



Start-Programm „Chirale Polysilane“

Das START-Programm: Chirale Polysilane

START-Program: Chirale Polysilane

Seit Anfang 2000 läuft am Institut für Anorganische Chemie der TU das START-Projekt „Chirale Polysilane“. In diesem werden Methoden zur Herstellung räumlich definierter Organosiliciummoleküle untersucht. Verbindungen dieser Art sind als potenzielle Leiter und Schaltelemente von großer Bedeutung für die Entwicklung einer molekularen Elektronik. Um die räumlichen Vorgänge bei der Herstellung dieser Substanzen zu verstehen, ist insbesondere eine genaue Kenntnis der konfigurativen Stabilität negativ geladener Siliciumverbindungen notwendig.

Silicium kann man wohl als das Element der neuen Technologien schlechthin bezeichnen. Durch die steigende Miniaturisierung und die damit verbundene Verdichtung der elektronischen Schaltkreise, stößt man allerdings auf physikalische Grenzen, die es der „klassischen“ Technologie der Halbleitererzeugung nicht erlauben eine weitere Verkleinerung der Schaltkreise ad infinitum durchzuführen. Um diese Grenze zu überwinden, ist es erforderlich einen Schritt, weg von der solid-state Technologie, hin zu einer molekularen Elektronik zu machen. Als Leiter und Schaltelemente werden dabei nicht mehr Schichten und Leiterbahnen sondern Moleküle verwendet. Dazu ist es möglich erneut von Silicium als Element auszugehen, nun nicht mehr um Festkörperstrukturen zu erzeugen, sondern um Moleküle mit definierten elektronischen Eigenschaften zu erhalten. Verbindungen mit Silicium-Siliciumbindungen sind dabei von besonderer Bedeutung. Diese können, verursacht durch die gleichen Eigenschaften des Elements, die auch die „normale“ Halbleitertechnologie ermöglichen, unter bestimmten Umständen ebenfalls als Halbleiter fungieren.

Im Rahmen des START Projekts „Chirale Polysilane“ werden nun Methoden untersucht, Verbindungen aus verketteten Siliciumatomen (Polysilane) herzustellen. Diese sind eigentlich schon seit ca. 50 Jahren bekannt und wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht. Dabei wurde gefunden, dass lange Ketten aus Siliciumatomen sich ähnlich verhalten wie leitfähige organische Polymere (eine Substanzklasse deren Bedeutung durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2000 gewürdigt wurde). Wie auch bei den organischen Verbindungen zeigt sich bei den Polysilanen, dass ihre optischen und elektronischen Eigenschaften sehr stark von der räumlichen Anordnung der Atome bzw. der an sie gebundenen Gruppen zueinander, abhängen.

Durch die nur geringe Neigung des Siliciums Mehrfachbindungen mit sich selbst oder anderen Elementen auszubilden, ist man bei der Synthese von Polysilanen auf andere Strategien, als die aus der organischen Chemie für die Herstellung von Kohlenstoffketten bekannten, angewiesen. Die bisher am besten untersuchte Reaktion ist die Umsetzung von Diorganosiliciumdichloriden mit Alkalimetallen. Die aus dieser Reaktion erhaltenen Produkte, sind was eine definierte räumliche Anordnung in der Kette betrifft jedoch nicht einheitlich. Eine alternative Synthesestrategie, die sich der Übergangsmetallkatalyse mit Verbindungen des Titans, Zirkoniums oder Hafniums bedient, führt leider auch nicht zu den erhofften einheitlichen Produkten.

Der Grund für die Uneinheitlichkeit der Substanzen, die aus den genannten Reaktionen erhalten werden, liegt im mangelnden Vermögen eines Zwischenprodukts in räumlich definierter Weise eine neue Bindung einzugehen. Dieses Problem ist aus der organischen Chemie altbekannt, jedoch sind die für den Kohlenstoff gefunden Lösungen, aus den schon genannten Gründen, nur schwer oder gar nicht auf den Fall des Siliciums zu übertragen.

Im START-Projekt wird nun versucht sich eine mehrfach postulierte, aber wenig untersuchte Eigenschaft des Siliciums zu Nutze zu machen. Dabei handelt es sich um die räumliche Stabilität von negativ geladenen Siliciumverbindungen. Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen des Kohlenstoffs, sind sie in der Lage die räumliche Anordnung der an sie gebundenen Gruppen zu stabilisie-

ren. Da Verbindungen dieser Art eine wichtige Rolle im Verlauf der Bildung von Polysilanen einnehmen ist das Studium ihrer Eigenschaften von grundlegender Bedeutung für das Verständnis zur Steuerung dieser Reaktion.

Der Grad der Stabilisierung hängt nun von der Umgebung des Siliciumatoms, das heißt den benachbarten Gruppen, dem Gegenion und auch dem Lösungsmittel ab. Mittels Kernresonanzspektroskopie kann nun die Geschwindigkeit mit der sich eine räumliche Anordnung in eine andere umwandelt untersucht werden. Je geringer diese Geschwindigkeit desto höher der Grad der Stabilisierung.

Im einfachsten Fall handelt es sich bei dieser Umwandlung um die, von einem Spiegelbild in das andere. Diese Transformation ist in der organischen Chemie unter dem Begriff Racemisierung wohlbekannt, sie bezeichnet ein Phänomen der Stereochemie, welche sich mit der räumlichen Anordnung von Atomen in Molekülen beschäftigt. Die gezielte Herstellung räumlich genau definierter Verbindungen wird in der organischen Chemie als asymmetrische Synthese bezeichnet. Im Grunde genommen befassen sich deshalb die Untersuchungen des Projekts „Chirale Polysilane“ mit der Übertragung bekannter Prinzipien auf den Bereich der Siliciumchemie unter Anwendung spezifischer Reaktionen. Eine erfolgreiche asymmetrische Synthese mithilfe negativ geladenen Siliciumverbindungen, würde es nicht nur gestatten auf die räumliche Anordnung bei der Bildung von langen Siliciumketten Einfluss zu nehmen, daneben würden sich auch viele neue Möglichkeiten zum Studium der Stereochemie von Siliciumverbindungen auftun. Unter anderem ist geplant gezielt räumlich definierte Silicium-Hafniumverbindungen herzustellen, die es vielleicht ermöglichen auch die mangelnde Kontrolle, bei der zweiten oben angesprochenen Synthesestrategie, der Übergangsmetallkatalyse zu verstehen.

Das Projekt „Chirale Polysilane“ ist interdisziplinär. Es umfasst theoretisch chemische Berechnungen zur Vorhersage von Stabilitäten, anorganisch chemische Präparation der extrem reaktiven sowie luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen, spektroskopische und chromatographische Untersuchungen, Einkristallröntgenbeugungsexperimente zur Strukturbestimmung, sowie eine in wesentlichen Zügen der organischen Chemie entlehnte Strategie zur Bearbeitung der Problematik.

The START program „Chiral Polysilanes“ focuses on the development of an asymmetric chemistry of silicon based on the use of silyl anions as key intermediates. As for other molecular units which may be used to serve as conductors of switches, it is also for polysilanes essential to control their molecular geometries. The spatial arrangement of the groups attached to the silicon atoms in the chain, is responsible for the optical and electronic properties of the material.

Most of the established methods for obtaining stereo-control in the build-up of molecular frameworks, which were developed in organic chemistry, can not be used in organosilicon chemistry, due to the limited ability of silicon to form double bonds with itself or other elements. Therefore, an alternative approach was conceived in the START program. It centres on the investigation of a stereo-chemical phenomenon of silyl anions that was postulated and also theoretically investigated to a certain degree, but experimentally only sparsely addressed. This property is that of configurational stability. Since silylanions are central intermediates in the synthesis of polysilanes the studies of their general and especially their stereo-chemical properties are of utmost importance for the design of a controlled formation of spatially defined polymers.

By the use of a newly developed method for the preparation of silylanions, the process of the conversion of one mirror image into the other can be studied by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy. The information gained by these investigations can be used to devise new strategies for the synthesis of long chains of silicon atoms with defined properties.