



Privileged Chiral Ligands and Catalysts

Trotz der rasanten Entwicklung auf dem Gebiet Asymmetrische Katalyse in den letzten zehn Jahren fehlen Wege, um die Entdeckung und Optimierung neuer Reaktionen erleichtern.

In diesem Zusammenhang prägten Yoon und Jacobsen 2003 in einem (bereits über 350-mal zitierten) Übersichtsartikel in *Science* den Ausdruck „privileged chiral catalysts“. Damit bezeichneten sie, in Analogie zu Pharmazeutika, die verschiedene biologische Wirkungen aufweisen, Liganden und Katalysatoren, die asymmetrische Reaktionen nach unterschiedlichen Mechanismen mit hoher Enantioselektivität katalysieren. Da ein allgemeines Rezept für das Ab-initio-Design effizienter chiraler Katalysatoren (noch) nicht existiert, steht die Evaluierung dieser „privilegierten“ oder universellen Verbindungen am Anfang jeder Entdeckung einer neuen katalytischen asymmetrischen Reaktion. Weitere Optimierungen der Struktur folgen der Identifizierung einer Leitstruktur aus dieser Auswahl spezieller Moleküle.

Elf der in asymmetrischen Katalysen am häufigsten genutzten Verbindungen werden in dem vorliegenden Buch in unabhängigen Beiträgen von renommierten Experten vorgestellt. In jedem der 11 Kapitel werden alle katalytischen asymmetrischen Umsetzungen, in denen ein spezieller „privilegierter“ Katalysator oder Ligand erfolgreich verwendet wurde, detailliert beschrieben. Die Besonderheit des Buchs besteht darin, dass die Katalysatoren im Mittelpunkt stehen und nicht, wie sonst in Übersichtsartikeln, die Reaktionen. Die meisten, aber leider nicht alle Kapitel beginnen mit einer Übersicht über die historische Entwicklung des betreffenden Katalysators oder Liganden und einer kurzen Beschreibung seiner Synthese(n). Die äußerst instruktiven Diskussionen über die Strukturen von Übergangsmetallkomplexen mit Josiphos- und Box-Liganden in den Kapiteln 3 bzw. 5 sind meines Erachtens besonders erwähnenswert. An geeigneter Stelle werden gelegentlich katalytische Umsetzungen auf der Basis eigener Überlegungen und praktischer Arbeiten näher erörtert. Erstaunlicherweise werden in diesen Diskussionen jedoch keine theoretischen Rechnungen erwähnt.

Über die subjektive Auswahl der 11 Liganden und Katalysatoren kann man geteilter Meinung sein. Bemerkenswert ist allerdings die geringe Gewichtung von Organokatalysatoren gegenüber Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren. Obwohl auf dem Forschungsgebiet der Organokatalyse in den letzten zehn Jahren enorme Fortschritte erzielt worden sind, beschäftigen sich nur zwei Beiträge

mit Organokatalysatoren. Auch die Auslassung chiraler N-heterocyclischer Carbenliganden (NHC) zeigt, wie schwer es ist, neue Verbindungen dem bestehenden Reservoir von „privilegierten“ Liganden und Katalysatoren hinzuzufügen.

Lobend zu erwähnen sind die Qualität des Textes und der Abbildungen, die enorme Zahl an Literaturhinweisen und das ausführliche Sachwortverzeichnis. Nicht zuletzt dank des sorgfältig strukturierten Aufbaus bietet das Buch einen schnellen und innovativen Zugang zur asymmetrischen Katalyse. Mit Sicherheit werden sowohl Experten als auch Neulinge auf dem Gebiet, wie Studierende oder Wissenschaftler, die ihre Kenntnisse erweitern wollen, aus der Lektüre ihren Nutzen ziehen.

Clément Mazet

Department Organische Chemie
Universität Genf (Schweiz)

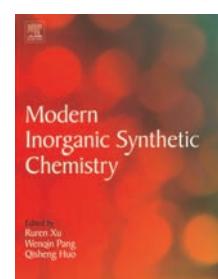


Privileged Chiral Ligands and Catalysts
Herausgegeben von Qi-Lin Zhou, Wiley-VCH, Weinheim, 2011. 462 S., geb., 139,00 €.—ISBN 978-3527327041



Modern Inorganic Synthetic Chemistry

In den letzten Jahren sind auf dem Gebiet der Entwicklung von Synthesemethoden und -techniken zur Herstellung neuer anorganischer Feststoffe mit speziellen Eigenschaften enorme Fortschritte zu verzeichnen. Die Synthesekemie ist das zentrale Werkzeug der Chemiker, um neue Materialien zu präparieren, welche für die zentralen Herausforderungen der Zukunft – etwa die Erzeugung, Speicherung und Umwandlung von Energie – von größter Bedeutung sind. Das Wohlergehen der Menschheit ist daher unabdingbar mit den Fortschritten der Synthese und der Entwicklung neuer und fortgeschrittenener Materialien verbunden. In verschiedenen Zeitschriften werden regelmäßig Übersichtsartikel zu speziellen Synthesemethoden veröffentlicht. Ein Lehrbuch, in dem die vielseitigen Facetten der Herstellung anorganischer Feststoffe systematisch präsentiert und diskutiert werden, fehlt jedoch. Mit *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* wird der Versuch unternommen, diese Lücke zu schließen. Ruren Xu, Wenquin Pang und Qisheng Huo haben ein Buch herausgegeben, in dem in 24 Kapiteln von verschiedenen Autorenteams unterschiedlichste Synthesemethoden und Präparationstechniken der anorganischen Chemie vorgestellt werden. In den



Modern Inorganic Synthetic Chemistry
Herausgegeben von Ruren Xu, Wenquin Pang und Qisheng Huo, Elsevier, Amsterdam, 2010. 610 S., geb., 230,00 €.—ISBN 978-0444535993

meisten Kapiteln wird auch auf apparative und experimentelle Aspekte eingegangen.

In Kapitel 1 wird eine breite Einführung in die „Frontiers In Modern Inorganic Synthetic Chemistry“ gegeben und neue Reaktionstypen, -wege und -technologien aufgezeigt. Klassische Hochtemperatursynthesen (HTS), Methoden wie „Spark Plasma Sintering“, „Self-Propagating High-Temperature Synthesis“ (SHS) und Hochtemperaturelektrolyse in geschmolzenen Salzsystemen sind die Themen von Kapitel 2. In Unterkapiteln wird auf die Herstellung unterschiedlicher Stoffklassen sowie von Vorstufen eingegangen.

Kapitel 3, „Synthesis and Purification at Low Temperature“, beginnt mit technischen Aspekten dieses Ansatzes. Im Anschluss werden fraktionierte Kondensation und Destillation, selektive Desorption und Separation, die Synthese von flüchtigen anorganischen Stoffen und Edelgasverbindungen sowie Reaktionen in flüssigem Ammoniak vorgestellt. Hydrothermal- und Solvothermal-synthesen sind das Thema von Kapitel 4. Stoffgruppen sind Zeolithe, Hybridmaterialien, MOFs, Einkristalle sowie Nanoteilchen. Weitere Unterkapitel befassen sich mit hydrothermaler Biochemie, überkritischem Wasser und Ionothermal-synthesen. In Kapitel 5, „High Pressure Synthesis and Preparation of Inorganic Materials“, wird das Verhalten von Gasen, Feststoffen und Wasser unter hohen Drücken diskutiert. Die Änderungen der elektronischen und Kristallstruktur sowie Synthesen ausgewählter Feststoffe runden das Kapitel ab.

In „Inorganic Photochemical Synthesis“ (Kapitel 6) werden neben grundlegenden Aspekten die Synthese organometallischer Verbindungen, Photoisomerisierungen, die Spaltung von Metall-Metall-Bindungen und die Herstellung ausgewählter Stoffe und dünner Filme diskutiert. Die Synthese von Nanoteilchen und die photochemische Produktion von Wasserstoff werden angerissen. In Kapitel 7, „CVD and its Related Theories in Inorganic Synthesis and Materials Preparations“, werden CVD-basierte Methoden (PECVD, PCVD, ALD usw.) vorgestellt. Neben ausgewählten Beispielen werden kinetische und thermodynamische Modelle sowohl theoretisch als auch praktisch am Beispiel der Bildung von Diamant diskutiert. In „Microwave-assisted Inorganic Syntheses“ (Kapitel 8) werden die Herstellung mikro- und mesopröser Materialien und Membranen sowie Sol-Gel-Synthesen behandelt. Weitere Unterkapitel befassen sich mit der mikrowellenunterstützten Synthese von Nanomaterialien, Feststoff-Feststoff- und Feststoff-Gas- und SHS-Reaktionen. Zusätzlich wird auf plasmaunterstützte Reaktionen eingegangen.

Auf acht Seiten werden die Synthesen von Koordinationsverbindungen abgehandelt (Kapitel 9). In kompakter Form werden einige Grundreak-

tionen und Synthesetechniken diskutiert. Umfangreicher ist Kapitel 10, „Assembly Chemistry of Coordination Polymers“, in dem strukturelle Aspekte von Koordinationspolymeren und Bindungsmodi geeigneter Linker im Vordergrund stehen. Die Einflüsse von Syntheseparametern werden diskutiert. Außerdem werden einige Reaktionen, z.B. die Ligandenbildung *in situ*, thematisiert.

Synthetische Aspekte der Clusterchemie stehen im Mittelpunkt des Kapitels 11, „Synthetic Chemistry of Cluster Compounds“. Neben Polyoxometallaten werden strukturelle und synthetische Aspekte von Lanthanoid-Oxo-Clustern, Boraten, Borogermanaten, Alumoboraten und Cluster auf Basis von Thiometallaten diskutiert. Zur Synthese von Fullerenen werden im nächsten Kapitel, „Synthetic Chemistry of Fullerenes“, anhand von Radikalreaktionen, Cycloadditionen oder Halogenierungen Reaktionen und Produkte diskutiert. Im Kapitel 13, „Synthesis of Organometallic Compounds“, stellen die Autoren zu Beginn typische Reaktionsmechanismen vor. Es folgt ein Abschnitt über die Herstellung unterschiedlicher organometallischer Verbindungen.

Die Verbindungsklasse der anorganischen Polymere werden am Beispiel von Polyphosphazenen im Kapitel 14, „Synthesis and Assembly Chemistry of Inorganic Polymers“, abgehandelt. Weitere knapp zwei Seiten sind den Siliconen gewidmet. Das Paradebeispiel für nichtstöchiometrische Verbindungen ist der Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Kapitel 15, „Synthetic Chemistry of Nonstoichiometric Compounds“, widmet sich der Definition, Klassifizierung und einigen Synthesemethoden nichtstöchiometrischer Feststoffe. Zusätzlich werden auch thermodynamische Aspekte der Bildung dieser Stoffe diskutiert.

Poröse Materialien mit Poren auf unterschiedlichen Größenskalen werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Im Kapitel 16, „Synthetic Chemistry of the Inorganic Porous Materials“, werden Zeolithe und deren Synthese einschließlich postulierter Reaktionsmechanismen, MOFs, Alumophosphate, organisch-anorganische Hybridzeolithe sowie Materialien wie MCM-41 oder SBA-15 vorgestellt. Entsprechende Synthesestrategien werden präsentiert und diskutiert. Weitere Unterkapitel behandeln postsynthetische Modifizierung, „Nanocasting“, Filme oder Nanoteilchen.

In „Assembly Chemistry of Anion-Intercalated Layered Materials“ (Kapitel 17) wird eine Einführung in die Strukturchemie der schichtförmiger Doppelhydroxide (layered double hydroxides, LDHs) gegeben. Synthesestrategien und z.B. Herstellungsmethoden für LDH-Filme und die Möglichkeit, LDHs als molekulare Reaktoren zu nutzen, werden diskutiert. Strategien zur Synthese von „Host–Guest Functional Materials“ (Kapitel

18) umfassen z. B. Zeolithe mit Metallclustern oder Farbstoffmolekülen in ihren Hohlräumen. In der Präsentation sind auch einige Beispiele auf Basis von MCM-41 oder SBA-15 eingeschlossen.

Eine Palette an Methoden zur Herstellung von Keramiken wird in Kapitel 19, „Chemical Preparation of Advanced Ceramic Materials“, vorgestellt. Diese umfassen CVD, Fällungsreaktionen, Sol-Gel-Prozesse, Mikroemulsionen sowie Hydrothermalreaktionen. Eine besondere Rolle spielen Kompositmaterialien mit Kohlenstoff-Fasern, SiC-„Whiskern“ oder Kohlenstoffnanoröhren als verstärkenden Komponenten.

Amorphe Materialien, ausgewählte Eigenschaften und ihre Herstellung stehen im Mittelpunkt von Kapitel 20, „Amorphous Materials“. Einige semiempirische Regeln für die Bildung metallischer Gläser werden vorgestellt. In einem weiteren Unterkapitel wird die Bildung amorpher Legierungen unter Hochdruckbedingungen diskutiert.

Nanomaterialien stehen heute im Fokus der Forschung, und in Kapitel 21, „Synthetic Chemistry of Nanomaterials“, werden die wichtigsten Synthesemethoden der „Top-down“- und „Bottom-up“-Strategien diskutiert. Synthesen in ionischen Flüssigkeiten oder elektrochemische Methoden werden ebenfalls vorgestellt. In weiteren Abschnitten liegt der Fokus auf der Herstellung von Nanodrähten, hohlen Nanostrukturen und Kern-Schale-Teilchen. Anorganische Membranen sind thermisch, chemisch und mechanisch stabiler als Polymermembranen und weisen eine höhere Permselektivität auf. Die verschiedenen Herstellungsmethoden für Siliciumdioxidmembranen, auf Zeolithen und MOFs basierende Membranen sowie Membranen aus mesoporösen Materialien werden in Kapitel 22, „Preparation Chemistry of Inorganic Membranes“, behandelt.

Natürliche Mechanismen der Biomineralisation, biomimetische Synthesen anorganischer chiraler Materialien mit unterschiedlichen Biotemplaten, biologisch inspirierte oberflächenmodifizierte Stoffe und perlmuttartige organisch-anorganische Komposite stehen im Mittelpunkt von Kapitel 23, „The Frontier of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry (I) – Biomimetic Synthesis“. Das Buch wird schließlich mit dem Kapitel „Frontier of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry (II) – Inorganic Crystalline Porous Materials“ abge-

schlossen. Es werden unterschiedliche theoretische Ansätze vorgestellt, um die Strukturen mikroporöser Feststoffe vorherzusagen und geeignete Strukturdirektoren zu identifizieren.

Der Titel des Buches ist etwas irreführend, da wichtige Verbindungsklassen nicht berücksichtigt wurden und der Inhalt eher „Anorganische Materialien“ im Fokus hat. Außerdem habe ich einige Festkörperthemen wie Zintl-Phasen, intermetallische Phasen oder Clathrate sowie das Arbeiten mit radioaktiven Stoffen vermisst. Man muss jedoch berücksichtigen, dass dann ein noch umfangreicheres Buch entstanden wäre. Wie bereits erwähnt, sollte mit diesem Buch eine Lücke im Markt der Lehrbücher geschlossen werden. Leider wird das Buch seinen eigenen Ansprüchen nicht in allen Details gerecht. Die Qualität der Kapitel ist sowohl inhaltlich als auch graphisch sehr unterschiedlich. In einigen Kapiteln entsteht der Eindruck, dass dem graphischen Layout nur geringe Aufmerksamkeit gewidmet wurde. So kommt z. B. Kapitel 18 mit ganzen vier Abbildungen aus. Auch die Zahl der Literaturstellen, deren Aktualität und die Art der Zitierung sind sehr heterogen. Für die äußerst intensiv untersuchte Verbindungsklasse der Koordinationspolymere werden ganze 49 Referenzen angegeben, während die Autoren von Kapitel 17 immerhin 449 Literaturstellen zitieren. In einigen Kapiteln entsteht auch der Eindruck, dass chinesische Arbeiten im Mittelpunkt stehen, während Arbeiten von Kollegen aus anderen Ländern nur sporadisch zitiert werden. Leider erfüllt auch das Stichwort-/Substanzverzeichnis nicht die hohen Anforderungen eines Lehrbuches. Insgesamt bleibt etwas unklar, was die einzelnen Kapitel des Buches gegenüber guten Übersichtsartikeln auszeichnet.

Wem kann dieses Buch empfohlen werden? Für Studierende der Chemie erscheint mir der Inhalt zu speziell, und ob Doktoranden auf dem Gebiet der anorganischen Materialchemie für ein derartiges Buch knapp 250 Euro ausgeben wollen, ist fraglich. In einer guten Institutsbibliothek sollte dieses Buch jedoch als Nachschlagewerk zu finden sein.

Wolfgang Bensch
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

DOI: [10.1002/ange.201106444](https://doi.org/10.1002/ange.201106444)