

Aqueous Microwave Assisted Chemistry

Chemische Reaktionen sollten heutzutage den Prinzipien von „Grüner Chemie“ und Nachhaltigkeit entsprechen. Demnach sind die meisten (industriellen) Prozesse von Anfang an so auszulegen, dass eine weitere Umweltverschmutzung vermieden wird. Die Verwendung flüchtiger und leichtentzündlicher Lösungsmittel ist in dieser Hinsicht eines der Hauptprobleme. Wasser bietet sich hier als ausgezeichnete Alternative an. Allerdings sind die meisten organischen Verbindungen in Wasser unlöslich. Dieses Problem kann durch die Anwendung von Mikrowellenbestrahlung gelöst werden, denn infolge der guten Mikrowellenabsorption durch Wasser können wässrige Reaktionsgemische schnell erhitzt werden. Zudem verhält sich Wasser bei hohen Temperaturen ähnlich wie ein organisches Lösungsmittel, da die Dielektrizitätskonstante stark abnimmt. Durch die kombinierte Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und Mikrowellen als Wärmequelle kann ein außergewöhnlicher Synergieeffekt erzielt werden.

Das vorliegende Buch bietet einen knappen Überblick über Prozesse, die in wässrigen Medien unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt werden. Es setzt sich aus sieben, von verschiedenen Experten verfassten Kapiteln zusammen. Die meisten der mikrowellenunterstützten Reaktionen in Wasser werden eingehend unter einem multidisziplinären Blickwinkel vorgestellt. Zusätzlich enthält jedes Kapitel Beschreibungen typischer Experimente, die der Leser einfach selbst ausführen und dadurch praktische Erfahrung sammeln kann.

Auf eine allgemeine Einführung der Herausgeber in Kapitel 1 folgt ein Kapitel über metallkatalysierte Reaktionen, Pd-katalysierte Prozesse ausgenommen. Die Beschreibung der Hydrierung von Alkinen zeigt ausgezeichnet, dass der Säurecharakter von Wasser zunimmt, je weiter sich die Temperatur dem kritischen Punkt (200–300°C) nähert. Dadurch kann bei säurekatalysierten Reaktionen auf die Zugabe eines sauren Katalysators verzichtet werden. Hinsichtlich der Cyclisierungen liegt der größte Nutzen der Mikrowellenbestrahlung vermutlich auf dem Gebiet der Klick-Reaktionen, obwohl in fast allen Fällen unter anderem wegen Löslichkeitsproblemen neben Wasser ein zweites Lösungsmittel verwendet werden muss.

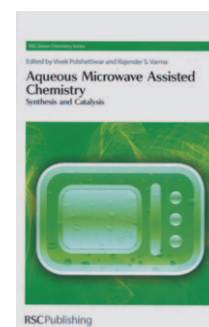
In Kapitel 3 wird über palladiumkatalysierte Kupplungen berichtet, wobei die Suzuki-Reaktion eindeutig im Vordergrund steht. Ein bemerkenswerter Fortschritt wurde in diesem Zusammenhang bei der Aktivierung von relativ inerten Arylbromiden und -chloriden erzielt. Ebenso erwähnens-

wert ist der Synergieeffekt der gemeinsamen Anwendung von Ultraschall und Mikrowellen, der sich in einer deutlichen Erhöhung der Ausbeuten äußert. Leider sind hierzu nur drei Beispiele aufgeführt. Besonders interessant sind die Beschreibungen der Kupplungen von sehr elektronenreichen Arylbromiden mit elektronenarmen und sterisch anspruchsvollen 2-Formylphenylboronsäuren, deren Protodeboronierung in mikrowellenunterstützten Reaktionen in Wasser verhindert werden kann. Außerdem werden interessante Carbonylierungen vorgestellt, in denen festes $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ das toxische CO-Gas ersetzt.

Ein Potpourri mikrowellenunterstützter Reaktionen in der Heterocyclenchemie folgt in Kapitel 4. Verschiedenste N-, O- und S-Heterocyclen werden beschrieben. Die Heterocyclenchemie ist zwar enorm vielfältig, aber dennoch hätte dieses Kapitel übersichtlicher organisiert werden können. In einer Beschreibung einer Reaktion tritt ein weiterer Vorteil der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel zutage: Das gewünschte Produkt ist unlöslich in Wasser und lässt sich deshalb leicht isolieren.

Kapitel 5, in dem gezeigt wird, wie die Mikrowellenbestrahlung einer wässrigen Lösung eines Enzyms dessen Aktivität beeinflusst, ist ziemlich kurz. Es ist fraglich, ob die vielen Verweise auf Veröffentlichungen aus den 1970ern und 1980ern angebracht sind. Offensichtlich wurden damals Haushaltsmikrowellenöfen verwendet, was Experimente unter kontrollierten Bedingungen nahezu unmöglich machte. Die Autoren berichten auch über die Mikrowellenbestrahlung beim enzymatischen Proteinverdau und bei Reaktionen, die in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, wobei aktuellere Veröffentlichungen zitiert werden. Die Beschreibungen mikrowellenunterstützter enzymatischer Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten sind zwar interessant, passen aber nicht zum Thema des Buchs.

Polymersynthesen unter Mikrowellenbestrahlung sind ein aufstrebendes Forschungsgebiet. Die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel in diesen Reaktionen ist jedoch bis jetzt nur unzulänglich untersucht. Das Kapitel 6 stellt einige Entwicklungen auf diesem Gebiet vor, wobei der aktuelle Stand hinsichtlich der radikalischen Polymerisation und der Stufenwachstumspolymerisation aufgezeigt wird. Besonders bemerkenswert ist die Beschreibung der Synthese monodisperser hohler Polystyrol-Mikrokügelchen durch Dispersionspolymerisation. Hierbei werden unter Mikrowellenbestrahlung kleinere und stabilere Partikel erzeugt als beim konventionellen Erhitzen. Ein weiteres interessantes Thema ist die nachträgliche Modifizierung von Polymeren, die unter anderem



Aqueous Microwave Assisted Chemistry
Synthesis and Catalysis.
RSC Green Chemistry Series.
Herausgegeben von Vivek Polshettiwar und Rajender S. Varma. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2010. 242 S., geb., 99,99 £.—ISBN 978-1849730389

durch Suzuki-Kupplung oder Klick-Reaktionen erfolgen kann.

Im letzten Kapitel werden Synthesen von Nanomaterialien beschrieben. Nach einer für Neulinge auf dem Gebiet sehr lehrreichen Einführung werden die Vorteile der mikrowellenunterstützten Synthese in wässrigem Medium wie schnelles Erhitzen, höhere Reaktionsgeschwindigkeit, Phasenreinheit, höhere Ausbeuten und bessere Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit unter anderem an der Herstellung von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln veranschaulicht. Auch auf die Verwendung von Nanopartikeln als Katalysatoren wird eingegangen. Mehrere Photographien und aufschlussreiche Schemata ergänzen den Text ausgezeichnet.

Nahezu alle vorgestellten Reaktionen werden ausführlich erörtert, und die Leser erhalten detaillierte Informationen, die den aktuellen Stand der Forschungen widerspiegeln. Sowohl Neulingen auf dem Gebiet als auch erfahrenen Wissenschaftlern

kann dieses Buch als ausgezeichnete Informationsquelle dienen. Obwohl in einigen Fällen ein Haushaltsmikrowellengerät mit den entsprechenden Nachteilen verwendet wurde, können diese Reaktionen als interessanter Ansatz für weitere Optimierungen dienen. Das Inhaltsverzeichnis und das Stichwortverzeichnis wurden sorgfältig erstellt, bestimmte Themen können leicht nachgeschlagen werden.

Ich habe dieses Buch mit Vergnügen gelesen und kann die Lektüre allen Wissenschaftlern sehr empfehlen, die auf diesem Forschungsgebiet bereits tätig sind oder den Einstieg wagen möchten.

Erik V. Van der Eycken

Department of Chemistry

Laboratory for Organic & Microwave-Assisted Chemistry (LOMAC)

Katholieke Universiteit Leuven (Belgien)

DOI: 10.1002/ange.201006427