



Die vielfältige Welt der Siliciumchemie^{**}

Guido Kickelbick*

Silicium zeigt eine Chemie, die fast so reichhaltig wie die des Kohlenstoffs ist und dabei einen Bogen von der klassischen Hauptgruppenchemie über die metallorganische Chemie bis hin zu der Materialchemie, der Biochemie und -technologie sowie der theoretischen Chemie spannt. Angesichts der vielen Gemeinsamkeiten beider Elemente ist immer wieder überraschend, wie sehr sich die Reaktivität des Siliciums von der des Kohlenstoffs unterscheidet. Dank seiner besonderen Eigenschaften und der Vielzahl seiner möglichen Verbindungen, die von der Chemie des Kohlenstoffs abgeleitet werden können, erweckt das Silicium nicht nur das Interesse der Wissenschaft, sondern es wurde auch zu einem Element von großer industrieller Bedeutung – z. B. als Halbleiter, Kunststoff und in einer schier unglaublichen Vielzahl von Silicium-basierten Produkten.

Das Interesse an der besonderen Reaktivität des Siliciums sowie seine Innovationskraft sind auch daran ersichtlich, dass in diesem Jahr bereits zum 14. Mal das „International Symposium on Organosilicon Chemistry“ stattfand, das mittlerweile auf eine vierzigjährige Tradition zurückblicken kann. In Würzburg trafen sich im August dieses

Jahres mehrere hundert Wissenschaftler/-innen, um Fortschritte auf dem Gebiet der Siliciumchemie zu diskutieren. In diesem Jahr fand die Veranstaltung erstmals zusammen mit den „European Organosilicon Days“ statt. Das Besondere an dieser Tagungsserie ist der enge Kontakt zwischen Wissenschaftler/-innen aus dem akademischen Bereich und der Industrie. Das Tagungsprogramm umfasste 150 Vorträge und über 220 Posterbeiträge, von denen hier einige Highlights vorgestellt werden sollen.

Das Interesse an der Chemie des Siliciums beruht in weiten Bereichen darauf, dass man seine Reaktivität mit der des Kohlenstoffs vergleichen will. Eine Herausforderung ist dabei z. B. die Synthese von Si-Si-Mehrfachbindungen. Ein Pionier auf diesem Gebiet ist Mitsuo Kira (Tohoku University, Sendai, Japan), der in seinem Vortrag einen Überblick über die neuesten Entwicklungen im Bereich der Dialkylsilylene und der Si=Si-Systeme gab. Unter anderem fanden die Spiropentasiladiene und die Trisilaallene in Kiras Vortrag Erwähnung (Schema 1). Seine Arbeitsgruppe isolierte außer den genannten Verbindungen stabile Disilene in Form der Siliciumanaloga von Cyclopropen und Cyclobutan.^[1] Weitere Highlights aus Kiras Labor waren die erste stabile Verbindung mit einem formal sp-hybridisierten Siliciumatom, kreuzkonjugierte Si=C-Verbindungen und 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butan als erstes Isomer mit einer invertiert verbrückten Si-Si-Bindung. Seine Pionierarbeiten auf den genannten Gebieten

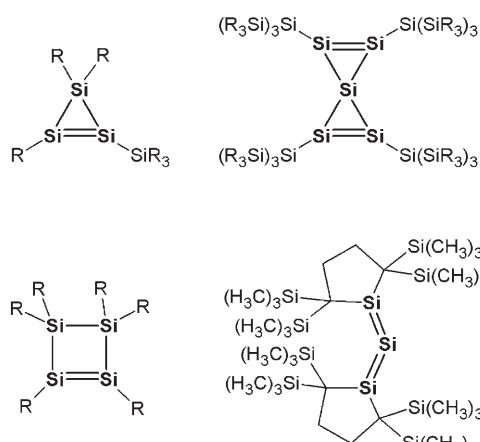
brachten ihm den diesjährigen „Wacker Silicon Award“ ein, der ihm auf der Tagung verliehen wurde.

Treibende Kräfte auf dem Gebiet der siliciumhaltigen Polymere sind im Moment die erstrebte Kontrolle der Polymerzusammensetzung und -morphologie sowie die Materialstrukturierung mit diesen Makromolekülen. Ian Manners (University of Toronto, Kanada) zeigte die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Polyferrocenylsilanen auf. Die resultierenden metallhaltigen Polymere, die über ringöffnende Polymerisation hergestellt werden, zeichnen sich insbesondere durch die sehr gut kontrollierbare Struktur aus, die eine gezielte Einflussnahme auf ihre Selbstorganisation möglich macht. Die erhältlichen supramolekularen metallhaltigen Stoffe können z. B. als magnetische Materialien eingesetzt werden. Durch die Verwendung von UV-Photolithographie können Polyferrocenylsilane zur Erzeugung von Strukturen in dünnen Filmen verwendet werden, die durch Anbindung von Cobaltcarbonyl-Komplexen zusätzlich metalliert werden können.^[2,3]

Katalytische Kreuz-Dehydrokupplungsreaktionen von Silanolen und Silanen sind ein Weg zu neuartigen Siloxan-basierten Polymeren. Yusuke Kawakami (Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi, Japan) und Mitarbeiter verwendeten Tris(pentafluorophenyl)boran als effektiven Katalysator zur Synthese solcher Polymere.^[4]

Die Strukturierung von siliciumbasierten Materialien gelingt sehr häufig über die Selbstorganisation von amphiphilen Makromolekülen. Ulrich Wiesner et al. (Cornell University, Ithaca, USA) nutzen hierbei die Anordnung amphiphiler Blockcopolymere in komplexen dreidimensionalen Strukturen, um in den entstehenden Strukturen Chemie zu betreiben. So kann man dreidimensionale Strukturen von SiO₂, aber auch von SiCN und SiC erhalten, die als Negativ der vorherigen Strukturen betrachtet werden können.^[5,6]

Neue Möglichkeiten zur Strukturierung von über den Sol-Gel-Prozess hergestellten Materialien zeigte Nicola Hüsing



Schema 1. Einige ungewöhnliche Si-Verbindungen aus der Arbeitsgruppe von Kira.^[1]

(Universität Ulm) durch die Verwendung von Tetrakis(2-hydroxyethyl)silan als Vorstufe, das bei der Hydrolyse und Kondensation Glycol anstelle eines Alkohols freisetzt.^[7] Durch einen anschließenden Trocknungsschritt, der mit einer Hydrophobisierung der Oberfläche verbunden ist, können hochporöse Monolithe gewonnen werden.^[8]

Neben den rein oxidischen Materialien sind seit Jahren die organisch modifizierten Silsesquioxane ein wichtiges Forschungsgebiet. Häufig konnte über die Struktur von leiterartigen Silsesquioxanen nur spekuliert werden. Masfumui Unno (Gunma University, Kiryu, Japan) und seine Arbeitsgruppe synthetisierten vor kurzem gezielt (und sogar stereoselektiv) oligomere Silsesquioxane.^[9]

Auch die käfigartigen Silsesquioxane geben immer wieder neue Anstöße für die Materialchemie. So nutzen beispielsweise Gion Calzaferri (Universität Bern) und Mitarbeiter das Molekül $\text{RH}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$, um die Kanäle von farbstoffbeladenen Zeolithen zu verschließen und neue photonische Anordnungen zu schaffen.^[10]

Die Ecken von käfigförmigen Silsesquioxanen und Spherosilikaten können durch organische Gruppen mit mehreren Methoden funktionalisiert werden. Die so entstehenden molekularen Bausteine verwenden Richard Laine (University of Michigan, Ann Arbor, USA) und Mitarbeiter zum Aufbau dreidimensionaler Nanokomposite.^[11]

Auch die kontrollierte Herstellung von Nanopartikeln ist ein wichtiges Thema. Mit neuartigen Siloxan-haltigen Tensiden, die Citrat-Kopfgruppen enthalten, gelang es Michael Brook et al. (McMaster University, Hamilton, Kanada), Silber-Nanopartikel zu stabilisieren. Die Selbstorganisation der entstehenden Systeme führt zu Ketten, ellipsoidalen Ringen, aber auch zu Strukturen höherer Komplexität, wie multischichtartigen Bändern (Abbildung 1).

Wie man Silicium-Nanopartikel mittels einer lösungsmittelbasierten Methode herstellt und gleichzeitig deren Oberfläche funktionalisiert, zeigte Susan Kauzlarich (University of California, Davis, USA).^[12,13] Die so erhaltenen Partikel weisen eine Photolu-

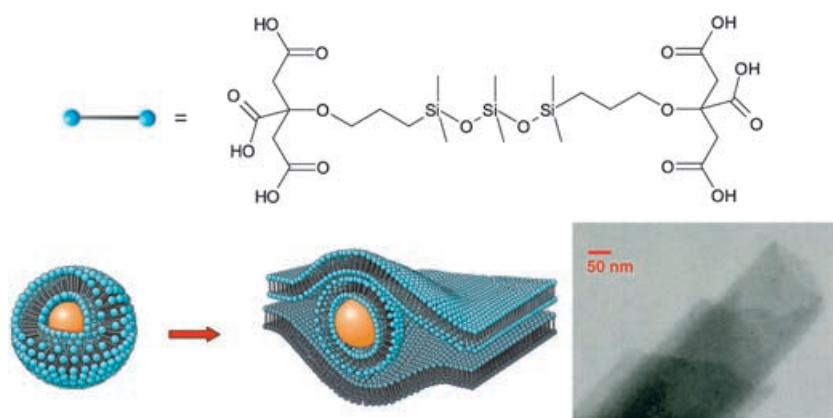


Abbildung 1. Neue Tensidmoleküle für die Herstellung von Silber-Nanopartikeln, vorgestellt von M. Brook et al., und eine daraus erhaltene Struktur.

mineszenz auf, die über lange Zeiträume stabil bleibt.

Graham Showell (Paradigm Therapeutics Ltd., Cambridge, Großbritannien) überzeugte die Zuhörer, dass durch medizinische Chemie auf Organosilicium-Basis neue Wirkstoffe entwickelt werden können. Häufig geschieht dies durch die Auswahl bewährter Verbindungen und deren Derivatisierung mit Silicium-Atomen oder siliciumhaltigen Gruppen. Sila-Substitution (C/Si-Austausch) in bestehenden Medikamenten, wodurch so genannte Bioisostere gebildet werden, ist ein Ansatz für die Suche nach neuen Verbindungen, die vorteilhafte biologische Eigenschaften, wie verbesserte pharmakodynamische Profile, mit dem Umgehen vorhandener Patente verbinden und dadurch zur Kostenminimierung in der pharmazeutischen Industrie beitragen. Einige der fundamentalen Unterschiede zwischen Kohlenstoff und Silicium führen zu Veränderungen der biologischen Eigenschaften der Siliciumanaloga, und die resultierenden Vorteile können für das Medikamentendesign genutzt werden.^[14]

Iain MacKinnon (Dow Corning Ltd., Barry, Großbritannien) demonstrierte die vielfältigen industriellen Anwendungsmöglichkeiten von funktionalisierten Siliconen. Dabei erläuterte er vor allem, wie Schwierigkeiten bei der Synthese *N*-funktionalisierter Siliconen, die insbesondere in Produkten des täglichen Gebrauchs, z.B. Shampoos, Schuhcremes oder Weichspülern eingesetzt werden, bei der industriellen Fertigung gemeistert werden. Als eines von

vielen Beispielen behandelte er in seinem Vortrag, wie der Einbau von organischen funktionellen Gruppen das Vergilben der entsprechenden Verbindungen vermeidet.

Die Funktionalisierung von Silicium-Oberflächen ist für viele Anwendungen wichtig, aber auch von elementarem chemischem Interesse. Jillian Buriak (University of Alberta, Edmonton, Kanada) zeigte in ihrem Vortrag eine Auswahl von chemischen Oberflächenreaktionen, die sich zum Teil grundlegend von der molekularen Chemie von Siliciumverbindungen unterscheiden. Eine der verwendeten Methoden war das „electrografting“, mit dem z.B. Alkine an Si-H-terminierten Silicium-Oberflächen mittels Conducting-Probe-Kraftfeldmikroskopie (CP-AFM) kovalent gebunden werden können, womit sich Strukturen in Dimensionen von <30 nm erzeugen lassen (Abbildung 2).^[15]

In die Welt der Biomineralisation, in der Silikate und die Biochemie des Siliciums eine wesentliche Rolle spielen, und ihre Grundlagen führte Manfred Sumper (Universität Regensburg) ein. Die komplizierten und teilweise spektakulären Gestalten von Diatomeen sind ein interessantes Schauspiel der Natur. Die Analyse der silikatischen Zellwände hat ergeben, dass es sich um Komposite aus zwitterionischen Proteinen (Silaffinen) und langkettenigen Polyamiden mit der anorganischen Phase handelt. In diesen Systemen scheinen quartäre Ammoniumgruppen eine wesentliche Rolle zu spielen.^[16] Die komplexen Strukturierungsmechanismen

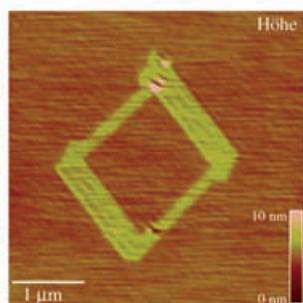
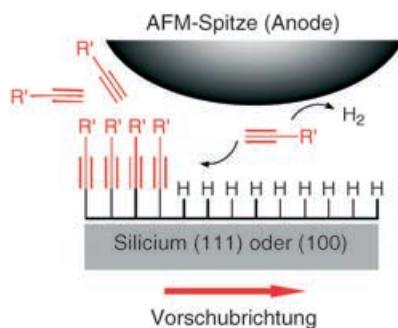


Abbildung 2. Durch die Anwendung der Conducting-Probe-Rasterkraftfeldmikroskopie ist es möglich, gezielt Moleküle auf modifizierten Siliciumoberflächen kovalent anzubinden. Die Abbildung wurde aus Lit. [15] übernommen.

können unter anderem durch Selbstorganisationsprozesse von Polyaminen mit Templatwirkung erklärt werden.

Die ISOS XIV hat gezeigt, wie spannend und innovationsreich die Forschung über ein einzelnes Element sein kann, und man darf gespannt sein, wie sich dieses Gebiet in Zukunft entwickeln wird.

- [1] M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4475.
- [2] A. Y. Cheng, S. B. Clendenning, G. Yang, Z.-H. Lu, C. M. Yip, I. Manners, *Chem. Commun.* **2004**, 780.

- [3] W. Y. Chan, S. B. Clendenning, A. Borenbaum, A. J. Lough, S. Aouba, H. E. Ruda, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1765.
- [4] D. Zhou, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6902.
- [5] A. C. Finnefrock, R. Ulrich, A. Du Chesne, C. C. Honeker, K. Schumacher, K. K. Unger, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1208.
- [6] M. Kamperman, C. B. W. Garcia, P. Du, H. Ow, U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14708.

- [7] D. Brandhuber, V. Torma, C. Raab, H. Peterlik, A. Kulak, N. Hüsing, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4262.
- [8] D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3896.
- [9] M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2256.
- [10] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732.
- [11] R. M. Laine, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3725.
- [12] R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, E. Ratai, M. P. Augustine, S. M. Kauzlarich, *Chem. Commun.* **2002**, 1822.
- [13] J. Zou, R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, S. M. Kauzlarich, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1181.
- [14] G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discov. Today* **2003**, *8*, 551.
- [15] P. T. Hurley, A. E. Ribbe, J. M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11334.
- [16] S. Wenzl, R. Deutzmann, R. Hett, E. Hochmuth, M. Sumper, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5933.

DOI: 10.1002/ange.200503350