

Na₃N – ein origineller Syntheseweg für ein lange gesuchtes binäres Nitrid

Rainer Niewa*

Binäre Verbindungen und die binären Phasendiagramme von Metallen und Nichtmetallen wurden seit den Anfängen der modernen Chemie, Metallographie und Materialwissenschaften intensiv untersucht. Trotzdem überraschen in den letzten Jahren Berichte über neue binäre Verbindungen, vor allem des Stickstoffs. Gemeinsam ist diesen binären Nitriden, dass sie mit neuartigen oder bisher selten angewendeten präparativen Methoden hergestellt wurden. Zum Beispiel konnte das Eisen-Stickstoff-Phasendiagramm um die neue Verbindung FeN erweitert werden, die durch Sputtern von Fe in einer Ar/N₂-Atmosphäre hergestellt wurde.^[1] Sn₃N₄ entsteht aus SnI₄ durch Umsetzung mit KNH₂ in flüssigem Ammoniak und anschließendes vorsichtiges Tempern bei 300 °C.^[2] Die Druck-Homologen-Regel verknüpft den Spinell mit den Hochdruckphasen γ -Si₃N₄^[3] und γ -Ge₃N₄,^[4] die erst kürzlich durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthesen in laserbeheizten Diamantstempelzellen oder Vielstempelapparaturen erhalten wurden. Binäre Nitride des Phosphors sind schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt,^[5] aber erst Mitte der 1990er gelang die Synthese (aus einer molekularen Vorstufe) und strukturelle Charakterisierung von kristallinem α - und β -P₃N₅.^[6] Eine γ -P₃N₅-Hochdruckphase wurde durch Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese in einer Vielstempelapparatur erzeugt.^[7] Die Diazenide (oder Pernitride) SrN = Sr₄[N]₂[N₂], Sr[N₂]^[8] und Ba[N₂]^[9] wurden unter hohen Stickstoff-Drücken von 400 bis 5500 bar erhalten, wobei Ba[N₂] offenbar auch bei niedrigen Drücken durch vorsichtige Zersetzung von Bariumazid hergestellt werden kann. Die Diazenide können als Peroxid-Analoga aufgefasst werden und schlagen damit (zusammen mit den lange bekannten Azidionen) den Bogen zu Polystickstoffverbindungen wie N₄^[10] und N₅⁺, das in Form des Salzes N₅⁺AsF₆⁻ durch das Anion einer Supersäure stabilisiert wird.^[11]

Von den Alkalimetallnitriden war bislang nur Li₃N gut charakterisiert. Es bildet sich schon bei Zimmertemperatur langsam aus den Elementen und wurde wegen seiner möglichen Anwendung als schneller Lithiumionenleiter ausgiebig untersucht.^[12] Die Kristallstruktur von α -Li₃N, die bereits 1935 beschrieben wurde,^[13] besteht aus parallelen unendlichen linearen Ketten $\text{Li}^{\text{+}}\text{[LiN}_{2/2}\text{]}^{2-}$ die im Motiv der hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Abbildung 1a). Die Ketten sind über Lithiumatome, die trigonal-planar durch Stickstoff koordiniert sind, dreidimensional verknüpft, sodass sich für Stickstoff eine hexagonal bipyramidal Koordination ergibt. Diese Anordnung führt zu einer niedrigen Raumfüllung, und es überrascht daher nicht, dass zwei Hochdruckmodifikationen beschrieben wurden.^[14]

Demgegenüber erschienen alle bisherigen Berichte über die Nitride der schwereren Alkalimetalle zweifelhaft. Erste

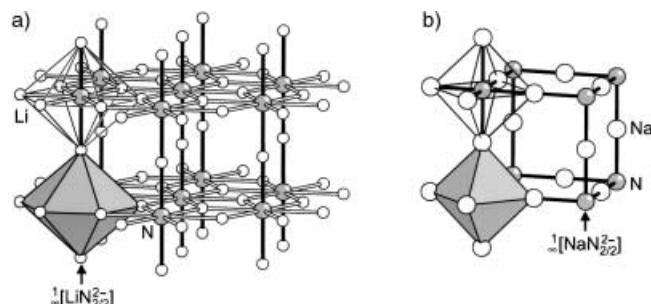


Abbildung 1. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von a) α -Li₃N mit parallelen eindimensionalen unendlichen Ketten $\text{Li}^{\text{+}}\text{[LiN}_{2/2}\text{]}^{2-}$ und Stickstoff in hexagonal bipyramidaler Umgebung und b) Na₃N (anti-ReO₃-Strukturtyp) mit oktaedrisch koordiniertem Stickstoff und eindimensionalen unendlichen Ketten $\text{Na}^{\text{+}}\text{[NaN}_{2/2}\text{]}^{2-}$ in allen drei Raumrichtungen.

Hinweise für die Bildung von K₃N durch thermische Zersetzung von KNH₂ stammen bereits von Davy sowie von Gay-Lussac und Thénard in Zusammenhang mit ihren klassischen Arbeiten zur Isolierung der Alkalimetalle Anfang des 19. Jahrhunderts.^[15] Zehnder berichtete über die Verbindung von Natrium mit Stickstoff nach Aktivierung der Elemente durch elektrische Entladung. Er vermutete jedoch, dass es sich bei dem gebildeten Stoff um Natriumazid handelte.^[16] In den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts entbrannte ein langwieriger Streit darüber, ob die feuchtigkeitsempfindlichen Produkte ein binäres Nitrid enthielten. Die meisten Experimentatoren versuchten, den Stickstoff durch elektrische Entladung zu aktivieren, aber auch eisenkatalysierte Reaktionen, Azid-Zersetzung oder die Umsetzung von Alkalimetallamalgamen mit Stickstoff wurden untersucht.^[17] Als Beleg für die Bildung einer Nitridspezies wurde ein positiver Nachweis auf Ammoniak mit Neßler-Reagens in wässrigen Lösungen der Reaktionsprodukte herangezogen. Allerdings konnte nie ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Ammoniak handelte, der aus Azidionen durch Reduktion mit Wasserstoff (aus Alkalimetall-Rückständen und Wasser) gebildet wurde. Jedenfalls ließ sich die Herstellung binärer Nitride der schwereren Alkalimetalle Na, K und Cs durch einen dieser Ansätze nie zweifelsfrei reproduzieren.

In dieser Ausgabe der *Angewandten Chemie* berichten nun Fischer und Jansen über die erfolgreiche Herstellung und Charakterisierung von Na₃N auf einem originellen Syntheseweg:^[18] Die Elemente wurden in einer Vakuumkammer atomar in die Gasphase überführt und dann gemeinsam auf einem gekühlten Substrat abgeschieden. Dadurch wurde eine optimale Durchmischung der Komponenten im Festkörper erzielt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich kristallines Na₃N, das wie erwartet extrem hydrolyseempfindlich ist. Die Kristallstruktur des erhaltenen Na₃N ist dem anti-ReO₃-Typ zuzuordnen und überrascht durch eine extrem niedrige Raumfüllung (Abbildung 1b). Die lineare Koordination von Natrium durch Stickstoff erinnert an den Aufbau von α -Li₃N, bei dem ein Drittel der Lithiumatome linear

[*] Dr. R. Niewa

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49)351-4646-3002
E-mail: niewa@cpfs.mpg.de

durch Stickstoff koordiniert sind. Da Natriumatome einen größeren Radius aufweisen als Lithiumatome, ist leicht einzusehen, dass sich die Koordinationszahl von Stickstoff von acht in $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ auf sechs in Na_3N erniedrigt.

Bereits in früheren Arbeiten traf Jansen Vorhersagen für mögliche Strukturen von Alkalimetallnitriden.^[19] Der anti- ReO_3 -Typ wurde dabei allerdings nicht in Betracht gezogen, woraus sich entnehmen lässt, dass diese Struktur für Na_3N nicht zu erwarten war. In Einklang mit den präparativen Bedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltene Form von Na_3N metastabil ist. Da Na_3N bislang ausschließlich als Schicht auf einem Saphirsubstrat hergestellt wurde und äußerst hydrolyseempfindlich ist, konnten noch keine weiteren Eigenschaften bestimmt werden. Hier sind sicher weitere interessante Ergebnisse zu erwarten.

Die von Fischer und Jansen vorgestellte Präparationsmethode bietet sich auch für Versuche zur Herstellung von binären Nitriden des Kaliums, Rubidiums und Caesiums an. Die Entwicklung neuer Synthesewege dürfte in näherer Zukunft in weiteren bislang unbekannten Stickstoffverbindungen (insbesondere metastabiler Spezies) mit überraschenden Strukturen und physikalischen Eigenschaften resultieren und der Festkörperchemie neue Impulse geben.

- [1] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, *J. Alloys Compd.* **1993**, *201*, 11–16.
- [2] N. Scotti, W. Kockelmann, J. Senker, S. Traßel, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1435–1439.
- [3] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, *400*, 340–342.

- [4] K. Leinenweber, M. O'Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3067–3078.
- [5] F. Briegleb, A. Geuther, *Liebigs Ann.* **1862**, *123*, 228–241.
- [6] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 281–286.
- [7] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713–2716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643–2645.
- [8] G. Auffermann, Yu. Prots, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 565–567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 547–549.
- [9] G. V. Vajenine, G. Auffermann, Yu. Prots, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4866–4870.
- [10] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Science* **2002**, *295*, 480–481.
- [11] K. O. Christe, W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004–2009.
- [12] A. Rabenau, *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 277–293.
- [13] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 102–107; A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* **1976**, *50*, 155–159.
- [14] H. J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strößner, K. Syassen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1116–1118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1101–1103.
- [15] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1809**, *40*, 150–157; J. L. Gay-Lussac, L.-J. Thénard, *Recherches Physico-Chimiques, Vol. I*, **1811**, S. 337–342.
- [16] L. Zehnder, *Ann. Phys.* **1894**, *52*, 56–66.
- [17] F. Fischer, F. Schröter, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 1465–1480; R. J. Strutt, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1913**, *88*, 539–549; R. Suhrmann, K. Clusius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *152*, 52–58; W. Moldenhauer, H. Möttig, *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 1954–1959; H. Wattenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1667–1672; E. Tieke, H.-G. Knoblauch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 1149–1154.
- [18] D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1831–1833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1755–1756.
- [19] M. Jansen, J. C. Schön, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 533–540; J. C. Schön, M. A. C. Wevers, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 69–77.

Oligomerisierung von p53 nach kooperativer Bindung an DNA: ein Beitrag zum strukturellen Verständnis der Funktion von p53

Patrick Chene und Wolfgang Jahnke*

p53 ist eines der wichtigsten an der Verhinderung von Krebs beteiligten Genprodukte und deshalb eine interessante Zielverbindung in der Krebsforschung.^[1] Trotz seiner pharmazeutischen Bedeutung ist eines der grundlegenden Prinzipien von p53 noch ungeklärt: seine Aktivierung von einem latenten zu einem aktiven und DNA-bindenden Zustand. Eine kürzlich erschienene Arbeit erhellt nun einige strukturelle Aspekte der Aktivierung von p53 und dessen Bindung an DNA.^[2] p53-Protein ist in stressfreien Zellen in latenter Form und in sehr kleiner Konzentration vorhanden. Unter verschiedenen Stress-Bedingungen – z.B. bei geschädigter

DNA, Onkogen-Aktivierung, Sauerstoff- oder Ribonucleotidmangel – wird es jedoch in der Zelle akkumuliert und aktiviert.^[3] Die Aktivierung von p53 führt entweder zum Stillstand des Zellzyklus oder zur Apoptose.^[4] Die Konsequenzen der p53-Aktivierung sind zelltyp- und stressspezifisch. Als Folge wird die Teilung der geschädigten Zellen blockiert: p53 ist ein Tumor-Suppressor-Gen. Verschiedene Befunde zeigen, dass eine Deletion oder Mutation des p53-Gens das Risiko einer Krebsentstehung erhöht: Mäuse mit homozygot inaktiviertem p53-Allel sind sehr tumoranfällig,^[5] p53 ist in etwa 50 % aller menschlichen Tumore mutiert,^[6] und p53-Keimbahn-Mutationen sind mit dem Li-Fraumeni-Syndrom verknüpft.^[7]

Zwar wird ein Teil der Aktivität von p53 durch Protein-Protein-Wechselwirkungen vermittelt, doch hängt ein Großteil seiner Aktivität von der Fähigkeit ab, an DNA zu binden und verschiedene Gene zu transkribieren. p53 ist ein Trans-

[*] Dr. W. Jahnke, Dr. P. Chene
Novartis Pharma AG
Lichtstrasse, 4002 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-324-2686
E-mail: wolfgang.jahnke@pharma.novartis.com