

Organosilicon Chemistry V

From Molecules to Materials. Von Norbert Auner und Johann Weis. Wiley-VCH, Weinheim 2003. 838 S., geb., 159.00 €.—ISBN 3-527-30670-6

Der vorliegende Band *Organosilicon Chemistry V* schließt an die vorgehenden Bände I–IV an, in denen jeweils die Tagungsbeiträge der Münchner Silicium-Tage veröffentlicht sind. Diese haben sich inzwischen zu den European Silicon Days entwickelt, wobei die erste Veranstaltung 2001 in München stattfand. Die Herausgeber haben sich erneut der Aufgabe gestellt, die vielfältigen dort präsentierten Ergebnisse dieses faszinierenden Gebiets der Hauptgruppenchemie zusammenzuführen. Der Bogen der über 120 Beiträge spannt sich weit: von der Chemie einzelner Siliciumatome bis hin zu ausgedehnten Netzwerken. Somit ist von diesem Buch ein Querschnitt durch die repräsentativen Gebiete der aktuellen Siliciumchemie zu erwarten.

Wie in den vorherigen Bänden sind mehrere Beiträge der Synthese und Untersuchung der Eigenschaften von niedervalenten Siliciumverbindungen wie Silylenen und ungesättigten Spezies gewidmet. Spannend bleibt vor allem die Suche nach einer Stabilisierung von Verbindungen mit einer Dreifachbindung zum Silicium ($RSi \equiv E$). Hier werden Wege diskutiert und erste Hinweise gegeben. Mithilfe thermisch erzeugter Siliciumatome lässt sich eine

Reihe reaktiver, ungewöhnlicher Siliciumspezies in Matrix isolieren. Die Erzeugung von Kationen mit dreifach koordiniertem Silicium gehört zu den kontrovers diskutierten Ergebnissen der letzten Jahre. Hier wird neben theoretischen Betrachtungen eine Reihe von Untersuchungen zu verbrückten und donorstabilisierten Siliciumkationen beschrieben.

Die Chemie der Silylanionen reicht von ihrer Synthese bis hin zur Anwendung im Aufbau von siliciumhaltigen Polymeren. Silicium-Stickstoff-Verbindungen werden in Form von Hydrazinen, Hydroxylaminen und Cyclosilazanen behandelt. Ein weites Gebiet sind siliciumhaltige Übergangsmetallkomplexe. Der thematische Bogen spannt sich von Silanolaten bis hin zu Ferrocenylsilanen und von Anwendungen in der Katalyse bis hin zur nichtlinearen Optik.

Einen Schwerpunkt bilden Beiträge mit industriellem Hintergrund, die von grundlegenden Betrachtungen zur „nachhaltigen Produktion“ von Silicium über die Optimierung und Modifikation der Müller-Rochow-Synthese bis hin zur Vielfalt der Anwendungen und Modifikationsmöglichkeiten der Silicone reichen. Polycarbosilane werden z.B. als Bausteine für Membranmaterialien untersucht. Die Nanostrukturierung hat gerade bei SiO -Materialien einen fruchtbaren Boden gefunden, und die Präparation nanoporöser SiO_2 -Partikel findet immer neue Variationen. Aluminosiloxane werden als molekulare Modelle für Aluminiumsilicate präsentiert und mit $SiAlON$ -Verbindungen vom Spinell-Typ wird die Brücke zur Festkörperchemie geschlagen. Ein nicht zu vergessender Aspekt sind biologische und medizinische Anwendungen von und Studien an Siliciumverbindungen.

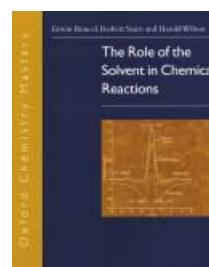
So könnte dieses Buch ein guter Überblick zur Siliciumchemie sein. Doch die Vielfalt ist nur schwer zu erschließen, da die Herausgeber darauf verzichtet haben, die Beiträge thematisch zu ordnen und dies auch z.B. durch Kapitelüberschriften deutlich zu machen. So bleibt es dem Leser selbst überlassen – durch die Lektüre der Einleitung der Herausgeber auf die aktuellen Hauptforschungsrichtungen der Siliciumchemie aufmerksam gemacht –,

sich die passenden Artikel im Buch nach den jeweiligen Titeln oder mithilfe des Stichwortverzeichnisses herauszusuchen. Zudem erwartet man, sich über die zitierte Literatur bei den jeweiligen Beiträgen weiter in ein Thema einlesen zu können. Doch hier lassen einige der Autoren den Leser im Stich. In den meisten Beiträgen ist – gemäß dem Termin der Tagung – die Literatur bis 2000 berücksichtigt, manche Autoren haben sogar Literatur bis 2002 ergänzt. Dafür verzichten einige aber ganz aufs Zitieren. Insgesamt bietet das Buch aber die Möglichkeit, sich einen guten Überblick über die aktuelle Siliciumchemie zu verschaffen.

Gerald Linti

Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg

The Role of the Solvent in Chemical Reactions



Band 6 der Reihe Oxford Chemistry Masters. Von Erwin Buncel, Robert Stairs und Harold Wilson. Oxford University Press, Oxford 2003. IX + 159 S., Broschur, 27.50 £.— ISBN 0-19-85110-0

In den letzten Jahrzehnten wurden sehr viele Ergebnisse zum Einfluss des Reaktionsmediums auf chemische Prozesse gewonnen. Mittlerweile ist eindeutig bewiesen, dass die Reaktionsbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik, Thermodynamik und Katalysatoreffizienz haben. Entscheidend hierzu beigetragen haben vergleichende Untersuchungen an analogen Reaktionen in der Gasphase und in der Flüssigphase. Bei dieser Entwicklung waren theoretische und experimentelle Studien eng miteinander verbunden, und die neueren Untersuchungen auf der Basis von Moleküldyna-

mik(MD)-Simulationen führen zu einem fundamentalen Verständnis der Mediumeffekte auf molekularer Ebene. Das vorliegende, von drei kanadischen Chemikern verfasste Buch bietet eine nützliche Beschreibung von Lösungsmittelleffekten in chemischen Reaktionen. Natürlich ist das Gebiet zu umfangreich, als dass es in einem nur 159-seitigen Buch umfassend und tiefgreifend abgehandelt werden könnte.

Nach einer allgemeinen Einleitung in Kapitel 1 wird in Kapitel 2 das Lösungsmittel als Reaktionsmedium diskutiert, wobei auf nichtkovalente Wechselwirkungen und die Solvatation ionischer und ungeladener Teilchen eingegangen wird. In Kapitel 3 wird die Beteiligung eines Lösungsmittels an Reaktionen beschrieben. Vorrangig werden hier Säure-Base-Eigenschaften und Redoxprozesse behandelt. Unter Berücksichtigung einer Vielzahl von Lösungsmittelparametern werden in Kapitel 4 empirische Wechselbeziehungen von Lösungsmittelleffekten (Chemometrik) diskutiert. In Kapitel 5 werden theoretische Ansätze zur Untersuchung von Lösungsmittelleffekten (semiempirische und Ab-initio-Methoden sowie Monte-Carlo- und MD-Simulationen) kurz erläutert. Beschreibungen von Fallstudien folgen in Kapitel 6, das dipolaren aprotischen Lösungsmitteln gewidmet ist, und in Kapitel 7, das sich mit sauren, basischen und chiralen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten beschäftigt. Das letzte Kapitel enthält abschließende Bemerkungen und Hinweise auf umfassendere Nachschlagewerke. Zu bemängeln ist, dass Antworten auf die in einigen Kapiteln gestellten Fragen weder am Ende des

Buchs noch anderswo im Buch zu finden sind. Der Anhang enthält Tabellen mit Eigenschaften ausgewählter Lösungsmittel, Lösungsmitteldaten und anderen Parametern. Die Bibliographie umfasst 13 Seiten mit ungefähr 450 Literaturverweisen – einige davon beziehen sich sogar auf Publikationen aus dem Jahr 2003.

Die Aufmachung des Buchs und die Darstellung der Themen ist recht konventionell, und es ist zu bezweifeln, dass es unter den Studierenden große Begeisterung auslösen wird. So werden die faszinierenden Ergebnisse rechnergestützter Untersuchungen der Nachweisreaktion von Chlorid-Ionen mit Chlormethan in der Gasphase, in Dimethylformamid und in Wasser (abgebildet auf dem Bucheinband) in nur vier Sätzen abgehandelt. Außerdem werden die enormen Auswirkungen auf die Kinetik, die der Übergang von der Gasphasenreaktion zur Reaktion in flüssiger Phase hat, nicht erwähnt.

Obwohl über einige neue Entwicklungen (ionische Flüssigkeiten, Dichtefunktionaltheorie) berichtet wird, fehlen doch aktuelle Themen wie Organische Chemie in Wasser, Anwendung von Mikrowellen in geeigneten Medien, überkritische Flüssigkeiten. Die recht strikte Ausrichtung auf Chemometrik ist meines Erachtens nicht gerechtfertigt, da bei Studierenden der Eindruck erweckt wird, dass das Verstehen von Mediumeffekten im Wesentlichen von statistischen Analysen von Datensätzen (ausgewählter) Lösungsmittel abhängt. Auch ist zu bedauern, dass die Resultate solcher Korrelationsstudien zu wenig hinsichtlich ihrer Bedeutung und Nützlichkeit interpretiert werden. Diejenigen, die sich für

das Lösungsmittel Wasser und binäre wässrige Systeme (die in Mechanismusuntersuchungen am häufigsten verwendeten Reaktionsmedien) interessieren, wird die kurze und manchmal unklare Diskussion über die hydrophobe Hydratation kaum befriedigen, zumal aktuelle Erkenntnisse nicht berücksichtigt worden sind. Überhaupt werden hydrophobe Wechselwirkungen in dem Buch viel zu wenig erörtert. Weitere, wenn auch nicht so schwerwiegende Kritikpunkte sind unter anderem die fehlende klare Unterscheidung zwischen Übergangszustand und aktiviertem Komplex, die gleichzeitige Verwendung der Ausdrücke freie Energie und Gibbs-Energie, die fehlende Angabe der Dipolmomente in der Tabelle mit Lösungsmittelleigenschaften und die Behauptung, dass Aktivierungsvolumina an sich genauer sind als Aktivierungsentropien.

Fazit: Bei den ersten Versuchen, die große Bedeutung von Lösungsmittelleffekten zu verstehen, kann das Buch für Studierende ein nützlicher Leitfaden sein. Es werden auf relativ kleinem Raum zahlreiche wichtige Themen behandelt, und der Leser erhält dazu eine kurze Einführung. Aber nach diesem Einlesen in das Thema sollten Studierende sich schnell anschicken, umfassendere und tiefer gehende Publikationen über Auswirkungen der Reaktionsbedingungen auf chemische Prozesse zu lesen.

Jan B. F. N. Engberts
Stratingh Institute
University of Groningen (Niederlande)

DOI: 10.1002/ange.200385110