischen Ableitungen in den Vordergrund gestellt werden. Ein Schwerpunkt liegt, entsprechend dem Anspruch des Autors, auf der numerischen Integration von Differentialgleichungen und der nichtlinearen Regression zur Anpassung an das Modell. Für den Leser, der nicht mit dem Gebiet vertraut ist, ist es allerdings sehr schwer, bei einer Flut von 140 Gleichungen auf 40 Seiten die Zusammenhänge zu erfassen. Die Verständlichkeit wird auch dadurch erschwert, dass viele Begriffe und Theorien kurz angeschnitten, aber nicht weiter erläutert werden. Dies trägt eher zur Verwirrung bei, als dass es dem Verständnis dient. Diese Praxis wird leider sehr häufig im Buch angewendet. Auf der anderen Seite bietet die Vielzahl der Formeln dem Leser, der sich wieder in das Gebiet einarbeiten oder sich die Zusammenhänge ins Gedächtnis rufen möchte, die entsprechende Gelegenheit dazu.

In den folgenden Kapiteln werden die Enzymaktivität charakterisierende Parameter, deren Bestimmung und qualitative Beurteilung sowie die Hemmung der Enzymaktivität behandelt. Praktische Beispiele sind angegeben, die die vorgestellten Methoden der nichtlinearen Regression veranschaulichen. Die Beispiele verdeutlichen recht gut die Möglichkeiten und Grenzen der vorgestellten Methoden. Der Autor bleibt sich treu, und man wird vergeblich nach einem Lineweaver-Burk-, Eadie-Hofstee- oder Dixon-Diagramm Ausschau halten.

Es folgt eine Beschreibung der pH-Abhängigkeit enzymatischer Reaktionen mit der Vorstellung einer neuen Methode zur Bestimmung der pK-Werte funktioneller Gruppen und eine wiederum sehr knapp gehaltene Einführung in komplexe Mehrsubstratreaktionen. Im nachfolgenden Kapitel werden Enzyme mit mehreren Bin-