

Alkane C–H Activation by Single- Site Metal Catalysis

Die simple und technologisch umsetzbare katalytische Aktivierung von relativ inerten C–H-Bindungen könnte einen gewaltigen Einfluss darauf haben, wie wir in Zukunft Chemikalien produzieren. Trotz jahrzehntelanger Forschung bleibt die Lösung dieser fundamentalen Frage der Chemie aber extrem schwierig. Ein Beispiel für den anfänglichen Optimismus bietet eine Äußerung von Chatt, der 1976 noch schrieb: „Ich glaube, dass Methan in 25 Jahren der wichtigste Ligand in der Koordinationschemie sein wird.“ Dieses Buch gibt einen verständlichen Überblick über die verschiedenen Strategien, die für die C–H-Aktivierung entwickelt wurden. Ein Schwerpunkt wurde auf die mechanistischen Erkenntnisse gelegt, die sich mit der Zeit angesammelt haben. Die drei diskutierten Strategien zur Funktionalisierung von C–H-Bindungen sind: 1) Austausch des H-Atoms mit einer anderen funktionellen Gruppe, 2) Bildung von C–C-Doppelbindungen und 3) das Einfügen eines Fragmentes in die C–H-Bindungen unter Beibehaltung des H-Atoms.

Brent Gunnoe gibt in Kapitel 1 einen Überblick über die bekannten Übergangsmetallsysteme für die Funktionalisierung von Alkanen. Die Herausforderungen der kinetischen und thermodynamischen Aktivierung von C–H-Bindungen werden gegen die potenziell großen Auswirkungen für die Aufwertung von Alkanen abgewogen.

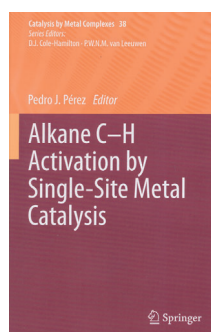
Das zweite Kapitel behandelt die Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch die elektrophile Aktivierung von C_{sp^3} -H-Bindungen. Die chronologische Übersicht beginnt mit der bahnbrechenden Arbeit über Chloroplatin-Komplexe von Shilov aus den frühen Siebzigerjahren. Anschließend werden die neueren Systeme basierend auf Palladium, Iridium, Gold und Quecksilber diskutiert. Obwohl der Fokus klar auf den mechanistischen Erkenntnissen liegt, wurde die praktische Machbarkeit auch kritisch untersucht. Jay Labinger fasst die Bedeutung von gut geplanten kinetischen Experimenten in Kombination mit computergestützten Anwendungen, um einen genügenden Einblick in die Materie zu gewinnen, sehr gut zusammen.

Im Unterschied zu Alkanen können organische Borverbindungen leicht in viele hochwertige Chemikalien überführt werden. Chulsung Bae behandelt in Kapitel 3 die Borylierung von C–H-Bindungen beginnend bei stöchiometrischen Reaktionen bis hin zu katalytischen Reaktionen basierend auf mechanistischen Erkenntnissen. Die hohe Re-

gioselektivität gegenüber den sterisch weniger gehinderten primären C–H-Bindungen von reaktiven 16-Elektronen-Übergangsmetallsystemen, gebildet durch die σ -Bindungsmetathese, eröffnet die einmalige Gelegenheit, bevorzugt primäre Bindungen zu funktionalisieren, trotz der größeren Häufigkeit und Reaktivität der sekundären C–H-Bindungen. Unglücklicherweise müssen Substratumfang und katalytische Wechselzahl noch verbessert werden, um eine breite Wirkung in der Synthese zu erreichen.

Neben Aren und Synthesegas sind Olefine die wichtigsten Plattformmoleküle der chemischen Industrie. Sie werden derzeit bei hohen Temperaturen in energieintensiven Prozessen hergestellt. Bedingungen, bei welchen immer die Möglichkeit von „Cracking“ oder der Isomerisierung der Substrate als Nebenreaktion besteht. Die Dehydrierung von Alkanen bei moderaten Bedingungen könnte dazu eine Alternative bilden und ist zugleich das Thema von Kapitel 4 von Goldman und Brookhart. Ein Schwerpunkt wird auf Iridium-Pinzettenkomplexe gelegt, die beachtliche Wechselzahlen bei Transferhydrierungen und akzeptorfreien Dehydrierungen liefern. Ein zusätzlicher Vorteil ist die leichte Immobilisierung dieser Komplexe, was die homogene und heterogene Katalyse verbindet. Trotzdem bleiben die hohen Kosten dieser Katalysatorsysteme ein Nachteil. Billigere Systeme mit höheren Wechselzahlen bleiben in der Tat eine Herausforderung. Die Kombination von Dehydrierungs- und Olefinmetathesekatalysatoren bildet eine interessante Perspektive in der difunktionellen Alkanmetathese.

Die direkte Oxyfunktionalisierung von C–H-Bindungen ohne metallorganische Wechselwirkung ist das Thema von Kapitel 5 von Miquel Costas. Zusätzlich zu der thermodynamischen Schwierigkeit der C–H-Bindungsaktivierung kommt die Problematik der Überoxidation der intrinsisch mehr aktivierten oxygenierten Alkane. Dies führt zu einem automatischen Selektivitätsproblem, da man auf der einen Seite reaktive Spezies braucht, die mit den stabilen C–H-Bindungen reagieren, aber andererseits verhindern sollte, dass dieselben mit anderen funktionellen Gruppen oder gar mit dem Produkt reagieren. Diese reaktiven Spezies sind entweder Metall-Oxo-Verbindungen, Peroxo-Verbindungen oder organische Sauerstoffradikale. In den meisten Fällen resultiert daraus eine homolytische Spaltung der C–H-Bindung. Dies führt dann entweder zu einer Oxidation als radikalische Kettenreaktion (Stichwort Fenton-Chemie) oder im Fall eines schnellen „Rebound“ zu der Bildung einer C–O-Bindung mit Stereoretention. Es werden verschiedene Beispiele von beiden Reaktionsverläufen diskutiert. Trotz des bedeutsamen Fortschrittes in diesem Forschungsfeld bleiben die Stereo- und die Regioselektivität eine große Her-



Alkane C–H Activation by Single-Site Metal Catalysis
Buchreihe *Catalysis by Metal Complexes*, Band 38. Herausgegeben von Pedro J. Pérez. Springer, Heidelberg, 2012. 269 S., geb., 106.95 €.—ISBN 978-9048136988

ausforderung. Enantioselektive C-H-Oxidationen bleiben weit hinter den enantioselektiven Oxidationen übriger Substrate zurück und beschränken sich fast ausschließlich auf enzymatische Reaktionen.

In dem sechsten und letzten Kapitel fasst Pedro Pérez (auch der Herausgeber) die neuesten Entwicklungen in der katalytischen Alkanfunktionalisierung durch Carben- und Nitren-Insertionen zusammen. Trotz einiger vielversprechender Beispiele bleibt auch hier die Regio- und Enantioselektivität eine Herausforderung.

Dieses Buch gibt einen hervorragenden Überblick über die Herausforderungen und die mecha-

nistischen Studien, die zu diesem Thema bis jetzt gemacht wurden. Ich persönlich habe dieses Buch mit großem Interesse gelesen und möchte Forscher auf den Gebieten der homogenen wie der heterogenen Katalyse dazu ermuntern, es ebenfalls zu lesen.

Ive Hermans

Institut für Chemie- und Bio-Ingenieurwissenschaften, ETH Zürich (Schweiz)

DOI: 10.1002/ange.201301218

Das Standardwerk der Mechanik

WILEY-VCH



FRIEDHELM KUYPERS

Klassische Mechanik

Mit über 300 Beispielen und Aufgaben mit Lösungen

9., erweiterte Aufl.

ISBN: 978-3-527-40989-1

2010 740 S. mit 348 Abb., davon 16 in Farbe, und 8 Tab. Broschur € 49,90

Die 9. Auflage dieses modernen Lehrbuchs liefert eine Einführung in die klassische nicht-relativistische Punktmechanik und die Mechanik des starren Körpers. Alle grundlegenden Aussagen werden durch anschauliche Beispiele illustrativ verdeutlicht. Die zahlreichen Aufgaben sind eng an den Stoff angelehnt und haben am Ende des Buches detaillierte Lösungen.

Neu ist die DVD mit der MATLAB-basierten Software „Mechanicus“ zum interaktiven Experimentieren – mit 52 Systemen, einige davon sind nicht im Buch enthalten.

Aus einer aktuellen Buchbesprechung:

„... Dieses Buch von Kuypers stellt eine wesentliche Bereicherung der Literatur zur klassischen Mechanik dar.“

Chemie Ingenieur Technik

Besuchen Sie uns unter
www.wiley-vch.de

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61 • D-69451 Weinheim
Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84 • E-mail: service@wiley-vch.de
Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: November 2012