

Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis: Computational and Experimental Tools

Theoretische Methoden etablieren sich zusehends bei der Untersuchung metallorganischer Reaktionsmechanismen. Daher erscheint ein Buch zum Thema zeitgemäß.

Über die Hälfte der Kapitel des Buchs nutzen den altbekannten „Energieprofil“-Ansatz, um Mechanismen zu verstehen und voneinander zu unterscheiden. Besonders zugesagt haben mir die Kapitel 3 (von Slattery, Lynam und Fey) und 4 (von Schoenebeck), weil darin erläutert wurde, nach welchen Kriterien in Anbetracht einer bestimmten Fragestellung zwischen experimentellen und theoretischen Ansätzen ausgewählt wurde. Die Autoren stellen außerdem klar, dass theoretische Studien alleine kaum jemals ein umfassendes Bild von einer Reaktion liefern können.

Kapitel 5 (von Gutierrez und Kozłowski) beschreibt zahlreiche komplexe Umlagerungen unter Pd- und Au-Katalyse, bei deren Aufklärung theoretische Methoden behilflich waren. Allerdings liefern diese Studien kein einheitliches Bild. In ähnlicher Weise stellt Kapitel 6 (von Fan und Lin) über CO₂-Funktionalisierungen zumeist auf Rechnungen gestützte Erklärungen für experimentelle Ergebnisse vor. Die Autoren betonen, dass viele solche Reaktionen thermodynamisch ungünstig sind.

Das stärker methodenorientierte Kapitel 8 (von Lup, Christensen und Fristup) konzentriert sich auf Ansätze mit Hammett-Auflagerungen und kinetischem Isotopeneffekt zur Bestimmung von Mechanismen. Die ausgewählten Beispiele sind elegant, im Unterschied zum Rest des Buchs weist das Kapitel aber einige Fehler auf.

Kapitel 9 (von Kozuch) sollte zur Pflichtlektüre für alle gemacht werden, die ein Energieprofil zur Interpretation der Reaktionskinetik nutzen. Nach einem sehr mathematischen Beginn wird es gut lesbar und sogar humorvoll. Wie ich bei der Begutachtung so manches Manuskripts feststellen musste, waren auch erfahrene Forscher vor einigen der hier erwähnten „Fallen“ nicht gefeit. Ich hätte sie auf das Kapitel von Kozuch verwiesen.

Einige Kapitel behandeln ausgefallene Themen. Kapitel 1 (von Kretschmer, Schlangen und Schwarz) diskutiert etwa die Reaktivität von Ionen in der Gasphase, wo die Verbindung zwischen Theorie und Experiment zwar klarer ist, ein Bezug zur alltäglichen Chemie aber umso schwerer herzustellen. Kapitel 7 (von Zhivonitko und Mitarbeitern) über die Parawasserstoff-induzierte Polarisierung erklärt das Prinzip dieser eleganten Technik zunächst gut, konzentriert sich dann aber auf Studien zur heterogenen Katalyse, wo eine In-

terpretation der Resultate schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist.

Kapitel 10 (von Barone, Biczysko und Carmineo) ist das längste des Buchs. Es ist vergleichsweise formellastig (vor allem am Anfang), illustriert aber die Genauigkeit, die mit modernen Verfahren bei der Vorhersage von Schwingungs- und Elektronenspektren erzielt werden kann. Der Bezug zu metallorganischen Reaktionsmechanismen ist jedoch vage.

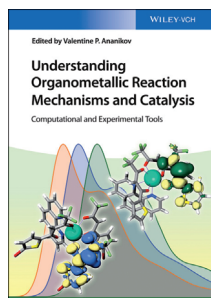
Das abschließende Kapitel 11 (von Polynski und Ananikov) beschreibt theoretische Studien der Wechselwirkung von Metallen mit Graphen. Nach einer ausführlichen Diskussion der Methoden werden 60 Fallstudien vorgestellt. Zweifellos handelt es sich dabei um ein „heißes“ Thema, mein Eindruck ist aber, dass viele der theoretisch studierten Modelle auf einer schwachen experimentellen Basis aufbauen. Da diese Art der Chemie von Defekten und Versetzungen der Graphenschichten gesteuert wird, ist es keineswegs trivial, solche Systeme zu modellieren.

Das Buch deckt einen breiten Themenbereich ab – von der Reaktivität von Atomen in der Gasphase über klassische Metallorganik in Lösung bis hin zu Nanoclustern auf Graphen – wobei die Kapitel nach aufsteigender Größe der Spezies organisiert sind. Der Ansatz ist aber weder ausgewogen noch vollständig. Was die Rechnungen betrifft, werden dynamische Methoden überhaupt nicht behandelt (nur Kapitel 11 verweist auf einige Dynamikstudien), und bei den Experimenten bleiben oberflächenspezifische Techniken weitgehend unbeachtet. Die Autoren gehen ihre Themen unterschiedlich an; manche stellen eine Auswahl eigener Arbeiten vor, andere geben einen Überblick über ein gesamtes Teilgebiet. Dadurch sind viele Kapitel zwar sehr gut, das Buch erscheint aber wie eine Sammlung von Monographien ohne gemeinsames Leitmotiv.

Wer sollte sich dieses Buch zulegen? Es ist zu heterogen als Grundlage für eine Vorlesung über mechanistische Studien, wenn auch einzelne Kapitel (3, 4, 8 und sicher 9) in dieser Hinsicht nützlich wären. Reine Experimentatoren werden möglicherweise besser verstehen, was mithilfe von Rechnungen möglich ist und was nicht. Und Forscher, die theoretische Methoden bereits ergänzend zu experimentellen Ansätzen nutzen, erhalten eine Vorstellung vom Stand der Technik. Universitätsbibliotheken sollten daher ein Exemplar des Buchs bereithalten.

Peter H. M. Budzelaar
Department of Chemistry
University of Manitoba, Winnipeg (Kanada)

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201501206
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201501206



Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis: Computational and Experimental Tools
Herausgegeben von Valentin P. Ananikov
Wiley-VCH, Weinheim 2014.
400 S., geb., 138 €.—
ISBN 978-3527335626