

Stable Radicals

Im Allgemeinen verbindet man mit dem Ausdruck Radikalchemie extrem reaktive und instabile Spezies. Ist demnach aus dem Titel des vorliegenden Buchs zu folgern, dass hier nur langweilige und relativ unwichtige Verbindungen beschrieben werden? Robin Hicks hat ein 17 Kapitel umfassendes Werk abgeliefert, dessen Lektüre jede derartige Vermutung schnell im Keim erstickt und beim Leser eine gegenteilige Meinung induziert. Vier Jahrzehnte nach der Veröffentlichung des Buchs *Organic Chemistry of Stable Free Radicals* von Forrester, Hay und Thomson werden die Forschungen über neutrale stabile Radikale erstmals wieder in einem Buch zusammengefasst.

Es ist in der Tat bemerkenswert, wie viele bedeutende Entwicklungen in der Chemie auf irgendeine Weise mit stabilen Radikalen zusammenhängen. Gombergs Entdeckung des Triphenylmethylradikals (Trityl) führte die Chemie aus dem sterilen, begrenzten Bereich der Valenzen in einen Bereich faszinierender reaktiver Zwischenstufen. Einige Kapitel des Buchs beschäftigen sich mit den Weiterentwicklungen der Triarylmethylradikale und deren Verwendung als neue funktionelle Materialien. Polychlortriphenylmethylradikale (PTMs) haben Lebenszeiten von Jahrzehnten. High-Spin-Moleküle, die aus mehreren, durch organische und/oder anorganische Abstandshaltern miteinander verbundenen PTM-Einheiten bestehen, können hergestellt werden. Dadurch sind neue Materialien mit ungewöhnlichen magnetischen und optischen Eigenschaften zugänglich.

Eine weitere wichtige Entwicklung, die in mehreren Kapiteln beleuchtet wird, ist der „persistent radical effect“ (PRE). In einem System, in dem in Gegenwart langlebiger Radikale kurzlebige erzeugt werden, steigt die Konzentration ersterer rapide an, sodass selektiv das Kreuzkupplungsprodukt der beiden Radikale gebildet wird. Dieses Phänomen wurde schon bei vielen langlebigen Radikalen beobachtet und findet in der organischen Synthese Verwendung. Effektiv sind allerdings nur die Reaktionen mit Nitroxidradikalen. Besonders einige Varianten der lebenden radikalischen Polymerisation beruhen auf dem PRE-Phänomen: Die Radikale der Polymerkette sind kurzlebig, und in Gegenwart eines Nitroxidradikals bewirkt der PRE, dass die Kreuzkupplung des Nitroxids mit dem Polymerradikal der abschließende Reaktionsschritt ist. Bei der Verwendung maßgeschneiderter Nitroxide ist diese Reaktion reversibel, wodurch das Molekulargewicht des Polymers und die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst werden können.

Die Chemie der Nitroxidradikale ist erstaunlich vielseitig. Außer in PRE-basierten Prozessen und als Spinfallen werden sie in verschiedenen präparativen Oxidationen verwendet, wie Christian Brückner in einem Kapitel berichtet. Elektronentransferprozesse von Nitroxidradikalen sind reversibel, erstaunlich schnell und nur von relativ geringen Strukturänderungen begleitet. In Kapitel 14 beschreiben Takeo Suga und Hiroyuki Nishide diese Eigenschaften und die darauf beruhende Herstellung wiederaufladbarer Batterien einschließlich rein organischer Batterien mit nitroxidhaltigen Polymeren.

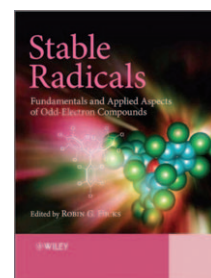
Aufgrund ihrer einfachen, aber informativen EPR-Spektren werden Nitroxidradikale zur Spinnmarkierung verwendet, etwa bei der Aufklärung von Strukturen und Funktionen von Polymeren und Dendrimeren. In Kapitel 15 demonstriert Lawrence Berliner ihre Nützlichkeit bei Untersuchungen von Proteinen, Polynucleotiden und Biopolymeren. Der Entwicklung der Methodik der positionsspezifischen Mutagenese für Proteine in den 1980er Jahren folgte eine Hochzeit der positionsgerichteten Spinnmarkierung (SDSL). Zwei Nitroxidmarker können an spezifisch positionierte Cystein-Einheiten eines Proteins gebunden werden. Aus den EPR-spektroskopisch ermittelten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können Abstände von 8–25 Å bestimmt werden. Berliner beschreibt Untersuchungen der Struktur und Dynamik von Proteinen, die weder löslich sind noch als Kristalle erhalten werden können, und informiert über aufregende Fortschritte auf diesem Gebiet. In Kapitel 16 beschreiben Valery Khrantsov und Jay Zweier In-vivo-Anwendungen von Nitroxid- und Tritylradikalen als Sonden in der Oximetrie, als Redoxsonden sowie bei der pH-Messung auf molekularer Basis und der EPR-Bildgebung.

Das Buch enthält zudem interessante Beiträge über weitere stabile Radikale wie die Phenalenylyle, Stickstoffoxide, Verdazyle, Thiazyle, Radikale der schweren p-Block-Elemente und metallkoordinierte Radikale. In einem kurzen Kapitel stellt Keith Ingold die einzigen stabilen σ -Radikale, *tert*-Alkyliminoxyle, vor. Er beschreibt ihre Entdeckung, Synthesen und die wichtigsten Reaktionen.

Wie zu erwarten weisen die Beiträge der verschiedenen Autoren unterschiedliche Stile auf. Dennoch sind die Darstellung des Stoffs und die Aufmachung des Buchs angenehm. Insgesamt gesehen lieferte Robin Hicks eine informative Beitragsammlung, die den Lesern den Eindruck vermittelt, dass im Bereich der stabilen Radikale jederzeit neue Entdeckungen gemacht werden können.

John C. Walton
School of Chemistry
University of St. Andrews (Großbritannien)

DOI: 10.1002/ange.201007666



Stable Radicals
Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. Herausgegeben von Robin G. Hicks. John Wiley & Sons, Chichester 2010. 606 S., geb., 162.00 €, ISBN 978-0470770832