

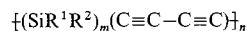
- [13] W. Sander, G. Bucher, F. Reichel, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5311.
 [14] a) G. Bucher, W. Sander, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1346; b) G. Bucher, W. Sander, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, im Druck.
 [15] **2:** IR (Ar, 10 K): $\tilde{\nu}$ = 1758.3 (vs, 0.994), 1750.1 (m, -), 1523.5 (w, -), 1495.0 (m, 0.998), 1458.9 (w, 0.999), 1422.2 (s, -), 1415.0 (vs, 1.000), 1383.7 (w, 1.000), 1291.6 (w, 1.001), 1228.9 (w, -), 1053.9 (vw, -), 982.6 (vw, -), 826.3 (w, -), 565.0 (vw, 1.000), 542.9 (vw, -) cm^{-1} (rel. Intensität, $\tilde{\nu}/\tilde{\nu}_0$); UV/VIS (Ar, 10 K): ca. 600 (vw, br), 390 (m), 316 (s), 306 (s), 236 (vw) nm (rel. Intensität).
 [16] **4:** IR (Ar, 10 K): $\tilde{\nu}$ = 1772.7 (s), 1766.0 (s), 1607.9 (m), 1601.6 (s), 1598.7 (s), 1583.3 (m), 1578.0 (m), 1573.1 (m), 1406.8 (vs), 1219.3 (m), 1082.4 (s), 888.5 (w), 849.0 (m), 844.2 (m), 658.6 (m), 655.2 (m) cm^{-1} (rel. Intensität).
 [17] W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344.
 [18] **5:** IR (Ar, 10 K): $\tilde{\nu}$ = 1778 (vs), 1674.9 (s), 1657.0 (s), 1633.4 (w), 1405.9 (vs), 1395.2 (vs), 1391.9 (vs), 1321.5 (m), 1271.3 (vw), 1105.0 (m), 1039.0 (m), 1034.1 (m), 989.3 (vw), 953.1 (vw), 864.0 (w), 853.3 (m), 847.6 (m), 804.2 (w), 793.1 (w), 654.2 (m) cm^{-1} (rel. Intensität).
 [19] Aufgrund der niedrigen Konzentration an **2** und dessen Folgeprodukten in der Matrix war es nicht mehr möglich, die entstehenden isomeren Lactone eindeutig zu charakterisieren. Im Bereich der Carbonylgruppen werden Absorptionen bei 1783.8 (s, COOH), 1740.4 (s), 1724.5 (s), 1713.4 (s), 1672.9 (m) und 1623.8 (s) cm^{-1} beobachtet. In Analogie zur Chemie des *p*-Benzochinon-O-oxids wird aber die Bildung eines 2,5-Oxepindions (für die Stammverbindung: $\nu(\text{C=O})$ bei 1753 und 1660 cm^{-1} , Lit. [13, 14, 20] erwartet).
 [20] W. Sander, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2091.
 [21] Bei der sehr langsam erfolgenden Decarboxylierung mit rotem Licht ($\lambda > 600$ nm) werden auch geringe Mengen einer extrem photolabilen Verbindung mit Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} gebildet, bei der es sich um das Cyclopropen handeln könnte.
 [22] a) J. Gebicki, A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8093; b) J. H. S. Green, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2236; c) G. T. Reedy, S. Bourne, P. T. Cunningham, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1535; H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 402.
 [23] GVB(1)/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)-Energien [Hartree]: -304.27655 (**1**), -304.248998 (**1'**); GVB(1)/6-31G(d,p): -304.27809 (**1**); RMP2/6-31G(d,p): -305.24500 (**1**). RMP2- und GVB-Geometrien unterscheiden sich nur wenig, woraus folgt, daß die Geometrie nur wenig von der Rechenmethode abhängt. Dies gilt nicht für die zuverlässige Bestimmung relativer Energien und der Schwingungsspektren. In diesen Fällen ist eine HF-Wellenfunktion mit Korrekturen für dynamische Korrelationseffekte (abgeschätzt z.B. mit MP2) unzureichend. Die GVB-Näherung ist die einfachste Multikonfigurations(MC)-Methode, die zu einer brauchbaren Beschreibung von **1** führt. Genaue Daten, insbesondere für den niederfrequenten Teil des IR-Spektrums, könnten durch einen größeren MC-Ansatz vorzugsweise in Verbindung mit MP2 erhalten werden, um sowohl statische als auch dynamische Korrelationseffekte einzubeziehen.
 [24] A. Rugegli, *Gazz. Chim. Ital.* **1929**, 13.
 [25] Nach CNDO/S-Rechnungen liegt beim Phenol λ_{\max} der längstwelligen UV/VIS-Bande bei 282 nm, bei **1** bei 362 nm. Diese Verschiebung entspricht sehr gut dem experimentellen Wert. Eine weitere berechnete Bande von **1** mit $\lambda_{\max} = 476$ nm ist zu intensitätsschwach, um unter den experimentellen Bedingungen beobachtet werden zu können.

Thermische Umwandlung von Poly[(silylen)-diacetylen]-Metalloxid-Verbundstoffen: ein neuer Weg zu β -SiC-MC-Keramiken**

Von Robert Corriu*, Philippe Gerbier, Christian Guérin und Bernhard Henner

Polymere **1** mit alternierender Abfolge der (Di)Silylen- und Diacetylengruppen^[1] interessieren aufgrund ihrer Ladungstransporteigenschaften, die mit einer Delokalisierung

der π -Elektronendichte entlang der Hauptkette in Einklang sind, und aufgrund ihrer Verhaltens bei thermischer Belastung^[1, 2]. Wie in Tabelle 1 zusammengefaßt, führt ihre



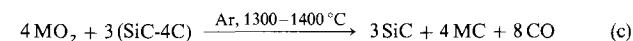
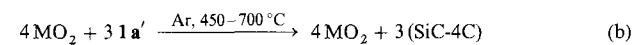
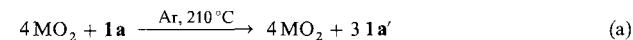
- 1a**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $m = 1$
1b, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $m = 1$
1c, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $m = 2$
1d, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $m = 1$
1e, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $m = 1$

Pyrolyse in Argonatmosphäre bei 1400 °C in hoher Ausbeute zu β -SiC-haltigen Keramiken^[2, 3]. Das gesamte in den Organosilylgruppen der Ausgangspolymeren vorhandene Silicium liegt in der Keramik als SiC vor. Außerdem enthalten die Keramiken große Mengen an freiem Kohlenstoff, der zum Teil aus den Diacetyleneinheiten stammt, und je nach Art der an Silicium gebundenen Gruppen kann der Kohlenstoffgehalt in einem breiten Bereich zwischen 37.5 und 78.3% schwanken^[2–4]. Diese beiden Beobachtungen werden auf den entscheidenden Einfluß der Quervernetzung der Polymere über die Dreifachbindungen zurückgeführt. Die Polymere werden thermisch in eine amorphe Matrix aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen umgewandelt, in der sich das SiC-Netzwerk ohne Abspaltung flüchtiger Organosiliciumverbindungen bildet^[2, 3].

Tabelle 1. Pyrolyse der Poly[(silylen)diacetylene] **1a–e** in einer Argonatmosphäre.

Polymer	Keramische Ausbeute [%]	Zusammensetzung der Keramik	C-Gehalt [%]
1a	85	SiC-4C	54.5
1b	72	SiC-4C	54.5
1c	72	2(SiC)-4C	37.5
1d	87	SiC-9C	73
1e	83	SiC-12C	78.3

Diese besonderen Eigenschaften wollten wir dazu nutzen, Poly[(silylen)diacetylene] als reaktive Hüllpolymere (wrapping polymers) für Metalloxid-Partikel einzusetzen. Bei der thermischen Umwandlung der präkeramischen polymeren Metalloxid-Verbundstoffe würde die „Carboreduktion“ des eingeschlossenen Oxsids zu SiC-Metallcarbid-Keramiken führen^[5, 6], wie in Schema 1 am Beispiel von **1a** gezeigt. Diese Methode wäre, was die Darstellung derartiger binärer Keramiken anbelangt, recht flexibel. Im folgenden wollen wir über unsere ersten Ergebnisse auf diesem Gebiet berichten.



Schema 1. Bildung von SiC-MC-Keramiken aus **1a**-Metalloxid-Verbundstoffen. **1a'** entspricht dem quervernetzten Polymeren.

In einem typischen Experiment für beispielsweise SiC-TiC-Keramiken wird das Vorläufermaterial durch Dispergieren von 0.266 g fein zerkleinertem TiO_2 -Pulver^[7] in 25 mL einer THF-Lösung von 0.265 g des Poly[(silylen)diacetylene] hergestellt. Das Molverhältnis TiO_2 :Polymer, basierend auf der Reaktion $3 \mathbf{1a} + 4 \text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{SiC} + 4\text{TiC} + 8\text{CO}$, beträgt 4:3. Unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall wird das Solvens im Vakuum entfernt^[8]. Eine Probe des

[*] Prof. Dr. R. Corriu, P. Gerbier, Prof. Dr. C. Guérin, Dr. B. Henner
UM CNRS-Rhône-Poulenc-USTL N°44
Université Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc
Place E. Sataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, dem Ministère de l'Education Nationale und von Rhône-Poulenc gefördert. Professor R. Foucade (Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, URA CNRS 79, Université Montpellier II) danken wir für die Röntgenbeugungsuntersuchungen.

verbleibenden Feststoffs wird dann in einem Aluminium-Schiffchen in einem Röhrenofen unter Argon 2 h bei 1400 °C gehalten. Der feste Rückstand fällt in 60% keramischer Ausbeute^[9] an (theoretische keramische Ausbeute: 56.4%). Das Röntgen-Pulverdiagramm zeigt nur Linien von SiC und TiC^[10] (Abb. 1) und enthält keine Hinweise auf nicht-umgesetztes TiO₂ oder auf andere kristalline komplexe Oxide. Wie in Abbildung 2 gezeigt, ist die für die Si-C-

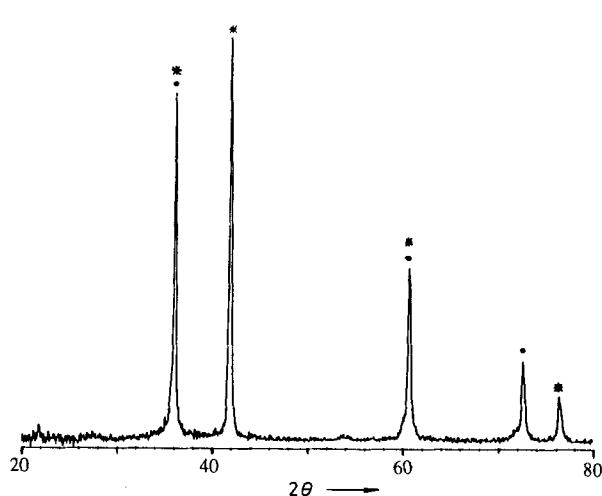


Abb. 1. Röntgen-Pulverdiagramm der durch Pyrolyse von 31a-4 TiO₂ erhaltenen Keramik (● = β -SiC; * = TiC).

Streckschwingung charakteristische^[11] starke IR-Bande des festen Rückstands (KBr-Preßling) mit Zentrum bei ca. 830 cm⁻¹ ein weiterer Beweis für das Vorliegen von β -SiC. Außerdem enthält das Spektrum keine Banden in der für amorphe O-, C-, Si- und Ti-haltigen Phasen charakteristischen Region zwischen 900 und 1100 cm⁻¹^[12]. Banden zwischen 200 und 500 cm⁻¹, die nicht umgesetztem TiO₂ zuzuordnen wären, sind ebenfalls nicht vorhanden (PE-Preßling).

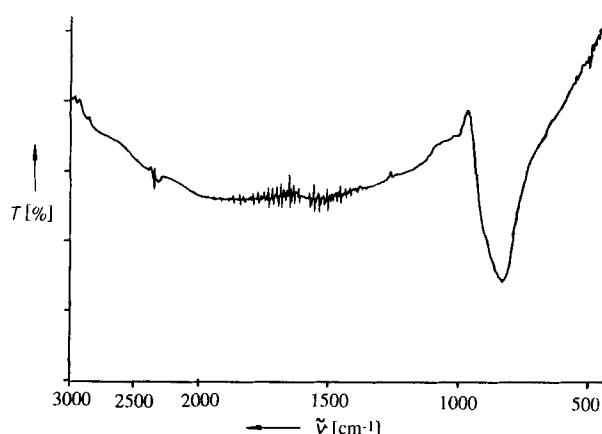


Abb. 2. IR-Spektrum der durch Pyrolyse von 31a-4 TiO₂ erhaltenen Keramik. T = Durchlässigkeit.

Thermogravimetrie(TGA) und Differentialthermoanalyse (DTA) wurden mit einem Gerät durchgeführt, das mit einem Massenspektrometer gekoppelt war^[13]. Der gesamte Gewichtsverlust beträgt 45–46% und liegt nahe an dem theoretisch berechneten Wert von 43.6%. Außerdem zeigen die Thermogramme (Abb. 3) ganz deutlich, daß eine dreistufige Reaktion beim Aufheizen der Probe auf 1400 °C stattfindet:

1) Zunächst zeigt die DTA-Kurve, wie schon bei 1a^[2] beob-

achtet, ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei ca. 210 °C, was einer exothermen Umwandlung entspricht. Diese hängt mit der thermisch induzierten Quervernetzung über die Diacetylengruppen zusammen [Schema 1, Gl. (a)]. Die Anwesenheit von TiO₂ hat keinen nennenswerten Einfluß auf diesen Vorgang.

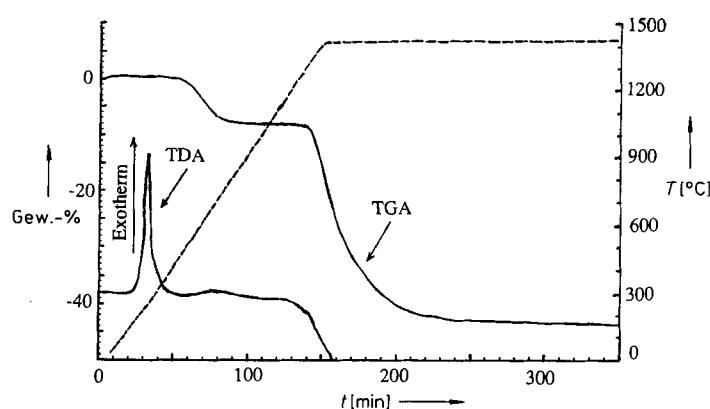


Abb. 3. Pyrolyse von 31a-4 TiO₂ unter Argon: Verlauf von TGA- und DTA-Kurven (---: Temperaturverlauf im Vergleichsgefäß).

2) Ferner zeigt die TGA-Kurve einen anfänglichen Gewichtsverlust, der hauptsächlich zwischen 500 und 700 °C eintritt (gegenüber 400–570 °C für 1a). Die entweichenden Gase wurden massenspektrometrisch als CH₄ und H₂ identifiziert (Abb. 4). Siliciumhaltige Gase wurden nicht detektiert. Der gemessene Gewichtsverlust (8–9%) entspricht fast dem, welcher für die thermische Zersetzung des Ausgangspolymers allein – unter Bildung eines 3(SiC-4C)-4TiO₂-Materials – erwartet würde (theoretische Ausbeute 8.5%) [Schema 1, Gl. (b) und Tabelle 1].

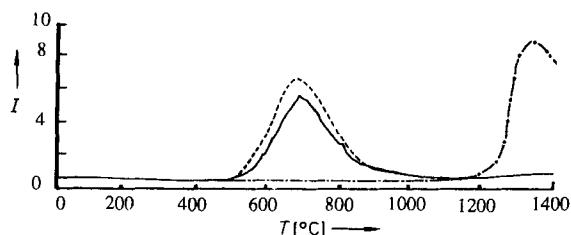


Abb. 4. Pyrolyse von 31a-4 TiO₂ unter Argon: Massenspektrometrische Analyse der flüchtigen Bestandteile (—: CH₄; - - -: H₂; - · - : CO). I = Ionenstrom (willkürliche Einheiten).

3) Schließlich reagiert das zuvor beschriebene, intermedial entstandene Material bei höheren Temperaturen (1300–1400 °C) mit TiO₂ unter Bildung der SiC-TiC-Keramik. Der gesamte vorhandene Kohlenstoff wird in CO und TiC verwandelt. Der Gewichtsverlust (36%) ist konsistent mit einer vollständigen Carboreduktion des Metalloxids [Schema 1, Gl. (c)].

Interessanterweise beginnt die Carboreduktion bei relativ niedriger Temperatur, nämlich bei 1300 °C. Zum Vergleich: TiO₂ wird durch Kohlenstoff allein erst bei Temperaturen oberhalb von 1700 °C umgewandelt^[14]. Der entscheidende Einfluß der Quervernetzung von 1a auf die Gesamtausbeute der Carboreduktion von TiO₂ kommt in folgender Vergleichsreaktion zum Ausdruck: Unter gleichen Reaktionsbedingungen (1400 °C, 5 h) führt das gemeinsame Erhitzen von TiO₂ mit einem durch separate Pyrolyse von 1a erhaltenen SiC-4C-Pulver zu einem komplexen Rückstand, der neben

SiC einen hohen Prozentsatz an TiO_2 und anderen Oxiden enthält. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Fähigkeit des Poly[(silylen)diacetylen] **1a** zur effizienten Carboreduktion durch seine Umwandlung in eine silylierte Kohlenstoffmatrix hervorgerufen wird, welche die TiO_2 -Partikel während der ersten Pyrolyseschritte einhüllt.

Die Anwendungsbreite dieser Methode ist recht hoch, und eine Fülle von binären SiC-MC-Keramiken kann auf diese Weise bequem dargestellt werden (Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2. Bildung von β -SiC-Metallcarbid-Keramiken durch die Pyrolyse von **1a**-Metalloxid-Verbundstoffen.

Polymer (Äquiv.)	Metalloxid [a] (Äquiv.)	Keramische Ausbeute [%]	Zusammensetzung der Keramik [b] (MC [%])
1a (3)	TiO_2 (4)	56	3SiC-4 TiC (72.7)
1a (3)	ZrO_2 (4)	62	3SiC-4 ZrC (77.4)
1a (7)	B_2O_3 (8)	35	7SiC-4 B_2C (44.4)
1a (7)	MoO_3 (8)	59	7SiC-4 Mo_2C (60.7)
1a (13)	V_2O_5 (8)	52	13SiC-4 V_4C_3 (64.8)
1a (3)	HfO_2 (4)	71	3SiC-4 HfC (86.4)
1a (7)	Nb_2O_5 (4)	62	7SiC-8 NbC (80.5)

[a] Temperaturen für die Carboreduktion [14]: TiO_2 (>1700 °C); ZrO_2 (1900–2100); B_2O_3 (2000–2500); MoO_3 (>1600); V_2O_5 (1150–1300); HfO_2 (>1700); Nb_2O_5 (>1600). [b] SiC und Metallcarbide wurden durch Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert.

Tabelle 3. Pyrolyse von Poly[(silylen)diacetylen]- TiO_2 -Verbundstoffen.

Versuch	Polymer (Äquiv.)	TiO_2 (Äquiv.)	Keramische Ausbeute [%]	Zusammensetzung (MC [%])
1	1a (3)	(4)	56	3SiC-4 TiC (72.7)
2	1c (3)	(4)	60	6SiC-4 TiC (57.1)
3	1e (1)	(4)	51	SiC-4 TiC (88.9)

1) Wie Tabelle 2 zeigt, läßt sich die Methode auf eine Reihe von Metalloxiden inclusive B_2O_3 anwenden. Unter gleichen Reaktionsbedingungen (1400 °C, 5 h) ergibt die Pyrolyse von pulverförmigen Poly[(dimethylsilylen)diacetylen] (**1a**)-Metalloxid-Verbundstoffen in einer Argonatmosphäre in hohen Ausbeuten kristalline feste Phasen mit dem entsprechenden Metallcarbid und SiC. In allen Fällen läuft die Reaktion mit den Metalloxiden bei niedrigeren Temperaturen ab, als wenn die Reduktion nur mit Kohlenstoff durchgeführt würde.

2) Wie für TiO_2 gezeigt (Tabelle 3), kann durch Variation des Poly[(silylen)diacetylen] die Zusammensetzung der entstehenden Keramiken beeinflußt werden. Arylgruppen an der Silylen-Einheit führen zu Keramiken mit höherem TiC-Gehalt (Tabelle 3, 3. Versuch). Im Gegensatz dazu entsteht aus **1c**, einem Polymer mit zwei Dimethylsilylen-Einheiten pro Diacetylen-Einheit, eine Keramik mit einem TiC-Gehalt von 51.7% (Tabelle 3, 2. Versuch).

Wir können daher eine große Palette mehrphasiger Keramiken definierter Zusammensetzung erwarten. Untersuchungen zur Abschätzung des Potentials dieser Methode sowie mechanistische Studien sind im Gange.

Eingegangen am 17. März 1992 [Z 5242]

- [1] R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, FR-A 05567, 1989; R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, F. Garnier, A. Yassar, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 351; *Organometallics*, **1992**, 11, 2500.
- [2] R. Corriu, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, H. Mutin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 396, C35; *Organometallics*, **1992**, 11, 2507.
- [3] A. Jean, Dissertation, Université Montpellier, 1991.
- [4] S. Ijadi-Magsoodi, T. J. Barton, *Macromolecules* **1990**, 23, 4485.

[5] SiC-Metallcarbid-Keramiken wurden kürzlich über die Pyrolyse von pulvelförmigen Polycarbosilan-Metall-Verbundstoffen erhalten: D. Seyferth, N. Bryson, D. P. Workman, C. A. Sobon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 2687.

[6] Bildung einer SiC-TaC-Keramik: K. Thorne, E. Liimatta, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.* **1991**, 6, 2199, zit. Lit.

[7] TiO_2 -Partikelgröße: <100 mesh.

[8] K. Su, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 10.

[9] Die Pyrolyse-Experimente wurden mit gewogenen Proben (0.1 bis 1 g) des Polymer-Metalloxid-Verbundstoffs durchgeführt, welche in einem Aluminiumoxid-Schiffchen ($80 \times 10 \times 10$ mm) erhitzt wurden. Es wurde ein gasdichtes Aluminiumrohr (Länge 100 cm, Durchmesser 30 mm) verwendet, welches über Glashähne mit einer Vakuumanlage verbunden war. Der Argonstrom wurde bei ca. 50 mL min^{-1} gehalten. Die Experimente wurden in Eurotherm- oder Carbolite-Öfen durchgeführt (Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C min}^{-1}$ bis 1400°C ; anschließend 5 h bei 1400°C belassen). Keramische Ausbeute = (Gewicht des Pyrolyserückstands $\times 100$): (Gewicht der Pyrolysebeladung).

[10] SiC und TiC wurden durch Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert (Phillips-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung). Die Elementaranalysen ergaben 48.20% Ti und 21.16% Si, was zeigt, daß die SiC-TiC-Phasen im Verhältnis 3:4 vorliegen.

[11] Siehe beispielsweise G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 1692.

[12] Siehe beispielsweise R. Jabra, J. Phalippou, M. Prassas, J. Zarzycki, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1981**, 78, 777; M. Camblor, A. Corma, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589, zit. Lit.

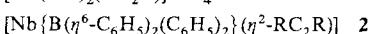
[13] Simultane TGA- und TDA-Analysen wurden in einem Argonstrom (50 mL min^{-1}) mit einem Netzsch-STA-Thermogravimetrie-Analysator durchgeführt, der mit einem Anagas-200-Delsi-Nermag-Massenspektrometer gekoppelt war. (Aufheizgeschwindigkeit $10^\circ\text{C min}^{-1}$). TGA- und TDA-Messungen wurden mit einer Netzsch-SW-STA-311.001-Software auf einem HP-9000-300-Computer durchgeführt.

[14] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris; *Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer, Heidelberg.

[Nb{B(η^6 -C₆H₅)₂(C₆H₅)₂}(η^2 -H₃CC₂CH₃)]; die erste Verbindung mit verzerrtem Tetraphenylborat als 12-Elektronendonorligand**

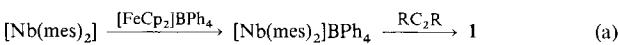
Von Fausto Calderazzo, Ulli Englert, Guido Pampaloni* und Lucia Rocchi

Vor kurzem gelang eine einfache Synthese des Metallocens [Nb(η^6 -mes)₂] (mes = 1,3,5-Trimethylbenzol) und der Nachweis, daß sich mit dieser Verbindung ein bequemer Zugang zu Niob(I)-Systemen eröffnet^[1]. Im folgenden berichten wir über die Herstellung der Niobkomplexe **1** und deren thermische Umwandlung in die Komplexe **2**.



a, R = CH₃; **b**, R = C₆H₅

Nach der Oxidation von [Nb(mes)₂] mit [FeCp₂]BPh₄ in Toluol und der Zugabe einer äquimolaren Menge Alkin [Gl.(a)] wurden rote bis braune, mikrokristalline Feststoffe



[*] Dr. G. Pampaloni, Prof. F. Calderazzo, Dr. L. Rocchi
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)

Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert.