

C_2H_4 aufwiesen. Smalley et al. fanden ein ähnliches Verhalten bei der Reaktion von Si_{39}^+ -Clustern. Beiden Gruppen gelang es, durch eine thermische Behandlung das weniger stabile Isomer teilweise in die stabilere Form zu überführen. Dabei wurden die Cluster entweder durch Erwärmung mit einem Laser (Smalley et al.) oder durch energiereiche Stoßprozesse mit Edelgasatomen (Jarrold et al.) „aufgeschmolzen“ und durch nachfolgende Kühlung in das stabilere Isomer umgewandelt. Dabei kann das stabilere Isomer durchaus reaktionsfreudiger als jenes Isomer sein, aus dem es erzeugt wurde. Beispielsweise zeigt im Falle von Si_{26}^+ das stabilere Isomer eine erhöhte Reaktivität, im Falle von Si_{39}^+ erwies es sich als reaktionsträger.

In manchen Fällen ist sogar eine Aussage über die Struktur eines Clusters auf chemischem Wege möglich. Jarrold et al. stellten fest, daß die Reaktivität kleiner Si_n^+ -Ionen gegenüber einer Reihe von Reaktionsgasen auffällige Schwankungen in Abhängigkeit von n aufweist. Cluster, die aus $n = 13, 14$ und 23 Atomen bestehen, zeigen gegenüber C_2H_4 eine etwa 10–100fach geringere Reaktivität als die übrigen Cluster^[1]. Wählte man H_2O als Reaktionsgas^[7], so erwiesen sich die Cluster mit $n = 11, 13, 14, 19$ und 23 Atomen als besonders reaktionsträge, gegenüber O_2 galt gleiches für $n = 13$ und 14 ^[8]. Es liegt nahe, dieses Verhalten der Cluster auf spezielle Strukturen zurückzuführen, die besonders wenige freie Si-Valenzen aufweisen. $n = 13$ ist exakt die Zahl von Atomen, die zum Aufbau eines Ikosaeders benötigt werden. $n = 19$ und $n = 23$ werden bei zusätzlichen abgeschlossenen Überdeckungen von Teilflächen dieses Ikosaeders erhalten. Diese Strukturen bieten eine plausible Erklärung für die Reaktionsträgheit der entsprechenden Cluster. Welche Struktur der Reaktionsträgheit der Si_{14}^+ -Cluster zugrunde

liegt ist bisher noch nicht geklärt. Bei größeren Siliciumclustern gelang es Smalley et al., ebenfalls eine Reihe besonders reaktionsarmer Cluster ($n = 21, 25, 33, 39, 45$) zu beobachten^[9]. In diesem Größenbereich ist die Zuordnung einer Struktur jedoch bereits recht spekulativ (siehe hierzu auch das direkt folgende Highlight).

Die erwähnten Ergebnisse spiegeln am Beispiel von Silicium den gegenwärtigen Stand der Clusterforschung wider, die zum Ziel hat, die physikalischen und chemischen Eigenschaften kleinster Materiestücke zu erforschen und zu verstehen. Von einer technologischen Verwertung solcher Eigenschaften ist man im Falle von Silicium noch weit entfernt. Dennoch gibt es bereits erste experimentelle Ansätze in diese Richtung: Jarrold et al. gelang es vor kurzem, massenselektierte Si_{10} -Cluster auf Oberflächen aufzubringen und ihre chemischen^[10] und elektronischen^[11] Eigenschaften zu untersuchen. Es ist nicht auszuschließen, daß eines Tages Siliciumclusterstrukturen in der Mikroelektronik Bedeutung erlangen werden.

- [1] M. F. Jarrold, J. E. Bower, K. M. Creegan, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3615.
- [2] M. F. Jarrold, *Science (Washington D.C.)* **1991**, *252*, 1085.
- [3] M. L. Mandich, V. E. Bondybey, W. D. Reents, Jr., *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4245.
- [4] K. Raghavachari, *Phase Transitions* **1990**, *24–26*, 61.
- [5] S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5349.
- [6] K. M. Creegan, M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3768.
- [7] U. Ray, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2631.
- [8] M. F. Jarrold, U. Ray, K. M. Creegan, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 224.
- [9] J. M. Alford, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2618.
- [10] J. E. Bower, M. F. Jarrold, unveröffentlicht.
- [11] Y. Kuk, M. F. Jarrold, P. J. Silverman, J. E. Bower, W. L. Brown, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 11168.

Si₆₀, ein Analogon zu C₆₀?

Von Christian Zybill*

Halbleitercluster werden im Hinblick auf „quantum size“-Effekte und die damit verbundene größenabhängige Variation ihrer optoelektronischen Eigenschaften sehr intensiv untersucht. Dabei konnten in der Gasphase durch Laserverdampfung und Ionensputtern elementarer Silicium-Targets Siliciumcluster Si_n mit $n \leq 100$ massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das Methodenspektrum reicht von Photofragmentierungs- und kollisionsinduzierten Fragmentierungsexperimenten bis zu chemischen Reaktionen (Molekularstrahluntersuchungen, Bestimmung von Reaktionsquerschnitten) negativer, neutraler und (in den meisten Fällen) kationischer Cluster sowie kinetischen Untersuchungen. Die Stabilität der Cluster-Ionen variiert deutlich mit der Clustergröße; vor allem für Si_4^+ , Si_6^+ , Si_{13}^+ , Si_{19}^+ , Si_{21}^+ , Si_{25}^+ , Si_{33}^+ , Si_{39}^+ , Si_{45}^+ und Si_{60}^+ ^[1] (magische Zahlen^[2]) wird experi-

mentell eine im Vergleich zu den übrigen Clustern deutlich verringerte Reaktivität gefunden.

Die Strukturen der Siliciumcluster sind nicht nur für Clusterforscher, sondern auch für Hauptgruppen-Anorganiker von großem Interesse. Ab-initio-Rechnungen auf HF- und UHF-Niveau ergaben folgende Grundzustandsgeometrien^[3,4] (Abb. 1): Si_3 ist gewinkelt, Si_4 hat eine rhombische Struktur; für Si_5 wird eine gestauchte trigonale Bipyramide und für Si_6 ein Oktaeder vorhergesagt. Si_7 hat ähnlich wie Li_7 , Na_7 oder Ag_7 ^[5] eine pentagonale Bipyramide als Grundzustand. Die wahrscheinlichste Struktur für Si_8 ist ein Oktaeder mit zwei zusätzlichen flächenüberbrückenden Si-Atomen in *trans*-Position. Aufgrund einer Jahn-Teller-Verzerrung (Triplett-Grundzustand) wird diese D_{3h} -Struktur aber zu C_{2h} -Geometrie reduziert. Für Si_9 führt ebenfalls eine Jahn-Teller-Verzerrung (Symmetriereduktion von C_{3v} auf C_s) zu einem dreifach überbrückten Oktaeder; Si_{10} schließlich kann durch ein vierfach flächenüberbrücktes Oktaeder beschrieben werden.

[*] Dr. C. Zybill
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen
Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

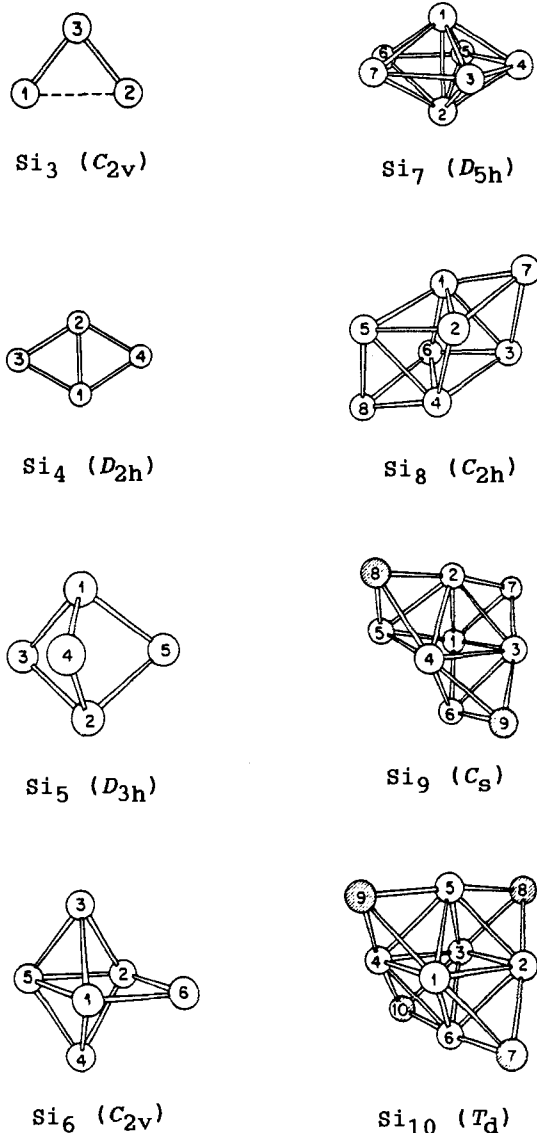


Abb. 1. Berechnete Strukturen von Si_3 – Si_{10} .

Alle Cluster zwischen fünf und zehn Siliciumatomen bilden Käfigverbindungen, wobei der Aufbau durch Addition jeweils zusätzlicher flächenüberbrückender Atome erfolgt. Bei den entsprechenden C-Clustern werden in der Regel lineare oder monocyclische Strukturen gefunden.

Die Si-Cluster haben strukturell nichts mit der kubischen Diamantstruktur kristallinen Siliciums zu tun. Insbesondere Ausschnitte der Diamantstruktur, z.B. das Adamantengerüst für Si_{10} , haben zu viele unterkoordinierte Oberflächenatome und scheinen energetisch eher ungünstig zu sein. Diese relativ geschlossenen Strukturen nackter Siliciumcluster führen zu Koordinationszahlen von bis zu 6 am Silicium wie sie ähnlich auch in der Hochdruckphase (β -Zinn-Struktur, annähernd oktaedrische Koordination)^[6] vorgefunden werden. Anhand semiempirischer Berechnungen läßt sich, wiederum in Übereinstimmung mit experimentellen Daten^[7], auch für Si_{39}^+ und Si_{45}^+ als nächsthöhere Glieder der Clusterreihe ein Stabilitätsoptimum nachweisen^[8–10]. Für Si_{39}^+ wird eine torusartige Struktur vorhergesagt, die aus sechs übereinander gestapelten, planaren Si_6 -Ringen mit drei zusätzlichen Siliciumatomen an der Torusspitze besteht (Abb. 2). Rechnungen zeigen, daß die Spannungsenergie der

auf 90° verminderten Bindungswinkel am Silicium durch Ladungsdelokalisation in den planaren Ringen teilweise kompensiert werden kann^[11]. Si_{60}^+ schließlich ist, ganz im Gegensatz zur bekannten Struktur von Buckminsterfulleren C_{60} ^[12], aus sechs übereinander gestapelten, planaren bicyclischen Si_{10} -Einheiten (Si-Si-Abstände: 2.356 Å (intraplanar), 2.439 Å (interplanar)) aufgebaut (Abb. 2). Für dieses Strukturmodell können eine ganze Reihe plausibler Argumente angeführt werden: 1. Es wird die selektive Fragmentierung des Clusters über instabile Si_{20} -Einheiten zum Fragment Si_{10}^+ erklärt. Das entstehende Si_{10}^+ (Basispeak des Massenspektrums) lagert allerdings zur Struktur eines vierfach flächenüberbrückten Oktaeders um. 2. Der Si_{60}^+ -Cluster wird durch elektronische Konjugation innerhalb der jeweiligen Ebenen energetisch stabilisiert. 3. Schließlich sind bis auf die Siliciumatome an den beiden Außenflächen alle Siliciumatome vierfach koordiniert^[13].

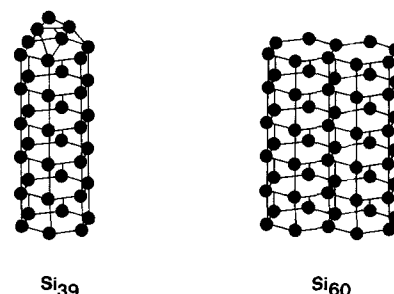


Abb. 2. Strukturvorschläge für Si_{39}^+ und Si_{60}^+ nach [11] bzw. [13].

Arbeiten zu gezielten Gasphasenreaktionen einzelner Cluster werden vor allem in den Arbeitskreisen von Bondybey, Jarrold, Bower und Smalley durchgeführt (siehe vorstehendes Highlight). In Abhängigkeit von Clustergröße, Reagens etc. können sowohl Clusterabbau („Etching“ mit O_2 , WF_6 , XeF_2 , NO_2 , ClF_3 , NH_3)^[14] und Clusteraufbau (Reaktion mit CH_3SiH_3)^[15] als auch Chemisorption (z.B. von Ethylen und CH_4 an Si_{25}^+)^[16] an der Clusteroberfläche festgestellt werden. Die jeweils ermittelten Reaktionsparameter unterscheiden sich deutlich von den bekannten physikalischen Daten vergleichbarer Reaktionen mit der Silicium(111)-Oberfläche; beispielsweise ist Si_{25}^+ gegenüber C_2H_4 und O_2 weniger reaktiv (höhere Aktivierungsbarriere) als Bulk-Silicium.

In jüngster Zeit konnten nun, vornehmlich im Arbeitskreis von Masamune, einige seltene Beispiele thermodynamisch stabiler Si_8 -Clusterverbindungen isoliert und röntgenographisch im kristallinen Zustand sowie NMR-spektroskopisch (^{29}Si -COSY) in Lösung untersucht^[17] werden. Von Sekiguchi, Kabuto und Sakurai wurden darüber hinaus auch stabile Derivate von Hexagermaprisman vorgestellt^[18]. Diese Clusterverbindungen sind allerdings nicht ohne weiteres mit den Clustern in der Gasphase vergleichbar, da hier die Siliciumatome an den Polyederecken durch Substituenten abgesättigt und daher ausnahmslos vierfach koordiniert sind^[19]. Im Falle von C_{60} konnten Smalley und Kroto^[20a] erste Hinweise auf die Stabilität dieser Verbindung aus massenspektrometrischen Untersuchungen erhalten. Daß sich die spätere Isolierung von C_{60} bei Si_{60} wiederholen läßt, ist aber eher unwahrscheinlich.

- [1] J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2090–2091.
 [2] Magische Zahlen sind nach einem Vorschlag von Bondybey nur für Systeme zulässig, die unter thermodynamisch gesteuerten Reaktionsbedingungen entstanden sind.
 [3] K. Raghavachari, C. McMichael Rohlfling, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2219–2234.
 [4] Rechnungen mit der Tight-Binding-Methode: D. Tomanek, M. A. Schlüter, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 1208; *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1055.
 [5] G. A. Thompson, F. Tischler, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5946.
 [6] a) J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York, **1973**; b) M. T. Yin, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1004.
 [7] a) Y. Liu, Q. L. Zhang, F. K. Tittel, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 7434; b) Q. L. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *ibid.* **1988**, *88*, 1670.
 [8] J. L. Elkind, J. M. Alford, F. D. Weiss, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2397.
 [9] H. Kupka, K. Jug, *Chem. Phys.* **1989**, *130*, 23.
 [10] J. R. Chelikowsky, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1653.
 [11] J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3330.
 [12] Siehe die Highlights in dieser Zeitschrift: J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *31*, 70; F. Diederich, *ibid.* **1991**, *103*, 695 bzw. **1991**, *30*, 678.
 [13] D. A. Jelski, Z. C. Wu, T. F. George, *J. Cluster Sci.* **1990**, *1*, 143.
 [14] W. D. Reents, M. L. Mandich, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 1; b) M. L. Mandich, V. E. Bondybey, W. D. Reents, *J. Chem. Phys.* **1987**, *96*, 4245; c) W. D. Reents, A. M. Majsce, V. E. Bondybey, M. L. Mandich, *ibid.* **1987**, *86*, 5568.
 [15] M. L. Mandich, W. D. Reents, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2315.
 [16] a) M. F. Jarrold, J. E. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1979; b) K. M. Cregan, M. F. Jarrold, *ibid.* **1990**, *112*, 3768.
 [17] a) Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1725; b) siehe auch die Übersicht: T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *ibid.* **1991**, *103*, 916 bzw. **1991**, *30*, 902; c) M. Weidenbruch, F. T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *ibid.* **1989**, *101*, 201 bzw. **1989**, *28*, 198.
 [18] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55.
 [19] Im Vergleich zu ihren C-Analoga besitzen diese Silicium-Clusterverbindungen erheblich geringere Spannungsenergien: S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1121.
 [20] a) Erste experimentelle Hinweise: H. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162; siehe auch den Aufsatz von H. Kroto in diesem Heft. Beschreibung der Isolierung makroskopischer Mengen: b) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *ibid.* **1990**, *347*, 354; siehe auch die Zuschrift von M. Jansen et al. in diesem Heft.

Inhibierung der Fruchtreifung durch Antisense-RNA-Technologie

Von Peter Eckes*

Ziel der Pflanzenzüchtung ist es, die Qualität von Pflanzen oder pflanzlichen Produkten zu verbessern. Zu den Qualitätskriterien zählen unter anderem die Resistenz der Pflanzen gegen Pflanzenschädlinge, der Ernteertrag und der Geschmack der pflanzlichen Produkte. Die Qualitätsmerkmale einer Pflanze werden hauptsächlich durch ihr Erbgut bestimmt. Demzufolge versucht der Pflanzenzüchter durch Veränderung des Erbgutes einer Pflanze, neue Eigenschaften zu erzeugen. Dies geschieht bisher meist durch Kreuzung mit anderen Sorten oder nahe verwandten Spezies und anschließender Selektion des gewünschten Merkmals. Dies ist ein mühsamer und langwieriger Prozeß, da durch das Vermischen der gesamten Erbinformation zweier Pflanzenarten natürlich auch nicht erwünschte Eigenschaften auf die zu verbessernde Pflanze übertragen werden. Die unerwünschten Eigenschaften müssen dann durch erneute Kreuzungen mit der Mutterpflanze wieder entfernt werden. Deshalb wäre es vorteilhaft, wenn diese Qualitätsverbesserungen gezielter durchgeführt werden könnten.

Hier bietet die Molekularbiologie neue Perspektiven: So führte die Einschleusung spezifischer Gene in das pflanzliche Genom zu Pflanzen, die neue Merkmale aufweisen, beispielsweise die Herbizidtoleranz oder den Schutz gegen Insektenbefall. Ebenso ist denkbar, die Pflanze durch gezielte Aktivierung oder Inaktivierung bestimmter Stoffwechselwege mit neuen Qualitätseigenschaften zu versehen.

Eine molekularbiologische Methode, die zur Verhinderung der Expression spezifischer Gene führen kann, ist die sogenannte Antisense-RNA-Technologie. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Bildung einer Antisense-Ribonu-

cleinsäure (Antisense-RNA) in einem Organismus. Diese Antisense-RNA ist komplementär zur RNA des zu inhibierenden Proteins (Sense-RNA), wodurch die Translation dieser RNA zum Protein blockiert und damit die Ausprägung einer bestimmten Eigenschaft verhindert wird (Abb. 1).

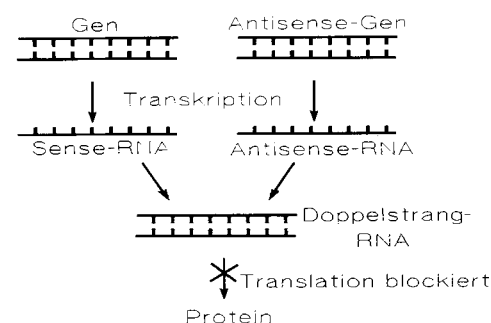


Abb. 1. Modell der Inaktivierung einer Eigenschaft durch Antisense-Wirkung.

Es gibt prinzipiell zwei Methoden, Antisense-RNA in die Zelle einzuführen. Einerseits wird im medizinischen Bereich versucht, kurze, zur Ziel-RNA komplementäre Oligonucleotide direkt in eukaryontische Zellen zu schleusen^[1], andererseits versucht man, speziell in Pflanzen, ein Antisense-Gen in das Genom einzubauen, von dem dann die Antisense-RNA abgelesen wird. Bei der Oligonucleotidmethode ist das zielgerichtete Verabreichen ausreichender Mengen und die Instabilität der Nucleotide in der Zelle sehr problematisch. Die Methode des Einbaus von Antisense-Genen in das Genom birgt, zumindest beim Menschen, neben rein technischen auch ethische Probleme. Sie ist aber im Bereich der Pflanzen durchaus erstrebenswert und wird auch praktiziert.

[*] Dr. Peter Eckes
 Biologische Forschung C, H 872
 Hoechst AG
 W-6230 Frankfurt 80