

Ein enorm weites Spektrum überdeckend, gibt das Buch einen Überblick über die Teilgebiete der modernen Polymerphysik. In 13 Kapiteln werden die Gebiete Struktur, elastische, viskoelastische und rheologische Eigenschaften sowie dielektrische und optische Eigenschaften behandelt. Drei weitere Kapitel berichten über hochfeste Polymerfasern, polymere Oberflächen und Grenzschichten mit anderen Materialien sowie Rißbildung und Bruchverhalten von Polymeren.

Den Anfang macht ein Kapitel von L. J. Fetters und E. L. Thomas über die Synthese von Modellpolymeren, das auch die neueste Literatur auf diesem Gebiet berücksichtigt. Das zweite Kapitel (F. T. Gentile und U. W. Suter), das sich mit amorphen Polymeren beschäftigt, gibt einen guten Überblick über Strukturmodelle (static atomistic modeling), insbesondere wird das von Theodoru und Suter vorgeschlagene Modell ausführlich beschrieben. Ferner wird die Diffusion von kleinen Molekülen in Polymeren im Glaszustand behandelt. Besonders gefällt mir das Kapitel über die Struktur von polymeren Einkristallen (B. Lotz und J. C. Wittmann), das nahezu alle Aspekte der Entstehung, Struktur und Eigenschaften von Einkristallen bis hin zu deren Deformation enthält. Zwar werden die experimentellen Methoden zur Untersuchung polymerer Einkristalle nur gestreift, aber das Kapitel ist trotzdem eine Fundgrube für den interessierten Leser. Anders das folgende Kapitel über Kristallisation und Morphologie (P. J. Barham). Hier nehmen die experimentellen Methoden (Streumethoden, Mikroskopie, Spektroskopie, Kalorimetrie) einen breiteren Raum ein, ohne daß die Grundlagen (Keimbildung und Kristallisation, Strukturtypen, Modelle) zu kurz kommen. Flüssigkristalline Polymere, die heute von besonderem Interesse sind, werden im fünften Kapitel behandelt (M. Ballauff). Das Kapitel ist sehr verständlich geschrieben und liest sich wie eine Einführung in die Physik der LC-Polymeren. Kapitel 6 behandelt die Struktur von polymeren Blends (T. Hashimoto). Natürlich kann auf 41 Seiten keine erschöpfende Behandlung dieses sehr umfangreichen Gebiets erwartet werden, dennoch bleibt der Text nicht nur an der Oberfläche. Phasendiagramme, Formierung der Mikrophasen und spinodale Entmischung in Zweikomponentensystemen werden ausreichend dargestellt und diskutiert.

Es folgen einige Kapitel, die sich im wesentlichen mit der Mechanik von Polymeren befassen: „Elastic Properties of Crystalline Polymers“ (D. T. Grubb), „Rubber Elasticity“ (R. Ullmann), „Visco-

elastic and Rheological Properties“ (M. Doi) und „Plastic Deformation of Polymers“ (B. Christ). Zusammen mit den Kapiteln „High Performance Polymer Fibres“ (H. Jiang, W. W. Adams und R. K. Eby) und „Crazing and Fracture of Polymers“ (I. Narisawa und A. F. Yee) vermitteln diese Beiträge weit mehr als einen Überblick über dieses wichtige Gebiet der Polymerphysik. Sowohl Grundlagen als auch Meßmethoden und Modelle wie das mechanische Modell von Takayanagi, das Mooney-Rivlin-Modell der Gummielastizität und das Rouse-Modell werden ausführlich behandelt.

Sehr inhaltsreich, aber doch flüssig zu lesen sind die beiden Kapitel über dielektrische (G. Williams) und optische (W. Knoll) Eigenschaften von Polymeren; letzteres streift auch die modernen Gebiete optische Leiter und Optoelektronik. Das Kapitel „Polymer Surfaces and Interfaces with other Materials“ (M. Tirrell und E. E. Parsonage) kann, wie die Autoren selbst schreiben, nicht alle Aspekte dieses weiten Gebiets behandeln. Es konzentriert sich auf feste Polymere und läßt z.B. Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln, Adsorbatoberflächen und Quellungsphänomene aus.

Insgesamt ist festzustellen, daß die Autoren nur selten ins Detail gehen. Das mag der bedauern, der sich in ein spezielles Gebiet gründlich einarbeiten will, es erspart jedoch dem Leser, der sich einen Überblick verschaffen will, längliche Ableitungen. Trotz der insgesamt 22 Autoren ist der Band erstaunlich homogen; die ordnende Hand des Herausgebers ist überall zu spüren. Das Buch ist nicht nur Fachleuten zu empfehlen, sondern ohne Zweifel auch interessierten Studenten, besonders Diplmanden und Doktoranden der Polymerphysik.

Structure Property Relations in Polymers. Spectroscopy and Performance.

(Reihe: Advances in Chemistry, Vol. 236.) Herausgegeben von M. U. Urban und C. D. Craver. ACS, Washington, D.C., 1993. 832 S., geb. 139.95 \$. – ISBN 0-8412-2525-7

Dieses Buch enthält ausgewählte Beiträge über Fourier-Transform(FT)-Infrarot-, FT-Raman- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Massenspektrometrie von Polymeren des „200th National Meeting of the American Chemical Society“ in Washington, D.C., 1991. Im Vorwort erhebt es den Anspruch, eine Brücke zwischen den molekularen Daten, die den genannten spektroskopischen Methoden zugänglich sind, und spezifischen makroskopischen Eigenschaften zu schlagen. Es

wendet sich an Einsteiger in das Feld der Polymer-Spektroskopie, aber auch an erfahrene Spezialisten. Ein ehrgeiziges Projekt, das, wie ich meine, in einigen Abschnitten recht gut gelungen ist.

Die insgesamt 35 Beiträge sind in sechs Kapitel aufgeteilt, die das Buch nicht nur thematisch ordnen, sondern ihm an einigen Stellen einen monographieähnlichen Charakter geben.

Das erste Kapitel über fundamentale Konzepte der Spektroskopie von Polymeren behandelt die Grundlagen und neuere Entwicklungen der Methoden FT-Infrarot- und -Raman-Spektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und Massenspektrometrie. Gedacht als Einführung in die Prinzipien der jeweiligen Technik, enthält es bereits einige neuere Entwicklungen wie die Anwendung multivariater Datenverarbeitung auf dem Gebiet der Polymeranalyse.

Die folgenden Kapitel behandeln die Anwendung der vorgestellten Methoden auf polymerphysikalische Probleme, so auch das zweite Kapitel, das sich mit kristallinen Polymeren und Copolymeren beschäftigt. Interne und longitudinale Modelle des Raman-Spektrums lassen sich zur strukturellen Analyse kristalliner polymerer oder topotaktischer Änderungen während der Festkörperpolymerisation verwenden. Ferner werden interessante Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie zur Analyse des Phasenverhaltens und zum Studium der molekularen Wechselwirkung von Polymerblends vorgestellt. Die Anwendbarkeit der nahen IR-Spektroskopie für die qualitative Analyse von 25 Thermoplasten wird von H. E. Howell und J. R. Davis diskutiert.

Das dritte Kapitel behandelt polymere Oberflächen und Grenzflächen. Untersucht und diskutiert werden die Rolle von oberflächenaktiven Substanzen für die Latex-Technik und Messungen an dicken Filmen. Für sehr interessant halte ich den Beitrag von L. J. Fina über Gradientenmodelling an Polymeroberflächen. Bemerkenswert ist auch ein Artikel von M. B. Mitchell über Methode und Anwendung von Diffuse-Reflectance-Infrared-Fourier-Transform(DRIFT)-Messungen. Coatings spielen eine immer größere Rolle in der Kunststofftechnik; der Beitrag von M. Claybourn und P. H. Turner über FTIR- und FT-Raman-Messungen an Coatings ist daher lesenswert. Ferner werden FT-Raman-Untersuchungen an Farben beschrieben sowie die Aufnahme von Raman-Spektren während der Emulsions-Polymerisation.

Acht Beiträge finden sich im Kapitel über spektroskopische Studien an Polymeren in Lösung und polymeren Netz-

werken. Sie beschäftigen sich unter anderem mit Metachromasie von Farbe/Polyelektrolyt-Lösungen, intermolekularer Assoziation von Polymeren in Wasser, photochemischen und Zersetzungreaktionen in Polymeren und Polymer-Monomer-Wechselwirkungen. Interessante Anwendungen von PALS-Messungen (PALS = positron annihilation lifetime spectroscopy) zur Untersuchung der Änderung des In-situ-Freien-Volumens in polymeren Netzwerken werden präsentiert.

Die Kombination zweier oder mehrerer experimenteller Techniken (z.B. FTIR und photoakustische Messungen, Differential-Thermoanalyse und thermogravimetrische Analyse) wird im Kapitel über Spektroskopie und thermisch induzierte Prozesse in Polymeren in vier Beiträgen beschrieben.

Im Kapitel über Polymeranalytik und Oberflächenmodifikationen werden Methoden der Oberflächenanalytik besprochen wie SPI-SALI (single-photon ionization surface analysis by laser ionization), SIRIS (sputter-initiated resonance ionization spectroscopy), SARISA (surface analysis by laser ionization of sputtered atoms) und RF (pulsed radio-frequency plasma discharge). Anwendungen dieser Methoden auf z.B. anorganische Polymersynthese und polymere Oberflächen werden diskutiert. Interessant ist auch die Molekulargewichtsbestimmung organischer Verbindungen mit K^+ IDS (K^+ ionization of desorbed species).

Der Band ist zweifellos eine Fundgrube für den Spezialisten, er ist aber auch dem an Infrarot-Spektroskopie interessierten Leser zu empfehlen.

Werner Wenig
Laboratorium für Angewandte Physik
der Universität-Gesamthochschule
Duisburg

Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules. Von L. S. Hegedus. University Science Books, Mill Valley, CA (USA), 1994. 358 S., Broschur 27.95 £. – ISBN 0-935702-28-8

Die Verwendung von Übergangsmetallen hat in vielfältiger Hinsicht die organische Synthese revolutioniert. So können mit Übergangsmetallverbindungen häufig Transformationen durchgeführt werden, die andernfalls schlichtweg als „unmöglich“ zu klassifizieren wären; zudem basiert das moderne Arsenal des präparativ arbeitenden Chemikers gerade hinsichtlich chemo-, regio- und stereoselektiver Methoden zu einem hohen Anteil auf übergangsmetallassistierten Reaktionen,

die aus der heutigen Synthesechemie nicht mehr wegzudenken sind. Diesem Fakt hat bereits der Teil III (Applications to Organic Synthesis) des Buches von J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton und R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA (USA), 1987, in exzellenter Weise Rechnung getragen. Da die Entwicklung synthetisch relevanter metallorganischer Prozesse auch in den letzten Jahren stürmisch fortgeschritten ist und viele neue Anwendungen von Übergangsmetallassistierten Reaktionen zur Synthese von Komplexen organischer Moleküle publiziert wurden, ist ein Update des genannten Buchteils höchst willkommen.

L. S. Hegedus präsentiert diese aktualisierte Übersicht (Berücksichtigung der Literatur bis Januar 1993) im Rahmen der bewährten Gliederung der Kapitel 13–20 des Collman/Hegedus/Norton/Finke. Zwei vorgeschaltete kurze Kapitel (45 Seiten) über Formalismen/Bindungsverhältnisse und metallorganische Reaktionsmechanismen geben didaktisch gut strukturiert das notwendigste Rüstzeug zum Verständnis der folgenden synthetischen Anwendungen. Kapitel 3 (Übergangsmetallhydride) befaßt sich in erster Linie mit der homogenen Hydrierung, wobei nun auch die enantioselektive Reduktion mit Ruthenium-BINAP-Katalysatoren behandelt wird. Im stark überarbeiteten (über 100 neue Referenzen) Kapitel 4 (Komplexe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung) erhält der Leser einen guten Einblick in die moderne Organokupferchemie und in die faszinierenden synthetischen Möglichkeiten, die heute durch palladiumkatalysierte Prozesse wie Enin-Cycloisomerisierung, Kreuzkupplung und Heck-Reaktion geboten werden. Neu aufgenommen wurde hier zudem ein Abschnitt über (hauptsächlich zirconium-assistierte) reduktive Cyclodimerisierungen von Alkenen und Alkinen. Kapitel 5 (Carbonylkomplexe) entspricht in den Abschnitten über Kupplungsreaktionen, Carbonylierungen und Decarbonylierungen weitgehend dem Collman/Hegedus/Norton/Finke, enthält aber darüber hinaus jüngere Nutzungen chiraler nicht-racemischer Metallacylenolate. Demgegenüber bietet Kapitel 6 (Carbenkomplexe) nahezu ausschließlich aktuelle Bei-

spiele für die mannigfaltigen Anwendungen elektrophiler und nucleophiler Übergangsmetall-Carbenkomplexe in der organischen Synthese (über 100 neue Referenzen). Cyclopanierungen, Dötz-Reaktion, photochemische Erzeugung und Folgereaktionen von Ketenkomplexen werden ebenso wie metallkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen unter Insertion in C-H- und X-H-Bindungen oder Ylidbildung ausführlich besprochen. Ein kurzer Abschnitt über Carbonyl-olefinierungen mit Carbenkomplexen des Schrock-Typs beschließt dieses Kapitel. Auch Kapitel 7 (Alken-, Dien- und Diencylkomplexe) nimmt Bezug auf eine Vielzahl neuer Referenzen. Nach einer eingehenden Behandlung des palladium(II)-assistenten Angriffs von O-, N- und C-Nucleophilen auf Alkene inklusive cyclisierungsinduzierter Umlagerungen werden als weitere Schwerpunkte der Schutz von Alkenen und 1,3-Dienen mit Eisenkomplexen sowie regio- und stereoselektive C-C-Verknüpfungen durch nucleophilen Angriff auf Molybdändien- und vor allem Eisendiencylkomplexe diskutiert.

Kapitel 8 (Alkinkomplexe) beschreibt im Zusammenhang mit der Nutzung von Cobaltkomplexen zum Schutz der Alkinfunktion neuere Anwendungen der Nicholas-Reaktion und geht anschließend anhand aktueller Beispiele näher auf die Pauson-Khand-Reaktion ein. Cobaltkatalysierte Cyclooligomerisierungen von Alkinen sind ein weiteres zentrales Thema dieses Kapitels, das mit einem völlig neuen Abschnitt über Zirconiumdehydrobenzolkomplexe endet. Die Telomerisierung von 1,3-Dienen leitet Kapitel 9 (η^3 -Allylkomplexe) ein, wobei jüngere intramolekulare palladium-, eisen- und nickelkatalysierte Prozesse besonders hervorgehoben werden. Regio- und stereoselektive Umsetzungen von π -Allylpalladiumkomplexen mit C-, N- und O-Nucleophilen sowie ihre Reduktion zu Olefinen und ihre Eliminierung zu 1,3-Dienen stehen im Mittelpunkt des folgenden großen Abschnitts über palladiumkatalysierte Reaktionen allylischer Substrate. Auch allylische Alkylierungen mit Vinyl- oder Arylzinnverbindungen, Palladium-En-Reaktionen und hierauf aufbauende Kaskaden sowie die formalen [3+2]-Cycloadditionen über Trimethylenmethanintermediate werden hier auf der Basis einer Fülle neuer Referenzen beleuchtet. Mit einem Überblick über andere η^3 -Allylmetallkomplexe (Mo, W, Fe, Co und vor allem Ni) wird dieses Kapitel abgerundet. Kapitel 10 (Arenkomplexe) bietet mit der Schildierung nucleophiler Substitutionen von Arylhalogeniden, regio- und stereoselektiver Additionen von C-Nucleophilen samt

Eine von H.-G. Schmalz et al. aktualisierte und ergänzte deutsche Übersetzung erscheint im April bei VCH unter dem Titel „Organische Synthese mit Übergangsmetallen“ zum Preis von DM 68,—.