



Catalysis for Sustainable Energy Production

Dieses Buch ist eine Sammlung von Beiträgen zu dem Workshop IDECAT („Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for Sustainable Production“), der 2006 in Italien von Mitgliedern dieses EU-Exzellenznetzwerks abgehalten wurde. Die 13 Kapitel sind in die Bereiche Brennstoffzellen, Wasserstoffgewinnung, Wasserstoffspeicherung und Katalyse für die nachhaltige industrielle Produktion eingeteilt.

Diese Beitragssammlung ist, trotz zahlreicher Mängel, für Forschungs- und Lehrzwecke recht nützlich. Zunächst ist es verwunderlich, warum ein kleines Kapitel über Photovoltaik – von den insgesamt 5(!) Literaturhinweisen beziehen sich 4 auf Internetseiten – in einem Buch zum Thema Katalyse aufgenommen wurde. Im Vorwort wird noch darauf hingewiesen, dass der nachhaltige Umgang mit Energie – egal aus welcher Quelle diese stammt – immer mit Katalyse verbunden sein wird. Katalytische Prozesse spielen jedoch in der Produktion der ersten und zweiten Generation von photovoltaischen Solarzellen (Dünnschichttechnik) keine Rolle.

Die Kapitel über die elektrokatalytische Zersetzung von Wasser, Materialien für die Wasserstoffspeicherung und das Design von Katalysatoren für die Reformierung von sauerstoffangereicherten Verbindungen sind hervorragend. Der Stoff wird so umfassend und detailliert präsentiert, dass diese Kapitel lange als Leitfaden in der künftigen Forschung dienen können. Kapitel 9 über die Dampfreformierung für die Wasserstoffproduktion ist ebenfalls hervorzuheben. Die Vielseitigkeit und das hohe Niveau der hier beschriebenen Technologie sind beeindruckend. Schließlich ist noch Kapitel 12 besonders zu beachten, in dem die erst seit kurzem kommerziell genutzte katalytische Verbrennung von Methan in Gasturbinen ausgezeichnet erklärt wird.

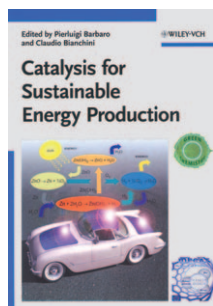
Unter Verwendung zahlreicher nützlicher Photographien und Abbildungen sowie ungefähr 45 chemischer und mathematischer Gleichungen stellt Züttel die wichtigsten Strategien für die Kompression und Lagerung von Wasserstoff vor, um diesen im Zukunftsszenario einer dezentralisierten Energieerzeugung leicht zugänglich zu machen. Fornasiero und Rogatis referieren über sauerstoffreiche organische Rohstoffe, die teilweise aus Biomasse stammen. Sie weisen den Weg zu Bioraffinerien, in denen mithilfe von Heterogenkatalysatoren reichlich vorhandene, billige Substrate in hochwertige, vielseitig verwendbare Verbindungen umgewandelt werden können. Trasatti und Guerrini geben in ihrem vortrefflichen Beitrag

den aktuellen technischen Stand der Wasserelektrolyse wieder, die in einer Zukunft ohne CO₂-Emissionen – im Geiste des Kyoto-Protokolls – eine wichtige Rolle spielen könnte. Gekoppelt mit Photovoltaik liefert die effiziente Elektrokatalyse im Membran-Elektrolyseapparaturen quantitativ reinen Wasserstoff.

Forscher eines Automobilherstellers erklären in Kapitel 4, warum und wie zum ersten Mal ein Vehikel entwickelt wurde, das ganz auf einem Elektroantrieb beruht. Katalyse spielt in diesen Forschungen jedoch kaum eine Rolle. Der Leser erfährt, dass ein typischer Kleinwagen, wenn dessen Oberfläche (ca. 3.5 m²) mit Dünnschicht-Solarzellen mit 12 % Wirkungsgrad bedeckt wird, abhängig von der Sonneneinstrahlung (und somit auch von der Region), in Italien pro Tag 1.52–2.27 kWh liefern könnte. 2.27 kWh sind genug, um den Wagen 20 km weit zu bewegen, was für 80 % der Autofahrer ausreichen würde. In ihren Angaben legen die Autoren einen aerodynamischen Faktor SC_x zugrunde, der niemals definiert wird und dessen Wert manchmal weggelassen wird.

Toshiba kündigte an, im Jahr 2005 Laptops mit Methanol-Brennstoffzellen („Direct Methanol Fuel Cells“, DMFC) zu fertigen. Diese Laptops kamen allerdings nie auf den Markt. Leser, die sich für die Entwicklung DMFC-betriebener mobiler Geräte interessieren, hätten gern in Kapitel 2 erfahren, welche technischen und ökonomischen Gründe einer kommerziellen Nutzung von DMFCs noch entgegenstehen. Eine Antwort hierauf liefert indirekt das bemerkenswerte Kapitel 3, in dem die Verwendung von Kohlenstoffnanofasern als Träger für Katalysatoren in Niedertemperatur-Brennstoffzellen betrachtet wird. Das Fehlen von Diskussionen über praktische und ökonomische Fragen ist eigentlich typisch für viele wissenschaftliche Konferenzen, die von Akademikern abgehalten werden. Dies beruht vermutlich darauf, dass akademische und industrielle Forschung nicht effektiv zusammenarbeiten. Diesen Mangel zu beheben, ist unter anderem ein Ziel des IDECAT-Netzwerks.

Die Katalyse ist ein wichtiges Teilgebiet der Chemie und keine eigenständige Wissenschaft. Dieses Buch und die Mitglieder des IDECAT-Workshops fordern einen neuen Grundgedanken in der Katalyse, der sich an der Notwendigkeit orientiert, die Nanotechnologie stärker in die Katalyse einzubinden („to create a strong cultural thematic identity on nanotech-based catalysts“). Leider wird aber irrtümlich vorausgesetzt, dass allein die Katalyse für Nachhaltigkeit stehe, und aus dieser Annahme erwachsen viele Mängel in diesem Buch. Die Nanochemie dagegen bietet Lösungsansätze für die große Herausforderung einer „nachhaltigen Entwicklung“, und so sind die besten Abschnitte in diesem Buch dann auch die-



Catalysis for Sustainable Energy Production
Herausgegeben von Pierluigi Barbaro und Claudio Bianchini. Wiley-VCH, Weinheim 2009. 452 S., geb., 149.00 €, ISBN 978-3-527-32095-0

jenigen, die von nanochemischen Technologien handeln.

Mario Pagliaro

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati
CNR, Palermo (Italien)

DOI: 10.1002/ange.200904540



Superbases for Organic Synthesis

Der vom Herausgeber und den Kapitelautoren verwendete Ausdruck „Superbasen“ besagt, dass diese Verbindungen eine vergleichbare oder größere Basizität aufweisen als der zweizählige Chelatligand 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN), der auch als „Protonenschwamm“ bezeichnet wird. Außer durch die ungewöhnlich große, auf den freien Elektronenpaaren beruhende Lewis-Basizität sind organische Superbasen im Allgemeinen durch eine außergewöhnliche kinetische Aktivität in Protonenaustauschprozessen und durch die Fähigkeit ihrer protonierten Formen, die positive Ladung aufgrund von Konjugation über zwei oder mehr Bindungen zu delokalisieren und somit die konjugierte Säure zu stabilisieren, ausgezeichnet. Zu diesen Superbasen zählen Stickstoffverbindungen wie Amidine und Guanidine sowie Phosphorverbindungen wie Phosphazene, Guanidinophosphazene und Proazaphosphatane. Die Chemie der Superbasen rückte in den letzten zwanzig Jahren immer mehr in den Fokus von Theoretikern und Synthesechemikern. Ein Beleg für diese Behauptung ist, dass ca. 57 % der Arbeiten, auf die in den 11 Kapiteln hingewiesen wird, im Jahr 2000 oder später publiziert wurden.

Das Buch bietet einen geordneten und umfassenden Überblick über die Eigenschaften von Superbasen und ihre breite Verwendung in der organischen Synthese. In den ersten beiden Kapiteln werden allgemeine Eigenschaften der genannten Stickstoff- und Phosphor-Superbasen beschrieben. Über ihre katalytischen Eigenschaften und spezielle Anwendungen in organischen Synthesen wird in den folgenden vier Kapiteln berichtet. Es folgen zwei Kapitel, in denen Anwendungen des organischen Katalysators DMAN und von Harnstoffderivaten vorgestellt werden. Im vorletzten Kapitel stehen Naturstoffe und Pharmazeutika im Mittel-

punkt, deren Strukturen Amidin- und Guanidin-Einheiten aufweisen. Im abschließenden Kapitel finden sich zum Nachdenken anregende Beschreibungen von Säure-Base-Systemen für die asymmetrische Synthese oder für die molekulare Erkennung von Substraten unter Bildung mehrerer intermolekularer Wasserstoffbrücken.

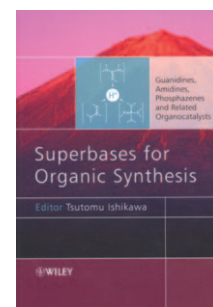
Aufgrund der schwachen Nucleophilie, starken Basizität und guten Regioselektivität werden in stöchiometrischen und katalytischen Umsetzungen zunehmend nichtionische Basen anstelle von ionischen Basen verwendet, denn letztere liefern in vielen Fällen wegen nucleophiler Konkurrenzreaktionen geringere Ausbeuten. Dass sie keine Metallverbindungen sind, prädestiniert Superbasen für den Einsatz als umweltfreundliche organische Katalysatoren und Reagentien.

Die Möglichkeiten, neue Superbasen für verschiedene organische Reaktionen zu synthetisieren, sind auf diesem relativ jungen Forschungsgebiet natürlich noch lange nicht erschöpft. Die Entwicklung neuer Superbasen als Reagentien oder Katalysatoren für homogenkatalysierte Reaktionen und als polymergebundene Analoga für heterogenkatalysierte Umsetzungen ist sehr wichtig. Das Design zukünftiger polymergebundener Systeme sollte jedoch nicht nur auf Effizienz, sondern auch auf Wiederwendbarkeit ausgerichtet sein. Denn der schnelle Aufbau chemischer Bibliotheken, wirtschaftliche industrielle Produktionen oder Totalsynthesen von (biologisch aktiven) Verbindungen in großem Maßstab erfordern effiziente und wiederverwendbare Katalysatoren. Mit neuen chiralen Superbasen könnten hohe Enantiomerenüberschüsse erhalten werden. Bisher unbekannte Aktivierungen von Nichtmetall- und Metallatomen könnten künftig durch Superbasen gelingen.

Das Englisch der einzelnen Autoren ist, wie zu erwarten, von unterschiedlicher Qualität. Dennoch wird man nur selten ernstliche Schwierigkeiten haben, den Text zu verstehen. Eine beträchtliche Zahl an Rechtschreibfehlern wurde beim Redigieren leider übersehen. Dessen ungeachtet ist dieses Buch eine wertvolle Informationsquelle für Organiker, und es liefert viele Anregungen für die Synthese neuer Superbasen, die in alten und neuen Anwendungsgebieten nützlich sein können.

John Verkade

Department of Chemistry
Iowa State University (USA)



**Superbases for Organic
Synthesis**

Guanidines, Amidines,
Phosphazenes and Related
Organocatalysts. Herausge-
geben von Tsutomu Ishi-
kawa. John Wiley & Sons,
Hoboken 2009. 336 S., geb.,
119.00 €.—ISBN 978-
0470518007