

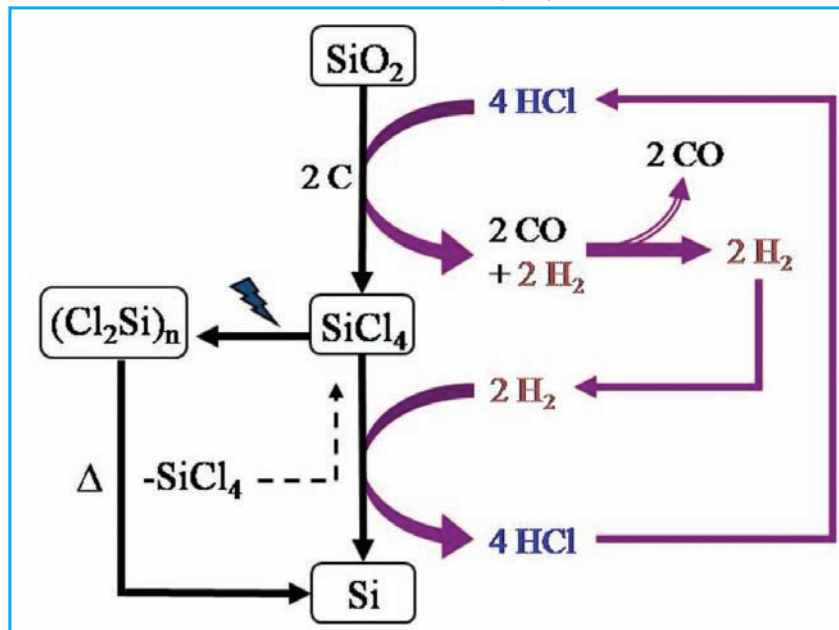
NORBERT AUNER, INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE

Vom Element zum Molekül, vom Molekül zum Werkstoff

Arbeitsgebiet Siliciumchemie: Amorphes und kristallines Silicium. Neue Synthesen für wirtschaftlich interessante Ausgangsverbindungen. Silicium als Sekundärenergieträger und Quelle für Wasserstoff. Silicium in Koordinationszahlen von zwei bis neun. Synthese von Silaheterocyclen und Spiroverbindungen; Polymere auf Si-E-Basis (E=C, Si, O). Silsesquioxane und Si-O-haltige Metallkomplexe mit maßgeschneiderten magnetischen Eigenschaften.

Silicium wird heute in ca. 1,2 Mio t/Jahr nach dem carbothermischen Prozess aus hochwertigem Quarzsand und Kohle bei ca. 2000°C hergestellt. Dabei entstehen erhebliche Mengen an CO₂. Eine von uns nach Schema 1 entwickelte Synthesemethode erlaubt es, Silicium in einem zwei- bzw. dreistufigen Prozess direkt aus verschiedensten SiO₂-Quellen zu erzeugen. Dabei wird das SiO₂ mit Halogenwasserstoffen HX (X = Cl, F) in die Tetrahalogenide SiX₄ überführt; für X = Cl erfolgt dieser Prozess CO₂-reduziert oberhalb 800°C [1], eine entsprechende Reaktionsfolge mit X = F erfolgt bei Raumtemperatur und ist kohlefrei. Kristallines Silicium erhält man durch mikrowellenunterstützte Zersetzung der Tetrahalogenide in Wasserstoffatmosphäre.

Aus Gründen einer effizienteren technischen Durchführbarkeit und zur Aufskalierung des Prozesses in den Tonnenmaßstab wird Tetrachlorsilan alternativ zum o.g. Abscheidungsverfahren in einem „Kalten Plasma“ zunächst in perchloriertes Polysilan, (Cl₂Si)_n, überführt, das dann als Ausgangsmaterial zur Herstellung zahlreicher neuer Materialien dient: Thermolyse führt zu hochreinem Silicium, durch Derivatisierung der Chlorfunktionalität mit anschließender Pyrolyse werden keramische Materialien und durch Hydrierung stabile Wasserstoffverbindungen zugänglich, die auch zur Darstellung dünner Schichten Verwendung finden. Dies zeigt nachstehendes Schema 2. Darüber hinaus zeigt es die Entwicklung der Plasma-Reaktoren vom Labor- in den 10t Si/Jahr -bzw. 70t (Cl₂Si)_n/Jahr-Maßstab durch die Firma City SolarTechnologie, Wolfen-Bitterfeld.



Schema 1: HCl/H₂-Route: Vom Sand zum Silicium

NORBERT AUNER, INSTITUTE OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Silicon Chemistry: From Element to Molecules, from Molecules to Materials

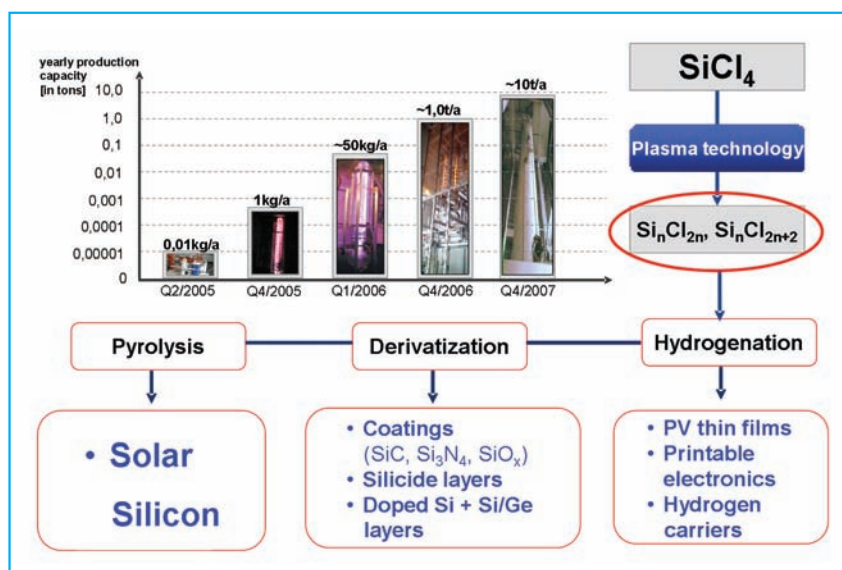
Research Field Silicon Chemistry: Amorphous and crystalline silicon. New syntheses for economically interesting silicon based feed stocks. Silicon as secondary energy carrier and as source for hydrogen. Silicon in coordination numbers from two to nine. Synthesis of silaheterocycles and spiro compounds; Si-E-polymers (E=C, Si, O). Silsesquioxanes and Si-O-containing metal complexes with tailor made magnetic properties.

The technical production of silicon (today 1,2 Mio t/year) by the carbothermal process at ~ 2000°C uses quartz sand and coal of high purity as reaction partners and generates significant amounts of CO₂. According to Scheme 1 a new synthetic route produces silicon directly in two or three reaction steps, resp., from various natural SiO₂ sources and hydrogen halides HX (X = Cl, F) to give silicon tetrahalides SiX₄ nearly quantitatively; for X = Cl this process runs with reduced CO₂ emission at temperatures above 800°C [1], a corresponding reaction with X = F is carbon free and works at room temperature. From the tetrahalides crystalline silicon is obtained by microwave assisted thermal decomposition in a hydrogen atmosphere.

For the reason of a more efficient technical operability and because of the scale-up of the process into the ton level, alternatively tetrachlorsilan is in a first step polymerized into a perchlorinated polysilane, (Cl₂Si)_n, using a unique "cold plasma" technology. This polymer serves then as the starting material for the synthesis of numerous new products: Thermolysis yields highly pure silicon, derivatization of the chloro functionality with subsequent pyrolysis leads to ceramic materials and by hydrogenation stable hydrogen carrier compounds become

accessible, which also are applied for the fabrication of thin films. This is depicted in the following scheme 2. Additionally, the scheme shows the development of the plasma reactor from the laboratory - to the 10t Si/year or, resp., 70t (Cl₂Si)_n/year - scale by the company City Solar Technology, Bitterfeld-Wolfen.

Mikrowellenprozesse erweisen sich auch als hilfreiche Methode zur katalysatorfreien Synthese von Grundchemikalien, wie z.B. von HSiCl_3 , von Methylchlorosilanen $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ und von $\text{Me}(\text{H})\text{SiCl}_2$; diese werden direkt aus (Ferro)-Silicium mit RCl ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) erzeugt. Die Produktbildung verläuft über atomares Silicium und Silylene X_2Si ; deren Existenzbereiche von uns massenspektroskopisch untersucht wurden und die in Abb. 1 für $\text{X} = \text{Cl}$ dargestellt sind.



Scheme 2: Produkte aus perchloriertem Polysilan und Reaktorentwicklung zur inzwischen großtechnischen Herstellung des Polymers.

Scheme 2: Products made from perchlorinated polysilane and reactor development for the technically upscaled polymerization process.

Verbindungen des dreifach koordinierten Siliciums verifizieren wir (i) in Form von intramolekular π -stabilisierten Norbornylkationen **1** ($\text{E} = \text{Si}$), die auch für die höheren Homologen der Gruppe 14 in stabiler Form zugänglich sind [2], und (ii) in Untersuchungen zur Erzeugung und Stabilität von Silenen: Neben der erstmaligen NMR-spektroskopischen Charakterisierung der donorstabilisierten Stammverbindungen $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{CH}_2 \cdot \text{OMe}_2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$) [3], bauen wir Silaheterocyclen aus dem Baustein $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2/\text{Li}-t\text{-Bu}$ über intermediäres $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2-t\text{-Bu}$ bzw. über $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{Li})\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ auf [4]. Im Falle der Silacyclobutene **2** [5] verfügen diese über interessante optoelektronische Eigenschaften. Sie zeigen im kristallinen Zustand bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} \sim 300\text{-}340 \text{ nm}$) eine intensiv blaue Photolumineszenz ($\lambda_{\text{em}} \sim 420\text{-}450 \text{ nm}$, Abb. 2a), die sich beim Einbau des Silacyclobutengerüsts in Polymerketten auf Polysilane, Polycarbosilane und Siloxane übertragen lässt. Die Spiroverbindungen **3** – **5** zeigen je nach Anregungsenergie ringspezifische Emissionen und können damit als Sensoren und – ebenso wie **2** – in LEDs verwendet werden [6].

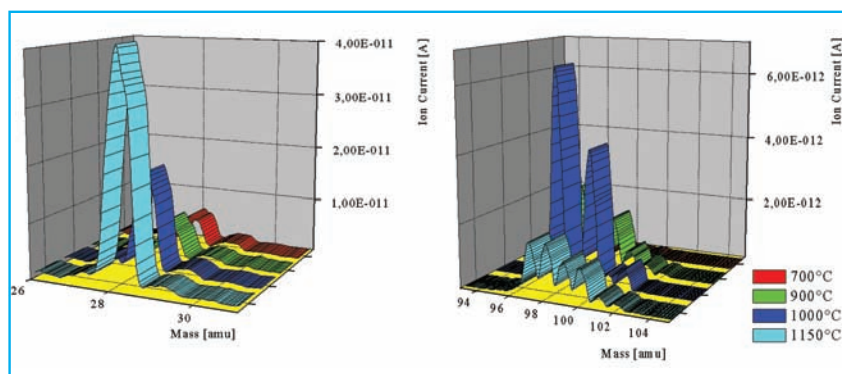


Abb. 1: Massenspektrum von atomarem Silicium
Fig. 1: Mass spectrum of atomic silicon

Massenspektrum von $:\text{SiCl}_2$ (Temperaturverlauf)
Mass spectrum of $:\text{SiCl}_2$ (temperature gradient)

Triply coordinated silicon is verified (i) within the group of intramolecularly π -stabilized norbornylcations **1** ($\text{E} = \text{Si}$), which are stable compounds even for the higher homologues of group 14 elements [2], and (ii) in investigations on the synthesis and stability of silenes: besides the first NMR spectroscopic characterization of the donor stabilized basic silenes $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{CH}_2 \cdot \text{OMe}_2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$) [3], the reagent $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2/\text{Li}-t\text{-Bu}$ is an useful building block for the synthesis of silaheterocycles via the intermediates $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2-t\text{-Bu}$ or $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{Li})\text{CH}_2-t\text{-Bu}$, respectively [4]. Among those, silacyclobutenes **2** [5] show interesting optoelectronic properties: in crystalline state they exhibit an intense blue photoluminescence ($\lambda_{\text{em}} \sim 420\text{-}450 \text{ nm}$, fig. 2a) upon irradiation with UV light ($\lambda_{\text{ex}} \sim 300\text{-}340 \text{ nm}$), which is transferred onto polysilanes, polycarbosilanes, and siloxanes by incorporation of the silacyclobutene skeleton into the polymeric back bones [5]. Spiro compounds **3** – **5** exhibit ring specific emissions depending on the wavelengths of excitation and are – as well as **2** – useful tools in sensor or LED technology [6].



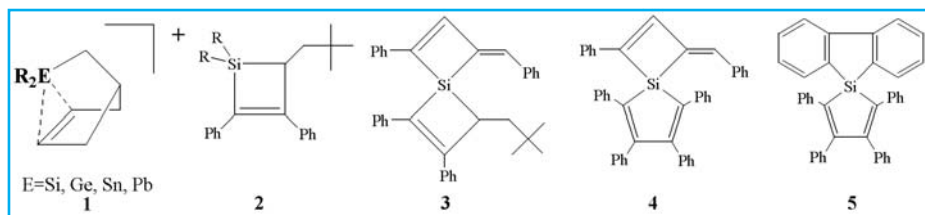
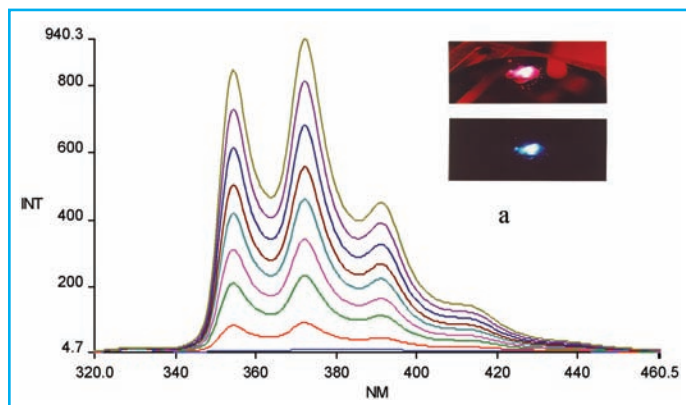
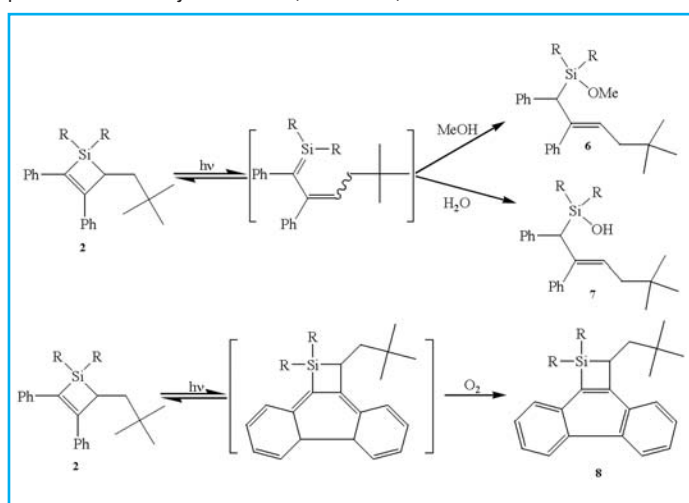


Abb.2: Zeitabhängige Fluoreszenz-Emissionsspektren von **2** in THF; (a) Photolumineszenz von krist. **2**

fig.2: time dependent fluorescence emission spectra of **2** in THF; (a) photoluminescence of cryst. **2**

In organischen Lösemitteln zeigen Silacyclobutene **2** eine interessante Photochemie. Mit zunehmender Anregungsdauer steigt die Intensität der Photolumineszenz durch Bildung von **8** an (Abb. 2), in Gegenwart polarer Reagentien bleibt diese unter Bildung entsprechender Abfangprodukte **6** und **7** jedoch aus (Schema 3).



In organic solutions silacyclobutenes **2** undergo photochemical reactions: with increasing excitation time the intensity of photoluminescence is increasing steadily giving **8** (fig. 2), but in the presence of polar agents such as water or alcohols no luminescence can be detected. Instead, the trapped compounds **6** and **7** (scheme 3) are formed.

Schema 3: Photoreaktionen von **2** mit und ohne Reaktionspartner
 Scheme 3: photo reactions of **2** with and without reaction partners

LITERATUR / REFERENCES

- [1] S. Nordschild, N. Auner, Chem. Eur. J. **14**, 2008, 3694. [2] H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. **109**, 667 (1997); Int. Ed. Engl. **36**, 626 (1997); T. Müller, C. Bauch, M. Ostermeier, M. Bolte, N. Auner, J. Am. Chem. Soc. **125**, 2158 (2003). [3] N. Auner, J. Grobe, T. Müller, H.W. Rathmann, Organometallics **19**, 3476 (2000). [4] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, Angew. Chem. **103**, 425 (1991); Int. Ed. Engl. **30**, 444 (1991); W. Ziche, C. Seidenschwarz, N. Auner, E. Herdtweck, N. Sewald, Angew. Chem. **106**, 93 (1994); Int. Ed. Engl. **33**, 77 (1994); T. Müller, M. Bendikov, N. Auner, Y. Apeloig, Organometallics **20**, 598 (2001). [5] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, Angew. Chem. **103**, 1172 (1991); Int. Ed. Engl. **30**, 1151 (1991); N. Auner, C.-R. Heikenwälder, C. Wagner, Organometallics **12**, 4135 (1993); D. Yan, M.D. Thomson, M. Backer, M. Bolte, R. Hahn, R. Berger, W. Fann, H.G. Roskos, N. Auner, Chem. Eur. J. 2009, 10.1002 / Chem. 200901323. [6] U. Pernisz, N. Auner, Photoluminescence of Organically Modified Cyclosiloxanes in: Organosilicon Chemistry IV: From Molecules to Materials (Eds. N. Auner, J. Weis), VCH Weinheim 2000, 505-520; D. Yan, J. Mohsseni-Ala, N. Auner, M. Bolte, J.W. Bats, Chem. Eur. J., **13**, 7204 (2007); D. Yan, M. Bolte, N. Auner, J. Organomet. Chem. **693**, 908 (2008).

KONTAKT / CONTACT:

Prof. Dr. Norbert Auner

Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Max-von-Laue-Str. 7
 D-60438 Frankfurt am Main

Telefon: ++49 (0)69 798-29591
 Fax: ++49 (0)69 798-29188
 Email: Auner@chemie.uni-frankfurt.de
http://www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de/AK_Auner/

