

Methode besonders attraktiv macht, ist die Tatsache, daß fast alle 1D- und nD-NMR-Experimente für sie modifiziert werden können. Dazu gehören unter anderem TOCSY-, COSY-, NOESY- und invers aufgenommene ¹³C- oder ¹⁵N-NMR-Spektren.

Eingegangen am 8. Januar 1999 [Z12885]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1784–1788

Stichwörter: Bioaffinitätsstudien • Kombinatorische Chemie
• Molekulare Erkennung • NMR-Spektroskopie

- [1] a) B. Meyer, T. Weimar, T. Peters, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *246*, 705–709; b) Meyer, T. Weimar, T. Peters, DE-A 19649359 (internationale Patente wurden beantragt); b) D. Henrichsen, B. Ernst, J. L. Magnani, W. T. Wang, B. Meyer, T. Peters, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 106–110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 98–102.
[2] a) P. J. Hajduk, E. T. Olejniczak, S. W. Fesik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12257–12261; b) A. Chen, M. J. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10258–10259; c) M. Lin, M. J. Shapiro, J. R. Wareing, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8930–8931.
[3] S. B. Shuker, P. J. Hajduk, R. P. Meadows, S. W. Fesik, *Science* **1996**, *274*, 1531–1537.
[4] K. Akasaka, M. Konrad, R. S. Goody, *FEBS Lett.* **1978**, *96*, 287–290.
[5] J. D. Stoesz, A. G. Redfield, *FEBS Lett.* **1978**, *91*, 320–324.
[6] a) K. Akasaka, *J. Magn. Reson.* **1979**, *36*, 135–140; b) L. Poppe, G. S. Brown, J. S. Philo, P. V. Nikrad, B. H. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1727–1736.
[7] A. Kalk, H. J. C. Berendsen, *J. Magn. Reson.* **1976**, *24*, 343–366.
[8] Noch unveröffentlichte Daten zeigen, daß die STD-Methode selbst dann Ergebnisse liefern kann, wenn die Transfer-NOE-Methode versagt: Die Wechselwirkung eines komplexen diantennären Decasaccharids mit *Ricinus-communis*-Agglutinin-120 wurde mit der STD-Methode untersucht. Die Dissoziationskonstante K_D dieses Liganden beträgt nach Biacore-Messungen 8.16×10^{-9} (Y. Shinohara, H. Sota, F. Kim, M. Shimizu, M. Gotoh, M. Totsu, Y. Hasegawa, *J. Biochem.* **1995**, *117*, 1076–1082).
[9] a) C. S. Wright, G. E. Kellogg, *Protein Sci.* **1996**, *5*, 1466–1476; b) J. L. Asensio, F. J. Cañada, M. Bruix, C. González, N. Khiar, A. Rodríguez-Romero, J. Jiménez-Barbero, *Glycobiology* **1998**, *8*, 569–577; c) C. S. Wright, *J. Mol. Biol.* **1984**, *178*, 91–104; d) K. A. Kronis, J. P. Carver, *Biochemistry* **1985**, *24*, 826–833; e) K. A. Kronis, J. P. Carver, *Biochemistry* **1985**, *24*, 834–840; f) K. A. Kronis, J. P. Carver, *Biochemistry* **1982**, *21*, 3050–3057.
[10] Alle NMR-Experimente wurden auf einem Bruker-Avance-DRX-500-MHz-Spektrometer mit einem inversen 5-mm-TXI-Probenkopf aufgenommen. Die Proben lagen in 500 μ L 99.9 proz. D₂O vor. Die STD-Methode funktioniert jedoch mit Proben in H₂O gleich gut (siehe Lit. [12]). Die 1D-NMR-Spektren wurden vor der Fourier-Transformation mit einer exponentiellen Linienverbreiterungsfunktion von 3 Hz multipliziert. Die Einstrahlstärke betrug bei allen Experimenten ca. 0.2 W.
[11] a) P. Casas, C. A. Bush, *Biopolymers* **1990**, *30*, 1123–1138; b) H. Debray, J. Montreuil, *Carbohydr. Res.* **1989**, *185*, 15–26; c) T. Weimar, T. Peters, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 88–91; d) F. Fukumori, N. Takeuchi, T. Hagiwara, H. Ohbayashi, T. Endo, N. Kochibe, Y. Nagata, A. Kobata, *J. Biochem.* **1990**, *107*, 190–196.
[12] Zur Bestimmung des Bindungseptops von Peptiden und Glycopeptiden, die an den monoklonalen Antikörper SM3 binden, siehe: H. Möller, N. Öztürk, J. Taylor-Papadimitriou, H. Paulsen, B. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.

Eine aus der Lösung zugängliche neue Kristallstruktur von Cobalt**

Dmitry P. Dinega und Moungi G. Bawendi*

Seit langem sind zwei Kristallstrukturen von Cobalt bekannt – hexagonal dicht gepackt (hcp) und kubisch flächenzentriert (fcc). Beide Phasen können bei Raumtemperatur koexistieren, doch thermodynamisch ist die fcc-Struktur oberhalb von 450 °C und die hcp-Phase bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt.^[1] Bei kleinen Partikeln allerdings scheint die fcc-Struktur selbst unterhalb von Raumtemperatur energetisch günstiger zu sein.^[2] Über die Existenz von fcc- und hcp-Cobalt hatte erstmals Hull 1921^[3] berichtet. Er hatte die Pulverbeugungsdiagramme von metallischen Proben analysiert, die auf verschiedenen Wegen hergestellt worden waren. Krainer und Robitsch^[4] beobachteten neue Linien in Beugungsdiagrammen von Proben, die durch Funkenabrieb an der Oberfläche von massivem Cobalt erhalten worden waren. Die zugehörige Struktur konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Kajiwara et al.^[5] beschrieben einige neue Linien in den Beugungsdiagrammen von Cobalt-Nanoclustern, die sie durch Plasmaverdampfung und nachfolgende Kondensation des Metalls hergestellt hatten. Diese Linien ordneten sie aber einer zu den beiden bekannten Strukturen polymorphen Form zu. Über ähnliche Ergebnisse berichteten Leslie-Pelecky et al.^[6] für Cobaltteilchen, die durch Reduktion eines Cobalsalzes in Lösung mit Lithiummetall erhalten worden waren. Eine neuere Veröffentlichung von Respaud et al.^[7] lieferte einige Hinweise auf eine neue Struktur von Cobalt in kleinen Cobaltclustern, die durch Zersetzung von Organometallvorstufen erhalten worden waren; die Struktur wurde jedoch nicht bestimmt. Wir beschreiben nun die Identifizierung einer neuen stabilen Struktur von elementarem Cobalt.

Die fcc- und hcp-Cobaltphasen sind dichtgepackte Strukturen, die sich lediglich in der Stapelabfolge ihrer Atomsschichten längs der 111-Richtung unterscheiden. Wegen der niedrigen Aktivierungsenergie für die Bildung von Stapelfehlern entstehen beide Phasen oft nebeneinander, wenn bei hohen Temperaturen gearbeitet wird, z. B. bei der Kristallisation aus der Schmelze und der Kondensation nach Verdampfung. Dagegen liefern Verfahren in Lösung bei niedriger Temperatur oft ausschließlich eine Cobaltphase.

Wir haben die thermische Zersetzung von Octacarbonyldicobalt in Lösung in Gegenwart von Trioctylphosphinoxid (TOPO) als koordinierendem Liganden genutzt, um Cobalt-Nanocluster zu synthetisieren. Dies ist ein „sauberer“ Syntheseweg, weil elementares Cobalt das einzige nichtflüchtige Produkt der Reaktion ist: $[Co_2(CO)_8] \rightarrow 2Co + 8CO$. Das

[*] Prof. M. G. Bawendi, D. P. Dinega

Department of Chemistry and Center for Materials Science and Engineering
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-253-7030
E-mail: mgb@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch das Programm NSF-MRSEC (NSF-DMR-94-00334) unterstützt. Wir möchten Dr. Joseph Adario für seine Hilfe bei den Röntgenbeugungsexperimenten sowie Prof. Christopher Cummins und Dr. Christopher Murray für hilfreiche Diskussionen danken.

erhaltene Pulver reagierte sehr empfindlich auf das Feld eines kleinen Permanentmagneten, was auf das Vorliegen metallischen Cobalts hindeutete. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergab, daß das Pulver aus annähernd kugelförmigen Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20 nm besteht; die maximalen Abweichungen vom Mittelwert betragen $\pm 15\%$. Nach späteren Experimenten ist die Größe der Kristalle nicht auf diesen Bereich beschränkt. Tatsächlich ergab die Reaktion bei höherer Temperatur regelmäßige, polyederförmige Kristalle mit Durchmessern bis etwa 0.3 μm und möglicherweise sogar noch mehr (Abbildung 1). Laut Elementaranalyse war die Atomverteilung Co 83, O 11, andere Elemente (C, H) 6 %. Die Anwesenheit von Sauerstoff deutet auf eine Oxidation der Cobaltpartikel-Oberflächen hin; die Menge entspricht einer Bedeckung mit 1–2 Monoschichten Cobaltoxid bei einer Teilchengröße von etwa 20 nm. Als Ursprung der anderen Elemente nehmen wir organisches Lösungsmittel an, das auf der Partikeloberfläche adsorbiert ist. Das Fehlen von

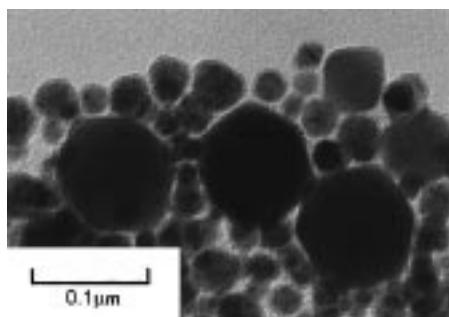


Abbildung 1. TEM-Aufnahme von großen Cobaltkristallen mit der neuen ε -Cobaltstruktur.

Phosphor in der Elementaranalyse zeigt, daß TOPO beim Waschen der Partikel vollständig entfernt wurde. Es sei hier betont, daß frisch hergestellte Cobalt-Nanopartikel extrem empfindlich gegen Oxidation sind. Direkter Kontakt mit Luft bewirkt sogar eine sofortige Oxidation, die von rotem Glühen begleitet wird. Deshalb bedeutet selbst einfaches Waschen der Partikel mit einem organischen Lösungsmittel unausweichlich eine Oberflächenoxidation durch Restfeuchte und gelöste Luft. Die entstehende Oxidschicht scheint die Teilchenoberfläche dann zu passivieren und die Geschwindigkeit der weiteren Oxidation beträchtlich zu dämpfen.

Das Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm des Reaktionsprodukts in Abbildung 2 a^[8] paßt zu keiner der beiden bekannten Cobaltstrukturen; weder die Positionen der Reflexe noch ihre Intensitätsverteilung können den bekannten Cobaltphasen zugeordnet werden. Die detaillierte Analyse ergab, daß das Beugungsbild zu einer neuen, bislang unbekannten Cobaltphase gehört, die wir ε -Cobalt nennen. Diese Struktur ist kubisch (Raumgruppe $P4_32$) mit einer Gitterkonstante a von (6.097 ± 0.001) Å. Die Struktur der Elementarzelle ähnelt der von β -Mangan, einer Hochtemperaturphase von Mangan.^[9] Sie enthält zwanzig Cobaltatome, die sich auf zwei Sorten

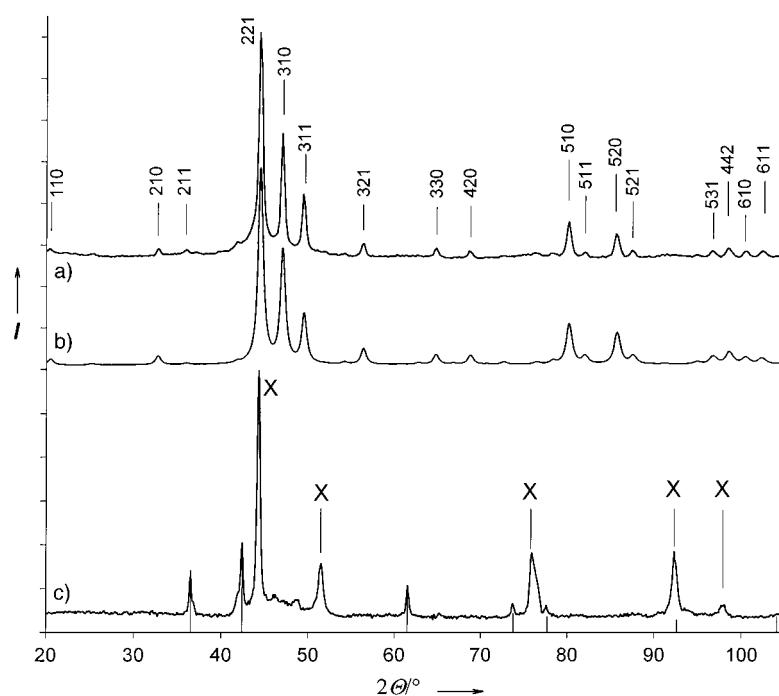


Abbildung 2. Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme der ε -Cobaltstruktur: a) experimentell, b) berechnet, c) Probe aus (a) nach dem Erhitzen auf 500°C, Reflexe von fcc-Cobalt sind mit X bezeichnet. Reflexe von CoO sind an dessen Strichspektrum zu erkennen.

verteilen: zwölf Atome der Sorte I und acht Atome der Sorte II (Tabelle 1). Die beiden Atomsorten unterscheiden sich in ihrer lokalen Umgebung: Anders als in einer idealen dichtgepackten Struktur, in der jedes Atom zwölf nächste Nachbarn hat, gibt es in ε -Cobalt nur drei nächste Nachbarn für die Atomsorte I und nur zwei nächste Nachbarn für die Atomsorte II (Tabelle 2). Das bedingt eine geringere Dichte von ε -Cobalt (ber. 8.635 g cm^{-3}).^[1] im Vergleich zu den hcp- (8.836 g cm^{-3}) und fcc-Strukturen (8.788 g cm^{-3}).^[1] Das berechnete Beugungsdiagramm der neuen Phase (Abbildung

Tabelle 1. Atomkoordinaten in der Elementarzelle von ε -Cobalt.^[a]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sorte I			
1	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>
2	$v + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - v$	$1 - v$
3	$1 - v$	$v + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - v$
4	$\frac{1}{2} - v$	$1 - v$	$v + \frac{1}{2}$
5	$\frac{3}{4} - v$	$\frac{3}{4} - v$	$\frac{3}{4} - v$
6	$v + \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} - v$	$v + \frac{1}{4}$
7	$\frac{1}{4} - v$	$v + \frac{3}{4}$	$v + \frac{1}{4}$
8	$v + \frac{3}{4}$	$v + \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} - v$
Sorte II			
9	$1 - u$	$u + \frac{3}{4}$	$\frac{3}{8}$
10	$\frac{1}{2} - u$	$\frac{3}{4} - u$	$\frac{5}{8}$
11	<i>u</i>	$u + \frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
12	$u + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} - u$	$\frac{7}{8}$
13	$\frac{3}{8}$	$1 - u$	$u + \frac{3}{4}$
14	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{2} - u$	$\frac{3}{4} - u$
15	$\frac{1}{8}$	<i>u</i>	$u + \frac{1}{4}$
16	$\frac{7}{8}$	$u + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} - u$
17	$u + \frac{3}{4}$	$\frac{3}{8}$	$1 - u$
18	$\frac{3}{4} - u$	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{2} - u$
19	$u + \frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	<i>u</i>
20	$\frac{1}{4} - u$	$\frac{7}{8}$	$u + \frac{1}{2}$

[a] $u = 0.20224$, $v = 0.06361$.^[9]

Tabelle 2. Lokale Umgebung der beiden Sorten Cobaltatome in ε -Cobalt.

Sorte des Nachbaratoms (Zahl dieser Nachbaratome)	interatomarer Abstand [\AA]	Sorte des Nachbaratoms (Zahl dieser Nachbaratome)	interatomarer Abstand [\AA]
für Atomsorte I			
Sorte I (3)	2.281(9)	Sorte I (2)	2.487(2)
Sorte II (3)	2.487(2)	Sorte I (2)	2.543(4)
Sorte II (3)	2.543(4)	Sorte I (2)	2.587(0)
Sorte II (3)	2.587(0)	Sorte II (4)	2.554(6)
Sorte II (2)	2.580(1)		

2b)^[10] stimmt ausgezeichnet mit den experimentellen Daten überein. Dies bedeutet, daß das experimentelle Diagramm sauber ist und der reinen ε -Cobaltstruktur entspricht; Position und Intensität eines jeden Reflexes sind präzise wiederzufinden, und es gibt keine Peaks, die bekannten Cobaltphasen oder Cobaltoxid zugeordnet werden können. Numerische Werte für die experimentellen und berechneten Reflexlagen und Intensitäten finden sich in Tabelle 3. Abbildung 3 zeigt ein Modell der Elementarzelle von ε -Cobalt.

Tabelle 3. Zuordnung der Reflexe und Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Werten für ε -Cobalt.

$2\theta_{\text{exp}}$	exp. Intensität	hkl	Gitterkonstante [\AA] ^a	$2\theta_{\text{ber.}}$	ber. Intensität
32.83	3.3	210	6.1002	32.848	4.5
36.10	0.6	211	6.0946	36.085	0.8
44.57	100	221	6.0989	44.585	100
47.14	55	310	6.0968	47.138	58
49.59	27	311	6.0970	49.590	25
64.88	4	330	6.0975	64.886	5
80.30	22	510	6.0966	80.293	21
82.15	3	511	6.0968	82.147	4
85.84	18	520	6.0966	85.832	19
96.85	4	531	6.0968	96.845	5
98.67	8	442	6.0981	98.694	8
100.52	6	610	6.0984	100.544	4.5
102.40	5	611	6.0980	102.422	4

[a] Mittelwert: 6.097 ± 0.001 .

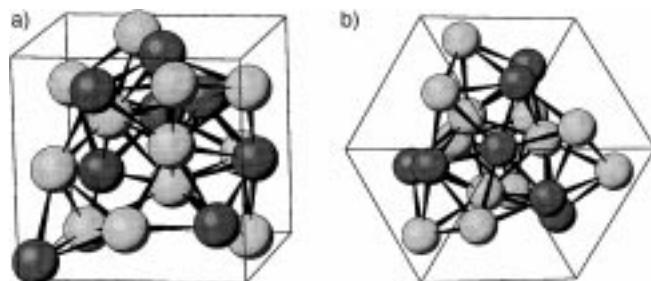


Abbildung 3. Die Elementarzelle von ε -Cobalt: a) der Elementarzellwürfel mit acht Atomen der Sorte I (dunkel) und zwölf Atomen der Sorte II (hell); b) die 111-Projektion desselben Würfels zeigt die dreizählig Symmetrie entlang der Hauptdiagonalen.

Das magnetische Moment pro Atom beträgt in ε -Cobalt $1.70 \mu_B$ und ähnelt damit innerhalb unserer Meßgenauigkeit denen der beiden bekannten Strukturen ($1.75 \mu_B$ (fcc), $1.72 \mu_B$ (hcp)).^[11]

Die neue ε -Cobaltphase scheint unter Normalbedingungen metastabil zu sein. Obwohl sie bei Raumtemperatur wenigstens mehrere Monate lang stabil ist, wandelt sie sich beim Erhitzen auf 500°C vollständig in die bekannte fcc-Phase um,

wie der Vergleich der Beugungsdiagramme in Abbildung 2a und 2c belegt.^[12] Nachfolgendes Abkühlen führt nicht mehr zurück zu der ursprünglichen ε -Cobaltstruktur. Der gleiche Syntheseweg, jedoch ohne TOPO, ergibt Nanokristalle der reinen fcc-Phase. Bei Zugabe von TOPO bildet sich ε -Cobalt neben fcc-Cobalt. Die ausschließliche Bildung von ε -Cobalt wird durch Erhöhung der TOPO-Konzentration im Reaktionsgemisch erreicht (Abbildung 4). Die feste Koordination

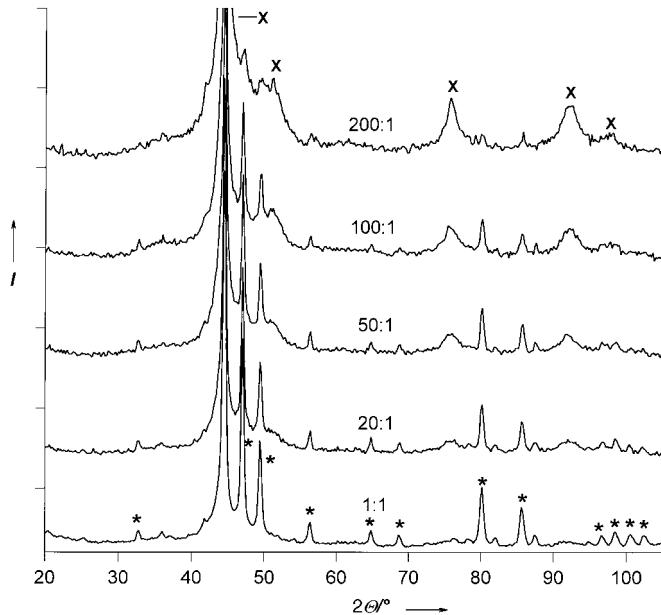


Abbildung 4. Röntgenbeugungsdiagramme von Cobalt-Nanokristallen, die mit verschiedenen Konzentrationen an TOPO hergestellt wurden. Angegeben ist jeweils das Verhältnis von Cobaltatomen zu TOPO-Molekülen im Reaktionsgemisch. Der schrittweise Übergang von fcc-Cobalt (Reflexe mit X gekennzeichnet) zu ε -Cobalt (ausgewählte Reflexe mit * gekennzeichnet) mit wachsender TOPO-Konzentration ist deutlich zu erkennen. Zusätzlich werden die Peaks schmäler, weil die Kristallinität der Nanokristalle zunimmt.

von Ligandenmolekülen (TOPO) an den Flächen des wachsenden Kristalls und an gelösten Cobaltatomen ist die Ursache für die geänderten energetischen Bedingungen beim Kristallwachstum, die die neue, weniger dichte Phase begünstigen. Die hier beschriebene Synthese ist nicht die einzige Möglichkeit, ε -Cobalt herzustellen: Sun und Murray^[13] bestätigten kürzlich unsere Strukturzuordnung an Nanokristallen, die sie durch die Reduktion von Cobalsalzen in Lösung in Gegenwart von Alkylphosphanen als koordinierenden Liganden erhalten hatten. Wegen seiner Metastabilität wird ε -Cobalt möglicherweise nur durch Lösungsverfahren und nicht über andere gängige Techniken wie Variation von Druck und Temperatur zugänglich sein.

Die Entdeckung einer neuen Modifikation eines geläufigen Elements ist ein Beispiel für die entscheidende Rolle, die Liganden und oberflächenaktive Stoffe bei der Festlegung einer sich in Lösung und bei niedriger Temperatur bildenden Kristallstruktur spielen können. Derartige Reaktionen in Lösung sind oft kinetisch statt thermodynamisch kontrolliert und führen daher zum Keimen und weiteren Wachstum von metastabilen Phasen. Möglicherweise können ähnliche Kristallisationsbedingungen bei niedriger Temperatur zur Entdeckung von bislang unbekannten Strukturen anderer Ele-

mente und komplexerer Systeme führen. Es gibt einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und den magnetischen Eigenschaften von Cobalt. Die hcp-Phase mit anisotroper, hoher magnetischer Koerzivität ist die für Permanentmagnetanwendung (z.B. Aufnahmemedien) bevorzugte Struktur. Dagegen eignet sich die höhersymmetrische fcc-Phase mit niedrigerer Koerzivität eher für weiche magnetische Anwendungen. Die hier vorgestellte neue Struktur von Cobalt mag von den bekannten Strukturen abweichende magnetische Eigenschaften haben. Dies kann sich als wissenschaftlich interessant und technisch nützlich erweisen.

Experimentelles

Octacarbonyldicobalt ($[Co_2(CO)_8]$, 2.5 g, Strem Chemicals, Inc.) wurde in wasserfreiem Toluol (30 mL) unter Luftausschluß gelöst, die Lösung filtriert und auf eine Spritze gezogen. Trioctylphosphoroxid (TOPO, 5 g, Strem Chemicals, Inc.) wurde in einen 100-mL-Kolben gegeben und unter Vakuum bei 150 °C getrocknet. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wurde die $[Co_2(CO)_8]$ -Lösung schnell, unter starkem Rühren und unter Stickstoff in den Kolben eingespritzt. Die Temperatur wurde langsam auf 110 °C erhöht. Während der Reaktion entstand Kohlenmonoxid, und die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich von Tiefblau nach Schwarz. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Heizmantel entfernt, und man ließ die Mischung langsam auf Raumtemperatur abkühlen. Das Reaktionsprodukt wurde als schwarzes Pulver isoliert, gründlich mit Hexan und Methanol gewaschen und unter Stickstoff getrocknet.

Eingegangen am 22. Dezember 1998 [Z12818]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788–1791

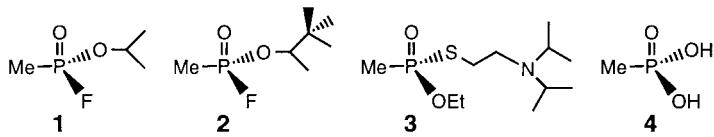
Stichwörter: Cluster · Cobalt · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung

- [1] *Powder diffraction file PDF-2 database sets 1–44*, **1994**.
- [2] O. Kitakami, H. Satao, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 13849–13854.
- [3] A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 571–588.
- [4] E. Krainer, J. Robitsch, *Z. Metallkd.* **1974**, *65*, 729–731.
- [5] S. Kajiwara, S. Ohno, K. Honma, M. Uda, *Phil. Mag. Lett.* **1987**, *55*, 215–219.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, M. Bonder, T. Martin, E. M. Kirkpatrick, Y. Liu, X. Q. Zhang, S. H. Kim, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3732–3736.
- [7] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2925–2935.
- [8] Die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem Rigaku-Rotaflex-Diffraktometer mit einem Radius von 250 mm mit Cu-Strahlung aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Reflexion bei 19 °C mit einer Schrittweite von 0.002°; das Diagramm wurde mit internem Siliciumstandard (640A, NIST, USA) kalibriert.
- [9] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, T. E. Hopkins, S. Yidepit, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 3573–3576.
- [10] Die Berechnung wurde wie folgt durchgeführt: Zuerst wurde ein Liniendiagramm aus den Atomkoordinaten (Tabelle 1) unter Anwendung der Standard-Beugungstheorie errechnet. Anschließend wurden Lorentz-Profilen mit einer Breite, die aus der Größe der Kristallite mit der Debye-Scherrer-Gleichung berechnet wurde, überlagert. Die kleinen Unterschiede in der Reflexform zwischen Theorie und Experiment resultieren aus der Größenverteilung in der Probe. Das Beugungsdiagramm in Abbildung 2c entspricht der reinen fcc-Cobaltstruktur mit einem kleinen Anteil an Cobaltoxid (CoO), dessen Liniendiagramm zusätzlich angegeben ist. Das beobachtete Aufschärfen der Peaks ist auf das Sintern und Tempern der Kristalle zurückzuführen.
- [11] *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in Science and technology*, Vol. 19/a (Hrsg.: K. H. Hellwege, O. Madlung), Springer, Berlin, **1986**, S. 36.
- [12] Der nach Abbildung 2c vorliegende geringe Anteil CoO war während des Aufheizens entstanden. Das Aufschärfen der Reflexe ist eine Folge des Sinterns und Temperns der Kristalle.
- [13] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325–4330.

Nachweis chemischer Kampfstoffe anhand des Abbauprodukts Methylphosphonsäure**

Jon A. Ashley, Chao-Hsiung Lin, Peter Wirsching* und Kim D. Janda*

Alles, was mit chemischen Kampfstoffen zu tun hat, spielt heute sowohl im Hinblick auf nationale Sicherheiten als auch für das Weltgeschehen eine große Rolle. Die tödlichen Verbindungen **1** (Sarin), **2** (Soman) und **3** (VX) werden als die „Kernwaffen“ der armen Länder gefürchtet, weil ihre



Herstellung relativ einfach ist und die Ausgangsmaterialien billig und leicht erhältlich sind. Sarin wurde in den letzten Jahren bei Angriffen des Irak auf kurdische Dörfer^[1] und bei einem Terroranschlag in der Tokioter U-Bahn eingesetzt.^[2] Weil diese und andere Nervengase sich auf natürlichem Wege zu Methylphosphonsäure (MPA) **4** zersetzen oder im Labor in diese Verbindung überführt werden können, ist eine einfache Nachweismethode für **4** wünschenswert. Ein einfaches, tragbares und billiges Immunoassay-Kit wäre sowohl für die Überwachung der Einhaltung von Verträgen als auch während militärischer Operationen von Wert.^[3]

Immunogenitätsprobleme verhinderten, daß monoklonale Antikörper (mAbs), die MPA binden, erhalten werden konnten. Unsere Überlegung war daraufhin, MPA in einfacher Weise mit Erkennungselementen zu derivatisieren, so daß mAbs, die an das modifizierte MPA binden, mit Hilfe eines strukturell kongruenten, immunogenen Haptens gebildet werden könnten. Auf diese Weise könnte die Anwesenheit von MPA indirekt über die Bildung und den Nachweis eines Derivats angezeigt werden. Da Diazomethan sowohl mit Carbon- als auch mit Phosphonsäuren schnell und quantitativ Methylester bildet,^[3] wurde angenommen, daß sich eine komplexere Diazoverbindung als nützlich für unsere Zwecke erweisen könnte. Wir entschieden uns für 3,5-Dichlorphenyldiazomethan **5**, da diese Verbindung in hoher Ausbeute erhältlich und sehr stabil ist.^[4] Darüber hinaus sollte der dichlorsubstituierte aromatische Ring als Teil der Haptenstruktur ein potentes Epitop sein.

Als das beste Lösungsmittel für die Veresterung von **4** mit **5** [Gl. (1)] wurde Dioxan, das 0.5 % Wasser enthält, ermittelt; der Wasseranteil diente dazu, die vollständige Löslichkeit von

[*] Dr. P. Wirsching, Prof. Dr. K. D. Janda, J. A. Ashley, C.-H. Lin
The Scripps Research Institute
Departments of Molecular Biology and Chemistry
10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2595
E-mail: kdjanda@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch das Skaggs Institute for Chemical Biology finanziell unterstützt.