

7. ›Design‹ in der chemischen Synthese – eine Fiktion?¹

Martin Jansen und J. Christian Schön

7.1 EINLEITUNG

Der Prozess der wissenschaftlichen Erkenntnis in den Naturwissenschaften läuft in einem durchaus hierarchischen Sinne stufenartig ab. Am Anfang stehen dabei Beobachtung und Messung, deren Resultate den ständig wachsenden Fundus an faktischem Wissen bilden. In den nächsten Schritten werden die Einzelbeobachtungen systematisiert, werden Zusammenhänge aufgezeigt und diese mathematisch formalisiert. Auf der höchsten Ebene werden schließlich allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten abgeleitet (Induktion), die, besonders erstrebenswert, Ursache-Wirkungs-Beziehungen erkennen lassen. Die Reife einer wissenschaftlichen Disziplin lässt sich in diesem Sinne daran messen, inwieweit neuartige Experimente kontrolliert und gezielt durchgeführt werden können, oder allgemeiner gefasst, inwieweit und mit welcher Genauigkeit Ereignisse in unserer materiellen Umgebung richtig prognostiziert werden können. Dieses ist das Entwicklungsstadium, in dem die Theorie beginnt, das Experiment herauszufordern und Thesen aufzustellen, die experimentell zu verifizieren sind, und die oben beschriebene induktive Vorgehensweise in eine deduktive umschlägt.

In der Chemie hat sich der induktive Ansatz als besonders erfolgreich erwiesen. Reduziert man diese Disziplin auf eines ihrer Hauptanliegen, nämlich die Synthese neuer Verbindungen, und versucht den heute erreichten Stand zu bewerten, so kommt man zu dem Schluss, dass in den zurückliegenden zweihundert Jahren auf überwiegend experimentellem Wege Großartiges geleistet wurde: In wichtigen Teilgebieten der Synthesechemie ist man heute mit eindrucksvoller Zuverlässigkeit in der Lage, sowohl noch unbekannte Verbindungen als Syntheseeziele zu formulieren als auch gangbare Syntheseschritte zu deren Realisierung

1 | Der vorliegende Beitrag ist ein Nachdruck des gleichnamigen Artikels aus der Zeitschrift *Angewandte Chemie*, 118, 2006, 3484-3490. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.

vorauszuplanen. Die inzwischen dokumentierten zahllosen Beispiele einer derartigen nahezu vollständigen Kontrolle der Synthese haben den Eingang klangvoller Begriffe wie ›Maßschneidern‹ oder ›Synthesestrategie‹ in die einschlägige Literatur provoziert. In jüngerer Zeit erfreut sich in diesem Zusammenhang der Begriff ›Design‹ besonderer Beliebtheit. Dabei wird er nicht nur im Sinne von ›Design‹ der Zusammensetzung und Struktur einer neuen Verbindung, sondern auch (von Teilen) ihres Eigenschaftsspektrums verwendet. Als Beleg sei eine kleine Auswahl an Überschriften von Veröffentlichungen der jüngeren Vergangenheit angeführt: *Turning Down the Heat: Design and Mechanism in Solid-State Synthesis*,² *Design of Solids from Molecular Building Blocks: Golden Opportunities for Solid State Chemistry*,³ *Reticular synthesis and the design of new materials*,⁴ *Looking for design in materials design*.⁵

Diese und viele weitere hier unerwähnte Beispiele mögen belegen, wie verbreitet man sich heute dieser Aufmerksamkeit und Anerkennung heischenden Begriffs bedient. Sein Gebrauch im Zusammenhang mit der Synthese chemischer Verbindungen und erst recht mit der Einstellung bestimmter Stoffeigenschaften birgt allerdings die Gefahr, dass ein falscher Eindruck von den Gestaltungsmöglichkeiten des Chemikers erweckt wird. Darüber hinaus liegt in vielen Fällen der unkorrekten Wortwahl ein unzutreffendes konzeptionelles Verständnis zugrunde.

In der allgemein akzeptierten Definition umfasst der Vorgang des ›Designens‹ den Entwurf einer Topologie/Gestalt/Form, die eine vorgegebene Funktion möglichst gut erfüllt und darüber hinaus als ästhetisch empfunden wird. Als weiterer konstitutiver Aspekt wird dem ›Designen‹ im Allgemeinen auch eine künstlerische Komponente zugesprochen und dadurch mit einer Selbstexpression des Designers verknüpft. Auf dieser Grundlage entwickelten klassische Stilschulen, wie das Bauhaus, ihren spezifischen Duktus (siehe Abbildung 7.1 und 7.2). Neben dieser Hauptbedeutung von ›designen‹, die in allen Sprachen und Kulturen die gleiche ist, gibt es verschiedene einschränkende Definitionen. Meist geht es dabei um die Konkurrenz, die Gewichtung oder das gegenseitige Bedingen von Funktionalität und Ästhetik. Die engste Begriffsbestimmung, die im Englischen als Nebendefinition auftritt, sieht im ›Designen‹ den rein technischen Vorgang der Herstellung eines Gegenstandes nach einem Entwurf, ohne Wertung seiner Funktion oder Schönheit. Jede der Definitionen unterstellt jedoch einen gestalterischen Freiraum, eine

2 | Vgl. Andreas Stein, S.W. Keller, T.E. Mallouk: *Turning Down the Heat: Design and Mechanism in Solid-State Synthesis*, in: *Science*, 259(5101), 1993, 1558-1564.

3 | Vgl. Omar M. Yaghi, M. O'Keeffe, M. Kanatzidis: *Design of Solids from Molecular Building Blocks: Golden Opportunities for Solid State Chemistry*, in: *Journal of Solid State Chemistry*, 152(1), 2000, 1-2.

4 | Vgl. Omar M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim: *Reticular synthesis and the design of new materials*, in: *Nature* 423, 2003, 705-713.

5 | Vgl. Mark E. Eberhart, D.P. Clougherty: *Looking for design in materials design*, in: *Nature Materials*, 3, 2004, 659-661.

bloße Auswahl aus vorgegebenen und unveränderlichen Topologien wird in keiner Sprache mit dem Begriff »designen« assoziiert. Im Folgenden wollen wir versuchen zu zeigen, dass ein solcher Freiraum der Gestaltung im Zusammenhang mit der Synthese neuer chemischer Verbindungen nicht gegeben ist.

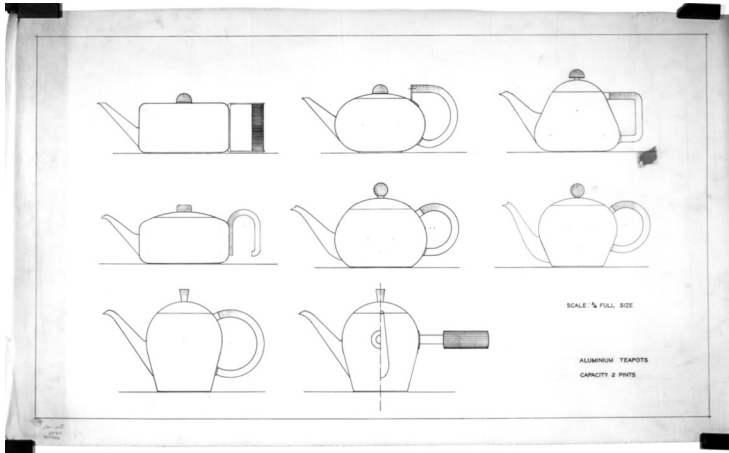


Abbildung 7.1: Walter Gropius: Entwurfszeichnung für acht Teekannen aus Aluminium, 1935. Bildnachweis: Bauhaus Archiv Berlin, Inv. Nr. 5886.



Abbildung 7.2: Walter Gropius: Teekanne (Entwurf). The London Aluminium Co. Ltd., Birmingham. Der einzige Typ von Kanne, der nach Entwürfen in Abb. 7.1 gefertigt wurde. Bildnachweis: Bauhaus Archiv Berlin, Inv. Nr. 7186.

7.2 DAS KONZEPT DER ENERGIELANDSCHAFT CHEMISCHER STOFFE

Als Basis für eine allgemeingültige, alle Stoffklassen umfassende Erörterung etwa gegebener Gestaltungsmöglichkeiten eines Synthesechemikers im Sinne von Design ziehen wir unser Konzept für die Syntheseplanung in der Festkörperchemie heran.⁶ Im Unterschied nämlich zur Molekülchemie – insbesondere des Kohlenstoffs –, die über ein großes Repertoire effizienter Methoden zur zielgerichteten Syntheseplanung verfügt, ist man bei der Präparation neuer Festkörper im Allgemeinen nicht in der Lage, zuverlässig zu planen und ist daher immer noch auf eine explorative Vorgehensweise angewiesen. Mit der Suche nach Abhilfe beschäftigen wir uns seit Längerem und folgen seit 14 Jahren einer konkreten Konzeption. Grundlage unseres Ansatzes ist die Projektion der gesamten Welt der bekannten und der noch nicht hergestellten, aber existenzfähigen chemischen Verbindungen auf eine Energielandschaft. Vereinfachend kann unser Konzept anhand des Konfigurationsraumes erläutert werden, der im Anhang des Designartikels mit den übrigen involvierten Räumen definiert und in Beziehung gesetzt wird.⁷ Ein Punkt im Konfigurationsraum entspricht einer Atomkonfiguration, und alle Atomkonfigurationen, die gemeinsam eine lokal ergodische Region auf der Beobachtungszeitskala bilden, stellen in ihrer Gesamtheit eine existenzfähige (meta)stabile chemische Verbindung auf dieser Zeitskala dar. Insbesondere bei tiefen Temperaturen entspricht der Bereich um jedes Minimum der potenziellen Energie einer existenzfähigen Verbindung. Zur Vereinfachung der Nomenklatur sprechen wir im Folgenden immer von Minima, auch wenn es sich um einen größeren lokal ergodischen Bereich handelt, der viele Einzelminima umfasst.

6 | Vgl. Martin Jansen: *Wege zu Festkörpern jenseits der thermodynamischen Stabilität*, (Abhandlungen der Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften, Bd. N420), Opladen: Wissenschaftsverlag 1996; J. Christian Schön, M. Jansen: A first step towards planning of syntheses in solid state chemistry: determination of promising structure candidates using global optimization, in: *Angewandte Chemie*, 108, 1996, 1358-1377 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 35, 1996, 1286-1304); J. Christian Schön, M. Jansen: Determination, prediction and understanding of structures, using the energy landscapes of chemical systems (Part I), in: *Zeitschrift für Kristallographie*, 216, 2001, 307-325; J. Christian Schön, M. Jansen: Determination, prediction and understanding of structures, using the energy landscapes of chemical systems (Part II), in: *Zeitschrift für Kristallographie*, 216, 2001, 361-383; Martin Jansen: Ein Konzept zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie, in: *Angewandte Chemie*, 114, 2002, 3896-3917 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 41, 2002, 3746-3766); J. Christian Schön, M. Jansen: From configuration space to thermodynamic space: Predicting new inorganic solids via global exploration of their energy landscapes, in: *Solid State Chemistry of Inorganic Materials V*, Proceedings of the MRS-meeting, 848, (Boston, December 2004), 333-344.

7 | Vgl. Martin Jansen, J.C. Schön: ›Design‹ in der chemischen Synthese – eine Fiktion?, in: *Angewandte Chemie*, 118, 2006, 3489f.

Eine solche Beschreibung der Welt chemischer Verbindungen durch den Konfigurationsraum und eine ihm zugeordnete Energielandschaft eröffnet unmittelbar zugängliche und ganz grundlegende Einsichten.

- a) In einer eindeutigen Beziehung gehört zu jedem Minimum der Energielandschaft eine existenzfähige Verbindung, und umgekehrt lässt sich jeder realisierten oder realisierbaren chemischen Verbindung ein Minimum zuordnen. Aus diesem Grunde ist diese Darstellung umfassend und schließt alle kinetisch und thermodynamisch stabilen Atomkonfigurationen ein, unabhängig etwa vom Aggregatzustand, vom Vorhandensein oder Fehlen kristalliner Ordnung oder von der jeweiligen Teilchengröße (nano-, meso- oder makroskopisch). Als ein willkommener Nebenaspekt werden konstruierte Gegensätze und nutzlose Polarisierungen wie die zwischen natürlichen und synthetischen Stoffen,⁸ belebter und unbelebter Materie oder zwischen Festkörper- und Molekülchemie aufgelöst, zumindest aber relativiert.
- b) Die in der Vergangenheit, aber auch heute oft noch feststellbare, beinahe reflexartige Überbetonung der Frage, ob eine hypothetische Verbindung ›thermodynamisch stabil‹ sei, erweist sich im Bezug auf ihre Realisierbarkeit als unangebracht. Die einzig notwendige Voraussetzung für die Herstellbarkeit einer Verbindung ist, dass sie einem lokalen Minimum zuzuordnen ist, also mindestens kinetisch stabil ist.
- c) Die Struktur der Energielandschaft, wie sie dem Raum aller denkbaren atomaren Konfigurationen zugeordnet werden kann, ist naturgesetzlich (durch die Summe aller interatomaren Wechselwirkungen) festgelegt. Damit sind unter gegebenen Randbedingungen globale wie lokale Minima und folglich alle im thermodynamischen Sinne stabilen wie metastabilen Verbindungen vorgeprägt.
- d) Die hier beschriebene Vorgehensweise ist deduktiv und stellt damit einen Paradigmenwechsel gegenüber dem früher in der Chemie bevorzugten induktiven Ansatz dar.

Synthesechemie zu betreiben heißt in unserem Bild, die Landschaft der freien Enthalpie zu erkunden, was in der Vergangenheit überwiegend experimentell durch den präparativ arbeitenden Chemiker betrieben wurde. Einer solchen Vorgehensweise tritt mehr und mehr die theoretische Erkundung an die Seite, die verständlicherweise für kleinere Moleküle bislang am weitesten entwickelt ist. Die beiden Zugänge stehen nicht in Opposition zueinander, sie ergänzen sich vielmehr. Die Computerchemie wird zumindest auf längere Sicht billiger und schneller sein und die präparativ-explorative Arbeit nachhaltig stützen können.

8 | Roald Hoffmann: *The Same and Not the Same*, New York: Columbia University Press 1995 (deutsche Übersetzung: Roald Hoffmann: *Sein und Schein. Reflexionen über die Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH 1995).

Die klassisch präparative Chemie bleibt allerdings unverzichtbar, da der praktische Nutzen aus einem Stoff trivialerweise nur dann gezogen werden kann, wenn dieser auch faktisch verfügbar ist. Die Anforderungen an die Synthesekunst der Chemiker werden eher noch steigen, denn die Modellierungen ergeben durchaus überraschende, ja exotische Strukturvorschläge, deren Realisierungen bei Aufbietung selbst des modernen Methodenrepertoires große Herausforderungen darstellen. Auch bleibt die experimentelle Verifizierung grundsätzlich letzte Instanz bei der Bewertung der Richtigkeit einer Prognose.

Die Quintessenz dieser Betrachtungen in Bezug auf den Gegenstand dieses Essays ist eindeutig: Aufgrund der erwähnten Äquivalenz von existenzfähigen Verbindungen mit eindeutig vorbestimmten lokal ergodischen Regionen der Energielandschaft chemischer Systeme, fehlt für eine (freie/willkürliche) Gestaltung von Zusammensetzungen und/oder Topologien chemischer Verbindungen durch den Menschen jeglicher Spielraum, und ein ›Design‹ ist folglich nicht möglich, kurz, »die Menschen sind die Entdecker und nicht die Schöpfer chemischer Welten«. ⁹ Besonders abwegig ist es, von einer gewünschten Stoffeigenschaft ausgehend ein entsprechendes (neues) Material ›designen‹ zu wollen, ¹⁰ weil eine Eigenschaft kein Kriterium für die Existenzfähigkeit einer Verbindung sein kann: In einem ersten Schritt ist die Existenzfähigkeit einer Verbindung nachzuweisen, dann kann unter Umständen aus Zusammensetzung und Struktur das Spektrum ihrer Eigenschaften abgeleitet werden.

7.3 WARUM IST DER GLAUBE AN DIE MÖGLICHKEITEN DES ›DESIGNS‹ VON CHEMISCHEN VERBINDUNGEN SO VERBREITET?

Angesichts dieser leicht nachvollziehbaren Betrachtungen ist es erstaunlich, wie verbreitet und hartnäckig sich der Glaube an eine Gestaltungsmöglichkeit des Wissenschaftlers im Sinne von ›Design‹ in der chemischen Synthese hält. Psychologisch verständlich wird eine solche Auffassung möglicherweise, wenn man sich das in Teilbereichen der Chemie erreichte wirklich bewundernswerte Ausmaß an Kontrolle und Planbarkeit von Synthesen vor Augen führt. Dies zusammen mit der unvorstellbaren Vielfalt möglicher chemischer Verbindungen (›kombinatorische Explosion!‹) ¹¹ könnte leicht den falschen Eindruck vermitteln, man könne Ensembles von Atomen mit einer bestimmten Struktur oder gar Eigenschaft in

9 | Vgl. Schön, Jansen, A first step towards planning of syntheses in solid state chemistry, 1996.

10 | Vgl. Eberhart, Clougherty, Looking for design in materials design, 2004; Martin Jansen, J.C. Schön: Rational development of new materials – putting the cart before the horse?, in: *Nature Materials* (Corresp.), 3, 2004, 838.

11 | Vgl. Jansen, Ein Konzept zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie, 2002.

einem schöpferischen Akt, etwa wie ein Kunstwerk, erschaffen. Natürlich bleibt die Landschaft der Verbindungen auch in Bereichen sehr nahe beieinanderliegender Minima diskret und sind die Gleichgewichtstopologien unveränderbar. In Wirklichkeit handelt es sich bei einer erfolgreichen Syntheseplanung stets um ein Antizipieren (Vorhersagen, Identifizieren oder intuitives Erahnen) einer noch unbekannten Verbindung, d.h. eines vorgeprägten lokalen Minimums auf der Energiehyperfläche. Zugehörige Strukturen, einschließlich möglicher Isomere und polymorpher Modifikationen, Gleichgewichtsabstände oder Stoffeigenschaften wie Schmelzpunkte oder Dichten sind vorgegeben und bleiben einem »Design« verschlossen.

Auffällig ist, wie unterschiedlich weit das Instrumentarium für eine Syntheseplanung in den verschiedenen Stoffklassen der Chemie entwickelt ist. Ganz ohne Zweifel am weitesten fortgeschritten ist in dieser Hinsicht die organische Synthese. Hier kann man mit scheinbar spielerischer Leichtigkeit selbst komplexere existenzfähige Molekülstrukturen entwerfen, ohne aufwändige Hilfsmittel einsetzen zu müssen.¹² Die Gründe hierfür sind vielschichtig. Auf die Chemie des Kohlenstoffs ist in den zwei zurückliegenden Jahrhunderten der wissenschaftlichen Chemie sicherlich der größte Teil der für die Chemie verfügbaren Ressourcen verwandt worden. Der so erarbeitete reiche Erfahrungsschatz, zusammen mit einer gewissen Uniformität im Bindungsverhalten von Kohlenstoff, unter anderem seiner Neigung zu homoatomarer Verkettung, ermöglicht in besonderer Weise Extrapolationen und damit Vorhersagen noch unbekannter Molekülverbindungen. Dass ein System von praktisch universell verknüpfbaren Strukturinkrementen entwickelt werden konnte, hat seine physikalische Ursache in der Tatsache, dass die Stereochemie des Kohlenstoffs und vieler anderer Nichtmetalle weitgehend durch lokale, kovalente Bindungskräfte determiniert ist und langreichweitige Bindungskräfte vernachlässigbar, zumindest nicht strukturbestimmend sind. Für die Realisierung des jeweiligen Syntheseziels steht mittlerweile ein wirkungsvolles Instrumentarium zur Verfügung.¹³ Das entscheidende Stichwort ist Selektivität durch kinetische Kontrolle, wobei durch Verwendung von funktionellen Gruppen, Schutzgruppen oder Auxiliaren die jeweils gewünschte Chemo-, Regio-, Positions- oder Stereoselektivität erreicht wird. Dieser Situation noch recht nahe kommen Teilbereiche der anorganischen Molekülchemie, wenn

12 | Vgl. Elias J. Corey: Die Logik der chemischen Synthese: Vielstufige Synthesen komplexer »carbogener« Moleküle (Nobel-Vortrag), in: *Angewandte Chemie*, 103, 1991, 469-479 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 30, 1991, 455-465).

13 | Vgl. Corey, Die Logik der chemischen Synthese, 1991; Kyriacos C. Nicolaou, E. J. Sorensen: *Classics in Total Synthesis*, Weinheim: Wiley-VCH 1996; Michael B. Smith, J. March: *Advanced Organic Chemistry*, (5. Aufl.), New York Wiley-Interscience 2001; Ivar Ugi, J. Bauer, K. Bley, et al.: Die computerunterstützte Lösung chemischer Probleme eine neue Disziplin der Chemie, in: *Angewandte Chemie*, 105, 1993, 210-239 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 32, 1993, 201-227).

in konzeptionell angelegten Vorgehensweisen etwa unter Ausnutzung elektronischer oder sterischer Effekte und Einsatz von Reaktionsschritten mit hoher Zugkraft wie z.B. Salzeliminierungen eine bestimmte Konfiguration gezielt realisiert wird.¹⁴

Aktuell erlebt das Gebiet der ›Koordinationspolymere‹¹⁵ (ein Begriff, der schon 1964 geprägt wurde)¹⁶ eine weltumfassende Blüte¹⁷ und zeitigt geradezu spektakuläre Erfolge¹⁸. Insbesondere stehen die Varianten mit offenporigen, dreidimensionalen Gerüststrukturen im Fokus, weil ihnen ein besonderes Potenzial für wichtige Anwendungen wie Gasspeicherung oder heterogene Katalyse zugesprochen wird. Bei dieser Verbindungsklasse hat sich ein geradezu inflationärer Gebrauch des Begriffs ›Design‹ herausgebildet. Wie in der organischen Chemie bedient man sich auch hier eines Systems unabhängiger Strukturinkremente, die über Polykondensation oder Donor-Acceptor-Wechselwirkungen aneinander gebunden werden. Die dafür benötigten Baueinheiten müssen unter den Reaktionsbedingungen und für die Reaktionsdauer beständig sein und die für die Verknüpfungen richtigen ›Haftstellen‹ aufweisen. Bei kluger Wahl der Inkremente ist, häufig auch ohne Einsatz aufwändiger Hilfsmittel, eine sehr zuverlässige Vorhersage von Strukturen möglich. Da es sich bei den angestrebten Verbindungen um kollektive Festkörper handelt, greifen hier die Konzepte der Molekülchemie zur Steuerung der Synthese allerdings nicht. Die Lenkung auf eine Zielverbindung muss vielmehr über die Kontrolle des Löslichkeitsproduktes sowie der Keimbildung und -selektion erfolgen.¹⁹ In diesem Punkt ist die Kluft zwischen vorgege-

14 | Vgl. Christoph Elschenbroich: *Organometallchemie*, Stuttgart: Teubner 2005.

15 | Vgl. Christian Robl: Polyoxometalates and Coordination Polymers, in: Luigi Fabbrizzi, A. Poggi (Hg.): *Chemistry at the Beginning of the Third Millenium*, Berlin u.a.: Springer 2000, 278-303; Christoph Janiak: Engineering coordination polymers towards applications, in: *Dalton Transactions*, 14, 2003, 2781-2804.

16 | Vgl. John C. Bailar, Jr.: Coordination Polymers, in: William L. Jolly (Hg.): *Preparative Inorganic Reactions*, New York: Wiley-Interscience 1964, 1-25.

17 | Vgl. Yaghi, et al., Reticular synthesis and the design of new materials, 2003; Anthony K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau: Anorganische Materialien mit offenen Gerüsten, in: *Angewandte Chemie*, 111, 1999, 3466-3492 (*Angewandte Chemie*, Int.Edition, 38, 1999, 3268-3292); Chintamani N.R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan: Offene Metallcarboxylat-Architekturen, in *Angewandte Chemie*, 116, 2004, 1490-1520 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 43, 2004, 1466-1496); Susumu Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro: Funktionale poröse Koordinationspolymere, in: *Angewandte Chemie*, 116, 2004, 2388-2430 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 43, 2004, 2334-2375).

18 | Vgl. Gérard Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, et al.: A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, in: *Science*, 309, 2005, 2040-2042; Adrien P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, et al.: Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, in: *Science*, 310(5751), 2005, 1166-1170.

19 | Vgl. Jansen, Ein Konzept zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie, 2002.

bener und tatsächlich erreichter Kontrolle unangenehm weit. Auch sei an dieser Stelle kritisch angemerkt, dass in aller Regel in Fällen, in denen erfolgreiche Synthese nach ›Design‹ reklamiert wird, Design und Realisierung in derselben Arbeit publiziert wurden. Dieses erscheint uns wenig überzeugend.

In der Festkörperchemie sind mit den klassischen Ansätzen nur sehr eingeschränkt Vorhersagen möglich. Sie beziehen sich meist auf Extra- und Interpolationen von Strukturfamilien wie Perowskiten, Spinellen oder Kochsalzvarianten.²⁰ Bei bestimmten Stoffklassen, etwa den Oxosilicaten, wurde erfolgreich auch auf der Basis des tetraedrischen Bauelements SiO_4 systematisiert und prognostiziert.²¹ Mit Abstand am schwierigsten ist die Vorhersage möglicher Zusammensetzungen und Strukturen bei den intermetallischen Phasen.²² Allen Stoffgebieten, für die die Möglichkeit eines ›Designs‹ von Synthesezielen und -wegen unterstellt wird, ist gemeinsam, dass sich dort die Verbindungen gedanklich in Strukturinkremente zerlegen lassen, aus denen sie auch tatsächlich aufgebaut werden können. Dieses Planen und Systematisieren von chemischen Verbindungen durch Aneinandersetzen von monomeren oder oligomeren Baueinheiten hat in der Chemie eine lange Tradition. Hier angeführt seien Beispiele wie die Kohlenwasserstoffe und ihre Isomere oder die Silicatchemie²³ bis hin zur Beschreibung von Zeolithen über sekundäre Baueinheiten (SBUs),²⁴ wobei auch mathematische Instrumente, etwa die Graphentheorie,²⁵ herangezogen werden. Diese Beschränkung auf bestimmte Verbindungsklassen ist, wie wir oben diskutiert haben, natürlich überwindbar, wenn man zur globalen Erkundung der chemischen Energielandschaft übergeht. Diese Vorgehensweise ist viel aufwändiger, aber insofern korrekter und umfassender, als keine Vorfestlegungen bezüglich bestimmter, im Syntheseprozess unveränderlicher Baueinheiten getroffen werden.

20 | Vgl. Ulrich Müller: *Anorganische Strukturchemie*, Stuttgart: Teubner 1992; Bruce G. Hyde, S. Andersson: *Inorganic Crystal Structures*, New York: Wiley-Interscience 1989.

21 | Vgl. Friedrich Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Berlin u.a.: Springer 1985.

22 | Vgl. Linus Pauling: The electronic structure of metals and alloys, in: *Theory of Alloy Phases*, (American Society for Metals, Cleveland), 1956, 220-242; Reinhard Nesper: Chemische Bindungen – intermetallische Verbindungen, in: *Angewandte Chemie*, 103, 1991, 805-837 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 30, 1991, 789-817).

23 | Vgl. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, 1985; S. Han, J. V. Smith: Enumeration of four-connected three-dimensional nets. I. Conversion of all edges of simple three-connected two-dimensional nets into crankshaft chains, in: *Acta Crystallographica Section A*, 55, 1999, 332-341.

24 | Vgl. Walter M. Meier, D. H. Olson: *Handbook of Zeolite Structure Types*, London: Butterworth 1987.

25 | Vgl. George Pólya: Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen, und chemische Verbindungen, in: *Acta Mathematica*, 68, 1937, 145-254; S. J. Chung, T. Hahn, W. E. Klee: Nomenclature and generation of three-periodic nets: the vector method, in: *Acta Crystallographica Section A*, 40, 1984, 42-50.

Streng genommen sind in homogenen Systemen (etwa Lösungen) alle Spezies in Systeme von chemischen Gleichgewichten eingebunden. Selbst Benzol tauscht unter erstaunlich milden Bedingungen Wasserstoff gegen Deuterium aus, und es werden komplexe Oxometallate aus Mutterlösungen einphasig kristallisiert, die eine schier unüberschaubare Vielzahl über dynamische Gleichgewichte gekoppelte Oligomere enthalten.²⁶

Doch ganz unabhängig vom Grad der Vervollkommenung der Syntheseplanung in den verschiedenen Feldern der Chemie gilt allgemein, dass ›Design‹ als Begriff zur Beschreibung des Vorgehens in der chemischen Synthese unzutreffend und daher unangebracht ist. Man könnte einwenden, die Verwendung von Begriffen in ihrem korrekten Sinngehalt wäre für unsere Wissenschaft von eher nachrangiger Bedeutung und sei unter dem Stichwort ›Semantik‹ den Sprachwissenschaften zuzuordnen. Wir haben nur begrenztes Verständnis für eine solche Auffassung und möchten nicht versäumen, auf die Gefahren unsauberer Begriffsbildung hinzuweisen: Wie schon die wohlbekannte Sapir-Whorf-Hypothese zum Ausdruck bringt,²⁷ spiegelt unser sprachlicher Ausdruck unsere Imagination wider, eine unkorrekte Begriffsbildung kann daher zu falschen Vorstellungen führen. Auch in unserer Wissenschaft wird man auf Dauer nur erfolgreich sein, wenn Vorstellungen und Konzeptionen so ›richtig‹ wie möglich sind, d.h. der Realität so gut wie möglich entsprechen. Eine besondere Gefahr geht von der unkorrekten sprachlichen Umschreibung wissenschaftlicher Zusammenhänge gegenüber Nichtfachleuten und vor allem in der Lehre gegenüber Schülern und Studenten aus, bei denen auf diese Weise ein falsches Verständnis angelegt werden könnte.

Tatsächlich stößt man auch in der einschlägigen chemischen Literatur auf Beispiele, bei denen mit der unkorrekten Begriffsbildung ein falsches konzeptionelles Verständnis einherzugehen scheint. So wurde vorgeschlagen, ausgehend von einer angestrebten Stoffeigenschaft eine Verbindung zu ›designen‹, die genau diese Eigenschaft aufweist.²⁸ Dieses ist aus wenigstens zwei Gründen prinzipiell nicht möglich. Zum einen existiert kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Eigenschaft und Verbindung (eine bestimmte Eigenschaft kann von mehreren Verbindungen abgebildet werden). Zum anderen ist eine Eigenschaft niemals ein Kriterium für die Stabilität einer Verbindung.²⁹ Auch werden

26 | Vgl. Michael T. Pope, A. Müller: Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines, in: *Angewandte Chemie*, 103, 1991, 56-70 (*Angewandte Chemie*, Int. Edition, 30, 1991, 34-48).

27 | Vgl. Franz Boas: *Race, Language and Culture*, Chicago: University of Chicago Press 1940; Edward Sapir: The Status of Linguistics as a Science, in: *Language*, 5(4), 1929, 207-214; Benjamin L. Whorf: *Language, Thought and Reality*, Cambridge: MIT Press 1963.

28 | Vgl. Eberhart, Clougherty, Looking for design in materials design, 2004.

29 | Vgl. Jansen, Schön, Rational development of new materials – putting the cart before the horse?, 2004.

in Bezug auf den Syntheseweg häufig Formulierungen gewählt, die den Eindruck eines gezielten Eingriffs und der vollständigen Kontrolle erwecken, wobei schon im Ansatz das tatsächliche Prinzip der Steuerung der Reaktion auf das gewünschte kristalline Produkt verfehlt wird, das die Prozesse Keimbildung, -selektion und -wachstum umfasst. Die sehr aner kennenswerte Eleganz der gewählten Vorgehensweise³⁰ liegt in der geschickten Einschränkung des Raumes chemischer Konfigurationen, wobei nicht vergessen werden sollte, dass neben den ›designten‹ und publizierten Topologien viele weitere unter Ausnutzung anderer im System vorhandener Spezies und zusätzlicher Bauprinzipien (z.B. gegenseitige Durchdringung der Raumnetze) bei veränderter Keimselektion (Konzentration, Lösungsmittel, Druck, Temperatur) möglich sind.

Als besonders riskant sehen wir Vergleiche zwischen der Syntheseplanung in atomaren Dimensionen und Entwürfen und Realisierungen in der makroskopischen Welt an, wie sie gelegentlich herangezogen werden, um die Verwendung des Ausdrucks ›Design‹ in der Chemie zu veranschaulichen oder gar zu rechtfertigen. Aus Ziegelsteinen gemauerte Gebäude als Modelle für aus Strukturinkrementen aufgebaute dreidimensionale Festkörper wecken wenigstens in zweierlei Hinsicht falsche Assoziationen. Ziegelsteine sind in ihren Abmessungen über weite Bereiche, gemessen an der angestrebten Funktion, kontinuierlich durchstimmbar, die chemischen Strukturinkremente sind dies nicht. Sie sind zwar variabel, aber dies ist nicht durch den Chemiker beeinflussbar. Auch beim Zusammenfügen der makroskopischen Bausteine gibt es einen weiten, kontinuierlich nutzbaren Spielraum, die chemischen Strukturinkremente hingegen lassen sich nur in einer für eine bestimmte Kombination jeweils festgelegten und durch den Menschen unveränderbaren Weise miteinander verbinden.

Wir sind uns sicher, dass sich die allermeisten der vielen Autoren (nur wenige sind hier beispielhaft erwähnt), die den Ausdruck ›Design‹ irreführend oder gar unkorrekt im Zusammenhang mit ihrer Syntheseplanung verwendet haben, der physikalisch-chemischen Hintergründe ihrer jeweiligen Experimente bewusst sind. Davon ganz unabhängig vertreten wir mit gewissem Nachdruck die Auffassung, dass man sich im Interesse eines Fortschritts der Wissenschaft möglichst weniger, gleichzeitig möglichst ›richtiger‹ Modellvorstellungen und ihrer zutreffenden Beschreibung bedienen sollte, wobei die Grenzen eines jeden Modells immer klar vor Augen stehen müssen.

30 | Vgl. Mohamed Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, et al.: Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage, in: *Science*, 295(5554), 2002, 469-472.

7.4 Wo BEGINNT DAS DESIGN?

Die derzeit höchstmögliche Kontrolle bei der Realisierung von Strukturen im Mikroskopischen dürfte bei der Manipulation und Lokalisation einzelner Atome und Moleküle auf Oberflächen³¹ oder beim Aufbau heterogener Halbleiterstrukturen in monoatomaren Schichten³² mittels Molekularstrahlepitaxie vorliegen. Angesichts derart gezielter Manipulationen könnte man wiederum der Versuchung erliegen und annehmen, es handelte sich um ›Design‹. Aber auch hier werden die Atome, unbeeinflussbar durch den Menschen, stets diskrete Gleichgewichtslagen einnehmen. Das Handeln des Wissenschaftlers besteht also auch hier in der Auswahl einer einzelnen aus der Menge der vielen möglichen Gleichgewichtslagen.

Wann man berechtigterweise von ›Design‹ sprechen kann, also ein Freiraum zur Gestaltung durch den Menschen gegeben ist, ist eine Frage der Längenskala. Die Möglichkeit zu einem ›Design‹ ist erst dann gegeben, wenn die angestrebte Funktion durch eine Struktur mit makroskopischen Abmessungen realisiert werden kann. Selbstverständlich, auch bei Entwurf und Realisierung makroskopischer Objekte müssen die verwendeten Materialien im chemischen Sinne (kinetisch) stabil sein, also Minima der chemischen Energielandschaft entsprechen, und sollten allenfalls innerhalb langer Zeiträume zerfallen, etwa durch Korrosion oder bei zu starker Erwärmung. Auch müssen die Objekte formstabil sein im Sinne der Kontinuumsmechanik, ob unter Belastung oder ohne Belastung. Doch selbst mit diesen Einschränkungen gibt es die für ein ›freies‹ Planen erforderlichen Freiräume, und es sind beliebige Topologien (siehe Abbildung 1) herstellbar mit kontinuierlich änderbaren Abmessungen bis hinab zu Intervallen in der Größenordnung von wenigen Atomdurchmessern. Nach unserer Auffassung könnte ein geeignetes Kriterium für die Unterscheidung darin liegen, ob die Strukturbildung über atomare (chemische) oder mechanische Prozesse erfolgt. Diese Grenzziehung entspräche beispielsweise der Differenzierung von Nano- oder Mesostrukturierungen im ›bottom-up‹ – gegenüber dem ›top-down‹ – Modus.

31 | Vgl. Donald M. Eigler, E. K. Schweizer: Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, in: *Nature*, 344, 1990, 524-526; Michael F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler: Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface, in: *Science*, 262, 1993, 218-220; L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder: Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip, in: *Physical Review Letters*, 79, 1997, 697-700.

32 | Vgl. Edward H.C. Parker: *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, New York: Plenum 1985.

7.5 ZUR ROLLE DER MENSCHLICHEN KREATIVITÄT UND ZUM URSPRUNG DER CHEMISCHEN STRUKTURINFORMATION

Bei denjenigen Lesern, die bereit waren, obigen Überlegungen zu folgen, werden sich möglicherweise Gefühle der Ernüchterung, ja der Frustration breitmachen, angesichts der Beschränkung ihres Betätigungsfeldes auf ein Entdecken vorgeformter Welten ohne wirkliche Gestaltungsmöglichkeit. Auch wenn diese Limitierung grundsätzlich gegeben ist, stellt die Beschäftigung mit der unfassbaren Formenvielfalt chemischer Verbindungen Anforderungen in Art und Umfang, die an die Grenzen des intellektuellen Potenzials von Menschen stoßen, ja diese häufig überschreiten. So würden wir auch nicht der Ansicht einiger Philosophen wie George Steiner folgen wollen, der den Naturwissenschaften jegliche Kreativität pauschal abspricht.³³ Wie es seinen täglichen Erfahrungen entspricht, muss der Chemiker sein ganzes Wissen, sein ganzes Vorstellungs- und Einfühlungsvermögen aufbieten, um (neue) Verbindungen zu antizipieren und schließlich zu realisieren, die seine jeweiligen konzeptionellen Erwartungen erfüllen. Oft genug sind bei diesen Bemühungen herbe Niederlagen zu verkraften.

Überträgt man diese Überlegungen auf die makroskopische Welt und fragt nach der Rolle der Kreativität eines bildenden Künstlers, eines Designers von Gebrauchsgegenständen oder eines Architekten beim Entwurf eines Gebäudes, so erkennt man hier tatsächlich die Möglichkeit zur Selbstexpression, weil innerhalb weit gesteckter Grenzen die Topologien der Objekte kontinuierlich variiert werden können. Daraus resultiert eben die oben erwähnte, für ein ›Design‹ unerlässliche Gestaltungsfreiheit. Nun kann man ohne sich in Widersprüche zu verwickeln den Standpunkt einnehmen, dass der kreative Akt etwa eines Bildhauers darin besteht, aus der unendlichen Zahl der aus einem Granitblock erzeugbaren Skulpturen genau eine ›auszuwählen‹. Diese Sicht würde erlauben, das Wirken von Synthesechemikern und von Künstlern in Beziehung zu setzen, wie es etwa von Roald Hoffmann vorgeschlagen wurde, allerdings auf einer ganz anderen Bezugsebene, bei der man unterstellt, dass in beiden Regimen ›nur‹ aus der Menge des Möglichen ausgewählt wird.³⁴ Durch diese Parallele wird jedoch der aufgezeigte fundamentale Unterschied zwischen der mikroskopischen (atomare Längenskala) und der makroskopischen Welt keineswegs aufgehoben.

Im Kontext mit dem zentralen Gegenstand dieses Essays – atomare Strukturen und ihre Vielfalt – wird häufig die Frage gestellt, ob die Strukturinformation an irgendeiner Stelle der materiellen Welt kodiert sei, etwa wie die genetischen

33 | Vgl. George Steiner: *Grammars of Creation*, London: Faber & Faber 2001 (deutsche Übersetzung: George Steiner: *Grammatik der Schöpfung*, München: Carl Hanser 2001).

34 | Vgl. Roald Hoffmann, *Creation and Discovery*, in: *American Scientist*, 78, 1990, 14-15.

Baupläne in den DNA.³⁵ Oft wird vermutet, analoge ›Baupläne‹ der Struktur der Materie müssten im Moment des Urknalls, oder kurz danach, erzeugt und abgespeichert worden sein. Hans Jonas gibt eine unmittelbar überzeugende Antwort zu dieser Problematik: »Information braucht für sich selbst schon, als ihr physisches Substrat, ein differenziertes und stabiles System [...] Information ist also nicht nur Ursache, sondern selber schon Ergebnis von Organisation, Niederschlag und Ausdruck des vorher Erreichten, das dadurch perpetuiert, aber nicht erhöht wird.«³⁶ Dem kann man wohl zustimmen, und in unserem Bild folgen die Strukturen chemischer Verbindungen unmittelbar aus der Natur der Materie und den Arten ihrer Wechselwirkungen. Deren Ursprünge zu ergründen, ist allerdings den Autoren, und wohl auch den meisten Lesern, nicht gegeben.³⁷

35 | Vgl. Achim Müller: Chemie und Ästhetik – die Formenvielfalt der Natur als Ausdruck der Kreativität, in: *ZfM-Mitteilungen*, 4, 1999, 7-21.

36 | Hans Jonas: *Philosophische Untersuchungen und metaphysische Vermutungen*, Frankfurt a.M.: Insel 1992, S. 209.

37 | In der Physik gibt es immer wieder Bestrebungen, aus grundlegenden Ansätzen wie Optimierungsprinzipien oder statistischen Wahrscheinlichkeitsanalysen theoretisch möglicher physikalischer Gesetze die Gestalt dieser Gesetze oder die beobachteten Naturkonstanten abzuleiten. Am bekanntesten ist wohl das sogenannte schwache anthropische Prinzip, das besagt, dass der Grund, dass wir aus der Vielzahl der möglichen entstehenden und vergehenden Universen gerade in einem Universum leben, das genau die beobachteten physikalischen Gesetze und Naturkonstanten aufweist, darin liegt, dass in einem Universum mit anderen Gesetzen und Konstanten kein menschliches Leben hätte entstehen können.