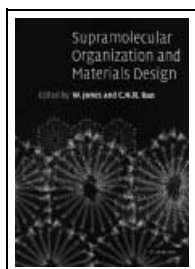




Supramolecular Organization and Materials Design



Herausgegeben von William Jones und C. N. R. Rao. Cambridge University Press, Cambridge 2002. 446 S., geb. 110.00 \$.—ISBN 0-521-66240-0

Die Schlagworte „Supramolekulare Chemie“ und „Materialwissenschaften“ stehen in dieser Zeit für wichtige Forschungsgebiete, in denen im ersten Fall meist Molekülchemiker, im zweiten Fall meist Festkörperchemiker (und natürlich auch Festkörperphysiker und Ingenieure) tätig sind. Historisch waren diese beiden Richtungen lange Zeit getrennt, da die zugrunde liegenden Syntheseverfahren und auch die erforderliche Analytik sehr unterschiedlich waren. In den letzten Jahren befassen sich zunehmend Forscher aus beiden Richtungen mit der „Synthese“ beider Ansätze, d.h. der Nutzung der Methoden der Molekülchemie zur Herstellung neuartiger Festkörper und Materialien.

Das vorliegende Buch trägt dem Rechnung, indem eine Reihe von international renommierten Autoren Beiträge zu einzelnen Themen liefern, in denen sie den Stand der Forschung darstellen. Natürlich kann auf 446 Seiten nicht die gesamte Breite dieses Gebiets erschöpfend abgehandelt werden, aber viele wesentliche Grundlagen werden gelegt. Obwohl es sich um kein Lehrbuch handelt, d.h. die einzelnen Kapitel nicht direkt aufeinander abge-

stimmt sind, liest es sich flüssig und könnte durchaus vorlesungsbegleitend eingesetzt werden.

Das erste Kapitel gibt eine Richtung vor, in die es in Zukunft gehen könnte: Addadi, Beniash und Weiner berichten über biologisch erzeugte Werkstoffe aus dem Gebiet der Biomineralisation. An den Beispielen von Schneckenähnen, Zahnbein (Dentin) und Seeigellarven wird Schritt für Schritt demonstriert, wie lebende Organismen die supramolekulare Chemie zur Werkstoffsynthese einsetzen. Die biomimetische Materialsynthese versucht heute, solche Prozesse im Labor nachzuahmen.

Im zweiten Kapitel befassen sich Soten und Ozin mit der Synthese von Werkstoffen. Hier wurden in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bei der Nanostrukturierung von Festkörpern erzielt. MCM-Phasen, Quantenpunkte, photonische Kristalle sind nur einige der Schlagworte. Viele physikalische Eigenschaften ändern sich im Nanometerbereich. Die Autoren führen den Ausdruck der „panoskopischen Materialien“ ein, der die Synthese von Festkörpern mit Strukturierung auf allen Längenskalen umfasst (von „nano“ bis „milli“).

Das von Wagner und Davis verfasste dritte Kapitel behandelt die rationale Herstellung von Zeolithen. Wege zum besseren Verständnis der Templat-Silicat-Wechselwirkung und zum Design von Zeolithen mit voreingestellter Porengröße werden aufgezeigt.

Das vierte Kapitel ist vielleicht das faszinierendste des Buches, da es makroskopischen Objekten gewidmet ist. Die Autoren Bowden, Tien, Huck und Whitesides beschreiben die Selbstorganisation von mikro- und millimetergroßen Objekten durch Kapillarkräfte. Makroskopische Objekte, die sich aus präformierten Einzelteilen von selbst zusammensetzen, werden vorgestellt. Konstruktionen von Gittern, Sechsecken, Hohlkugeln, Zylindern, Würfeln und Helices sind nur einige Beispiele für die Methode des „mesoscale self-assembly“ (MESA).

Im fünften Kapitel befasst sich Bhat-tacharya mit den organischen Templaten für die Materialsynthese: Die zurzeit verfügbaren amphiphilen Moleküle (Tenside) werden präsentiert. Der Leser erkennt, dass die Aggregationseigenschaften erheblich durch die molekulare

Struktur beeinflusst werden. Auch hier werden Anleihen bei der Biosynthese solcher Moleküle gemacht, z.B. bei Membranzellen von thermophilen und amphiphilen Bakterien.

Im sechsten Kapitel berichten Ichinose, Lee und Kunitake über die Nanostrukturierung von Oberflächen durch Sol-Gel-Prozesse und molekulares Prägen. In diesem Bereich erhofft man sich Fortschritte in den Materialeigenschaften hinsichtlich mechanischer (Abriebfestigkeit) und chemischer Eigenschaften (Benetzbarkeit, Korrosionsbeständigkeit). Neben Oxidfilmen werden auf diesem Wege auch Oxid-Polymer-Kompositfilme hergestellt. Mit TiO_2 -Filmen kann man so photochemisch Strom erzeugen (entsprechend einer Solarzelle). Molekular geprägte Oberflächen aus TiO_2 können zur selektiven Adsorption verwendet werden.

Poröse Strukturen von Zeolith-Analoga wie diversen Metallphosphaten (z.B. mit Cobalt, Zinn(II), Zink und Eisen) und Phosphat-Oxalat-Hybridstrukturen beschreiben Natarajan und Rao im siebten Kapitel. Beide Substanzklassen lassen sich hydrothermal mit organischen Templaten strukturieren. Im Beitrag von Kulkarni, Thomas und Rao (Kapitel 8) geht es um die Selbstorganisation von Metall-Nanokristallen zu größeren Aggregaten. Was Whitesides et al. im vierten Kapitel im Großen beschrieben haben, läuft hier im Kleinen ab: Die Anordnung von Gold-, Palladium- und Platin-Nanopartikeln zu Kugelpackungen, Fäden und Riesenclustern. Die Thiol-Funktionalisierung der Nanokristalloberflächen bietet Ansatzpunkte für eine übergeordnete Strukturierung.

Newman und Jones beschäftigen sich im neunten Kapitel mit Schichtstrukturen, die als Template eingesetzt werden können. Konkret geht es um Tonmineral-ähnliche Materialien, in die Gäste eingelagert werden können. Möglich ist sowohl der Einbau anorganischer Gäste wie Oxoanionen als auch organischer Gäste wie Tenside. Aus solchen Werkstoffen lassen sich beispielsweise Katalysatoren oder Elektroden herstellen.

Im zehnten Kapitel beschreiben Raymo und Stoddart Synthese und Eigenschaften molekularer Maschinen. Hier leistet die präparative organische Chemie einen Beitrag zur möglichen

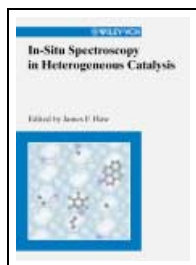
Miniaturisierung von Bauelementen wie Transistoren für zukünftige Computer. Schaltbare Moleküle, genau genommen Aggregate, auf der Basis von Rotaxanen und Catenanen stehen bereits zur Verfügung. Die Ankopplung an feste Substrate zum Aufbau von integrierten Schaltkreisen wird aber noch viel Entwicklungsarbeit erfordern.

Mit supramolekularen Aspekten in Molekulkristallen beschäftigen sich die beiden letzten Kapitel von Maitra/Balasubramanian und Bond/Jones. Hier kommt „Kristall-Engineering“ ins Spiel, d.h. die Nutzung schwacher Wechselwirkungen in Molekulkristallen zur Steuerung der Anordnung der Moleküle im Kristall. Im elften Kapitel kann man übrigens die lexikalische Definition von „Material“ finden: „any substance out of which something is, or may be, made“ (S. 363). Werkstoffwissenschaftler (z.B. aus dem Ingenieurbereich) würden diese sehr breit gefasste Definition sicherlich einschränken.

Insgesamt gesehen ist das vorliegende Buch ein ansprechendes, reich bebildertes Werk, geschrieben von kompetenten Autoren. In erster Linie sind sicherlich Chemiker die Zielgruppe, aber auch Physiker und Werkstoffwissenschaftler dürften interessante Anregungen finden. Es kann allen, die sich mit den modernen Materialwissenschaften auseinandersetzen, empfohlen werden.

Matthias Epple
Anorganische Chemie
Universität Bochum

In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis



Herausgegeben von
James F. Haw. Wiley-
VCH, Weinheim
2002. 276 S., geb.
109.00 €.—ISBN
3-527-30248-4

Die Notwendigkeit, Erkenntnisse darüber zu gewinnen, wie heterogene Katalysatoren im Detail „arbeiten“,

hat die Entwicklung von In-situ-Methoden in den letzten Jahrzehnten enorm vorangetrieben. Ein zusammenfassender Überblick über dieses Forschungsgebiet ist deshalb angebracht. Das von James Haw herausgebrachte Buch ist eine Sammlung von Beiträgen ausgewiesener Experten über ausgewählte In-situ-Verfahren (nicht alle sind spektroskopische). Das Werk zielt darauf ab, „young scientists with training in diverse areas“ in das Forschungsgebiet Heterogene Katalyse einzuführen.

In der Einleitung spricht der Herausgeber die derzeitigen Grenzen – „pressure gap“, „materials gap“, „spectator species“ – und den Einfluss der Theorie an und stellt den Bezug zu den einzelnen Kapiteln her. Auch versucht Haw, den Begriff „in situ“ zu definieren. Dieser Abschnitt trägt die Überschrift „compromises“, und demgemäß lässt er nicht nur eine saubere Definition zu, sondern auch einen pragmatischen Ansatz, in dem die Bezeichnung „in situ“ auf jede Untersuchung zutrifft, „that teaches us about the chemistry...under reaction conditions“.

Alle Beiträge sind gleich aufgebaut: Nach einer Einleitung in das jeweilige Verfahren werden einige Beispiele vorgestellt. Eine Frage, die sich stellt, ist, inwieweit ein derartiges Buch auf die grundlegenden Prinzipien der Methoden eingehen soll. Dieses Problem ist recht gut gelöst, indem nur die ausgefalleneren Verfahren, die nicht in allgemeinen Lehrbüchern zu finden sind, ausführlich beschrieben werden. Ein weiterer Vorteil des Buchs ist, dass die Beiträge hinsichtlich inhaltlicher Tiefe und voraussetzender Vorkenntnisse ein einheitliches Niveau haben. Wer sich allerdings über technische Details informieren will, muss auf die angegebene Literatur zurückgreifen.

Abbildungen, die experimentelle Aufbauten oder Daten zeigen, sind reichlich vorhanden und tragen zur hohen Qualität des Buchs bei. Diese graphischen Darstellungen sind in der Regel informativ, übersichtlich und gut erläutert. Die ausgiebige Verwendung von Untertiteln in den Kapiteln ist sehr hilfreich, da diese Abschnittsüberschriften im Inhaltsverzeichnis sorgfältig aufgelistet sind und somit die Strukturierung der Kapitel gut widerspiegeln. Das Inhaltsverzeichnis ist für den Leser zum

Auffinden bestimmter Themen nützlicher als das Sachwortverzeichnis, das viele Fehler und Wiederholungen aufweist.

Das 1. Kapitel beschäftigt sich mit Oberflächenphysik, wobei zunächst die „sum frequency generation“ (SFG)-Methode (Schwingungsspektroskopie durch Mischen infraroter und sichtbarer Laserstrahlung) im Mittelpunkt steht und das Potenzial eines echten In-situ-Experiments eindrucksvoll aufgezeigt wird: Die katalytischen und spektroskopischen Daten der untersuchten Oxidation von CO am Pt-Kontakt stehen tatsächlich in direktem Zusammenhang. Der zweite Teil dieses Kapitels ist der Rastertunnelmikroskopie gewidmet und befasst sich ausschließlich mit adsorbierten Spezies und nicht direkt mit Katalyse. Es wird aber ein wichtiger Punkt aufgebracht, nämlich experimentell herbeigeführte Prozesse („tip-induced catalysis“).

Das vom Herausgeber verfasste Kapitel gibt einen guten Überblick über die Möglichkeiten zum Einsatz der NMR-Spektroskopie in In-situ-Untersuchungen der Katalyse. Als geeignetste Kernart hat sich dabei bisher ^{13}C erwiesen, und somit liegt der Schwerpunkt auf ^{13}C -NMR-Studien, die Informationen über die Oberflächenspezies und die Produkte liefern, allerdings nicht über Veränderungen des Katalysators selbst. Die Beispiele zeigen, wie mühselig und umständlich diese Methode ist. Die Ausführungen sind sehr ehrlich in Bezug auf die Grenzen der Methode: „(NMR) cannot work alone“. Auf diese Aussage folgt ein Beispiel, in dem sich NMR-Spektroskopie und eine weitere Methode sinnvoll ergänzen.

Im folgenden Kapitel zur Theorie werden die Prinzipien der Rechenmethoden zusammengefasst, was zu einem Streifzug durch die Akronyme der Theoretischen Chemie gerät. Eine Stärke dieses Beitrags ist die gewaltige Zahl der angegebenen Literaturverweise. Die Beispiele stammen alle aus dem Bereich der Säure-Base-Katalyse, beruhen auf Clustermodellen und bieten einen Vergleich der berechneten Energien (Aktivierung, Adsorption) und chemischen Verschiebungen (NMR) mit experimentellen Ergebnissen.

Das Kapitel über Raman-Spektroskopie ist geprägt durch die Forschungs-