

Coordination Polymers

Dieses Buch über Koordinationspolymere kommt zur rechten Zeit auf den Markt und wurde von Insidern sicher schon erwartet. Es wurde von drei jungen Autoren geschrieben, die alle ein sehr gutes Wissen in ihren jeweiligen Teilgebieten mitbringen. Wie die Autoren in der Einleitung andeuten, ist die Anzahl der Publikationen über „metal-organic frameworks“ (MOFs) und Koordinationspolymere während der letzten 15 Jahre regelrecht explodiert. Jetzt war es notwendig, sich einen Überblick über die Publikationen zu verschaffen und den Stand der Dinge in einem Buch zusammenzufassen.

Ganz allgemein ist das Buch so aufgebaut, dass am Ende eines jeden Kapitels die jeweiligen Referenzen zu finden sind. So wird die Anzahl Referenzen pro Kapitel begrenzt, allerdings werden einige Publikationen dadurch im Buch mehrfach zitiert. Positiv dabei ist, dass die Literatur nach Kapiteln geordnet und sehr komplett und aktuell zum Zeitpunkt der Bucherscheinung vorliegt. Es sollte ebenfalls festgehalten werden, dass fast nur Beispiele aus dem Bereich der d- und f-Elemente im Buch vorgestellt werden, während s- und p-Elemente nicht behandelt werden, obwohl auch für diese Elemente einige Übersichtsartikel in der Literatur zu finden sind. Die Autoren begründen dies mit der Tatsache, dass die entsprechenden Verbindungen entweder zu ionisch oder zu kovalent aufgebaut sind, um eine reversible supramolekulare Bindungsbildung zu ermöglichen. Diese Wahl ist durchaus akzeptabel, da in der heutigen Literatur die Beispiele und systematischen Studien über Übergangsmetallverbindungen eindeutig überwiegen.

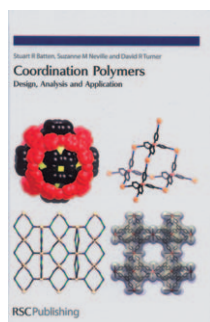
In Kapitel 1 beschreiben die Autoren die Grundlagen, die notwendig sind, um das Buch durchlesen zu können. Es ist eine kurze Einführung in das Gebiet der Koordinationspolymere, die sich für Neulinge und studentische Leser sehr gut eignet. Neben ein paar historischen Aspekten finden sich die Definitionen, typische Synthesemethoden sowie ein Vorgeschmack auf die kommenden Abschnitte. Die folgenden Kapitel 2 und 3 behandeln die Systematik zur Beschreibung von Metall-organischen Netzwerken, beginnend mit den einfachen Strukturen bis hin zu komplizierten, ineinandergreifenden Strukturen. Um diese Strukturen zu veranschaulichen, sind graphische Darstellungen sehr wichtig, und die Autoren arbeiten ausgiebig mit diesem Werkzeug. Der einzige negative Aspekt in diesem Zusammenhang ist die fehlende Farbe im Buch. Gerade komplexe dreidimensionale Darstellungen von z.B. mehrfach ineinandergreifenden Strukturen würden durch

Farben besser illustriert, während Grautöne häufig nicht ausreichen.

Kapitel 4 behandelt die „Formbarkeit“ von Koordinationspolymeren. Der Titel des Kapitels kann auf den ersten Blick unklar sein, es handelt sich um die Vielfalt an Strukturen (oder Verbindungen), die mit einer bestimmten Kombination von Bausteinen gebildet werden können. Polymorphie und supramolekulare Isomeren werden detailliert beschrieben, wobei aus den zitierten Arbeiten jeweils die wichtigsten Beispiele und Informationen herausdestilliert wurden. Die „Formbarkeit“ der einzelnen Bausteine wird beschrieben, z.B. die Koordinationszahl als Funktion der Oxidationsstufe oder die Konnektivität der Liganden. Die synthetischen Aspekte in diesem Kapitel behandeln die Variablen, mit denen die Struktur eines Koordinationspolymers beeinflusst werden kann. Speziell wird auf den Einfluss der Lösungsmittel und der Gegenionen eingegangen, während der Effekt durch Gastmoleküle nur kurz beschrieben ist. Ein weiteres Unterkapitel geht auf die schwachen Wechselwirkungen ein, die den Aufbau eines Netzwerks beeinflussen. Dazu gehören H-Brücken, π - π -Wechselwirkungen und Metall-Metall-Kontakte, um ein paar Beispiele zu nennen. Mit diesen ersten Kapiteln hat man das Handwerkszeug beisammen, um die Definitionen, Beschreibung und Aufbaueregeln zumindest theoretisch zu beherrschen. Sie sind insbesondere als Einleitung und allgemeiner Überblick für beginnende Doktoranden oder für Studenten und Neueinsteiger in das Forschungsgebiet zu empfehlen.

In den folgenden Kapiteln werden repräsentative Beispiele von Koordinationspolymeren gegeben. Das sechste Kapitel widmet sich dabei den Übergangselementen, mit Beispielen zu den Koordinationszahlen 2, 3, 4 und 6. Meist geht es hierbei um N-Donor-Liganden, z.B. Cyanide, Pyridinderivate und fünfgliedrige N-Heterocyclen. Verschiedene Aspekte, wie die Konnektivität, Funktionalität, Ligandengröße und Aromatizität der Liganden werden getrennt hervorgehoben. Unter den O-Donor-Liganden werden besonders die N-Oxide und Carboxylat-Liganden besprochen, während die Liganden mit gemischten Donoratomen und Koordinationspolymere, die mindestens zwei Liganden enthalten, nur gestreift werden.

Ein weiteres Kapitel widmet sich den Koordinationsnetzwerken mit Metallionen, deren Koordinationszahlen größer als sechs sind, d.h. hauptsächlich mit Lanthanoiden. Die Verbindungen sind wieder nach Ligandenklassen geordnet. Im Vergleich zum Kapitel der Übergangsmetalle stellt man in diesem Kapitel fest, dass es offenbar weniger Beispiele mit einem bestimmten Ligandentyp insgesamt gibt, aber alles in allem eine größere Zahl von Liganden in diesem Kapitel vorgestellt wird. Während für die Übergangsmetalle die N-



Coordination Polymers

Design, Analysis and Application. Von Stuart S. Batten, Suzanne M. Neville und David R. Turner. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2008. 471 S., geb., 89,95 £.—ISBN 978-0854048373

Donor-Liganden klar dominieren, sind es im Fall der Lanthanoide eher die anionischen und O-Donor-Liganden, die eine wichtige Rolle im Aufbau von Koordinationspolymeren der f-Elemente spielen. Wichtige Beispiele sind auch die Metall-organischen Netzwerke, die sowohl d- als auch f-Elemente enthalten, da sich hier die Eigenschaften der jeweiligen Elemente kombinieren lassen. Actinoidverbindungen werden nur kurz vorgestellt.

In einem weiteren separaten Kapitel werden Metall-organische Koordinationspolymere mit Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen beschrieben. Dabei teilen die Autoren die Verbindungen in zwei Untergruppen ein, zunächst die Polymere mit Metallionen und organischen Liganden, dann diejenigen, die ganze metallorganische Einheiten als Bausteine aufweisen. Das achte Kapitel beschreibt Hybridmaterialien, die sich aus anorganischen und organischen Bausteinen zusammensetzen, wobei Metalloxide eine wichtige Rolle als Unterstrukturen in Koordinationspolymeren zu spielen scheinen.

In den bisherigen Beispielen wurde jeweils die Strukturvielfalt der Verbindungen in den Vordergrund gestellt, während mögliche Anwendungen nur angedeutet wurden. Die nächsten drei Kapitel sind deshalb den (potenziellen) Eigenschaften gewidmet, die sich durch Variationen der Koordinationspolymere einstellen lassen. Die bisher bekannten und gut untersuchten Eigenschaften werden in separaten Kapiteln beschrieben. Dazu gehören der Magnetismus, die Porosität und die Chiralität sowie besondere Eigenschaften von nichtzentrosymmetrischen Verbindungen. Für alle werden jeweils repräsentative Beispiele vorgestellt, zusammen mit den bisher bekannten Strategien, um zu den entsprechenden Eigenschaften zu gelangen.

Kapitel 12 widmet sich der chemischen Reaktivität, die in Koordinationspolymeren erreicht werden kann. Da die Metall-organischen Netz-

werke häufig unlöslich sind, finden Reaktionen mit und in Koordinationspolymeren häufig in der Festphase statt, z. B. katalytische Prozesse in den Hohlräumen der Festkörper oder an Metallionen mit ungesättigter Koordinationssphäre. Andere Eigenschaften sind offenbar weniger stark untersucht und werden im letzten Kapitel 13 zusammengefasst. Hier finden sich Informationen über Lumineszenz, Redoxaktivität, Leitfähigkeit, negative Expansionskoeffizienten und Multifunktionalität. Diese letzten Kapitel sind insbesondere für Materialwissenschaftler wertvoll, da sie Hinweise auf mögliche Entwicklungen und Synthesen neuer Materialien geben.

Die Tatsache, dass einige Kapitel kürzer sind als andere, und entsprechend weniger Zitate enthalten, gibt dem Leser einen Anhaltspunkt über die Gewichtung der derzeitigen Forschungsaktivitäten und zeigt, dass es in diesen Gebieten noch viel zu forschen gibt, um bestimmte Strukturen gezielter aufzubauen und gewünschte Eigenschaften besser einzustellen. Das Buch zeigt anschaulich die große Vielfalt an Verbindungen, die bereits jetzt existieren, sowie das Anwendungspotenzial dieser Koordinationspolymere. Es gibt noch reichlich zu tun, und der Leser wird sicherlich zur Entwicklung neuer Liganden und Bausteine inspiriert, die zum besseren Verständnis von Strukturen und Eigenschaften beitragen können.

Dieses Buch ist deshalb für jeden Leser gut geeignet, vom Einsteiger bis hin zum Experten, der sich einen schnellen Überblick verschaffen möchte. Trotz der schwarz-weiß gehaltenen Bilder gibt das Buch einen sehr schönen Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung, und es ist ein Muss für jede Universitätsbibliothek.

Katharina M. Fromm
Department Chemie
Universität Fribourg (Schweiz)

DOI: 10.1002/ange.200902588