

## Makoto Kumada (1920–2007)

Makoto Kumada, emeritierter Professor der Universität Kyoto, starb am 28. Juni



2007 im Alter von 87 Jahren an den Folgen eines Nierenversagens.

Kumada war weltweit als „Vater der Polysilanchemie“ bekannt und gilt als einer der Entdecker der modernen übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungen.

Makoto Kumada schloss 1943 sein Studium an der Universität Kyoto ab und arbeitete danach bei Toshiba Electric Co., Ltd. Seine akademische Laufbahn begann 1950 als Assistant Professor an der neu eingerichteten Osaka City University. 1962 wechselte er als Full Professor an die Universität Kyoto.

Kumadas Polysilanchemie basiert auf der Direktsynthese nach Rochow für die Herstellung von Chlormethylsilanen aus elementarem Silicium und Chlormethan in Gegenwart von Kupfer als Katalysator bei ca. 300°C, der 1945 von Eugene G. Rochow entwickelt wurde. Kumada interessierte sich für die unerwünschten, hoch siedenden Nebenprodukte, die im ab 1950 bei Toshiba industriell angewendeten Rochow-Verfahren als Rückstände anfielen. Die Anfänge der Polysilanchemie schildert er eindrucksvoll in einem 2003 erschienenen Essay:<sup>[1]</sup>

*„Als ich an einem sehr kalten Wintermorgen im Jahr 1953 eine fraktionierende Destillation einer erschöpfend methylierten Produktfraktion mit einem Siedepunkt um 150°C durchführte, erhielt ich bei 112°C ein Destillat, das dank des ungeheizten Labors unmittelbar am Ausgang der Kolonne kristallisierte. Es dauerte nicht lange, bis die Substanz mit einem Siedepunkt von 113°C und einem Schmelzpunkt von 13°C als Hexamethyldisilan,  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ , identifiziert wurde.“*

*Ich erinnere mich genau, dass ich einen Freudenprung machte, als ich dies erkannte. Denn obwohl diese Substanz seit 1912/13 bekannt war, waren nur sehr wenige Untersuchungen mit sehr kleinen*

*Mengen dieser Verbindung durchgeführt worden, und nun konnten größere Mengen dieses kleinsten Mitglieds der Familie peralkylierter Polysilane einfach aus dem Rückstand des Rochow-Prozesses gewonnen werden. Ich war stolz, der Erste zu sein, der Hexamethyldisilan in einer Menge von mehreren hundert Gramm erzeugen konnte.“*

In den Folgejahren wurden Makoto Kumada und seine Mitarbeiter so Wegbereiter der Polysilanchemie.

Ein Ergebnis dieser Forschungen ist die 1958 entdeckte thermische Umlagerung von  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  zu  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ , bekannt als Kumada-Umlagerung, die später als Modellreaktion für die erste Stufe des Yajima-Verfahrens zur Herstellung von Siliciumcarbidfasern aus festen methylierten Polysilanen diente. Ein weiterer Höhepunkt ist die 1971 entwickelte photochemische Erzeugung von Silylenen, die entscheidend zur Synthese des ersten kristallinen Disilens durch West et al. im Jahr 1981 beitrug.<sup>[2]</sup> In dieser Synthese dimerisieren Silylene, die photochemisch aus Trisilan erzeugt wurden.

Makoto Kumada beschäftigte sich neben der Polysilanchemie auch mit der allgemeinen Organosiliciumchemie. Unter anderem berichtete er 1971 als Erster über die katalytische asymmetrische Hydrosilylierung von Olefinen und 1978 über die Verwendung von organischen hexakoordinierten Pentafluorsilicaten in der Synthese.

Wie Kumada schildert,<sup>[3]</sup> veröffentlichten Corriu und Masse (Universität Montpellier) und Tamao, Sumitani und Kumada (Universität Kyoto) 1972 fast gleichzeitig eine sehr effiziente Methode zur selektiven C-C-Bindungsknüpfung durch eine nickelkatalysierte Kreuzkupplung von Grignard-Reagentien mit organischen Halogeniden mit  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen. In diesem Artikel erwähnt er auch, dass Akio Yamamotos wichtige Beobachtung im Jahr 1970 hinsichtlich der Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  (bpy = Bipyridyl) mit Chlorbenzol der Anstoß für Tamas Idee einer nickelkatalysierten Grignard-Kreuzkupplung und die allgemeine Basis der später entwickelten übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen war. Die Gruppe um Kumada führte im Laufe ihrer Forschungen über katalysierte asymmetrische Kreuzkupp-

lungen zahlreiche neue chirale Ferrocenylphosphan-Liganden ein.

1967 erhielt Makoto Kumada den Frederic Stanley Kipping Award in Organosiliciumchemie. Er war damit der erste japanische Wissenschaftler, dem ein nationaler Preis der American Chemical Society verliehen wurde. Auf einer Tagung, die ihm zu Ehren von Alan MacDiarmid an der University of Pennsylvania organisiert wurde, berichtete Kumada über die Polysilanchemie. Im Anschluss an seinen Vortrag bemerkte Eugene Rochow scherzhaft, aber voller Anerkennung: *„We must refine the Direct Process to produce the high boiling residue as the main product!“*. Aus diesem Treffen entwickelten sich das regelmäßig in Nordamerika stattfindende Silicon Symposium, die alle zwei Jahre stattfindenden European Silicon Days sowie ähnliche Tagungen in Japan.

Wenig bekannt ist eine Begebenheit, die quasi als Katalysator für die Verleihung des Nobelpreises 2000 an Alan MacDiarmid für die Entdeckung leitfähiger Polymere zu sehen ist: 1975 war Alan MacDiarmid für einige Monate Gast von Makoto Kumada an der Universität Kyoto. Während seines Aufenthalts besuchte er auch das Tokyo Institute of Technology, wo er auch mit Hideki Shirikawa, der Polyacetylenfilme hergestellt hatte, zusammentraf. Daraus entwickelte sich eine fruchtbare Zusammenarbeit, die beide 2000 nach Stockholm führte.

Mehr als 40 renommierte Wissenschaftler schickten Grußbotschaften anlässlich der Pensionierung von Makoto Kumada im Jahr 1983. Diese wurden zu einem Büchlein zusammengefasst. Alan schrieb z.B.: *„Your kindness in inviting me and my wife to spend a semester with you at Kyoto University in 1975 actually turned out to be one of the most important events in my life, a turning point in my career. In one way, it was perhaps a sad turning point, since unexpectedly it took me away from silicon chemistry, but if it had not been for your invitation I would not have become involved in the conducting polymer field“*. Henry Gilman befand: *„You are truly a scholar and gentleman“*. Gerhard Fritz schrieb: *„I appreciate even more your ability to connect your scientific activities with an attitude of warm*

and kind humanity“. Hans Bock meinte anerkennend: „*Instead of providing a long, long list of compounds, let me select just one but very important class out of the manifold: the polysilanes*“. Leo H. Sommer schließlich widmete ihm ein Gedicht:

*Look back with much pride  
On years so well spent:  
Your students and their students  
Will now carry the torch  
In carbon–silicon land  
The light from the torch  
Will ever enlarge that land.*

Mehr als 20 Jahre arbeitete ich mit Makoto Kumada zusammen. Ich habe dabei eine Menge gelernt, nicht nur in fachlicher Hinsicht, sondern auch hinsichtlich der Geisteshaltung eines Wissenschaftlers. Er sagte oft: „*Innovative Forschung muss letztlich hohe Anerkennung finden*“ oder „*Das Labor ist nur für Forscher mit einem vorbereiteten Geist ein heiliger Ort des Lernens*“.

Die Welt hat einen großen Wissenschaftler verloren.

Kohei Tamao  
Frontier Research System, RIKEN

- 
- [1] M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 685, 3.
  - [2] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
  - [3] M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 62.

DOI: 10.1002/ange.200704157