

## Katalyse „oberflächlich“ betrachtet

**Advances in Catalysis.** Vol. 45. Achievements, Failures and Prospects During Fifty Years of “Advances in Catalysis”. Von Bruce C. Gates und Helmut Knözinger. Academic Press, San Diego 2000. 448 S., geb. 150.00 \$. —ISBN 0-12-007845-7

Vor 52 Jahren erklärte Sir Eric Rideal, der einer meiner Amtsvorgänger am Davy Faraday Research Laboratory war und zusammen mit V. I. Komarewsky und W. G. Frankenburg den ersten Band der Serie „Advances in Catalysis and Related Subjects“ herausbrachte, dass „...in spite of (some) amazing practical successes of catalytic methods, and our increasing knowledge of biocatalysis, only modest progress has been made in the scientific elucidation of the working mechanism and of the basic nature of catalytic action. As a consequence, a purely empirical approach is still the only safe way to search for efficient catalysts whenever the problem arises of carrying out a desirable and thermodynamically possible chemical transformation with the help of specific catalysts.“

„The main reason for this situation seems to be that full understanding of catalytic action would require, for any given case, a much deeper knowledge of the nature and action of atomic and molecular forces than we possess today. In addition, in the field of heterogeneous catalysis the fine structure of solid sur-

faces plays a decisive role, and much more would have to be known about the qualitative and quantitative nature of solid surfaces than we know at present. In other words, a science of catalysis has to be erected on foundations which still have to be laid.“

Man kann behaupten, dass diese Fundamente des Forschungsbereichs Katalyse inzwischen mit Hilfe einer beinahe verwirrenden Vielfalt an Techniken, die zur Erforschung atomarer Einzelheiten von Festkörperoberflächen zur Verfügung stehen, errichtet worden sind. Ebenfalls ist festzustellen, dass in Lehrbüchern der Mechanismus einiger, an Metallocerflächen ablaufender Katalysen detailliert beschrieben wird, da jeder Reaktionsschritt, von der Adsorption der Reaktanden bis hin zur Desorption der Produkte, exakt untersucht wurde.

In Kapitel 1 des vorliegenden Buchs befasst sich Ertl mit dem Mechanismus katalytischer Reaktionen an Metallocerflächen im Allgemeinen und mit der Oxidation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff an Metalleinkristalloberflächen im Besonderen. Viele interessante Einblicke in das Reaktionsgeschehen dieser katalysierten Oxidation auf mikroskopischer (z.B. im Quanten- und atomaren Bereich), mesoskopischer und makroskopischer Ebene wurden gewonnen. Wird die Oxidation beispielsweise an einer Pt(111)-Oberfläche durchgeführt, so sind die Voraussetzungen des altehrwürdigen Langmuir-Hinshelwood-Konzepts nicht erfüllt. Am Ende seiner 70-seitigen Abhandlung gibt Ertl gleichsam die Philosophie Langmurs aus dem Jahr 1922 wieder, wenn er erklärt: „...let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies.“ Aber Ertl ist der Ansicht, dass ungeachtet der beträchtlichen Fortschritte „the actual situation is far more complex and still offers demanding challenges for future research.“

Langmurs Ratschlag, die Untersuchungen auf ebene Oberflächen zu beschränken („...confine our attention to plane surfaces...“), wurde von fünf der sechs weiteren Autoren beherzigt, die Beiträge zu diesem ausgezeichneten Band lieferten: King et al. beschreiben die Energetik und Bindungsverhältnisse bei der Adsorption, Somorjai und McCrea berichten über die Summenfrequenzerzeugung bei schwingungsspektroskopischen Veränderungen, die bei katalytischen Reaktionen an Metalleinkristalloberflächen auftreten, Wintterlin stellt rastertunnelmikroskopische Untersuchungen heterogenkatalytischer Reaktionen vor, Nørskov und Hammer diskutieren theoretische Modelle, Konzepte und Berechnungen zur Oberflächenforschung und Katalyse, und Freund et al. geben zahlreiche erklärende Antworten auf die Frage, die im Untertitel ihres Beitrags gestellt wird: Welche Erkenntnisse können wir aus Untersuchungen von Clustermodellen auf Oxidträgern ableiten? Nur Barteau und Idriss beschäftigen sich in ihrem Bericht mit porösen Oxidkatalysatoren – den porösen Materialien, auf die Langmuir schon vor beinahe 80 Jahren hincwies. Sie beschreiben aktive Zentren in Oxidkatalysatoren, wobei sie auf die Dehydratisierung, Kupplung und Reduktion einer Reihe von organischen Verbindungen näher eingehen. Außerdem unternehmen sie den kühnen Versuch, die Verbindungen zwischen Metallocid, Einkristalloberfläche und Katalysatoren mit großen Oberflächen herauszustellen, um die Grundlagen für ein Katalysatordesign zu schaffen.

Die Grundlagen der Grenzflächenkatalyse werden in diesem Band hervorragend vermittelt. Dafür gebührt dem Buch ein uneingeschränktes Lob. Gates und Knözinger erklären im Vorwort des Buchs im Sinne Rideals, dass „Catalysis provided much of the driving forces for the early development of surface sci-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

ce.“ Dies stimmt noch immer, sogar in dem Maße, dass viele Forscher, die sich optimistisch daranmachten, die Geheimnisse der heterogenen Katalyse aufzudecken, letztendlich ihre Erfüllung darin sahen, „nur“ Oberflächenstrukturen oder die Phänomene der Adsorption, Wanderung und Desorption zu untersuchen. Es ist unbestreitbar, dass die Oberflächenforschung weiterhin zum Fortschritt der Katalyseforschung beitragen wird. Der Skeptiker könnte einwenden, dass man, so brilliant die Beiträge zur Oberflächenphysik und der Oberflächenchemie während der letzten 50 Jahre auch waren, herzlich wenig Beispiele anführen kann, wo eine reine Grundlagenforschungsstudie über Oberflächen neue Festkörperkatalysatoren hervorgebracht hat. Dennoch ist eine Arbeit, die das angesammelte chemische Wissen verfeinert oder erweitert (im praktischen und theoretischen Bereich), für die Entwicklung neuer oder die Optimierung vorhandener Katalysatoren sehr nützlich. In diesem Zusammenhang sind folgende Worte des verstorbenen Charles Kemball von Bedeutung, der ein Pionier auf diesem Gebiet war: „I would add here a plea to those who are fascinated by ultrahigh vacua and work with single crystals to remember that there is a danger they may become imprisoned in their own ivory towers.“

Ungeachtet dieser Vorbehalte haben die Autoren, ohne Ausnahme ausgewiesene Experten in ihrem Forschungsbereich, hervorragende Beiträge verfasst. Den zusammenfassenden Bericht von Nørskov und Hammer über die Verwendung der Dichtefunktionaltheorie zur Beschreibung von Oberflächenreaktionen zähle ich zu den besten, die bisher über dieses Thema veröffentlicht wurden.

Zum ersten Mal haben sich die Herausgeber der „Advances“ ausschließlich auf ein Thema konzentriert. Es ist zu hoffen, dass dies in Zukunft öfter geschieht. Es bieten sich viele Themen an: z. B. die Bildung neuer Biokatalysatoren nach der Methode der gerichteten Evolution<sup>[1, 2]</sup> oder chemisch modifizierte, mutierte Enzyme<sup>[3]</sup> oder der Einfluss der Festkörperchemie auf die Katalyse, ein Thema, das zwar nicht so hochaktuell ist wie die oben erwähnten, das ich persönlich jedenfalls sehr interessant finde. Wir verlassen uns heutzutage nicht mehr auf eine rein empirische Annäherung, wie es Rideals Zeitgenossen vor 50 Jahren taten.

- [1] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 292–320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 284.  
[2] F. H. Arnold, *Nature* **2001**, *409*, 253.  
[3] J. B. Jones und G. de Santis, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 99.

*Sir John Meurig Thomas*  
Davy Faraday Research Laboratory  
Royal Institution of Great Britain,  
London

**Silicon-Containing Polymers. The Science and Technology of Their Synthesis and Applications.** Von *Richard G. Jones, Wataru Ando und Julian Chojnowski*. Kluwer Academic Publishers, London 2000. 768 S., geb. 315.00 \$.—ISBN 0-412-83110-4

Endlich ist es soweit! Das von R. G. Jones, W. Ando und J. Chojnowski herausgegebene, knapp 800 Seiten umfassende Buch ist nun bei Kluwer Academic Publishers erhältlich. Über die neuesten Entwicklungen bis einschließlich 1999 auf dem für die Industrie so wichtigen Gebiet der Siliciumchemie wird in 28 Übersichtsartikeln (4 Themengruppen: „Polysiloxane“, „Polycarbosilane und Polysilazane“, „Polysilane und verwandte

Polymere“ sowie „Aktuelle Entwicklungen“) kompetent referiert. Alle Beiträge sind von international ausgewiesenen Autoren bzw. den Pionieren der jeweiligen Arbeitsgebiete selbst verfasst. Daraus bereitet das Lesen ausnahmslos Vergnügen, und man erhält eine Fülle von Informationen über die erstaunlich vielfältigen neuen Entwicklungen. Diese umfassen neben der Polysiloxansynthese zahlreiche Themenbereiche bis hin zum gezielten Maßschneidern von modifizierten (Co)Polymeren, Elastomeren, interpenetrierenden Netzwerken, Poly-silsesquioxanen oder modifizierten Oberflächen. In allen Kapiteln wird stets



großer Wert auf eine Liste wichtiger Übersichtsartikel sowie die Präsentation aktueller, noch nicht referierter Arbeiten gelegt. Dies erlaubt dem wissenschaftlich interessierten Leser einen raschen Zugriff auf Informationen.

Polycarbosilane, Polysilazane und Polysilane besitzen praktische Bedeutung, z. B. als Keramikvorstufen, in der Lithographie oder als potentielle Materialien für Leuchtdioden (LEDs). Dies wird durch verschiedene Beiträge aus führenden Industrielabors belegt. Weitere wichtige Entwicklungszweige sind die gezielte Induktion von Chiralität (helicale Polymere), komplexe Überstrukturen und Topographien (z. B. Dendrimere, Meso- und Nanostrukturen, Sol-Gel-Verfahren, Silikate mit definierter Porosität) sowie das Abstimmen von Orbitalenergien und Bandlücken (Festkörper). Die Kombination neuer physikalischer Methoden (z. B. Untersuchungen zur Ladungsträgerinjektion in feste Polymere, Flugzeitspektroskopie) mit ausgefeilter Synthesetechnik führt letztendlich bis zum Design ganzer Bauelemente für die Mikroelektronik. Flüssigkristalline siliciumhaltige Polymere bilden ein weiteres Highlight in der Palette der Anwendungen. Berichte über die Plasma-Abscheidung von siliciumhaltigen Polymeren auf Oberflächen sowie über die für die Mikroelektronik wichtigen neuen Entwicklungen auf dem Gebiet der „trockenen“ sub-µm-Lithographie mit siliciumhaltigen Polymeren runden das Buch ab.

Insgesamt betrachtet bietet die Chemie der siliciumhaltigen Polymere ein Maß an Interdisziplinarität und Bandbreite wie kaum ein anderes Gebiet. Infolgedessen ist davon auszugehen, dass erst ein Teil des Anwendungspotentials ausgeschöpft und in naher Zukunft mit einer deutlichen Zunahme neuer Anwendungen für diese „Smart Materials“, z. B. in der Medizintechnik oder Nanotechnologie, zu rechnen ist. Einige Neuentwicklungen aus der Chemie der siliciumhaltigen Polymere werden sicher auch auf kohlenstoffhaltige Polymere übertragen werden. Es erschien also dringend geboten, die Fülle neuer Forschungsergebnisse zu bündeln und so interessierten Wissenschaftlern einen schnellen Einstieg in das rasch expandierende Fachgebiet zu ermöglichen.

Alle Beiträge sind generell aus der Sicht des Synthesechemikers verfasst. Die Türen zur Physikalischen Chemie, Festkörperphysik und zu den Anwendungen sind jedoch weit geöffnet. Dies macht das Buch so interessant und wertvoll. *Silicon-Containing Polymers* ist kein bunt bebildertes Sammelsurium wissenschaftlicher Eitelkeiten, sondern ein eher einfach, aber systematisch gestaltetes Werk, das den weltweiten „state-of-the-art“ der Chemie der siliciumhaltigen Polymere vorzüglich dokumentiert. Für ein Lehrbuch ist es vielleicht etwas zu kompakt, aber als Informationsquelle für fortgeschrittene Studierende und Wissenschaftler ausgezeichnet geeignet. Druck und Satz sind praktisch fehlerfrei. Bedauerlich ist nur, dass keine deutschen Autoren und auch kaum Zitate deutscher Quellen gefunden werden. Trotzdem ist dieses Buch ein Standardwerk, das in jeder Bibliothek seine Platz haben muss. *Silicon-Containing Polymers* ist eine Pflichtlektüre für Arbeitsgruppen, die sich mit der Polymer- und Festkörperchemie von Siliciumverbindungen befassen. Darauf hinaus ist die Lektüre dieses interdisziplinären und geistig anregenden Werks allen an Materialwissenschaften interessierten Wissenschaftlern dringend zu empfehlen.

Christian Zybll

Physik-Department  
Technische Universität München  
Garching

**On Quanta, Mind and Matter: Hans Primas in Context.** Herausgegeben von Harald Altmanspacher, A. Amann und U. Müller-Herold. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999. VIII + 398 S., geb. 112.00 £.—ISBN 0-7923-5696-9

Laut Bucheinband handelt es sich um eine inspirierende Wissensquelle für jeden, der ernsthaft an Grundlagenforschung in der Physik und der Chemie sowie an deren philosophischen Aspekten interessiert ist. In Wirklichkeit ist es eine Festschrift anlässlich des 70. Geburtstags von Hans Primas, dessen Arbeit diese Gebiete lange Zeit mitgestaltet hat.

Für alle, die generell oder sogar bestens mit den Themen seiner Schriften vertraut sind, wird es eine Überraschung sein, daß sich unter seinen frühesten Arbeiten die vollständige Entwicklung eines der ersten Schweizer NMR-Spektrometer mit einer sagenhaften Arbeitsfrequenz von 25 MHz findet. Das vielleicht wichtigste und beständige Ergebnis dieser frühen Auseinandersetzung mit der magnetischen Kernresonanz war, Richard Ernst als Doktoranden anzunehmen und ihm das experimentelle und theoretische Hintergrundwissen zu vermitteln, welches dieser so erfolgreich ausgebaut hat. In der Tat ist eines der gelungensten Essays in dieser Sammlung die ausführliche Würdigung von Richard Ernsts Zeit bei Primas in Zürich. Darin beschäftigt sich Ernst mit der Frage, ob es die Ansicht von Primas, NMR sei zu begrenzt und banal für seinen scharfsinnigen Kopf, gewesen sei, die ihn weg von der Technik und ihren Anwendungen hin zum spekulativen Bereich der Theorie geführt habe, dem seine bekanntesten Arbeiten zugehören. Ohne Primas persönlich zu kennen, frage ich mich, ob nicht gerade das Gegenteil die Wahrheit wäre. Die Theorie der NMR-Spektroskopie ist einzigartig, weil sie schrittweise aufgebaut werden kann und mit der Weiterentwicklung experimenteller Techniken in neue Anwendungsbereiche mitzuwachsen imstande ist. Für Anhänger des Reduktionismus, die von der Entstehung außerordentlicher Komplexität aus einfachen Grundlagen fasziniert sind, ist NMR ein ideales Modellsystem. Primas war immer an den Fundamenten der Chemie gelegen, und man kann Analogien zwischen seinen Interessen und der ausgeprägten Grundlagenforschung, die seine späteren Schriften kennzeichnet, erkennen.

Der Großteil des Buches dreht sich um diese eher abstrusen Betrachtungen mit Beiträgen zur  $C^*$ - und  $W^*$ -Algebra, temporären Nichtlokalität, Geometrie von Quantenwahrscheinlichkeiten im Abschnitt über Materie und über Holismus, relative Onticität, zu Rationalismus, Determinismus und Freiheit. Zu den Autoren gehören W. Thirring, E. C. G. Sudarshan und C. P. Enz im ersten Abschnitt sowie B. d'Espagnat und C. F. von Weizsäcker im zweiten. Jeder dieser technischen Artikel (vor

denen gewarnt sei, denn sie sind für gut gerüstete Mathematikfanatiker geschrieben und keineswegs im Vorbeigehen zu lesen) beginnt mit ein paar hilfreichen Seiten, die den Bezug zum Kontext herstellen und die die allgemeine Ausrichtung der Argumentation aufzeigen. Das Buch endet mit einer Auflistung von Primas' Veröffentlichungen bis 1998, an der man dessen ungebrochene Schaffenskraft zu erkennen vermag.

Das Buch wird für alle diejenigen von erheblichem Wert sein, die der Meinung sind, dass Primas einen beträchtlichen Beitrag zu unserem Verständnis der physikalischen Grundlagen unserer Wirklichkeit geleistet hat. Man hielt ihn sicherlich für provokativ, was bewundernswert ist (und wie es auch im Rahmen einer Festschrift festzustellen gestattet ist). Die Grundlagen der Quantenmechanik sind das Schlachtfeld für Physiker und Philosophen (welches die erstgenannten natürlich zu gegebener Zeit als prädestinierte Sieger verlassen), und es ist richtig, dass Wissenschaftler ihre beträchtlichen mathematischen Fähigkeiten aufbieten. Solche Leser werden viele Anregungen in diesem Buch finden. Die Argumentation und der Formalismus werden weniger technisch versierte Leser, so fürchte ich, eher erschlagen.

Peter Atkins

University of Oxford (Großbritannien)

**Calixarenes in Action.** Herausgegeben von Luigi Mandolini und Rocco Ungaro. Imperial College Press, London 2000. 271 S., geb. 35.00 £.—ISBN 1-86094-194-X

Nach Information aus CAS-Online standen 1989, als C. David Gutsche anerkanntes Werk *Calixarenes* veröffentlicht wurde, 63 Artikel zur Verfügung, die sich mit diesen cyclischen Phenolderivaten befassten. Zehn Jahre später, 1999, wurden mit den gleichen Suchbefehlen 450 Publikationen ermittelt (34 % Zunahme pro Jahr). Offensichtlich gibt es keine Anzeichen für ein schwindendes Interesse an diesen faszinierenden Molekülen aus dem Bereich der supramolekularen Chemie. Warum auch? Um die Calixarenchemie aus dem „Unter-

grund“ auf einen ihr gebührenden Platz im sich rasch entwickelnden Gebiet der Nanotechnologie, des „Megatrends“, zu heben, bleibt noch viel zu tun. Wir sind noch einiges davon entfernt, Moleküle und Materialien mit maßgeschneiderten physikochemischen Eigenschaften im Nanometerbereich routinemäßig herstellen zu können.

Wie dem auch sei, ein flüchtiger Blick auf einige der 3219 Publikationen über Calixarene in der CAS-Datenbank lässt erahnen, welch aufregende Möglichkeiten die Nanotechnologie bietet. Das vorliegende Buch über Calixarene (und die ungewöhnlichen Resorcinarene) gibt Auskunft darüber, wie weit die Entwicklung auf diesem Gebiet vorangekommen ist oder, unter einem anderen Blickwinkel gesehen, was noch zu tun ist. *Calixarenes in Action*, das die unzähligen Verwendungen dieser Verbindungen zusammenfasst, ist der aktuellste Beitrag in der kleinen, aber wachsenden Reihe von Nachschlagewerken zu diesem Thema. Wie der Titel schon andeutet, ist dieses Buch vorrangig den oft einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Calixarene gewidmet. Es ist eine willkommene Ergänzung von *Calixarene Revisited*, des zweiten Buchs von Gutsche, das hauptsächlich die Geschichte und die Synthese der Calixarene behandelt.

Jedes einzelne Kapitel hier detailliert vorzustellen, scheint mir überflüssig, denn alle behandeln das Thema unter dem Aspekt der supramolekularen Chemie. Die einzige Überraschung (zumindest für den Rezessenten) beim Lesen des Inhaltsverzeichnisses ist die auffallende Dominanz europäischer Beiträge. Ich bitte dies nicht falsch zu verstehen, wahrscheinlich ist diese Tatsache darauf zurückzuführen, dass der größte Teil der

Calixaren-Forschung in Europa betrieben wird. Aber beim Lesen hatte ich mehrmals den Eindruck, dass zusätzliche Beiträge, beispielsweise von der anderen Seite des großen Teiches, recht nützlich gewesen wären. Dieses Gefühl wirkt umso stärker, wenn man zu einer „unterdrückten Minderheit“ auf diesem Gebiet gehört, z.B. zu den Resorcinaren-Chemikern. Ich werde noch einmal auf diesen Punkt zurückkommen.

Was die „Action“ der Calixarene anbetrifft, so ist diese im Allgemeinen auf nichtkovalente Anziehungskräfte zwischen identischen (oder zumindest nahezu identischen) Molekülen, mit anderen Worten auf Selbstorganisation, sowie auf nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen zwei (generell) verschiedenen Molekülen wie bei den Wirt/Gast-Verbindungen zurückzuführen. Nach einem kurzen einleitenden Kapitel, in dem auf die Konformation und die Nomenklatur eingegangen wird, folgen neun Kapitel, die den beiden oben genannten Grundthemen gewidmet sind: In zwei davon werden bestimmte molekulare oder supramolekulare Gebilde vorgestellt, die durch Selbstorganisation entstanden sind. Über die Bildung von Systemen wie dünnen Filmen durch Selbstorganisation wird in weiteren Kapiteln berichtet. Die Wirt/Gast-Chemie der Calixarene ist das Thema in einem Übersichtsartikel über Molecular Modeling von Calixaren/Gast-Komplexen. Die Wirt-Eigenschaften in der Gasphase, der festen Phase und in Lösung werden diskutiert, wobei im letzt genannten Fall das Verhalten gegenüber Metallionen, quaternären Ionen, Anionen und neutralen Species beschrieben wird. Das Buch schließt mit einem Bericht über katalytische Systeme mit Calixarenen, ein Gebiet der Calixarenchemie,

die sehr schwer zusammenzufassen ist, aber in der Zukunft sicherlich eine bedeutende Rolle spielen wird.

Irgendwelche Probleme beim Lesen des Textes? Gelegentlich gibt es schon Momente, in denen Druckfehler und grammatischen Holprigkeiten die Lektüre verleiden. (Doch halt; Sie sollten mal mein Italienisch, Holländisch oder Deutsch lesen.) Um auf das oben erwähnte Problem der „unterdrückten Minderheiten“ zurückzukommen: Ich vermisste die Behandlung bestimmter Themen wie Strongins Zucker-bindende Resorcinarene, um nur ein Beispiel zu nennen. Aber aus Gründen der Fairness gegenüber den Autoren muss man eingestehen, dass das Problem der Grenzziehung zwischen Calixarenen und Resorcinaren seit jeher besteht und wohl auch nicht so schnell gelöst wird. Deshalb ist es vielleicht die beste Lösung, dass jemand ein Buch über Resorcinarene schreibt. Einer von uns „Unterdrückten“ sollte dies in Angriff nehmen. Nach einer CAS-Recherche ist die Resorcinarenchemie zurzeit ungefähr in dem Stadium, in dem sich die Calixarenchemie befand, als Gutsche sein Buch *Calixarenes* verfasste. Aber ich schweife ab.

Das vorliegende Buch ist eine nützliche Erweiterung des Angebots an bestehenden Büchern über Calixarene. Es kann als ausführliches Nachschlagewerk sowohl für auf diesem Gebiet Forschende als auch für Einsteiger dienen, die einen Beitrag zur weiteren Entwicklung dieses Forschungsgebiets leisten wollen.

Bruce Gibb

Department of Chemistry  
University of New Orleans  
New Orleans, LA (USA)