



Enantioselective Homogeneous Supported Catalysis

In den letzten zwei Jahrzehnten hat die Sorge um die Nachhaltigkeit chemischer Verfahren und um unerwünschte Wirkungen von synthetischen Materialien, besonders in biomedizinischen Anwendungen, das Interesse an katalysierten enantioselektiven Synthesemethoden erheblich gesteigert. Ein Ziel in den entsprechenden Forschungen war die leichte Zurückgewinnung und die Wiederverwendung von Katalysatoren durch deren Immobilisierung an Trägern. Die Suche nach „Enantioselective supported catalyst(s)“ im ISI Web of Knowledge ergab 1253 Treffer für die Zeit von 1992 bis zum Anfragetermin im Jahr 2012. 56% der Treffer betrafen Informationen aus den Jahren 2007–2012. Es ist somit nicht überraschend, dass in den letzten Jahren einige ausgezeichnete Bücher zu dem Thema veröffentlicht wurden. Die meisten thematisieren jedoch in erster Linie die Immobilisierung an unlöslichen Trägern, d. h. die heterogenen Trägerkatalysatoren.

Im vorliegenden Buch, dem 15. Band der „Green-Chemistry“-Serie der RSC, werden dagegen an Festkörpern und in Flüssigkeiten immobilisierte Katalysatoren beschrieben, die in homogenen Katalysen verwendet werden können. Der Herausgeber dieses Bands ist Radovan Šebesta von der Comenius Universität in Bratislava, ein Experte auf den Gebieten organische Katalyse und ionische Flüssigkeiten als Träger für Katalysatoren. In den acht von verschiedenen Autoren verfassten Kapiteln wird schwerpunktmäßig die Homogenität der betreffenden katalytischen Systeme behandelt. Überlappungen von Themen kommen daher im Grunde genommen nicht vor. Allerdings wird in einigen Beiträgen die Grenze zwischen homogener und heterogener Katalyse nicht klar gezogen, sodass einige Ausführungen im Widerspruch zum Titel des Buchs stehen.

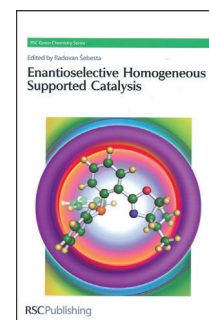
In Kapitel 1 beschreibt Radovan Šebesta Übergangsmetallkatalysatoren mit ionischen Gruppen. Die Bedeutung der „ionischen Markierung“ wird diskutiert (insbesondere bei der elektrosterischen Aktivierung), und enantioselective Reaktionen mit diesen Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten, überkritischen Flüssigkeiten und Zweiphasensystemen werden zusammengefasst. Dabei wird ihr Potenzial kritisch analysiert, und auch die Grenzen ihrer Anwendung werden aufgezeigt. In dem nur 15 Seiten umfassenden Kapitel mit 52 Literaturverweisen werden viele aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet behandelt.

Im 34-seitigen Kapitel 2 beschäftigt sich S. Toma mit der Verwendung von trägergebundenen

organischen Katalysatoren. Sein Beitrag ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden organische Katalysatoren mit ionischen Gruppen vorgestellt. Die Fortschritte auf diesem Gebiet, z. B. bezüglich asymmetrischer Aldol- und Michael-Reaktionen, werden hinreichend beschrieben. Der zweite Teil ist löslichen, kovalent gebundenen organischen Katalysatoren gewidmet. Auf den Nutzen von Perfluoralkylgruppen sowie auf die Funktionalisierung mit niedermolekularen Polyethylenglycolen, ihren Monomethylethern oder linearem Polystyrol wird näher eingegangen. Die Ausführungen zu den ersten beiden Themen sind klar und informativ, aber in der Beschreibung der Funktionalisierung mit Polystyrol tauchen auch organische Katalysatoren auf, die an mikroporöses, leicht vernetztes Polystyrol gebunden sind. Diese Materialien bilden zwar Gele, liegen aber während der Katalyse nicht in gelöster Form vor. Sie gehören somit nicht zu den „homogeneous supported catalysts“. Im dritten Teil des Beitrags werden Reaktionen vorgestellt, die durch in Mikroumgebungen immobilisierte organische Katalysatoren katalysiert werden. Die Bindung an Polymere über ionische Gruppen und die kovalente Bindung an Siliciumdioxid und magnetische Nanopartikel werden beschrieben. Das Kapitel enthält 152 Literaturverweise, einige verweisen auf Arbeiten aus dem Jahr 2011.

Im von P. Goodrich, C. Paun und C. Hardacre verfassten Kapitel 3 steht die asymmetrische Katalyse mit nichtmodifizierten Katalysatoren in ionischen Flüssigkeiten im Mittelpunkt. Es muss erwähnt werden, dass derartige Reaktionen normalerweise nicht wirklich unter homogenen Bedingungen ablaufen. In Gegenwart ionischer Flüssigkeiten werden gewöhnlich Zweiphasensysteme gebildet und beim Einsatz von trägergebundenen ionischen Flüssigkeiten („supported ionic liquid phases“, SILP) ist der Katalysator in einer dünnen Schicht einer ionischen Flüssigkeit auf einem festen Träger immobilisiert. Die SILP-Strategie bietet allerdings deutliche praktische Vorteile und wird sehr häufig angewendet. Zunächst werden Methoden für die Eintragung von Katalysatoren in ionische Flüssigkeiten und Techniken für die Charakterisierung des Katalysators und der ionischen Flüssigkeit erläutert. Die folgenden ausführlichen Beschreibungen von Anwendungen der in ionischen Flüssigkeiten immobilisierten Katalysatoren in Hydrierungen, Oxidationen, Hydroformylierungen, pericyclischen Reaktionen und nucleophilen Additionen enthalten nützliche praktische Details. In diesem Kapitel wird auf 172, teilweise aus dem Jahr 2011 stammende Arbeiten verwiesen.

In Kapitel 4 beschäftigt sich M. Bandini mit chiralen, an lösliche Polymere kovalent gebundenen Metallkatalysatoren. Hier werden „inner-type chiral metal polymers“ und „outer-type chiral



Enantioselective Homogeneous Supported Catalysis
Herausgegeben von Radovan Šebesta. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2011. 290 S., geb., 132,99 £.— ISBN 978-1849733427

metal polymers“ unterschieden. In Polymeren des ersten Typs befindet sich der Ligand an einem Ende der Polymerkette, in Polymeren des zweiten Typs ist das katalytische Zentrum direkter Bestandteil des Polymergerüsts. Zu den „outer-type chiral metal polymers“ zählen Katalysatoren mit Bisoxazolin-, Salen-, chiralen Diamin- und Phosphanliganden, die an Polyethylenglycol (PEG), nichtvernetztes Polystyrol, durch Ringöffnungspolymerisation von Norbornen erhaltene Polymere und an Polyester gebunden sind. Im Bericht über „inner-type chiral metal polymers“ werden Polymere mit Binap-Liganden, Copolymere mit Binap- und Binol-Liganden, lösliche Polymere mit Salen-Liganden und Spezies mit Cinchona-Alkaloiden als Liganden, die an Polyester und Polysiloxane gebunden sind, beschrieben. Das Potenzial und die Grenzen dieser beiden Katalysatortypen werden in diesem ausgezeichneten Übersichtsartikel, der 54 Literaturverweise enthält, klar erläutert.

Über Dendrimerkatalysatoren für enantioselektive Umsetzungen berichten R. J. M. Klein Gebbink und M. A. N. Virboul in Kapitel 5. Die Entwicklung dieser Katalysatoren basiert auf der Erkenntnis, dass die katalytischen Eigenschaften einer Spezies durch die Immobilisierung an ein Dendrimer nicht verändert und die katalytische Aktivität durch die Ansammlung mehrerer aktiver Zentren in einem bestimmten Molekülbereich gesteigert werden. Da bekannt ist, dass das für die Immobilisierung verwendete Dendrimer die katalytische Aktivität erheblich beeinflusst, haben die Autoren ihren Beitrag in zwei Hauptteile geordnet: Im ersten Teil werden Dendrimerkatalysatoren mit innerhalb des Moleküls platzierten Metallzentren vorgestellt, während im zweiten Teil Katalysatoren mit peripher angeordneten Metallzentren behandelt werden. Eine weitere Unterteilung erfolgt entsprechend den Ligandentypen. Die Ergebnisse aus 15 Jahre Forschung auf diesem Gebiet werden beschrieben und an einzelnen Beispielen detailliert erläutert. Dieses Kapitel enthält 75 Literaturverweise.

In Kapitel 6 berichtet Gianluca Pozzi über hochfluorierte chirale Katalysatoren, d.h. über Analoga von klassischen Liganden und organischen Liganden, die durch die Einführung fluorierter Fragmente modifiziert wurden. Diese Spezies können in fluorigen Phasen immobilisiert werden und in fluorigen Zweiphasensystemen (FBS) verwendet werden. In dem mit 43 Seiten und 124 Literaturverweisen sehr umfangreichen Kapitel werden die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiet der fluorigen Zweiphasenkatalyse in den letzten 15 Jahren vorgestellt. Nach einer informativen Einleitung werden sowohl Übergangsmetallbasierte Katalysen wie Oxidationen, Reduktionen und C-C-Kupplungen als auch durch Prolinderivate katalysierte Prozesse detailliert beschrieben.

In Kapitel 7 folgt ein Beitrag von S. Buda, M. Pasternak und J. Mlynarski über asymmetrische Katalysen in wässriger Phase und Katalysatoren, deren Löslichkeit durch die Einführung polarer Gruppen verbessert wurde. Der Leser erhält in zwei Abschnitten einen Überblick über homogene, in Wasser oder in Gemischen von Wasser und organischen Lösungsmitteln verlaufende Katalysen. Im ersten Abschnitt stehen metallvermittelte asymmetrische Reaktionen im Mittelpunkt. Neben weniger intensiv untersuchten Reaktionen werden Epoxidierungen, Aldolreaktionen, Mannich-Reaktionen und vor allem Hydrierungen beschrieben. Im zweiten Abschnitt befassen sich die Autoren mit organokatalytischen Reaktionen, indem sie auf MacMillans Pionierarbeit über Diels-Alder-Reaktionen und auf Aldol-, Michael- und Mannich-Reaktionen näher eingehen. In diesem Kapitel wird der Stand der Forschungen in diesem Forschungsgebiet, das in der Entwicklung nachhaltiger Synthesemethoden eine Schlüsselstellung einnimmt, ausgezeichnet dargestellt. Von den 125 Literaturverweisen dieses Beitrags werden viele mehrmals zitiert.

Im letzten Kapitel befassen sich J. M. Fraile, J. I. Garcia, C. I. Herreras, J. A. Mayoral und E. Pires mit der Immobilisierung durch nichtkovalente Bindungen. Auch dieses Thema gehört in den Grenzbereich zwischen homogener und heterogener Katalyse: Das reagierende System ist heterogen, aber das Verhalten der Katalysatoren gleicht dem homogener Spezies. Wie dem auch sei, der Beitrag ist sehr informativ. Es finden sich Abschnitte über Immobilisierungen an flüssiger Phase sowie durch Physisorption, Wasserstoffbrücken, Einschluss, koordinative Bindung und elektrostatische Bindung. Dieser interessante, wenn auch nicht klar definierte Bereich der Katalysenforschung wird ausgezeichnet und umfassend abgehandelt. Das Kapitel enthält 84 Literaturverweise.

Das Buch ist keine umfassende Informationsquelle über enantioselektive Reaktionen mit immobilisierten Katalysatoren, sondern eine kritischen Analyse der jüngsten Entwicklungen auf diesem Gebiet. Die Literaturverweise sind aktuell, und das Stichwortverzeichnis ist hilfreich. *Enantioselective Homogeneous Supported Catalysis* sollte in Hochschulbibliotheken nicht fehlen und ist, nicht zuletzt wegen der Beschreibung vieler praktischer Details, eine nützliche Lektüre für Katalysenforscher.

Miquel A. Pericàs
Institut Català d'Investigació Química
Tarragona (Spanien)

DOI: 10.1002/ange.201203645