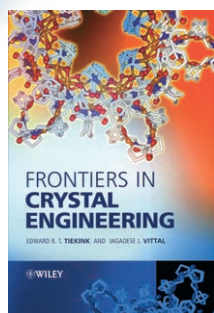




Frontiers in Crystal Engineering



Herausgegeben von Edward R. T. Tiekink und Jagade Vittal. John Wiley & Sons, Hoboken 2006. 2006 S., geb., 169,00 €. — ISBN 0-470-02258-2

Der Begriff „Kristall-Engineering“ wurde bereits in den 50er Jahren geprägt und 1989 von G. R. Desiraju definiert als „the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties“.^[1] Wie auch die Lektüre des vorliegenden Buches zeigt, existieren zum „Designen“ von Kristallstrukturen oder Festkörperverbindungen grundsätzlich unterschiedliche Auffassungen: Während häufig von gezielter Synthese und Design der Kristallstruktur die Rede ist, bestätigen andere Autoren, dass die Resultate meist auf dem Prinzip von „try and error“ bzw. „mix and hope“ (S. 268) beruhen. Erst kürzlich wurde die Möglichkeit des „Designs“ in der chemischen (Festkörper-)Synthese in einem Essay von M. Jansen und J. C. Schön in Frage gestellt.^[2]

Frontiers in Crystal Engineering versucht nun aufzuzeigen, wo tatsächlich die Grenzen liegen, inwieweit rationales Design und Steuerung der Packung im Kristall möglich sind, von der ja die Materialeigenschaften abhängen. In zwölf Beiträgen berichten 24 Autoren – darunter international führende Wissenschaftler wie Desiraju, Kitagawa,

Zaworotko,^[3] um nur wenige zu nennen – über ausgewählte Verbindungen, deren Kristallstrukturen nicht nur durch kovalente und koordinative Bindungen, sondern auch durch zusätzliche, oft nur schwache Wechselwirkungen bestimmt werden.

Die vorgestellten Strukturen reichen von zwitterionischen Cobaltocen-Derivaten, die unter mechanochemischen Synthesebedingungen erhalten wurden, über pharmazeutische Cokristalle, die oft günstigere Kristallisationseigenschaften haben als die entsprechenden Reinstoffe, über die Fixierung von Eduktmolekülen über Wasserstoffbrücken in günstigen Positionen für photochemische Cycloadditionen bis hin zu Netzwerken mit gegenseitiger Durchdringung und zu chiralen Netzwerken mit Aminosäure-Derivaten als Brückenliganden. An solchen Beispielen wird ausführlich beschrieben, wie auch schwache Wechselwirkungen sich doch in ihrer Gesamtheit strukturdirigierend auswirken. Neben Wasserstoffbrücken und Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen (π -Stapelung) wird auch der Einfluss von $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen und die Ausbildung von sekundären Wechselwirkungen bei Atomen der schweren Hauptgruppenelemente analysiert. Wechselwirkungen von Halogenatomen in organischen Molekülen und von Carbonylgruppen mit aromatischen π -Systemen werden lediglich kurz und ohne Zahlenangaben angesprochen (S. 102 bzw. 309), obwohl inzwischen akzeptiert ist, dass auch zwischen Atomen mit negativer Partialladung und dem positiven Bereich eines elektronenarmen aromatischen π -Systems elektrostatische Anziehungskräfte wirken können. Derartige nichtkovalente Bindungen sind naturgemäß schwach; sorgfältige Analysen der Kristallstrukturen belegen aber, dass sie in ihrer Summe dennoch einen struktursteuern Einfluss haben, der in der Vergangenheit allerdings häufig nicht erkannt oder zumindest nicht beachtet worden ist. Selbst intermolekulare $\text{Br}\cdots\text{Br}$ - und $\text{Br}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen (S. 99), die mit 3.6–4.0 Å bzw. 3.6 Å im Bereich von Van-der-Waals-Abständen liegen, werden hier noch als strukturbestimmend diskutiert (während in kristallinem Br_2 intermolekulare $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Abstände von lediglich 3.3 Å

auftreten). In solchen Fällen wird die Schwierigkeit deutlich, sehr schwache bindende Wechselwirkungen eindeutig zu identifizieren und von zufälligen Anordnungen zu unterscheiden. An der Bedeutung metallophiler Wechselwirkungen zwischen $\text{d}^{10}\text{-Cu}^+$ -Ionen mit $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abständen von 2.7 bis 3.0 Å (S. 248) sind allerdings Zweifel angebracht.

Schließlich wird im letzten Kapitel angesprochen, dass bei der Aggregation der Baueinheiten zu den dreidimensionalen Packungen im Kristall außer den supramolekularen Wechselwirkungen auch kinetische Effekte eine Rolle spielen. Da in Lösung chemische Gleichgewichte vorliegen, bilden sich unter den jeweiligen Kristallisationsbedingungen häufig diejenigen Verbindungen und Strukturen, die am leichtesten oder schnellsten kristallisieren.

Das vorliegende Buch behandelt ein sehr aktuelles Thema, wie die zurzeit kräftig steigende Zahl an Publikationen und Forschungsprojekten auf dem Gebiet polymerer Koordinationsverbindungen und metallorganischer Gerüste (MOFs) beweist. Diese Materialien bieten aufgrund ihrer Gerüststrukturen, die sich nach den hier beschriebenen Prinzipien (mehr oder weniger kontrollierbar) bilden, interessante Anwendungsaspekte im Bereich der Adsorption, Gasspeicherung, Sensorik und Katalyse. In den Beiträgen findet man einige kleinere Fehler und Unsauberkeiten. Eine Vielzahl hilfreicher Abbildungen veranschaulicht die diskutierten Strukturen. Obwohl sie (leider) nur im Schwarzweißdruck wiedergegeben sind, gelang es meist, auch komplizierte Strukturen, wie etwa S. R. Battens Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung, übersichtlich und verständlich darzustellen. Allerdings sind einige Abbildungen in einzelnen Kapiteln nur mit mangelhafter Auflösung (S. 34, 40) oder unscharf (S. 85) oder mit gewöhnungsbedürftiger Darstellung (S. 113) wiedergegeben. Die Angabe der Autoren im Inhaltsverzeichnis hätte die Suche nach speziellen Themen und Verbindungen erleichtert.

Wo sind jetzt die Grenzen des Kristall-Engineerings? In speziellen Fällen können zusätzliche nichtkovalente Wechselwirkungen geplant werden, z. B. bei Dehydratisierungsreaktionen im

Festkörper oder bei genau abgestimmter Struktur der Liganden mit Donor- und Akzeptorfunktionen für Wasserstoffbrücken. Dagegen macht in den meisten Fällen die Vielfalt der verschiedenen Beiträge zum gesamten Bindungssystem im Kristall eine Strukturvorhersage unmöglich. *Frontiers in Crystal Engineering* bietet eine interessante Zusammenstellung von einzelnen Berichten über ausgewählte, meist recht spezielle Themen ohne Anspruch auf ein vollständiges Abdecken aller Aspekte. Es ist bisher – und bleibt es voraussichtlich vorerst – einfacher, die Prinzipien des Kristall-Engineerings an strukturell charakterisierten Verbindungen nachzuvollziehen, als Kristallstrukturen von komplexen Verbindungen zu „designen“. In diesem Sinne kann *Frontiers in Crystal Engineering* keine Patentrezepte zur gezielten Synthese oder Kristallisation von funktionellen Netzwerken liefern, sondern verdeutlicht die vielfältigen Einflüsse auf die sich bildenden Kristallstrukturen und zeigt die Bedeutung einer gründlichen Interpretation von Strukturdaten.

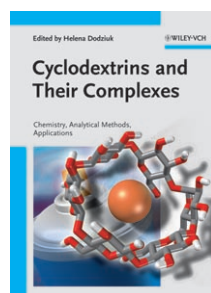
Harald Krautscheid

Institut für Anorganische Chemie
Universität Leipzig

DOI: 10.1002/ange.200685441

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [2] M. Jansen, J. C. Schön, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3406.
- [3] *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids* (Hrsg.: K. R. Seddon, M. J. Zaworotko), Kluwer, Dordrecht, 1996.

Cyclodextrins and Their Complexes



Chemistry, Analytical Methods, Applications. Herausgegeben von Helena Dodziuk. Wiley-VCH, Weinheim 2006. 489 S., geb., 149.00 €. — ISBN 978-3-527-31280-1

Auf dem Gebiet der Cyclodextrine wurden in den letzten zehn Jahren enorme Fortschritte erzielt. Zwischen 2001 und 2006 wurden laut Cyclolab (www.cyclolab.hu) in verschiedenen Disziplinen von der organischen Chemie, über die Pharmazie bis hin zur Analytik 10625 Beiträge über Cyclodextrine veröffentlicht. Das Feld der Cyclodextrinforschung ist nicht nur sehr breit, sondern auch äußerst vielfältig und in rasanter Entwicklung befindlich. Tatsächlich nennt die Herausgeberin H. Dodziuk eine Zahl von 5.6 Beiträgen, die pro Tag zu diesem Thema publiziert werden.

Cyclodextrins and Their Complexes ist eine anregende Lektüre, die einen breiten Überblick über das Gebiet einschließlich umfassender Literaturhinweise bietet. Das Buch kann sowohl als Lehrbuch für Einsteiger wie auch als Handbuch für erfahrene Forscher dienen.

Insgesamt 32 Autoren vermitteln in 16 Kapiteln die wichtigsten Fortschritte in der Cyclodextrinforschung. Die meisten Kapitel sind mit ausführlichen Verweisen auf Originalarbeiten und Übersichtsartikel zur intensiveren Beschäftigung mit dem jeweiligen Thema ausgestattet. Die einzelnen Bereiche sind in dem Buch unterschiedlich gewichtet. So wird die Charakterisierung der Cyclodextrine und ihrer Einschlussverbindungen durch spektroskopische und physikalisch-chemische Methoden sehr gut und ausführlich abgehandelt; dieser Bereich nimmt fast die Hälfte des Buches ein. Ebenso detailliert wird über Anwendungen der Cyclodextrine und ihrer Derivate in der Industrie berichtet. Hingegen hätten die Chemie der modifizierten Cyclodextrine und Trennverfahren mithilfe von

Cyclodextrinen eine etwas tiefergehende Behandlung verdient. Weitere Themen, denen eigene Kapitel gewidmet sind, betreffen Polymere, Katalysen, Rotaxane und Cyclodextrine mit großen Ringen.

Im einleitenden Kapitel 1 werden einfache und modifizierte Cyclodextrine vorgestellt, wobei anhand von Strukturdaten Eigenschaften und Anwendungen der Verbindungen erläutert werden. Der Beitrag ergänzt sich gut mit Kapitel 13, in dem die Herstellung, die Eigenschaften und Anwendungen größerer Cyclen beschrieben werden.

Kapitel 2 beleuchtet die organische Chemie der Cyclodextrine und modifizierter Spezies, wobei sowohl auf selektive Monomodifizierungen wie auch auf Permodifizierungen eingegangen wird. Außerdem werden Cyclodextrine mit angebundenen Gruppen wie Ladungsträgern, Sacchariden, Peptiden oder Metalloliganden besprochen. Dass über amphiphile Derivate nicht berichtet wird, ist bedauerlich, denn viele, oft faszinierende Anwendungen dieser Verbindungen wurden bereits beschrieben. Ferner ist zu bemerken, dass die wichtigen enzymatischen Modifizierungen nur in einem kurzen Abschnitt vorgestellt werden. Insgesamt wird die organische Chemie der Cyclodextrine – eigentlich ein immens großes Gebiet – auf gerade 30 Seiten zusammengefasst, sodass eine umfassende Behandlung des Themas nicht erwartet werden kann.

Die Kapitel 3 und 12 gelten supramolekularen Polymeren bzw. Rotaxanen. In Kapitel 3 wird eine Vielzahl von Polymeren vorgestellt, die durch Einschluss hydrophober Gruppen eines modifizierten Cyclodextrins in den Hohlraum eines anderen Cyclodextrins erzeugt werden. Analytische Daten sind aufgeführt, um den polymeren Charakter dieser Verbindungen aufzuzeigen. Rotaxane, Pseudorotaxane und Catenane stehen in Kapitel 12 im Mittelpunkt, allerdings werden nur wenige Beispiele von Verbindungen und Anwendungen beschrieben. Trotzdem sind die beiden Kapitel eine lesenswerte Zusammenfassung der Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Katalytische Eigenschaften von Cyclodextrinen werden in Kapitel 4 erläutert. Kurz und prägnant, aber dennoch informativ wird über kovalente, nicht-