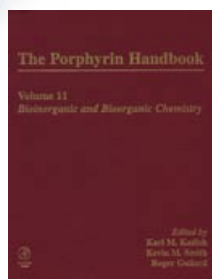




The Porphyrin Handbook



Bände 11–20. Herausgegeben von Karl M. Kadish, Kevin M. Smith und Roger Guilard. Academic Press, San Diego 2003. ca. 3500 S., geb., 1810.00 £.— ISBN 0-12-393220-3 (10 Bände)

Im Jahr 2000 erschienen die ersten zehn Bände des *Porphyrin-Handbuchs*, das nun nach vier Jahren um zehn Bände erweitert wurde. Die naheliegende Frage, ob bereits nach einer relativ kurzen Zeitspanne eine so umfangreiche Fortsetzung notwendig war, lässt sich klar mit einem Ja beantworten.

Die Porphyrinchemie, zu der im Handbuch auch die Phthalocyanine und nichtcyclische Tetrapyrrole gezählt werden, hat sich über einen Zeitraum von nunmehr ca. 100 Jahren zu einem Forschungsfeld ausgeweitet, das alle naturwissenschaftlichen Disziplinen und Teile von Technik und Medizin erfasst hat. Die Bände 11–20 waren notwendig, um Lücken der ersten zehn Bände zu schließen und auch den rasanten Fortschritt der letzten Jahre darzustellen – beide Forderungen erfüllt das Handbuch.

Die ersten vier der neu erschienenen Bände widmen sich der Chemie porphyrinoider Naturstoffe und kompletieren damit das Gesamtwerk um diesen wichtigen Bereich, der im Übrigen auch den Ursprung der Porphyrinchemie bildet. Band 11 (Bioinorganic and Bioorganic Chemistry) beschäftigt sich in sieben Einzelbeiträgen kompe-

tenter Autoren mit der Funktion von Metalloporphyrinen, wobei der größte Teil des Bandes die Redoxchemie, Sauerstoffaktivierung und Carben- sowie Nitrenübertragungen von Eisenporphyrinen natürlichen Ursprungs und von biomimetisch inspirierten Metalloporphyrinen behandelt. Dabei werden sehr detailliert Einblicke in biochemische Prozesse gegeben und Möglichkeiten aufgezeigt, Metalloporphyrine für die molekulare Erkennung und enantioselektive Katalyse zu nutzen. Ein Kapitel über die biomimetische Oxidation von Lignin mit Metalloporphyrinen hätte allerdings wegen der sehr speziellen Thematik auch gut an anderer passender Stelle integriert werden können. Die Biochemie des hoch reduzierten Nickelporphyrins Coenzym F430, das bei der Methanproduktion in Methanobakterien eine wichtige und einzigartige Rolle spielt, wird in dem sehr konzentrierten, instruktiven und übersichtlich gestalteten vorletzten Kapitel des Bandes vorgestellt. Von gleicher Qualität ist auch das abschließende Kapitel über die Struktur, Reaktivität und Funktionen von Vitamin B₁₂, dessen sehr umfangreiche Chemie gut auf den Punkt gebracht wird.

Band 12 gibt einen äußerst detaillierten Überblick über die Biosynthese und den Metabolismus verschiedener Hämsysteme und von Vitamin B₁₂, deren Biosynthesen in Teilen gleichen Routen folgen. Für den Naturstoffchemiker sind dieser wie auch der nächste Band eine Fundgrube. Unzureichend sind in einigen Beiträgen die Formeldarstellungen, die nicht die heutigen Standards der Formelzeichnungsprogramme widerspiegeln und die in vielen Fällen die Stereochemie vermissen lassen. Leider treten solche Mängel auch in allen anderen Bänden auf. Zum Beispiel werden an einigen Stellen Mesomeriepfeile benutzt, um Tautomerie zu beschreiben. In der Porphyrinchemie kann dies besonders leicht zu Missverständnissen führen.

Biosynthese und Synthese von Chlorophyllen und Bilinen ist der Inhalt des 13. Bandes. Dieses Teilgebiet der Tetrapyrrolchemie hat in den zurückliegenden zehn Jahren einen enormen Aufschwung durch neue Forschungsergebnisse erfahren. Die Themenauswahl und ausgewogene Darstellung, kompe-

tent vermittelt durch Autoren, die in den letzten Jahren wesentlich zum Fortschritt des Gebietes beigetragen haben, ist Übersicht und Fortschrittsbericht zugleich. Ärgerlich sind auch hier Formelbilder ohne stereochemische Informationen und Fehler wie im Beitrag 78 auf Seite 51, wo in einer Ausgangsverbindung der Substituent fehlt, an dem die entscheidende Reaktion stattfindet, oder im gleichen Beitrag auf S. 63, wo sämtliche im Formelschema 4 aufgeführten Strukturen gravierende sinnentstellende Mängel aufweisen.

Der 14. Band, der sich mit medizinischen Aspekten von Porphyrinen beschäftigt, ist besonders gelungen. Es wird hier ein sehr umfassender Überblick über Ursachen, Diagnostik und Therapie von Erkrankungen gegeben, die auf endogen und exogen ausgelösten Störungen im Porphyrinstoffwechsel beruhen. Dieses medizinische Teilgebiet, das auf den Begründer der Porphyrinchemie, Hans Fischer, zurückgeht, wird in diesem Band in zwölf durchgehend kompetent verfassten Beiträgen auch der „Gemeinde“ der Porphyrinchemiker wieder nahegebracht.

Die formale Substitution von vier *meso*-Brücken des Porphyrins durch Stickstoff führt zur Verbindungsklasse der Tetraazaporphyrine (Porphyrazine), zu denen als wichtige Unterklasse die Phthalocyanine gehören. Nur sporadisch in den im Jahr 2000 erschienenen Bänden des Handbuchs erwähnt, wird diese Verbindungsklasse nun systematisch in den Bänden 15–20 behandelt.

Einzige Quelle für Phthalocyanine, die den überwiegenden Teil der Tetraazaporphyrine ausmachen, ist die chemische Synthese, da natürlich vorkommende Azaporphyrine bis heute nicht bekannt sind. Dementsprechend stehen bei der Behandlung dieses Themas die Synthesen zunächst im Vordergrund. In fünf Beiträgen wird die Synthese von Vorstufen sowie deren Umsetzung zu den Makrotetracyclen beschrieben. Mechanistische Aspekte, präparative Probleme und das schwierige Design auch unsymmetrischer Phthalocyanine stehen im Mittelpunkt der ersten beiden Beiträge des Bandes. Die Synthese von Phthalocyanin-Analoga, die aus nur drei Untereinheiten (Subphthalocyanine) bestehen, um weitere Einheiten (Superphthalocyanine) ausgeweitet sind

oder eine unterschiedliche Zahl von Stickstoffbrücken enthalten, bilden den Schwerpunkt des vierten Beitrags. Auf diesem Gebiet sind sicher ebenso wie schon bei den „expandierten Porphyrinen“ in Zukunft Innovationen zu erwarten. Das gilt auch für die im letzten Kapitel behandelten Porphyrazine mit anellierten Heterocyclen, deren Substrukturen zur Chemie der Makrotetracyclen wesentlich beitragen. Dass es hier und an anderen Stellen im Handbuch zu inhaltlichen Überlappungen einzelner Beiträge kommt, liegt an der Konzeption, das Gesamtwerk aus Einzelbeiträgen zahlreicher Autoren zusammenzustellen.

Nach der Synthese steht üblicherweise die spektroskopische Charakterisierung an. Hinzu kommt bei porphyrinoiden Makrocyclen mit und ohne Metall-Zentralatom die Bestimmung der Redoxeigenschaften mit elektrochemischen Methoden. Im Hinblick auf einen Einsatz von Phthalocyaninen als Pigmente in der künstlichen Photosynthese, als Sensoren und Katalysatoren wird in fünf Einzelbeiträgen des 16. Bandes die Charakterisierung von Phthalocyaninen durch UV/Vis-Spektroskopie, quantenmechanische Rechnungen, magnetischen Circular dichroismus, elektrochemische und photoelektrochemische Methoden eingehend behandelt. Beim Lesen dieses Bandes fällt auf, dass viele Abbildungen in punkto Übersichtlichkeit und Druckqualität Wünsche offen lassen.

Die Aggregationseigenschaften von Phthalocyaninen werden vermehrt zum Design von Materialien für unterschiedliche Anwendungen genutzt. In Band 17 wird dieser Aspekt in fünf Einzelbeiträgen behandelt. Physikalische Eigenschaften, die auf unterschiedliche Festkörperstrukturen von Phthalocyaninen zurückgehen, bilden die Basis für deren Anwendung als Halbleiter und Leiter und als Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften. Die Bildung von dünnen Phthalocyaninschichten durch Langmuir-Blodgett-Techniken und das Aggregationsverhalten von Phthalocyaninen im Allgemeinen beschreiben die nächsten Kapitel, wobei verschiedene Untersuchungsmethoden und Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

Die Eigenschaften von Porphyrinen, Azaporphyrinen und Phthalocyaninen lassen sich auch in Polymeren nutzen. Die Makrotetracyclen lassen sich mit polymerisierbaren Gruppen versehen und in Polymere inkorporieren, sodass die katalytischen und sensorischen Funktionen von Porphyrinen an festen Trägern immobilisiert werden. Der Vorteil hiervon ist, dass solche Systeme in vielen Zyklen immer wieder verwendet werden können. Die Möglichkeiten dieses Ansatzes werden im letzten Kapitel des Bandes mit der Einlagerung von Porphyrinen und Phthalocyaninen in anorganische Materialien wie Zeolithe aufgezeigt. Insgesamt beschreibt der Band detailliert die Nutzung von Makrotetracyclen als eigenständige Materialien oder als Komponenten von Materialien.

Synthese und Eigenschaften von Multiporphyrin- und Multiphthalocyaninstrukturen, die durch Selbstorganisation oder durch kovalente Verknüpfung aus entsprechend funktionalisierten makrocyclischen Untereinheiten aufgebaut werden, ist das Thema von Band 18. Solche Systeme wurden auch schon an vielen Stellen in den Bänden 1–10 angesprochen, z. B. in Zusammenhang mit der künstlichen Photosynthese, die separate Behandlung des Themas ist aber der Bedeutung dieser Verbindungen angemessen. Der ebenfalls interessante letzte Beitrag dieses Bandes über neue Entwicklungen der Corrolchemie fällt aus der Gesamthematik heraus und hätte besser an eine andere Stelle des Handbuchs gepasst. Die Verwendung von Phthalocyaninen für medizinische Zwecke, als Halbleiter, Pigmente und Farbstoffe, enzymähnliche Katalysatoren und als Materialien für die nichtlineare Optik wird in fünf Beiträgen des Bandes 19 erneut aufgegriffen, obwohl bereits in Band 17 und 18 Anwendungen aufgezeigt wurden. Dadurch kommt es zu Doppelungen, die man durch Zusammenlegen von Beiträgen hätte vermeiden können.

Band 20 beschäftigt sich mit Kristallstrukturen von Phthalocyaninen. Zunächst wird auf grundsätzliche Aspekte von Phthalocyaninstrukturen eingegangen, wodurch der Leser einen interessanten und informativen Überblick erhält. Im zweiten Teil des Bandes werden, wie auch schon in Band 10,

Strukturbilder und Strukturdaten von Phthalocyaninen aufgelistet. Hier wäre es sicher hilfreich gewesen, die Fülle des Datenmaterials in elektronischer Form anzubieten.

Der im letzten Band enthaltene kumulative Index der Bände 11–20 ist sicher nützlich, um das nun 20 Bände umfassende Gesamthandbuch aber wirklich handhabbar zu machen, wäre ein mit einer Suchfunktion ausgerüsteter elektronischer Index vorteilhaft gewesen. Die Stärke des Handbuchs liegt darin, dass es die Teilgebiete der Porphyrinchemie aus erster Hand vermittelt. Daraus allerdings resultiert auch die einzige Schwäche des Werkes, nämlich dass sich Inhalte überschneiden, Gebiete unterschiedlich gewichtet sind oder schlicht der „rote Faden“ verloren geht.

Franz-Peter Montforts
Institut für Organische Chemie
Universität Bremen

DOI: 10.1002/ange.200385127

Colloids and Colloid Assemblies



Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles. Herausgegeben von Frank Caruso. Wiley-VCH, Weinheim 2003. 603 S., geb., 199.00 €. — ISBN 3-527-30660-9

Kolloide sind Dispersionen von Teilchen (einschließlich Makromolekülen) im Größenbereich zwischen 1 und 1000 nm. Die physikalischen Eigenschaften der Teilchen und Dispersionen sowie ihre Modifizierung und Stabilisierung durch systemeigene und steuerbare Wechselwirkungen sind Gegenstand der Kolloidwissenschaften, deren Anfänge bis zum Beginn des vergangenen Jahrhunderts zurückreichen. Kolloide werden schon seit langer Zeit für verschiedene Anwendungen unbewusst,