



Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis

Das vorliegende Buch ist in drei Teile gegliedert: Grundlagen (2 Kapitel), Biotransformationen (6 Kapitel) und Organokatalyse (2 Kapitel). In Kapitel 1, der Einleitung, werden grundlegende Kenntnisse über ionische Flüssigkeiten vermittelt und deren historische Entwicklung geschildert. In einem separaten Abschnitt werden die Vorteile für die Umwelt kritisch diskutiert. In Kapitel 2 werden die Wechselwirkungen ionischer Flüssigkeiten mit Wasser und Proteinen behandelt. Die Autoren erörtern die einschlägigen Veröffentlichungen hauptsächlich hinsichtlich der Hofmeister-Charakteristika der beteiligten Ionen: ein Ansatz, der mich nicht überzeugt. Ich muss allerdings hinzufügen, dass bisher noch keine fundierte Theorie über das Verhalten von Enzymen in ionischen Flüssigkeiten (oder sogar in molekularen Lösungsmitteln) existiert. Kapitel 2 ist eine Zusammenstellung nahezu aller Erkenntnisse über die Effekte ionischer Flüssigkeiten auf Proteine. Am Ende des Kapitels wird erklärt, welche ionische Flüssigkeit sich am besten für eine bestimmte biokatalytische Reaktion eignet. Dies sind vor allem für Neulinge auf dem Gebiet nützliche Informationen.

Der zweite Teil, Biotransformationen, beginnt mit einem historischen Abriss über die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in der Biokatalyse. Auch die Beweggründe ihrer Verwendung werden dargelegt. Leider driftet die Diskussion, die man klarer hätte strukturieren können, schnell in eine Aufzählung von Reaktionsmethoden ab. Kapitel 4 bietet einen Überblick über die Prozesstechnik mit unkonventionellen Lösungsmitteln. Sowohl Einphasen- als auch Mehrphasenprozesse werden vorgestellt, wobei auch überkritische und fluorierte Reaktionsmedien beschrieben werden. Die Ausführungen über das ungewöhnliche Lösungsverhalten der ionischen Flüssigkeiten sind äußerst informativ und für das Verständnis ihrer (wirtschaftlich) erfolgreichen Verwendung sehr wichtig.

In Kapitel 5 steht das Verhalten hydrolytischer Enzyme in ionischen Flüssigkeiten oder deren Gemischen mit anderen Lösungsmitteln im Mittelpunkt. Zunächst wird die Aktivität und Stabilität von Hydrolase in Verbindung mit den charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Ionen in den ionischen Flüssigkeiten untersucht. Diese Diskussion wird auf die Modifizierung und Immobilisierung von Enzymen sowie die Reaktionstechnik ausgedehnt. In einem Überblick über aktuelle Biotransformationen bilden die (traditionelle und dynamische) kinetische Racematspaltung und die

Beseitigung von Lösungsmittelinkompatibilitäten (Veresterung von Sacchariden einschließlich Cellulose) die Schwerpunkte. Ein kurzer Bericht über die Glycosidase-Katalyse schließt das Kapitel ab.

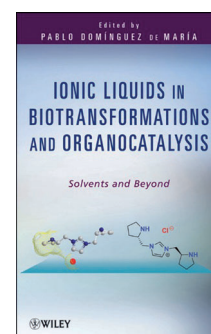
Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel oder Hilfslösungsmittel in Reaktionen von nicht hydrolytischen Enzymen wie Oxidoreduktasen, Aldolasen und Oxynitrilasen wird in Kapitel 6 thematisiert. Diese Enzyme unterscheiden sich erheblich hinsichtlich der Struktur, des Reaktionsmechanismus und des chemischen Verhaltens. Eine einheitliche Beschreibung ist deshalb fast unmöglich. Jedoch angesichts der manchmal bruchstückhaften Daten in den weit verstreuten Publikationen ist das Kapitel als Übersichtsartikel sehr nützlich.

Ganzzellen-Biotransformationen in ionischen Flüssigkeiten werden in Kapitel 7 abgehandelt. In den Beschreibungen aktueller Umsetzungen stehen enantioselektive Ganzzellen-Reduktionen zu Recht im Vordergrund. Wichtige Probleme wie die Biokompatibilität, die Akkumulation in der Zelle und Effekte in und an der Zellmembran werden erörtert. Außerdem ist ein Vergleich mit molekularen Lösungsmitteln angeführt. In diesem Kapitel wird auch auf die Ökotoxizität, die in den übrigen Kapiteln des Buchs kaum erwähnt wird, eingegangen.

In Kapitel 8 werden Anwendungen beschrieben, in denen ionische Flüssigkeiten nicht als Lösungsmittel, sondern für Beschichtungen von Enzymen und als Träger für Reagentien verwendet werden. Des Weiteren werden Verfahren der Verknüpfung von ionischen Flüssigkeiten mit Membranen vorgestellt. Der letzte Abschnitt ist der Verwendung ionischer Flüssigkeiten in der biologischen Elektrochemie gewidmet.

Der dritte Teil, Organokatalyse, ist mit den vorangehenden Teilen kaum verbunden, obgleich einige einführende Erklärungen in den Kapiteln 1 und 2 auch hier sehr nützlich sind. In Kapitel 9 wird über ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel, Hilfslösungsmittel, Katalysatoren und Cokatalysatoren berichtet. Den größten Teil nimmt eine Übersicht ein, in der neuere, vorrangig von drei Forschungsgruppen publizierte Arbeiten über verschiedene Reaktionen wie Aldoladditionen, Mannich-Reaktionen usw. präsentiert werden. Nur wenige Querverweise sind vorhanden, und es wurde nicht versucht, eine wirkliche Diskussion der Ergebnisse zu bieten.

In Kapitel 10 wird über Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten gelösten homogenen Katalysatoren, die einen dünnen Film auf porösen Oberflächen bilden („supported ionic liquid phase“ (SILP)-Technologie), an ionischen Flüssigkeiten verankerten organischen Katalysatoren sowie freien und trägergebundenen katalytischen ionischen Flüssigkeiten berichtet. Meines Erachtens



**Ionic Liquids in
Biotransformations and
Organocatalysis**
Solvents and Beyond.
Herausgegeben von Pablo
Domínguez de María. John
Wiley & Sons, Hoboken,
2012. 435 S., geb.,
120,00 €, ISBN 978-
0470569047

sind derartige Systeme der Schlüssel zu rentablen industriellen organokatalytischen Prozessen.

Die Chemie und die Verwendbarkeit ionischer Flüssigkeiten sind sehr facettenreich, wie der Herausgeber bereits im Vorwort betont. Ihr ungewöhnliches Verhalten, das sich völlig von dem molekularer Lösungsmittel unterscheidet, ist mit unserer traditionellen Anschauung über Lösungsmittel nur schwer vereinbar. So gesehen standen die Autoren vor einer gewaltigen Aufgabe.

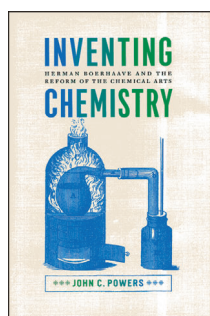
Wie haben sie diese gelöst? Ansatzpunkte für Kritik sind vorhanden. So bin ich nicht gerade erfreut darüber, dass die Biokatalyse und die Organokatalyse zusammen in einem Buch behandelt werden, denn zwischen beiden Gebieten bestehen kaum Schnittstellen. Ferner werden die Vorteile ionischer Flüssigkeiten in der Biokatalyse nur in Kapitel 4 gebührend hervorgehoben. Die Bemerkung, dass ionische Flüssigkeiten die Reaktionsprozesstechnik und Aufarbeitungsverfahren revolutionieren werden, ist nur schwach untermauert, und ein Skeptiker, der die Anwendung ionischer Flüssigkeiten zwar als interessant, aber auch als problematisch einstuft, wird vermutlich nicht überzeugt. Leider werden in dem Buch mit wenigen Ausnahmen nur ionische Flüssigkeiten behandelt, die aus Alkylimidazolium-Kationen und fluorhaltigen Anionen bestehen. Andere Typen werden kaum erwähnt.

Fazit: Dieses innerhalb gewisser Grenzen gut organisierte Buch kommt sehr gelegen. Es bietet eine ziemlich komplette Übersicht über publizierte Arbeiten bis 2009. Einige Publikationen neueren Datums werden ebenfalls erwähnt. Neulinge auf dem Gebiet sollten es unbedingt lesen, aber auch erfahrene Forscher werden diese nützliche Lektüre schätzen.

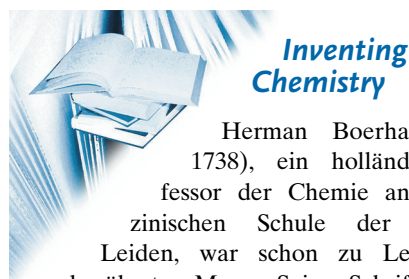
Fred van Rantwijk

Technische Universität Delft (Niederlande)

DOI: 10.1002/ange.201208217



Inventing Chemistry
Herman Boerhaave and the Reform of the Chemical Arts.
Von John C. Powers. University of Chicago Press, Chicago, 2012. 272 S., geb., 40.00 \$.—ISBN 978-0226677606



Herman Boerhaave (1668–1738), ein holländischer Professor der Chemie an der Medizinischen Schule der Universität Leiden, war schon zu Lebzeiten ein berühmter Mann. Seine Schriften erreichten eine breite Leserschaft. Sein Werk zählt zu den Meilensteinen des chemischen Wissens im 18. Jahrhundert. Eine seiner bekanntesten Publikationen, *Elementa chemiae*, erschien 1732

und war jahrzehntelang das maßgebliche chemische Handbuch. In der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts gehörte Boerhaave zu den bekanntesten Wissenschaftlern in Europa. Der preußische König Friedrich der Große ordnete 1770 sogar an, dass sich alle Mediziner in seinem Reich nach den praktischen Anweisungen Boerhaaves richten müssen. Die Erinnerung an ihn lebt in Leiden weiter: Unter anderem wurde das National Science Museum nach ihm benannt; sein Standbild steht in der Stadt an exponierter Stelle, und verschiedene Post-Doc-Kurse an der medizinischen Fakultät tragen seinen Namen.

Eine solche Persönlichkeit hat natürlich schon viele Biographen inspiriert. *Warum sollten wir deshalb eine neue Biographie lesen? Und warum sollten gerade Chemiker diese lesen?* Die Antwort auf die erste Frage: Der Autor hat viele neue Erkenntnisse in seinem Buch verarbeitet, da er Manuskripte Boerhaaves studieren konnte, die bisher nicht zugänglich waren. Diese Schriften waren von Boerhaaves Neffen, der als Arzt im Dienste Peters des Großen stand, nach Russland gebracht worden. Sie werden dort immer noch in der Militärakademie von St. Petersburg aufbewahrt. Der bekannte Historiker John C. Powers beschreibt in seinem ausgezeichneten Buch Boerhaaves Wirken besonders unter dem Aspekt der Chemie, womit auch die zweite Frage beantwortet wäre. Powers beschäftigt sich besonders mit Boerhaaves philosophischer Ausbildung und seinen wissenschaftlichen Anschauungen in den Anfängen der Chemie. Den Wechsel vom Theologiestudenten zum Medizinstudenten und die Entwicklung zu einem Pionier in der Chemie beschreibt er ausgezeichnet und mit viel Gefühl für die Motivation Boerhaaves. Er schildert einfühlsam die Umstände, warum Boerhaave, um Zeit zu sparen, seinen Doktorgrad in Medizin an einer anderen Universität (Harderwijk) erwarb. Der Leser erfährt, dass Boerhaave 1703 ein Angebot für eine Professur an der Universität Groningen abgelehnt hat, weil ihm versprochen worden war, dass er so bald als möglich einen Lehrstuhl in Leiden bekommt. (Damals hatte eine medizinische Fakultät maximal fünf Lehrstühle; das änderte sich erst im Jahr 1709!) Dieses ungewöhnliche Versprechen beruhte darauf, dass er sehr viele ausländische Studenten, und somit Einnahmen, an die Universität lockte. So erhielt er 1709 einen Lehrstuhl in Botanik, und konnte einige Jahre später auch Chemie lehren.

Boerhaaves Biographie beginnt mit der Beschreibung seiner Studentenzeit in Leiden. Anschließend werden seine Karriere in der Medizin und sein Studium der Chemiedidaktik, dem er sich in seiner freien Zeit als praktischer Arzt widmete, geschildert. Im nächsten Kapitel berichtet Powers über die damaligen chemischen Einrichtungen und