

clische Verbindungen zeigen typischerweise langwelligere Verschiebungen, wie es auch schon für die entsprechenden unsubstituierten Annulene beobachtet worden war^[12]. Es bleibt zu hoffen, daß durch Abspaltung der Schutzgruppen von **29** und erneute Kupplung der terminalen Dreifachbindungen ungewöhnliche Modifikationen des Kohlenstoffs aufgebaut werden können und daß die Synthese weiterer reizvoller Endiinstrukturen vielleicht schon in naher Zukunft berichtet werden kann.

- [1] a) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, E. N. Pitsinos, M. Nakada, A. L. Smith, K. Shibayama, H. Saimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10083; b) K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-D. Dai, *ibid.* **1992**, *114*, 7360; c) K. C. Nicolaou, A. Liu, Z. Zeng, S. McComb, *ibid.* **1992**, *114*, 9276; d) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [2] J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406.
- [3] R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1643.
- [4] A. G. Myers, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10986.
- [5] a) R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; b) R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25.

- [6] K. N. Bharucha, R. M. Marsh, R. E. Minto, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3120.
- [7] a) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141; b) H. A. Staab, J. Ipaktschi, A. Nissen, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1182.
- [8] D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2518.
- [9] E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss, R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1195.
- [10] a) H. A. Staab, H. Mack, E. Wehinger, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1465; b) J. Ipaktschi, H. A. Staab, *ibid.* **1967**, 4403.
- [11] H. W. Whitlock, J. K. Reed, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 875.
- [12] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5991.
- [13] O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1966**, 3614.
- [14] a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268; b) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1986**, *98*, 268 bzw. **1986**, *25*, 266.
- [15] a) G. Wenz, M. A. Miller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, *17*, 837; b) A. D. Nava, M. Thakur, A. E. Tonelli, *ibid.* **1990**, *23*, 3055; c) R. J. Butera, B. Simic-Glavaski, J. B. Lando, *ibid.* **1990**, *23*, 199.
- [16] R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 149.
- [17] F. Wudl, S. P. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4685.
- [18] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4831; R. H. Baugham, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.
- [19] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; b) A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, *ibid.* **1992**, *104*, 1270 bzw. **1992**, *31*, 1240; c) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1991**, *103*, 708 bzw. **1992**, *30*, 695.

Licht aus Silicium – Renaissance von Siloxen und Polysilan?**

Von Christian Zybill* und Vesselinka Petrova-Koch*

In einkristallinem Silicium c-Si sind strahlende Rekombinationsprozesse bekanntlich aufgrund der indirekten Bandlücke $E_{g, \text{ind.}}$ nur in eingeschränktem Maße möglich (Quantenausbeuten von ca. $10^{-4}\%$). Da die Lumineszenz^[11] wegen $E_{g, \text{ind.}} = 1.11 \text{ eV}$ nicht im sichtbaren Spektralbereich liegt, ist dieser sonst in der Mikroelektronik so häufig verwendete Halbleiter nicht für optoelektronische Anwendungen geeignet. Eine Lösung in bezug auf die Anwendbarkeit bietet sich durch qualitative Veränderung der Si-Bandstruktur beim Übergang zu nanokristallinen Struktureinheiten im Quantenbereich (Quantum Size Regime), d. h. im Bereich, in dem die Größe der Partikel die physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen, oder durch Verwendung lumineszierender Silicium-Molekülverbindungen an. Die im folgenden diskutierte Lumineszenz von porösem Silicium wird im wesentlichen durch Emission aus quantisierten Zuständen im Kristallitinneren sowie aus energetisch tiefliegenden Zuständen an der Kristallitoberfläche verursacht.

Seit 1990 haben die wissenschaftlichen Aktivitäten zum Thema „Licht aus Silicium“ sehr stark zugenommen. Anlaß hierfür war die Beobachtung^[2a] einer roten bis grünen Photolumineszenz von nanoporösem Silicium, die bei Raumtem-

peratur bereits mit bloßem Auge wahrgenommen werden kann und eine Quantenausbeute von mehreren % aufweist. Dies ist vergleichbar mit der Lumineszenz von GaAs, dem zur Zeit meistgebräuchlichen Material für optoelektronische Anwendungen.

Die Lumineszenz-Quantenausbeute von porösem Silicium ist damit um fünf Zehnerpotenzen größer als diejenige von c-Si (Abb. 1, die Skala der Intensität der Photolumineszenz erstreckt sich über sechs Zehnerpotenzen). Darüber hinaus wurde gezeigt^[2b-d], daß die Lumineszenz aus dem ca. 0.3 eV breiten Band sich auch elektrisch anregen läßt. Zwar sind die Quantenausbeuten der Elektrolumineszenz mit $10^{-3}\%$ noch relativ niedrig, doch kann dieses Ergebnis als erster Schritt in Richtung optoelektronischer Bauelemente auf Silicium-Basis betrachtet werden.

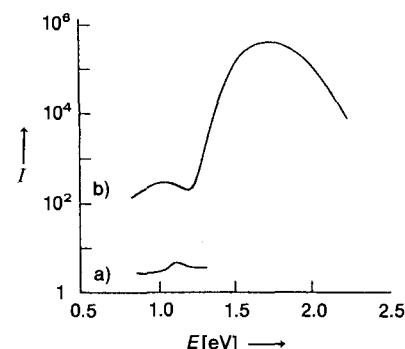


Abb. 1. Das Photolumineszenz-Spektrum von porösem Silicium bei 300 K (b) im Vergleich zu dem von c-Si (a) [12c]. Die Intensität I der Lumineszenz ($I = h\nu = \hbar\omega$ [eV]) erstreckt sich über sechs Zehnerpotenzen. EX: $\hbar\omega_l = 2.6 \text{ eV}$, 500 mW cm^{-2} .

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

Dr. Vesselinka Petrova-Koch
Physik-Department der Technischen Universität München, E16
J-Franck-Straße 1, W-8046 Garching

[**] Wir danken Prof. H. Schmidbaur, Prof. S. Vepřek und Prof. F. Koch für wertvolle Hinweise. Dr. E. Hartmann und Dipl.-Phys. M. Enachescu fertigten die 3D-STM-Aufnahme von porösem Silicium an.

Poröses Silicium wird in der Regel durch anodisches Ätzen von c-Si Halbleiterscheiben (wafer) in HF hergestellt^[3]. Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[4a] und Röntgenbeugung^[4b] zeigen, daß dabei eine selbstorganisierte Nanostruktur entsteht (für ein Wachstumsmodell siehe^[5]). Bei leuchtendem porösen Silicium konnte empirisch festgestellt werden, daß Kristallite mit Durchmessern kleiner 50 Å vorliegen. Über die Form dieser Aggregate – es wurden Quantendrähte^[2a], auch sogenannte Quantenpunkte (quantum dots) und ein Quantenschwamm^[4a] vorgeschlagen – wird aber noch diskutiert. Fest steht, daß diese Proben eine extrem große innere Oberfläche von einigen hundert m² pro cm³ haben. Dies bedeutet, daß jedes zehnte bis hundertste (!) Siliciumatom ein Oberflächenatom ist. Die innere Oberfläche ist nach der Herstellung zunächst mit Wasserstoff passiviert (SiH_x), der jedoch durch thermische Nachbehandlung^[2d], UV-Bestrahlung^[6a], Einwirken von Elektronenstrahlen^[6b] oder durch Luftoxidation (Bildung einer SiO₂-Oberfläche als dielektrische Matrix) entfernt werden kann.

Eine grundlegende elektronische Eigenschaft dieser neuen Siliciummodifikation (Abb. 2) ist die von Lehmann und Gösele entdeckte Blauverschiebung der UV-Absorptionskante um mehrere hundert meV^[5, 6c] im Vergleich zu der von c-Si.

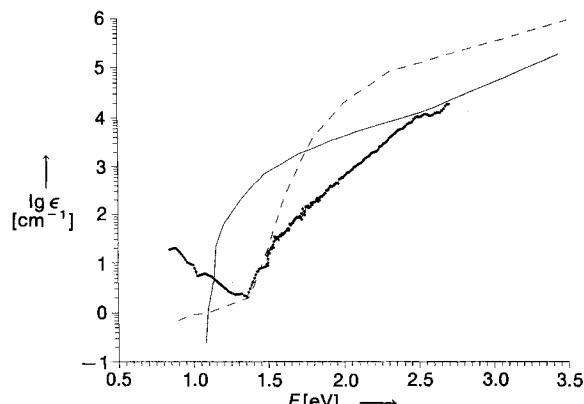


Abb. 2. Die Absorptionskante von porösem Silicium (···) verglichen mit der von c-Si (—) und der von a-Si:H (---) nach [6c]. ε = Absorptionskoeffizient.

Dieser Effekt ist größer als er beispielsweise für amorphes Silicium a-Si:H beobachtet wird. Die Blauverschiebung der Absorptionskante^[6c, 9] kann nur eine Folge von Quanteneffekten aufgrund der eingeschränkten Dimensionalität (Quantum-size-Effekten) auf die Energiezustände im Kristallitinneren sein. Durch Rechnungen der Zustandsdichte von porösem Silicium, die die effektive Masse (effective mass calculations) oder ausschließlich die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn (tight binding calculations) berücksichtigen, lässt sich dieser Effekt quantitativ bestätigen.^[7]

Die interessanteste elektronische Eigenschaft von porösem Silicium ist seine Photolumineszenz. Der Mechanismus der Photolumineszenz ist sehr verwickelt und einzelne experimentelle Befunde scheinen zunächst widersprüchlich. Diese Tatsache hat im Anfangsstadium der Untersuchungen zur Annahme von bis zu 13 Erklärungshypothesen geführt, die allerdings auf drei Denkmodellen basieren. Zur ersten Gruppe zählen Modelle, die das Leuchten auf Rekombinationsvorgänge aus Quantenzuständen im Inneren von Quantendrähten^[2a] oder Quantenpunkten^[2c] zurückführen. Der

völlig unterschiedliche zweite Ansatz ergibt sich aus der Annahme, daß an der inneren Oberfläche von porösem Silicium lumineszierende Moleküle wie Polysilane^[8a] oder Siloxen^[8b] vorliegen. Neben diesen beiden extremen Sichtweisen entstanden wenig später einige Hypothesen, die zu einem dritten Modell zusammengefaßt wurden^[6c]. Dieses berücksichtigt vor allem diskrete, energetisch tiefliegende Zustände an der Kristallitoberfläche (surface states) zusammen mit quantisierten Zuständen im Kristallitinneren. Aufgrund neuer wichtiger experimenteller Befunde wird dieser dritte polykausale Ansatz immer wahrscheinlicher.

Gegen den zweiten Ansatz, d. h. daß Silicium-haltige Molekülverbindungen an der Oberfläche von porösem Silicium vorhanden sind, sprechen folgende experimentelle Befunde:

- Ein wichtiges Gegenargument ist, daß die Lumineszenzquantenausbeuten von porösem Silicium und von thermisch oxidiertem (O₂) porösem Silicium (Überführen der hydrierten SiH_x in eine oxidierte SiO₂-Oberfläche) nahezu identisch sind^[9a]. Eine Oberflächenschicht aus SiO₂ zeigt jedoch bekanntlich keine rote Lumineszenz^[9b]. Ein überzeugendes Gegenargument ist auch, daß chemisch aus der Gasphase abgeschiedene (CVD) und thermisch mit O₂ oxidierte nanokristalline Si-Schichten^[9c] sowie in Ethylenglykol dispergierte und oxidierte Si-Kristallite ähnliches Lumineszenzverhalten zeigen^[9d].

- Bei Resonanzanregung innerhalb der Lumineszenzbande wird eine Feinstruktur der Emissionsbande (Satellitenbänder) beobachtet, die eine moment-konservierende Phononenbeteiligung an den optischen Übergängen nachweist^[9e]. Diese Befunde sprechen eindeutig für das Vorliegen von Rekombinationsprozessen aus Energiezuständen im Kristallitinneren. Diese Ergebnisse bedeuten jedoch nicht, daß Siloxen oder Polysilane von vornherein nicht an Lumineszenzprozessen beteiligt sind.

Nun zum Nachweis von Energiezuständen an der Kristallitoberfläche (Modell 3). Diskrete Oberflächenzustände niedriger Energie können eine wichtige Rolle für Rekombinationsprozesse spielen. Eine Reihe von experimentellen Befunden sind nur mit dem Vorliegen solcher Oberflächenzustände in Übereinstimmung zu bringen:

- Raman-spektroskopische Untersuchungen an porösem Silicium weisen die für kleine Kristallite typischen Si-Si-Schwingungsmoden bei 510–520 cm⁻¹ auf. Darüber hinaus wird mit der oberflächensensitiveren IR-Spektroskopie eine verschobene und verbreiterte Si-Si-Schwingungsbande bei 480 cm⁻¹ beobachtet, die durch Rekonstruktion der Si-Si-Bindungen an der Kristallitoberfläche erklärt werden kann. Durch diese Oberflächenrekonstruktion verbreitert sich ebenso die Si-H-Schwingungsbande in porösem Silicium gegenüber der einer idealen Si-H-Vibrationsmode^[9f].

- An den Kristallitoberflächen lassen sich Si-Radikale (dangling bonds) durch ESR-^[10a], ODMR(Optical Detection of Magnetic Resonance)- und SDPC(Spin Dependent Photo-Conduction)-Messungen^[10b] nachweisen. Dies stimmt ebenfalls mit einer signifikanten Absorption unterhalb von 1.11 eV im Spektrum von porösem Silicium überein, die sich nur durch das Vorhandensein tiefer Störstellen in der Bandlücke erklären läßt. Die Konzentration der Si-Radikale (dangling bonds), bestimmt durch ESR-Messungen, beträgt für optimal lumineszierende Proben 10¹⁶ cm⁻³; ein Wert, der wiederum höher ist als bei amorphem a-Si:H. Durch Degradationsprozesse wird die Spindichte von porösem Sili-

cium bis zu 10^{19} cm^{-3} erhöht, wobei die Lumineszenzausbeute dieser Proben umgekehrt proportional zur Spindichte abnimmt.

- Weiterhin verändert sich die UV-Absorptionskante von porösem Silicium deutlich bei Sättigung der Proben mit H_2 (Reaktion der Radikale unter Bildung von Si-H-Bindungen). Dabei bleibt die Kristallitgröße unverändert. Dies spricht für das Vorhandensein diskreter Zustände an der Kristallitoberfläche, wie in^[16e] diskutiert.
- Auch Rechnungen, die nur die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn berücksichtigen, bestätigen das Vorliegen von Oberflächenzuständen (im Sinne einer Rekonstruktion der Kristallitoberfläche), die energetisch tiefer als die Quantenzustände der Kristallite liegen^[111].
- Des weiteren wird eine Rotverschiebung der Lumineszenz bei Niedertemperaturoxidation (bei konstanter Kristallitgröße) oder beispielsweise bei Nachbehandlung von porösem Silicium mit Propanol beobachtet^[12a].
- Schließlich besteht eine große Ähnlichkeit des zeitaufgelösten Photolumineszenzverhaltens von porösem Silicium zu demjenigen von a-Si:H^[19b]. In amorphem Silicium findet strahlende Rekombination nachweislich über sogenannte flach lokalisierte Zustände (Urbach-Ausläufer) statt.

Eine genauere Analyse der Zeit-, Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit des Lumineszenzverhaltens von porösem Silicium zeigt weiterhin, daß mehrere Mechanismen wirksam sind.

Neben der oben diskutierten Lumineszenzbande weist poröses Silicium noch zwei weitere Banden auf (Abb. 3).

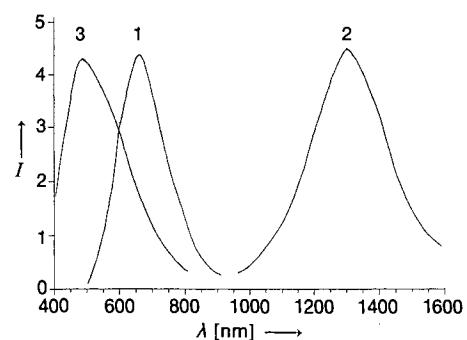


Abb. 3. Schematische Darstellung der drei bislang beobachteten Lumineszenzbanden von porösem Silicium: 1: die rote Bande mit langsamer Abklingzeit [2a, 9e], 2: die IR-Bande, die bei 4.2 K zuerst beobachtet wurde [12b], und 3: die grün-blaue Bande mit schneller Abklingzeit [9e, 12d].

Die Bande 2 verschiebt sich in den Bereich von 0.8–1.2 eV^[12b, 12c] und wurde bereits 1984 bei Photolumineszenz-Untersuchungen (4.2 K) beobachtet, was jedoch in der Zwischenzeit nahezu im Vergessenheit geraten ist. Darüber hinaus ist durch Photolumineszenz-Spektroskopie mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten eine zusätzliche Lumineszenzbande 3 bei 2.3–2.5 eV beobachtet worden^[12d, e]. Eine besondere Eigenschaft dieser Bande im blauen Bereich ist ihre extrem schnelle Abklingzeit (10 ns oder weniger gegenüber einiger μs für die Lumineszenz von Bande 1). Es konnte gezeigt werden, daß auch die schnelle Abklingzeit der Lumineszenz der Bande 3 intrinsisch für poröses Silicium ist^[12e]. Modellansätze^[6c, 13] geben erste Erklärungen für die schnelle Lumineszenz (im Bereich von ns). Für ein verbessertes

Verständnis der drei Lumineszenzvorgänge, insbesondere der beiden letztgenannten, sind allerdings noch viele weitere Untersuchungen nötig.

Alle drei beobachteten Lumineszenzkanäle können von praktischer Bedeutung sein. Silicium-haltige Molekülverbindungen – Siloxene und Polysilane: Was sind Siloxene? Als Siloxen wird ein Schichtpolymer der Subkieselsäure $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ bezeichnet. Charakteristisch für Siloxen ist vermutlich, daß die Si-Si-Bindungen in den Si_6 -Ringen, die durch Wasserstoffsubstituenten abgesättigt sind, zum Teil erhalten bleiben.

Siloxen wird durch eine topochemische Hydrolysereaktion aus CaSi_2 , das mit großer Wahrscheinlichkeit auch eine Schichtstruktur aus Si_6 -Ringen aufweist, hergestellt. Siloxen-Proben wurde bereits vor ca. 130 Jahren von Wöhler^[14a], später von Höngschmidt^[14b] und Kautsky^[14c, d] beschrieben. Das bereits von Kautsky und Hengge vorgeschlagene Strukturmodell mit Si_6 -Ringen wurde von A. Weiss et al. durch Röntgenstrukturuntersuchungen zwar verfeinert, aber nicht vollständig belegt, da bis heute keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten^[14e].

Eine detaillierte Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften von Siloxen ist vor allem Hengge zu verdanken^[14f, g]. Seit ca. zwei Jahren sind erneut intensive Untersuchungen und quantenmechanische Rechnungen^[15] an Siloxen im Gang. Das wichtigste experimentelle Ergebnis ist die Beobachtung einer Lumineszenzquantenausbeute im Prozentbereich, die damit derjenigen von porösem Silicium vergleichbar ist^[16]. Diese Eigenschaft führte zur Renaissance der Siloxenforschung.

In der Regel sind die hergestellten Siloxen-Proben polykristallin und unterliegen an der Luft langsamer hydrolytischer Zersetzung. Siloxen-Proben, die bei Temperaturen von bis zu 400 °C getempert wurden, lassen dennoch nahezu unveränderte Lumineszenzintensität (bei Verschiebung der Peak-Position) beobachten^[12a].

Diese Resultate zeigen, daß trotz struktureller Umwandlungen die Lumineszenz erhalten bleibt. Die Ursachen der Lumineszenz von Siloxen sowie die Struktur dieser Verbindungen (liegen tatsächlich nur Si_6 -Ringe oder auch größere Silicium-Cluster vor?) sind also keineswegs völlig geklärt. Es stellt sich die Frage, ob das Leuchten aus Siloxen nicht ebenfalls auf eine mit porösem Silicium vergleichbare Nanostruktur zurückzuführen ist.

Tatsächlich lassen sich anhand erster SAXS-Untersuchungen (Small Angle X-ray Scattering) in Siloxen Strukturdomänen der Größe von 15–20 Å nachweisen^[17]. Diese widersprüchlichen Resultate erfordern mit Sicherheit weitere intensive Forschungsaktivitäten einschließlich einer möglichen Überprüfung der Struktur der leuchtenden Proben.

Darüber hinaus sind in diesem Zusammenhang aber auch die Polysilane als weitere Klasse molekularer Modellverbindungen von Interesse. Beispielsweise ist aus den Pionierarbeiten von R. West über Cyclohexasilane bekannt, daß diese relativ stabile Radikal anionen und -kationen ($g = 2.0044$, Dodecamethylcyclohexasilan, UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$, $\varepsilon_0 = 5400$, 256 nm (sh) , $\varepsilon_0 = 1100$) bilden, in denen nach ESR-spektroskopischen Ergebnissen das SOMO (Semi Occupied Molecular Orbital) jeweils über das gesamte Si_6 -Gefüge delokalisiert ist^[18]. Nach Untersuchungen von Miller, Michl et al. zeigen auch Polysilane bereits bei 293 K Lumineszenz, allerdings bei 340 und 450 nm (Ex = 390 nm) mit

zum Teil erstaunlich hohen Quantenausbeuten bis zu 70 % und mit einer Lebensdauer im 0.1 ns-Bereich für die kurzwellige Bande. Die Mechanismen der Lumineszenz langkettiger Polysilane sind detailliert untersucht worden^[19].

Bei dem gesamten Fragenkomplex überlappen in zahlreichen Punkten molekulchemische und festkörperphysikalische Problemstellungen, die nur durch intensive Zusammenarbeit von Physikern und Chemikern auf diesem Sektor gelöst werden können.

Wenngleich die einzelnen Modelle in der Zukunft vielleicht noch einer gewissen Modifizierung bedürfen, eines ist sicher: Sowohl poröses Silicium und nanokristallines Silicium in dielektrischer Matrix als auch siliciumhaltige Molekülverbindungen wie Siloxen und Polysilane leuchten mit ähnlichen Quantenausbeuten wie GaAs! Für welche spezifischen Anwendungszwecke diese Materialien jeweils geeignet sind, wird die zukünftige Entwicklung zeigen.

- [1] In diesem Artikel wird ausschließlich der Terminus (Photo)Lumineszenz verwendet, d. h. begrifflich nicht zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden.
- [2] a) L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046; b) A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, *IEEE Electron Device Lett.* **1991**, *12*, 691; c) N. Koshida, H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 347; d) V. Petrova-Koch, A. Kux, F. Müller, T. Muschik, F. Koch, V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *256*, 41.
- [3] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* **1956**, *35*, 333.
- [4] a) V. Lehmann, H. Cerva, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *256*, 2; b) V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux, V. Petrova-Koch, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 23.
- [5] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 856.
- [6] a) R. T. Collins, M. A. Tischler, J. H. Stathis, *ibid.* **1992**, *61*, 1649; b) J. Christen, V. Petrova-Koch, V. Lehmann, T. Muschik, A. Kux, M. Grundmann, D. Blomberg, *21st Internat. Conf. on the Physics of Semiconductors, Beijing, August 1992*; c) F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikолов, V. Gavrilenko, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 197.
- [7] S. Y. Ren, J. D. Dow, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, *45*, 6492.

- [8] a) S. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf, P. C. Searson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, *45*, 1378. b) M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona, *Solid State Commun.* **1992**, *81*, 307.
- [9] a) V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 943; b) T. Muschik, V. Petrova-Koch, V. Lehmann, B. K. Meyer, F. Koch, unveröffentlicht; c) M. Rückschloss, B. Landkammer, O. Ambacher, S. Vepřek, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 65; d) K. A. Littau, P. J. Szajowski, A. J. Müller, A. R. Kortan, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1224; e) P. D. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, *J. Phys. Cond. Mater.* **1993**, *5*, L91; f) G. S. Hiyashi, Y. Y. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 656.
- [10] a) H. Linke, P. Omling, B. K. Meyer, V. Petrova-Koch, T. Muschik, V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 251; b) M. S. Brandt, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2569.
- [11] V. Gavrilenko, P. Vogl, F. Koch, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 431.
- [12] a) A. Kux, F. Müller, F. Koch, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 311; b) C. Pickering, M. I. J. Bealoe, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Grefe, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17*, 6535; c) M. Stutzmann, J. Weber, M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Rosenbauer, P. Deak, A. Höpner, A. Breitschwerdt, *DPG-Frühjahrssber., Regensburg*, **1992**; d) A. V. Adrianov, P. I. Kovalev, V. B. Shuman, I. D. Yaroshetskii, *JETP Lett.* **1992**, *56*, 236; e) V. Petrova-Koch, T. Muschik, D. I. Kovalev, F. Koch, V. Lehmann, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 179.
- [13] S. B. Zhang, Chin-Yueh, A. Zunger, *Mater. Res. Soc. Meet. Boston* **1992**, Conference Abstracts.
- [14] a) F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **1863**, *127*, 264; b) O. Höningschmid, *Monatsh. Chem.* **1909**, *30*, 509; c) H. Kautsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, *117*, 209; d) Kolloid-Z. **1943**, *102*, 1; e) A. Weiss, G. Beil, H. Meyer, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 25–30. f) E. Hengge, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 645, 648; g) E. Hengge, K. Pretzler, *ibid.* **1963**, *96*, 470.
- [15] D. Deak, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, M. S. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2531.
- [16] „Siloxen“-Proben lumineszieren typischerweise im Spektralbereich von 700–740 nm; die Lage des Emissionsmaximums ist eine Funktion ausgeprägter Substituenteneffekte sowie des Herstellungsverfahrens. In der Arbeit von Weiss et al [14e] wird insbesondere die Intercalation von Lösungsmittelmolekülen zwischen die Schichten untersucht.
- [17] H. Franz, V. Petrova-Koch, T. Muschik, V. Lehmann, J. Peisl, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *283*, 133.
- [18] R. West in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, **1982**.
- [19] J. Michl, J. W. Downing, T. Karatsu, A. J. McKinley, G. Poggi, G. Wallraff, R. D. Miller, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 959.

Modelle für Peptidrezeptoren

Von Hans-Jörg Schneider*

Die Entwicklung selektiver Wirtverbindungen zur reversiblen Bindung von Peptiden ist eines der interessantesten Gebiete der biomimetischen Chemie. Solche Substanzen sind von Bedeutung für das Verständnis molekularer Erkennungsmechanismen auch bei Proteinen, für analytische Methoden einschließlich der Sensortechnik und für die Gewinnung stereoisomerenreiner Peptide. Die effiziente Bereitstellung vollständig oder partiell „unnatürlich“ konfigurierter Peptide^[1] ist wegen der enormen Vielfalt biologischer Wirkungen vieler Oligopeptide ein besonders attraktives Arbeitsgebiet der medizinischen Chemie. Die therapeutisch wichtige Stabilität von Peptiden gegenüber Proteasen, welche häufig die eingesetzten, z.B. antibiotisch wirkenden Pep-

tide abbauen, bevor sie ihren Zielort erreichen, lässt sich durch den Einbau von D- statt L-Aminosäuren signifikant verbessern.

Angesichts dessen und des frühen Erfolgs der „chiral resolution machine“ von Cram (siehe Lit.^[2]) bei der Trennung von Aminosäuren an Kronenethern mit Binaphthyleinheiten, ist es erstaunlich, daß die selektive Komplexierung von Peptiden durch organische Wirtverbindungen bisher nicht in sehr großer Breite bearbeitet wurde. Die für Peptide wesentlichen nichtkovalenten Wechselwirkungen wurden besonders von D. H. Williams et al. am Beispiel des natürlichen Wirtmoleküls Vancomycin **1** analysiert^[3], welches das Carboxylat-terminale Ende von Ala-Ala-Sequenzen einer Peptidoglycan-Vorläuferverbindung (im Vordergrund von **1** fett hervorgehoben) bindet. Ein weitgehend auf die Carboxylat-Bindungstasche dieses Antibioticums reduziertes Modell wurde von Hamilton et al.^[4] in Form der Verbindung **2** realisiert; diese Modellverbindung zeigt NMR-spektroskopisch

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
W-6600 Saarbrücken 11
Telefax: Int. + 681/302-4105