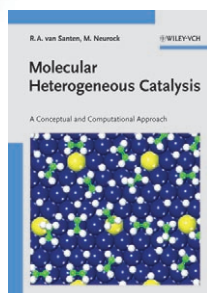




Molecular Heterogeneous Catalysis



A Conceptual and Computational Approach. Herausgegeben von *Rutger A. van Santen* und *Matthew Neurock*. Wiley-VCH, Weinheim 2006. 474 S., Broschur, 99.00 €.—ISBN 3-527-29662-X

Dieses sorgfältig verfasste und reich illustrierte Buch präsentiert sich als ein umfassendes Kompendium der modernen heterogenen Katalyse. Beide Autoren, R. A. van Santen (Technische Universität Eindhoven) und M. Neurock (Universität von Virginia), sind weltweit führende Experten auf dem Gebiet der Katalyseforschung. Sie behandeln das Thema aus dem Blickwinkel der physikalischen Chemie und machen deutlich, dass detaillierte Kenntnisse der Vorgänge auf molekularer Ebene notwendig sind, um das Phänomen Katalyse zu verstehen. Ausgangspunkt zur Beschreibung chemischer Reaktionen sind meist Elementarreaktionen und Diffusionsvorgänge an Oberflächen, und der katalytische Prozess wird als das Resultat komplexer Wechselwirkungen auf atomarer und molekularer Ebene betrachtet. Die behandelten Themen sind auf der Höhe der Zeit, wobei der Schwerpunkt auf theoretischen Studien liegt; aber auch entscheidende experimentelle Arbeiten werden vorgestellt. Die Mechanismen klassischer heterogener Katalysen werden auf molekularer Ebene detailliert beschrieben und den metallorganischen sowie enzymati-

schen Systemen gegenübergestellt. Auch über biologische Systeme wird eingehend berichtet, wobei insbesondere Theorien über das Entstehen von protozellulärem Leben erörtert werden. Von besonderem Interesse ist die Diskussion zur Theorie der chemischen Evolution, speziell zum Entwurf einer katalytisch aktiven Protozelle.

Das Buch beginnt mit einem einleitenden Kapitel, das die allgemeine Bedeutung der Katalyse herausstellt, einen kurzen Überblick über molekulare heterogene Katalysen und die theoretischen Untersuchungsmethoden gibt sowie ein Ausblick auf die folgenden Kapitel präsentiert. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der molekularen heterogenen Katalyse erläutert. Zunächst wird das Prinzip von Sabatier anhand der katalytischen Zersetzung von N_2O an Übergangsmetall- und Zeolithkatalysatoren veranschaulicht, anschließend wird auf die Theorie des Übergangszustands und die Brønsted-Evans-Polanyi-Beziehung eingegangen. Außerdem werden der Einfluss der Reaktionsumgebung diskutiert und die Druck-Material-Lücke (der oft beobachtete Unterschied der katalytischen Aktivität zwischen Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum und Katalysatoren unter normalen Reaktionsbedingungen) anhand der Methanisierung und anderer Beispiele erklärt. In diesem Zusammenhang werden auch die Einflüsse von Legierungsbildungen und Oberflächendefekten auf die Reaktivität besprochen. In weiteren Abschnitten werden u. a. Goldkatalyse und Ag/Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren behandelt, wobei die Bedeutung der Metallpartikelgröße und der Einfluss des Trägers hervorgehoben werden. Das Kapitel schließt mit Ausführungen zur induzierten Enantioselektivität an Metalloberflächen, zur Stereochemie in homogenen Systemen und zur Rekonstruktion von Oberflächen durch stark gebundene Adsorbate.

In Kapitel 3 werden theoretische Ansätze zur chemischen Bindung und zur Reaktivität an Oberflächen vorgestellt. Als Ausgangspunkt dient die quantenmechanische Betrachtung der chemischen Bindung in Molekülen. An den Beispielen F_2 und N_2 wird das Prinzip der bindenden und antibindenden Orbitale sowie die Pauli-Abstoßung

erklärt. Ferner wird die Bindung in Molekülen mithilfe der Extended-Hückel-Näherung beschrieben. Die Wechselwirkungen zwischen kleinen Molekülen und Übergangsmetalloberflächen werden anhand der Chemisorption von NH_3 und CO erläutert, wobei die grundlegenden Unterschiede in der Adsorption dieser beiden Moleküle an Übergangsmetalle herausgearbeitet werden. Molekülorbitaldiagramme und OPDOS-Diagramme veranschaulichen die Bindung von CO an Übergangsmetalloberflächen, wobei die Autoren das Blyholder-Modell zugrundelegen. Zudem erläutern sie die CO -Metall-Bindung in Carbonylkomplexen und vergleichen sie mit der Bindung von CO an Metallcluster.

Anschließend wird die Bindung von adsorbierten Atomen an Übergangsmetalloberflächen behandelt, wobei Kohlenstoff- und Sauerstoffatome als Beispiele dienen. Trends im Verhalten der chemischen Elemente werden anhand des Periodensystems erklärt. Außerdem werden die quantenmechanischen Grundlagen der Chemisorption anhand des Tight-Binding-Ansatzes und der MO-Theorie erklärt. Zum Abschluss des Kapitels 3 werden die Reaktivität adsorbierter Spezies und die spezifische Aktivierung von Bindungen behandelt. Nach einer Beschreibung der dissoziativen Adsorption von CO und ähnlichen Molekülen wird kurz auf die Bildung von C-C-Bindungen in heterogenen und homogenen Katalysen eingegangen und anschließend über die Aktivierung von CH_4 , NH_3 und H_2O berichtet. Hierbei wird ein Vergleich mit π -Systemen wie CO angestellt. Ein detaillierter Überblick über molekulare Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Spezies und Oberflächen in katalytischen Prozessen schließt dieses Kapitel ab.

In Kapitel 4 wird über die Katalyse an Zeolithen berichtet. Ein Schwerpunkt liegt auf Struktur-Aktivitäts-Beziehungen und auf dem Einfluss der Metallkomponenten. Zunächst werden allgemeine Strukturmerkmale mikroporöser Alumosilicate und die Wechselwirkungen mit adsorbierten Molekülen erläutert. Zeolithe können je nach Zusammensetzung als Brønsted- oder Lewis-Säure-Katalysatoren fungieren und außerdem als Redoxkatalysatoren

eingesetzt werden. Jeder dieser Katalysertypen wird eingehend behandelt, wobei in den Ausführungen zur Brønsted-Säure-Katalyse zahlreiche Beispiele angeführt werden. Wichtige Faktoren der Protonensäurekatalyse wie die Deprotonierungsenergie bestimmter Zeolithe, die Stabilisierung des intermediären Carbokations durch das negativ geladene Zeolithgerüst und Struktureffekte werden erörtert. Zeolithische Lewis-Säure-Katalysatoren erhält man durch Ionenaustausch mit Lewis-Säuren wie Zn^{2+} , und ihr katalytisches Potenzial wird am Beispiel der Hydrolyse von Acetonitril aufgezeigt. Als interessante Beispiele von Redoxkatalysen werden die katalytische Oxidation von Alkenen durch O_2 an $\text{M}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{PO}_4$ -Systemen ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$), die selektive photokatalytische Oxidation von Alkenen und die selektive Oxidation von Benzol durch N_2O an Fe-Zeolithen beschrieben. Das Kapitel endet mit Ausführungen über Zeolithkatalysezyklen, katalytische Selektivität und Diffusionseffekte.

Aufbauend auf den bis dahin erklärten Konzepten zur Reaktivität von Metallzentren und Zeolithen werden in Kapitel 5 fundamentale Kenntnisse über die Reaktivität von Metalloxiden und Metallsulfiden vermittelt. Nach einer Einführung in die Elektrostatik von Oxid- und Sulfidoberflächen auf der Grundlage von Paulings Konzepten der Valenz und Überschussladungen wird die Reaktivität hydroxylierter Al_2O_3 - und TiO_2 -Oberflächen erörtert. Dieses etwas eingeschränkte Ionenmodell wird anschließend durch die Berücksichtigung kovalenter Wechselwirkungen ergänzt. Mithilfe des erweiterten Modells wird dann die Bindung in RuO_2 und die Adsorption von CO an $\text{RuO}_2(110)$ beschrieben. Ausführungen zur Hybridisierung von Atomorbitalen an Oberflächen und die Acidität von Brønsted-Säuren schließen sich an. Zum Schluss werden selektive Oxidationen an Oxidoberflächen vorgestellt.

Metalloxide sind eine Substanzklasse mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Anhand zahlreicher Beispiele wird aufgezeigt, wie die Eigenschaften dieser Systeme ihre Reaktivität beeinflussen. Beispielsweise wird erklärt, dass bei der Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid an Vanadiumpyrophosphat sowohl die Lewis-Säure-Zen-

tren der Vanadiumionen als auch die Brønsted-Säure-Zentren der Pyrophosphatgruppen zur Aktivität und Selektivität beitragen. Weitere Beispiele wie die Oxidation von Methan an HPV-Mo-Keggin-Strukturen und die Umsetzung von NO mit NH_3 an Vanadiumoxid werden besprochen.

Der letzte Abschnitt in Kapitel 5 ist den Metallsulfidoberflächen gewidmet. Explizit wird die Oberfläche von MoS_2 untersucht. Besonders die Form und Elektronenstruktur von in inerten Trägern dispergierten MoS_2 -Partikeln werden erörtert. Die Hydrodesulfurierung von Thiophen an Co^{2+} -modifiziertem MoS_2 wird als Beispiel für eine Steigerung der katalytischen Aktivität von Metallsulfidoberflächen angeführt.

Wasser und andere polare Lösungsmittel können bestimmte organische Reaktionen beeinflussen, indem sie Ladungstrennungen stabilisieren und den Protonen- und Elektronentransfer erleichtern. In Kapitel 6 wird berichtet, wie sich diese Effekte auf heterogene Katalysen in wässrigem Medium auswirken können. Auch der Effekt einer angelegten Spannung auf heterogene Katalysen (Elektrokatalysen) wird beschrieben. Nach einer kurzen Einleitung wird detailliert auf das Verhalten von Wasser an Übergangsmetalloberflächen und die Aktivität der entstehenden Spezies eingegangen. Anschließend wird das Thema Elektrokatalyse aufgegriffen, wobei u. a. Näherungsmethoden zusammengestellt wurden, mit deren Hilfe elektrochemische Systeme modelliert werden können. Beispielsweise werden die Strukturen und Ladungen von Wasserspezies an $\text{Pd}(111)$ und $\text{Cu}(111)$ in Abhängigkeit von der angelegten Spannung beschrieben. Neben weiteren katalytischen Systemen in Lösung und elektrochemischen Katalysen wird im letzten Teil des Kapitels die Synthese von Vinylacetat durch Pd-katalysierte Acetoxylierung von Ethen vorgestellt. In diesem Prozess vermittelt Wasser die heterolytische Spaltung von Essigsäure, die ansonsten hauptsächlich homolytisch gespalten wird. Außerdem wird verdeutlicht, dass sich in der wässrigen Schicht auf der Pd-Oberfläche Palladiumionen oder reduzierte Pd-Cluster lösen, die als homogene Katalysatoren wirken. Die elektrokatalytische Oxidation von NH_3 wird ebenfalls erörtert,

wobei besonders der Einfluss des Potentials und des zugefügten Wassers auf die Selektivität und katalytische Aktivität herausgestellt wird. Potentialeffekte sind auch ein Thema im Abschnitt über die elektrochemische Reduktion von NO. Am praktischen Beispiel der elektrokatalytischen Oxidation von CO wird der Einfluss der Oberflächentopologie verdeutlicht.

Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Enzymchemie, wobei Parallelen zwischen der enzymatischen und chemischen Katalyse aufgezeigt werden. In einer kurzen Einleitung wird auf die Michaelis-Menten-Gleichung, auf Struktur-Aktivitäts- und Struktur-Selektivitäts-Beziehungen sowie auf allosterische Effekte eingegangen. Anhand der Phosphorylierung von Glucose durch Hexokinase wird das in der Enzymkatalyse gebräuchliche Modell der induzierten Passform eingeführt. Darüber hinaus wird über die Rotation der ATP-Synthase berichtet und ein Vergleich zwischen der Hydrolyse von CO_2 durch Carboanhydrase und der Hydrolyse von Acetonitril durch Zn^{2+} -modifizierte Zeolithe angestellt. Thema des nächsten Abschnitts ist der Entwurf von Modellverbindungen, die katalytisch aktive Zentren in Enzymen nachahmen können. Zahlreiche Beispiele werden vorgestellt, z. B. ein Chymotrypsin-Mimetikum und die künstliche Hydrolyse einer Organophosphorverbindung. Es folgen Beschreibungen enzymatischer Oxidationen mit Monooxygenasen und Dioxygenasen. Unter anderem werden die Hydroxylierung von C-H-Bindungen mithilfe von Cytochrom p450 und der Katalysezyklus der Mo-Sulfitoxidase beschrieben. Abschließend werden enzymatische Reduktionen und elektrostatische Effekte in Enzymhöhlräumen behandelt. Der Mechanismus dieses Reaktionstyps wird am Beispiel der Stickstoff-Fixierung veranschaulicht.

Die Selbstorganisation in katalytischen Systemen steht in Kapitel 8 im Mittelpunkt. Zunächst wird das Thema katalytische Selbstreparatur am Beispiel der Hydrodesulfurierung von Thiophen an einem Ni-Cluster kurz erläutert und im Vergleich zwischen der Epoxidierung von Alkenen an Ti/SiO_2 -Gelen und Ti-Zeolithen weiter vertieft. Anschließend wird die Oxidation von CO an $\text{Pt}(100)$

unter dem Aspekt synchronisierter Reaktionszentren beleuchtet. Die Adsorption einer bestimmten Menge von CO an stabilem Pt(100)_{hex}, an dem eine Dissoziation von O₂ nicht erfolgen kann, induziert eine Umordnung zu metastabilem Pt(100), das O₂ spalten kann. Mit der Desorption des resultierenden CO₂ und der folgenden Rückbildung von Pt(100)_{hex} wird der Reaktionszyklus vervollständigt. Nach einigen Ausführungen zu den physikalischen Aspekten der Selbstorganisation kommen die Themen Immunantwort und evolutionäre Katalyse zur Sprache. Form und Funktion von Antikörpern werden erklärt, wobei insbesondere die F_{ab}-Fragmente und ihre Wechselwirkungen mit Antigenen beschrieben werden. Nachdem einige Anwendungen von Antikörpern als selektive Katalysatoren vorgestellt wurden, erfolgt eine kurze Erörterung der gerichteten Evolution als ein Weg zu neuen Enzymen. Ein interessanter Bericht über die Herstellung von silicatischem Silicalit schließt sich an. Dieses zeolithische Material ist ein eindrucksvolles Beispiel für die Prinzipien der gerichteten Evolution (zur Bildung des Si₃₃-Clusters als Primärstruktur) wie auch der Selbstorganisation (zur Bildung der Sekundärstruktur und höherer Strukturen). Der letzte Abschnitt ist computergestützten Rechenmethoden im Bereich der gerichteten Evolution gewidmet.

Das sicher interessanteste Kapitel des Buches ist Kapitel 9, das die Be-

deutung heterogener katalytischer Systeme für die Entstehung von Leben erörtert und außerdem über Biomineralisationen berichtet. Eine Zusammenfassung des derzeitigen Wissens über den Ursprung protozellulärer Systeme leitet dieses fesselnde und höchst informative Kapitel ein. Wichtige physikalische Konzepte werden erläutert, und die beiden chemischen Modelle zur Entstehung des Lebens – das RNA-Welt-Modell und das Oparin-Modell – werden gegenübergestellt. Besonderes Augenmerk gilt dem Phänomen der Homochiralität. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich mit dem Bereich der artifiziellen katalytischen Chemie. Hier werden das GARD-Modell („Graded Autocatalysis Replication Domain“) und das LAC-Modell („Lattice Artificial Chemistry“) vorgestellt. Des Weiteren werden mithilfe von rechnergestützten Modellen die Bedingungen für die Entstehung künstlichen Lebens untersucht. Im letzten Abschnitt wird am Beispiel der Biosynthese der Zellwand von Diatomeen die Biomineralisation poröser SiO₂-Strukturen beschrieben. Am Ende des Kapitels werden Überlegungen angestellt, wie eine evolutionär adaptive Katalysatorepigenese erreicht werden kann. Eine sehr nützliche Zusammenfassung der wichtigsten, in den vorangegangenen Kapiteln erwähnten Katalysekonzepte findet sich schließlich in Kapitel 10.

Das Buch bietet einen umfassenden Überblick über aktuelle Forschungs-

ergebnisse in der molekularen heterogenen Katalyse. Die behandelten Themen sind hochaktuell und dürften jeden interessieren, der sich über Katalyse oder Oberflächenchemie eingehend informieren will. Das Buch präsentiert die Ergebnisse zahlreicher quantenmechanischer Berechnungen mit diversen Methoden, einschließlich Monte-Carlo-Simulationen und Moleküldynamik-Methoden. Es wird ein allgemeines Konzept zum Verständnis der Katalyse entwickelt, wobei heterogene und homogene sowie enzymatische Katalysen gegenübergestellt werden. Die Ausführungen sind gut verständlich und werden durch zahlreiche Abbildungen illustriert. Einige Druckfehler sind aufgefallen, die aber nicht gravierend sind. Ein nützlicher Anhang ist vorhanden, der die zahlreichen Methoden übersichtlich zusammenfasst. Das Buch ist Studierenden nach dem Diplom, Forschern im Bereich der heterogenen Katalyse und jedem, der sich für die chemischen und physikalischen Vorgänge auf molekularer Ebene interessiert, sehr zu empfehlen.

Paul Crawford, Peijun Hu
School of Chemistry
The Queen's University of Belfast
(Großbritannien)

DOI: 10.1002/ange.200685427