

nylkohlenstoffatoms bewirkt werden. Denkbar wäre, dass die Bindung von ATP an den Rezeptor **1** zur Erhöhung des pK_s -Wertes des Amins führt und folglich ein Ringschluss auch bei höheren pH-Werten bevorzugt wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir eine neue Klasse von einfach herzustellenden Farbindikatoren synthetisiert haben, die eine hochselektive Farbreaktion für ATP in wässrig-organischem Medium ermöglichen. Bemerkenswerterweise ist ATP fähig, das Absorptionsspektrum von **1** im pH-Bereich von 4 bis 8 zu verändern, wohingegen weder anorganische Anionen (mit Ausnahme von Sulfat) noch andere Anionen von biologischer Bedeutung noch Kationen einen Farbwechsel hervorrufen. Demnach ist **1** ein Farbindikator zur ATP-Bestimmung. Weiterhin ist **2** in Abwesenheit von biologischen Anionen ein selektiver Farbindikator für Sulfat.

Eingegangen am 26. Januar 2001 [Z16516]

- [1] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, J. M. A. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566; F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646; M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 443–448; N. E. Izatt, R. L. Bruening, K. E. Krakowiak, S. R. Izatt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3405–3411; P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486–516.
- [2] Siehe zum Beispiel T. Hayashita, K. Kunogi, H. Yamamoto, S. Shinkai, *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 161–166; T. Hayashita, N. Teramae, T. Kuboyama, S. Nakamura, H. Yamamoto, H. Nakamura, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1998**, *32*, 251–265; S. Kolusheva, T. Shahal, R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 776–780; M. Micheloni, M. Formica, V. Fusi, P. Romani, R. Pontellini, P. Dapporto, P. Paoli, P. Rossi, B. Valtancoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 51–57.
- [3] J. L. Sessler, A. Andrievsky, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9385–9392; A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 649–652; S. Watanabe, O. Onogawa, Y. Komatsu, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 229–230; K. Niikura, A. Metzger, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8533–8534; J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3903–3906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3666–3669; C. B. Black, B. Andrioletti, A. C. Try, C. Ruiperez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10438–10439; P. A. Gale, L. J. Twyman, C. I. Handlin, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1999**, 1851–1852; H. Miyaji, W. Sato, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1847–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1777–1780; P. Anzenbacher, Jr., A. C. Try, H. Miyaji, K. Jursikova, V. M. Lynch, M. Marquez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10268–10272; H. Miyaji, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 158–161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 154–157.
- [4] V. Král, H. Furuta, K. Shreder, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1595–1607; H. Hisamoto, H. Tohma, T. Yamada, K. Yamauchi, D. Siswanta, N. Yoshioka, K. Suzuki, *Anal. Chim. Acta* **1998**, *373*, 271–289; V. Amendola, E. Bastianello, L. Fabbri, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3039–3042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2917–2920.
- [5] Für eine vergleichbare Umsetzung siehe: F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4496–4498.
- [6] Neuere ATP-Fluoreszenzsensoren: M. T. Albelda, M. A. Bernardo, E. García-España, M. L. Godino-Salido, S. V. Luis, M. J. Melo, F. Pina, C. Soriano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2545–2549; S. E. Schneider, S. N. O’Neil, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 542–543; M. E. Padilla-Tosta, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, M. D. Marcos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1221–1226.
- [7] G. Schwarzenbach, K. Lutz, *Helv. Chim. Acta* **1940**, *23*, 1147; E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink, G. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 619–620.

Hochdrucksynthese von γ - P_3N_5 bei 11 GPa und 1500 °C in einer Multianvil-Apparatur: ein binäres Phosphor(v)-nitrid mit einer Raumnetzstruktur aus PN_4 -Tetraedern und tetragonalen PN_5 -Pyramiden**

Kai Landskron, Hubert Huppertz, Jürgen Senker und Wolfgang Schnick*

Phosphor(v)-nitrid, P_3N_5 , ähnelt hinsichtlich seiner Struktur den ebenfalls polymer aufgebauten Nichtmetallnitriden α - und β - Si_3N_4 sowie kubischem Bornitrid (c -BN). Die Verbindungen bestehen aus zu Netzen verknüpften TN_4 -Tetraedern ($T = B, Si, P$), wobei im kubischen Bornitrid sowie in α - und β -Siliciumnitrid ausschließlich eckenverknüpfte Tetraeder auftreten, während in α - P_3N_5 ecken- und kantenverknüpfte PN_4 -Einheiten zu finden sind.^[1, 2] Erst kürzlich wurde über die Synthese von kubischem γ - Si_3N_4 berichtet. Die im Spinell-Typ kristallisierende Hochdruckmodifikation besteht aus SiN_4 -Tetraedern und SiN_6 -Oktaedern.^[3]

Hinsichtlich der Materialeigenschaften unterscheidet sich Phosphor(v)-nitrid deutlich von BN und Si_3N_4 : So ist P_3N_5 thermisch nur bis etwa 850 °C stabil, während Bornitrid und Siliciumnitrid ohne Zersetzung deutlich höher erhitzt werden können.^[1] Die thermische Labilität der Phosphor(v)-nitride ist einer der Gründe dafür, dass die Synthese hochkondensierter Nitridophosphate (molares Verhältnis P:N > 1:2) in kristalliner Form schwierig ist. Unter Hochdruckbedingungen jedoch kann die thermische Zersetzung unter Abspaltung von N_2 zurückgedrängt werden. So gelang uns kürzlich die Synthese hochkondensierter Nitridophosphate durch Umsetzung der entsprechenden Metallazide mit P_3N_5 bei etwa 4 GPa und 1300 °C. Wir erhielten die Alkali- und Erdalkalininitridophosphate (z. B. $M^I P_3 N_5$, $M^I P_4 N_7$, $M^I P_5 N_{11}$, $M^I P_2 N_4$),^[4] ohne eine thermische Zersetzung von P_3N_5 oder der Reaktionsprodukte zu beobachten.

Durch weitere Drucksteigerung konnten wir nun die Hochdruckphase γ - P_3N_5 synthetisieren. Die Reaktion wurde ausgehend von teilkristallinem P_3N_5 in Bornitrid-Kapseln mit einer Multianvil-Apparatur bei 1500 °C und 11 GPa durchgeführt. Mit der von uns benutzten Versuchsanordnung können pro Ansatz bis zu 50 mg γ - P_3N_5 synthetisiert werden (siehe Experimentelles).

Die Kristallstruktur von γ - P_3N_5 (Tabelle 1) wurde mit Direkten Methoden aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten aufgeklärt und nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert

[*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. K. Landskron, Dr. H. Huppertz, Dr. J. Senker
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7440
E-mail: wsc@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) gefördert. Die Autoren danken Dr. D. Frost und Prof. Dr. D. C. Rubie, Bayerisches Geoinstitut Universität Bayreuth, sowie Dr. P. Ulmer, ETH Zürich, für die Hilfe beim Adaptieren der Multianvil-Hochdrucktechnik und Herrn W. Wünschheim, Department Chemie der LMU München, für die Entwicklung und Programmierung der Hochdruckpressensteuerung.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$.^[a]

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{iso}
P1	2a	0	0	0.3114(10)	274(14)
P2	4c	0.8191(2)	1/2	-0.0420(9)	360(10)
N1	2b	0	1/2	0.5159(15)	62(29)
N2	4c	0.8953(4)	0	0.0768(9)	214(19)
N3	4c	0.7265(6)	1/2	0.2196(12)	263(25)

[a] Der Temperaturfaktor ist definiert als $\exp(-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$; Raumgruppe $Imm2$, $a = 1287.20(5)$, $b = 261.312(6)$, $c = 440.04(2)$ pm, $Z = 2$.

(Abbildung 1).^[5] Die neue Hochdruckmodifikation besteht aus einer polymeren Raumnetzstruktur miteinander verknüpfter PN_4 -Tetraeder und tetragonal-pyramidalen PN_5 -Einheiten. Gemäß $\text{P}_2^{[5]}[\text{P}^{[4]}\text{N}_3]\text{N}_2$ (die nach den Elementsymbolen

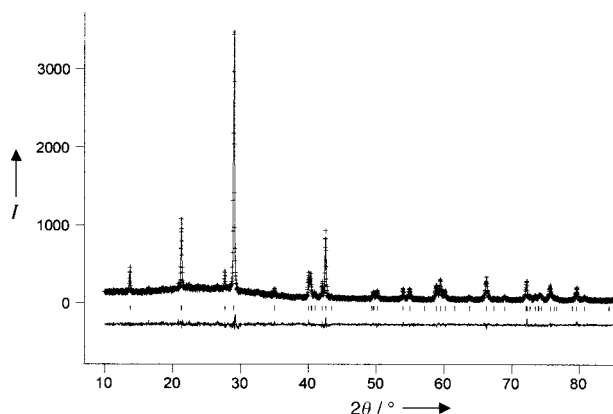


Abbildung 1. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenzprofil (untere Linie) der Rietveld-Verfeinerung von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$. Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet. Das Diffraktogramm wurde mit einem konventionellen STOE-Stadi-P-Pulverdiffraktometer erhalten ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 154.05$ pm).

hochgestellten Ziffern in eckigen Klammern bezeichnen die jeweilige Koordinationszahl) kann γ -Phosphor(v)-nitrid in Anlehnung an die von Liebau für Silicate vorgeschlagene Nomenklatur als Phosphor-nitridophosphat-nitrid bezeichnet werden.^[6] Entlang [010] verlaufende Stäbe aus *trans*-kantenverknüpften PN_5 -Einheiten sind über Ecken zu Schichten verknüpft, die senkrecht zu [100] verlaufen (Abbildung 2).

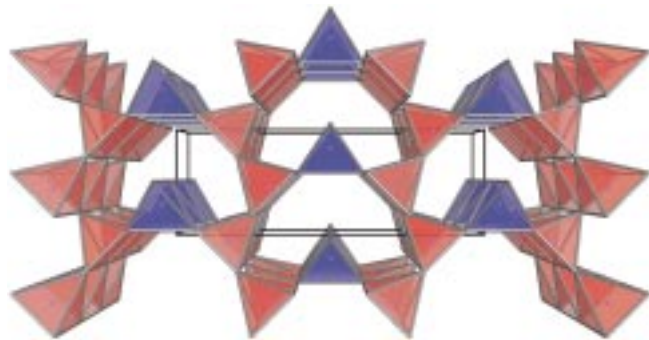


Abbildung 2. Kristallstruktur von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$, Blick entlang [010]. Spiegelsymmetrische Schichten kanten- und eckenverknüpfter PN_5 -Pyramiden (rot) sind über Stränge eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder (blau) zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur verknüpft.

Diese Schichten ähneln Ausschnitten aus der Rutil-Struktur, bei denen die Oktaeder durch Eliminierung jeweils einer Ecke zu tetragonalen Pyramiden geworden sind (Abbildung 3). Parallel [010] verlaufende Stäbe eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder verknüpfen jeweils spiegelsymmetrische

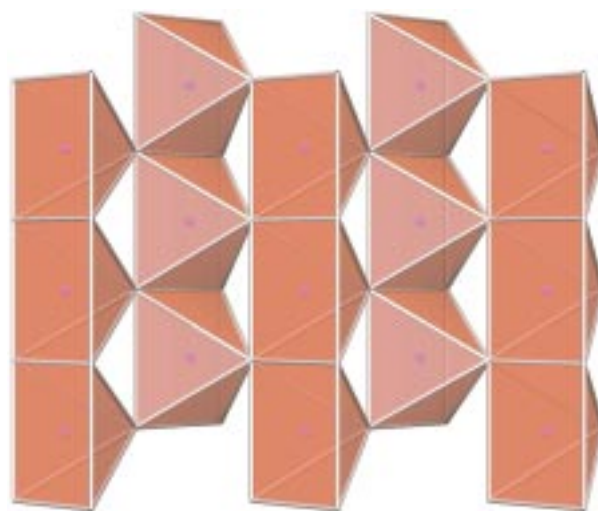


Abbildung 3. Stäbe *trans*-kantenverknüpfter tetragonaler PN_5 -Pyramiden, die über Ecken zu Schichten verknüpft sind, erinnern an Ausschnitte aus der Rutil-Struktur; Blick entlang [100].

Schichten aus PN_5 -Einheiten (Abbildung 2). Entsprechend der Druck-Koordinationsregel^[7] ist also in der Hochdruckphase $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ im Vergleich zu $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ die Koordinationszahl des Phosphors partiell von vier auf fünf erhöht. Gemäß dem Druck-Abstands-Paradoxon^[8] sind dabei die Bindungen in den PN_5 -Pyramiden (166(1), 171(1) und 177(1) pm) deutlich länger als in den PN_4 -Tetraedern (159(1) und 170(1) pm; Abbildung 4, 5). Eine ganz ähnliche Beobachtung wurde in der Spinell-Struktur von kubischem $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ gemacht, in dem die Koordinationszahl des Siliciums im Vergleich zu den beiden Normaldruckphasen α - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ partiell von vier auf sechs erhöht ist.^[3]

Alle bislang untersuchten Nitridophosphate sind ausschließlich aus PN_4 -Tetraedern aufgebaut.^[1, 4] In molekularen spirocyclischen Verbindungen sind PN_5 -Baueinheiten bekannt, jedoch liegen nur in Einzelfällen genaue Strukturdaten vor.^[9] Entsprechend dem VSEPR-Konzept, welches die

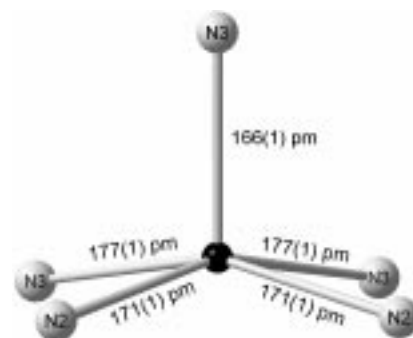


Abbildung 4. Tetragonale PN_5 -Pyramiden in $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ ($\angle(\text{N-P-N})$ $2 \times 100(1)^\circ$, $2 \times 101(1)^\circ$, $2 \times 79(1)^\circ$, $95(1)^\circ$, $99(1)^\circ$, $2 \times 158(1)^\circ$).

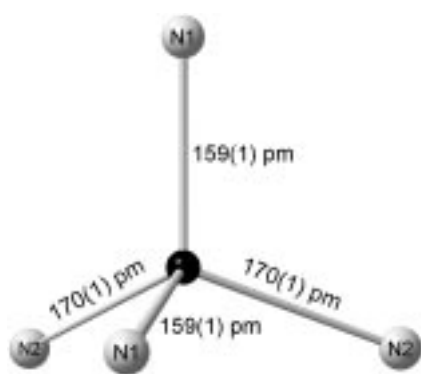


Abbildung 5. PN_4 -Tetraeder in $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$, die P-Atome sind nahezu regulär tetraedrisch von N umgeben ($\angle(\text{N-P-N})$ $105(1)^\circ$, $4 \times 110(1)^\circ$, $111(1)^\circ$).

trigonal-bipyramidale Konformation gegenüber der quadratisch-pyramidalen leicht favorisiert, liegen in allen bislang untersuchten Verbindungen eher verzerrte trigonale PN_5 -Bipyramiden vor. Die in den trigonalen Bipyramiden von Aminodiazadiphosphospirobis(triazaphosphol) ermittelten Bindungslängen P-N ähneln denen in den PN_5 -Pyramiden von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$.^[9a] Entsprechende P-N-Verbindungen mit quadratisch- oder tetragonal-pyramidalen PN_5 -Einheiten sind dagegen bislang unbekannt.

In $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ streuen die Bindungslängen der jeweiligen PN_4 - und PN_5 -Einheiten deutlich weniger als in dem nur aus PN_4 -Tetraedern aufgebauten $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (151–174 pm). Dieser Sachverhalt sowie die Tatsache, dass unter Normaldruck hergestelltes Phosphor(v)-nitrid häufig in Form einer von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ ableitbaren, geordneten Stapelvariante, $\beta\text{-P}_3\text{N}_5$, sowie auch stapelfehlgeordnet entsteht, deutet auf erhebliche sterische Spannungen in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ hin.^[2, 10]

Ein Fünftel aller N-Atome in $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ sind an jeweils zwei benachbarte P-Atome gebunden ($\text{N}^{[2]}$), die restlichen an jeweils drei ($\text{N}^{[3]}$). Erwartungsgemäß sind dabei die Bindungen P-N^[2] (159 pm) deutlich kürzer als die Bindungen P-N^[3] (166–177 pm). Gegenüber $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (zwei Fünftel N^[3], drei Fünftel N^[2]) sind also im Mittel auch die Koordinationszahlen des Stickstoffs erhöht. Die Summen der Bindungswinkel an den N^[3]-Brücken betragen jeweils annähernd 360° . Die Winkel P-N^[2]-P sind mit 111° deutlich kleiner als diejenigen in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (142, 143 bzw. 171°).^[2] Sie ähneln aber denen in ausschließlich aus N^[2] Brücken aufgebauten P-N-Sodalithen $\text{M}_{(7-x)}\text{H}_{2x}[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Y}_y$ (125–126°)^[1] sowie denen in LiPN_2 (124°)^[1] und HPN_2 (130°).^[11]

Im Vergleich zu $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ weist die Hochdruckmodifikation $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ eine um 32 % erhöhte Dichte auf (röntgenographisch ermittelte Werte: 2.77 ($\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$),^[2] 3.65 g cm^{-3} ($\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$)). Die Hochdruckphase könnte somit ähnlich interessante Materialeigenschaften (z. B. große Härte oder geringe Kompressibilität) aufweisen, wie sie für das unter ähnlichen Bedingungen bei etwa 1700°C und 15 GPa entstehende kubische $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ prognostiziert wurden.^[3]

Experimentelles

Die Hochdrucksynthese von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ wurde mit der Multianvil-Technik in einem von uns modifizierten Walker-Modul und einer hydraulischen 1000-t-Presse durchgeführt.^[12, 13] Als Druckmedium wurden vorgefertigte, mit

Cr_2O_3 versetzte MgO-Oktäeder (Ceramic Substrates & Components LTD., Isle of Wight) mit einer Kantenlänge von 18 mm verwendet. Acht Wolframcarbid-Würfel (Toshiba Grade F, Kantenlänge 32 mm) mit einer Eckenabflachung von 11 mm (Kantenlänge), getrennt durch Pyrophyllit-Dichtungen, dienen zur Kompression des Oktäeders („18/11 assembly“ in konventioneller Terminologie). Teilkristallines P_3N_5 , synthetisiert nach Lit. [14], wurde in einer zylindrischen Probenkapsel aus hexagonalem Bornitrid (Fa. Henze, Kempten), (Volumen ca. 35 mm^3) verdichtet und mit einem BN-Deckel verschlossen. Mit Hilfe von MgO-Distanzstücken wurde die Kapsel innerhalb zweier ineinandergesetzter, zylindrischer Graphithülsen unterschiedlicher Länge (Widerstandsheizung) zentriert. Die Anpassung an das durchbohrte Oktäeder wurde mit einer ZrO_2 -Hülse erreicht, die Kontaktierung der Graphitzylinder über Molybdänscheiben.

Die Anordnung wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 5 h auf 11 GPa gebracht, dann innerhalb von 30 min auf 1500°C erhitzt, 5 min bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Innerhalb von weiteren 15 h wurde die Probe auf Normaldruck entspannt. Die Temperatur wurde über ein $\text{W}_{97}\text{Re}_3\text{-W}_{75}\text{Re}_{25}$ -Thermoelement gemessen, welches coaxial zur Graphitheizung an die Probe herangeführt wurde. Weitere Details zur Druckkalibrierung und zur Temperaturmessung finden sich in Lit. [15].

Nach Entfernen des Tiegelmateriels wurde $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ als feinkristallines, festgesintertes, weißes Produkt erhalten. Die Elementaranalyse ergab 54.8 % P und 41.6 % N sowie 2.3 % O (ber.: 57.02 % P, 42.98 % N). Die Abwesenheit von Wasserstoff (N-H) wurde IR-spektroskopisch überprüft. Die den P-N-Gerüstschwingungen von $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ zugehörigen Banden sind aufgrund der Erniedrigung der Bindungsordnung und damit der Kraftkonstanten im Vergleich zu denen von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ zu deutlich niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin wurde $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopisch charakterisiert ($\nu_0 = 202.473$ MHz). Die Messung mit einer Rotationsfrequenz von $\nu_{\text{rot}} = 30$ kHz ergab zwei sehr scharfe Signale bei $\delta = -12$ und -101 (Standard: 85-proz. H_3PO_4). Die Integration der vollständig relaxierten Signale (Wiederholzeit: 5000 s) ergab ein Intensitätsverhältnis von 1:1.98, was in sehr guter Übereinstimmung mit den kristallographischen Ergebnissen steht. Dieser Befund sowie ein Vergleich mit den an der Normaldruckmodifikation von P_3N_5 ermittelten ^{31}P -MAS-NMR-Daten^[10] erlauben eine eindeutige Zuordnung der Signale bei $\delta = -12$ (PN_4 -Tetraeder) und -101 (PN_5 -Pyramiden).

Eingegangen am 5. März 2001 [Z16712]

- [1] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 806.
- [2] a) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1873; b) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 620.
- [3] a) A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340; b) M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 883.
- [4] a) K. Landskron, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2548; b) K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, 156, 390; c) K. Landskron, S. Schmid, W. Schnick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Die röntgenographischen Untersuchungen an $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ wurden mit einem konventionellen Pulverdiffraktometer STOE Stadi P in Debye-Scherrer-Geometrie mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung durchgeführt. Das Diffraktogramm wurde mit Hilfe des Programms WERNER eindeutig orthorhombisch indiziert. Aus den Auslöschungsbedingungen ergaben sich die Raumgruppen $I222$, $I2_12_12_1$, $Immm$ und $Immm$. Die Extraktion der Reflexintensitäten und die Strukturlösung mit Direkten Methoden erfolgten mit dem Programm EXPO. Die eindeutige Lokalisierung aller P- und N-Atome gelang nur in der Raumgruppe $Immm$. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm GSAS durchgeführt. Zu Beginn der Rechnungen wurden Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Nullpunktsverschiebung und Untergrund verfeinert. Durch eine Pseudo-Voigt-Funktion wurde die Profilform der Beugungsreflexe angeglichen und ihre Asymmetrie korrigiert. Sämtliche Atomparameter wurden frei verfeinert. Raumgruppe $Immm$, $a = 1287.20(5)$, $b = 261.312(6)$, $c = 440.04(2)$ pm, $V = 148.0 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.657$ g cm⁻³, $\lambda = 154.05$ pm, Messbereich $10^\circ < 2\theta < 85^\circ$, 7500 Datenpunkte, 41 Reflexe, $R_p = 0.073$, $wR_p = 0.094$, $R_F = 0.048$. Weitere

Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411847 angefordert werden.

- [6] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
- [7] A. Neuhaus, *Chimia* **1964**, *18*, 93.
- [8] W. Kleber, K.-T. Wilke, *Krist. Tech.* **1969**, *4*, 165.
- [9] a) R. Day, A. Schmidpeter, R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3696; b) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1986**, *26*, 193; c) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713; d) P. G. Jones, A. Meyer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 175; e) J. Breker, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, *53*, 193.
- [10] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 281.
- [11] a) W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 121; b) H. Jacobs, R. Nymwegen, S. Doyle, T. Wroblewski, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1467.
- [12] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020.
- [13] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092.
- [14] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 69.
- [15] D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 431.

Physikalisch vernetzte, ultradünne, elastische Membranen**

Frank Mallwitz und Werner A. Goedel*

Dünne, freitragende Membranen sind wichtige Bestandteile mikromechanischer Bauteile, Sensoren und Aktuatoren wie z. B. Membranventile oder Beschleunigungssensoren. Die weitgehende Miniaturisierung geht einher mit einem steigenden Bedarf an ultradünnen Membranen mit definierten mechanischen Eigenschaften wie Stresstoleranz und Elastizität.

Ein Weg zur Präparation extrem dünner Membranen ist das Vernetzen von Monoschichten wasserunlöslicher Amphiphile an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit anschließendem Langmuir-Blodgett (LB)-Transfer auf durchbrochene Substrate.^[1–4] In früheren Arbeiten berichteten wir, dass Monoschichten flüssiger Polymere mit ionischen Kopfgruppen auf der Wasseroberfläche photochemisch kovalent vernetzbar sind^[5] und sich anschließend als nanometerdünne elastische Mem-

bran auf feste Substrate übertragen lassen.^[6] Problematisch ist, dass bei diesem Verfahren ein vernetzter Film auf der Wasseroberfläche entsteht. Das heißt, dieser Film weist nicht die für den LB-Transfer notwendige zweidimensionale Fließfähigkeit auf.^[7] Es sind daher solche Substanzen interessant, die auf der Wasseroberfläche eine fluide Monoschicht bilden, sich als freitragende Membranen übertragen und danach zu stabilen Membranen vernetzen lassen.

Wir berichten hier erstmals, dass dieses Ziel durch Nutzung physikalischer Vernetzung anstelle kovalenter Bindungen erreicht werden kann. Im Volumen oder in unpolaren Lösungsmitteln bilden an unpolare Polymere gebundene ionische Gruppen Aggregate, die aus mehreren ionischen Gruppen sowie den Gegenionen bestehen. Sofern eine jede Polymerkette mindestens zwei ionische Gruppen enthält, wirken diese Aggregate als Netzknoten und führen zu elastischen Eigenschaften.^[8–10] Anders als kovalent gebundene Netzknoten lassen sich ionische Aggregate jedoch mit polaren Lösungsmitteln aufbrechen.

In den hier betrachteten Polymer-Monoschichten binden die ionischen Kettenenden an die Wasseroberfläche (Abbildung 1, oben). Eine Aggregation der ionischen Endgruppen ist

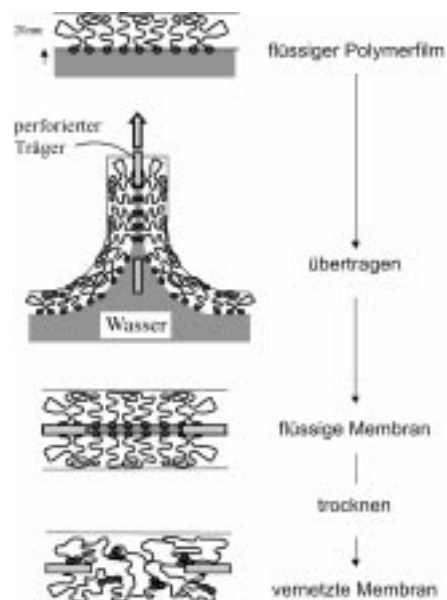


Abbildung 1. Schema der Herstellung einer freitragenden Membran aus einer Monoschicht eines Sternpolymers mit ionischen Kopfgruppen. Durch Langmuir-Blodgett-Transfer der Monoschicht entsteht eine freitragende Membran, die durch die Aggregation der ionischen Endgruppen nach dem Trocknen physikalisch vernetzt ist.

in der polaren Umgebung der Grenzfläche unwahrscheinlich. Die Monoschichten verhalten sich daher wie viskose Flüssigkeiten und können als zunächst fluide Membran auf durchbrochene Substrate transferiert werden. In dem Maße, wie das eingeschlossene Wasser ausfließt oder verdunstet, aggregieren die ionischen Kopfgruppen der Polymerketten und vernetzen die Membran (Abbildung 1).

Lineare Polyisobutene mit einer Sulfonat-Kopfgruppe und dreiarmlige Stern-Polyisobutene mit einer ionischen Kopfgruppe je Arm wurden durch „lebende“ carbokationische

[*] Dr. W. A. Goedel
Universität Ulm
Organische und Makromolekulare Chemie OC3
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-502-2883
E-mail: werner.goedel@chemie.uni-ulm.de
Dr. F. Mallwitz
Humboldt-Universität zu Berlin
Fachbereich Physik
Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Gö 693/2) und der Kalhof-Rose-Stiftung gefördert. Die Experimente wurden am Max-Planck-Institut für Kolloid- & Grenzflächenforschung, Berlin, durchgeführt. Wir danken Prof. Helmuth Möhwald (MPI-KGF), Prof. Markus Antonietti (MPI-KGF), Prof. Martin Möller (Universität Ulm) und Prof. Jürgen P. Rabe (Humboldt-Universität zu Berlin) für ihre Unterstützung.