

paar-verstärkten Wasserstoffbrücke mit einer repräsentativen basischen Aminosäure.

Direkte Informationen über die Peptidkonformation können aus Karplus-Analysen der H(N)-H(α -C)-Kopplungskonstanten erhalten werden, die mit dem charakteristischen Diederwinkel θ korrelieren.^[14] Wir untersuchten Komplexe aus den drei Wirten mit zusätzlichen Haftgruppen und ihren jeweils besten Peptid-Bindungspartnern. Die Zugabe der Wirte 3–6 zur Peptidlösung führte stets zu schärferen Signalen und in den meisten Fällen zu 3J -Werten, die gegenüber denen der freien Peptide erhöht waren und sich den berechneten Werten für die reinen Komplexe näherten.

Wir haben hiermit gezeigt, dass durch rationales Design Peptidrezeptoren entwickelt werden können, die einige der wichtigsten Klassen von Aminosäuren in peptidischer Umgebung selektiv binden. Gegenwärtig arbeiten wir an der selektiven Erkennung saurer und unpolarer Aminosäuren in Peptiden. In einigen Fällen ist die Komplexbildung so empfindlich gegen sterische Faktoren, dass ein Rezeptormodul das Dipeptid mit umgekehrter Sequenz vollkommen ablehnt. So wird z. B. Ac-Ala-Phe-OMe überhaupt nicht komplexiert. Modellierungsstudien legen nahe, dass nur eine bestimmte gegenseitige Ausrichtung der beiden Bindungspartner produktiv ist, während die andere sterisch gehindert zu sein scheint. In diesem Sinne untersuchen wir gegenwärtig die Sequenzselektivität der anderen und neuer Rezeptormodule. Zum besseren Vergleich behielten wir für die andere Aminosäure in den meisten Fällen ein Alanin im Peptid. Es wird interessant sein, ob größere Reste als die kleine Methylgruppe überhaupt toleriert werden. Ein erster Hinweis kommt aus der Titration von Ac-Ser-Val-OMe mit unserem Serin-Binder 4: Keine Komplexierungs-induzierten Shifts sind zu sehen, obwohl dasselbe Dipeptid mit C-terminalem Alanin mit einer hohen Assoziationskonstante von 900 M^{-1} gebunden wurde.

In Zukunft wollen wir zwei oder mehr dieser Fragmente über spezifische kovalente Linker miteinander verbinden, um die sequenzselektive Erkennung von Tetra- und Pentapeptiden in polarer Lösung zu erreichen. Mit diesen Rezeptormodulen sollte es möglich werden, an bestimmte essentielle Erkennungsmotive in Peptiden und Proteinen anzudocken. Dies könnte für die Proteinmarkierung, ihren Schutz oder auch die allosterische Inhibierung von Enzymen genutzt werden.

Eingegangen am 4. Dezember 2001 [Z18326]

- [1] D. H. Williams, B. Bardsley, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1264–1286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1172–1193.
 [2] R. Haubner, D. Finsinger, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1440–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1374–1389.
 [3] a) M. Famulok, K.-S. Jong, G. Deslongchamps, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 880–882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 858–860; b) S. S. Yoon, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 823–824; c) C.-T. Chen, H. Wagner, W. C. Still, *Science* **1997**, *279*, 851–853; d) M. A. Hossain, H. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11208–11209.
 [4] Review: J. P. Schneider, J. W. Kelly, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2169–2187; a) D. S. Kemp, T. P. Curran, J. G. Boyd, T. J. Allen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6683–6697; b) M. W. Pecuh, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9327–9328; c) Y. Mito-Oka, S. Tsukiji, T. Hiraoka, N. Kasagi, S. Shinkai, I. Hamachi, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7059–7062.

- [5] Übersicht: J. S. Nowick, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 287–296; H. L. Schenck, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4869–4870.
 [6] a) W. C. Still, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 155–163; b) H. Wennemers, M. Conza, M. Nold, P. Krattiger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3342–3347; c) T. Braxmeier, M. Demarcus, T. Fessmann, S. McAteer, J. D. Kilburn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1889–1898.
 [7] C. Kirsten, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12061–12068.
 [8] J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245–255.
 [9] S. Shinoda, H. Tsukube, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3757–3762.
 [10] a) P. Job, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1925**, *180*, 928; b) M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4626.
 [11] a) H. J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442; b) C. S. Wilcox in *Frontiers in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: H. J. Schneider), Verlag Chemie, Weinheim, **1991**, S. 123.
 [12] Leider blieb das NMR-Signal für das Hydroxy-Proton während der ganzen Titration extrem breit, sodass kein direkter Hinweis auf diese zusätzliche Wasserstoffbrücke erhalten werden konnte.
 [13] Die kurze Seitenkette des Ornithins kann vom Benzoatrest des Wirts leichter erreicht werden als die des Lysins (siehe Abbildung 5).
 [14] a) M. Delepierre, C. M. Dobson, F. M. Poulsen, *Biochemistry* **1982**, *21*, 4756; b) V. F. Bystrov, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1976**, *10*, 41.
 [15] MacroModel 7.0, Schrödinger Inc., **2000**. Kraftfeld: Amber* und OPLS-AA.

Synthese und Struktur von Na_3N

Dieter Fischer und Martin Jansen*



Bei den binären Nitriden der Alkalimetalle findet man einen der ausgeprägtesten Homologiebrüche im Periodensystem. Während sich Li_3N bereits bei Raumtemperatur spontan aus den Elementen bildet,^[1] sind zahlreiche Versuche, höhere Homologe wie Na_3N oder K_3N herzustellen, bisher fehlgeschlagen. In der Literatur beschriebene Erfolgsmeldungen haben sich nicht reproduzieren lassen.^[2]

Bei den bisherigen Anläufen zur Herstellung von Na_3N oder K_3N wurden entweder die Azide gezielt zersetzt (in Ammoniak) oder fein verteiltes Metall mit Stickstoff einer elektrischen Entladung ausgesetzt.^[2–4] Besonders die zweite Vorgehensweise lässt das Bemühen erkennen, die Elemente in möglichst aktivierter Form zur Reaktion zu bringen. Die bestmögliche Aktivierung wäre allerdings erst dann erreicht, wenn einzelne Atome der Elemente nach Vereinigung im gewünschten Verhältnis umgesetzt würden. Genau von diesem Gedanken haben wir uns bei der nunmehr erfolgreichen Synthese von Na_3N leiten lassen.

Bei der experimentellen Umsetzung haben wir die einzelnen Komponenten (hier Na, N_2) separat in einer Vakuumkammer atomar in die Gasphase überführt und in statistischer

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. D. Fischer
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
 Fax: (+49) 711-689-1502
 E-mail: martin.jansen@fkf.mpg.de

Verteilung simultan auf einem gekühlten Substrat abgeschieden. Anschließend wurden die Proben auf Raumtemperatur erwärmt und mit Röntgenbeugung analysiert. Dabei entwickelten sich in kurzer Zeit (3 h) erstaunlich schmale Bragg-Reflexe, und es ist kaum Untergrund vorhanden (Abbildung 1). Bei weiterer Erwärmung zersetzt sich Na_3N unter N_2 -Abgabe oberhalb von 360 K.

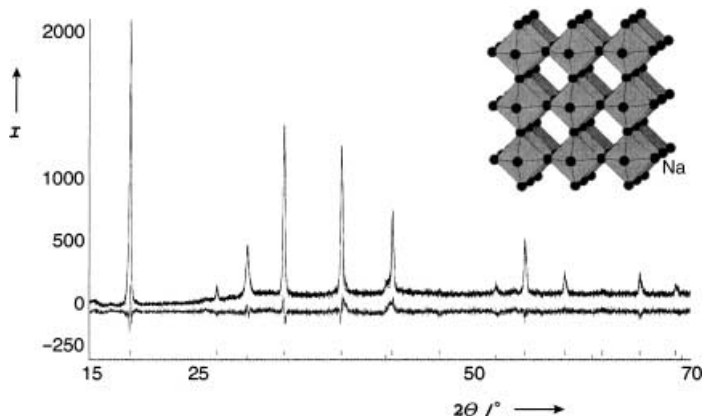


Abbildung 1. Röntgenpulverdiffraktogramm (298 K) und Kristallstruktur (perspektivisch) von Na_3N ; beobachtet (●), berechnet (—), Differenzprofil (grau), Strichdiagramm oben Na_3N und unten Na.

Die Reflexe der registrierten Pulverdiffraktogramme lassen sich kubisch-primitiv indizieren, und die Ausgleichsrechnung liefert für die Gitterkonstante $a = 473.25(2)$ pm. Als Ergebnis der anschließenden Strukturverfeinerung über eine Profilanpassung nach Rietveld ist Na_3N eindeutig dem anti- ReO_3 -Typ zuzuordnen (Abbildung 1).^[5] Der strukturelle Aufbau von Na_3N ist damit von eckenverknüpften NNa_6 -Oktaedern geprägt, die einen Na-N-Abstand von 236.6 pm aufweisen. Eine Gegenüberstellung der binären Oxide und Nitride von Na und Li zeigt, dass dieser Abstand im Erwartungsbereich liegt. Für Na-Na und N-N erhält man Abstände von 334.6 bzw. 473.3 pm. In Na_3N ist die Koordinationszahl für Stickstoff (sechs) wegen des höheren Wirkungsradius des Alkalimetalls niedriger als in Li_3N , in dem acht Li-Atome Stickstoff in Form einer hexagonalen Bipyramide umgeben (Li-N-Abstände: 194/211 pm). Bedingt durch den Strukturtyp ist die Raumerfüllung ähnlich wie bei ReO_3 , WO_3 oder Cu_3N gering. Sie wird weitgehend durch den Hohlraum in der Mitte der Elementarzelle bestimmt. Berechnet man Pulverdiffraktogramme für Strukturmodelle, in denen diese Position mit Natrium oder Stickstoff besetzt ist, so zeigen diese eine erheblich niedrigere Intensität für den ersten Bragg-Reflex (100). In allen gemessenen Pulverdiffraktogrammen von Na_3N ist dies aber der intensivitätsstärkste Reflex. Dies gilt auch unter Berücksichtigung von texturbedingten Intensitätsschwankungen. Somit schließen wir eine Besetzung dieser Position aus. Auch eine Kontamination mit Wasserstoff schließen wir aus, da während der Zersetzung von Na_3N keine Wasserstoffabgabe im Massenspektrometer detektiert werden konnte.

Bei unserem, in dieser Ausführung neuartigen, Präparationsverfahren werden die konstituierenden Elemente zunächst atomar dispers als amorphe Feststoffe abgeschieden,

die sich dann gemäß der Ostwald'schen Stufenregel ordnen. Danach bilden sich bei hoher Übersättigung zunächst die weniger dichten polymorphen Modifikationen. Daher dürfte es sich bei der hier erhaltenen Form von Na_3N um eine metastabile Form handeln, und es sollte zumindest eine weitere dichtere Phase von Na_3N existieren. Diese Annahme ist im Einklang mit den Ergebnissen aus der rechnerischen Vorhersage von Strukturkandidaten für die Alkalimetallnitride.^[6] Mithilfe von globalen Optimierungsverfahren und der Energiegrenzmethode wurden für Na_3N eine Reihe von (meta)stabilen Strukturkandidaten identifiziert. Darunter befindet sich als stabilste Variante der Li_3P -Typ gefolgt von Li_3N - und anti- ReO_3 -Typ, die sich energetisch nur sehr wenig unterscheiden (Abbildung 2). Der anti- ReO_3 -Typ hat jedoch eine deutlich geringere Dichte und wurde daher seinerzeit nicht weiter berücksichtigt. Angesichts dieser Zusammenhänge liegt eine Phasenumwandlung von Na_3N (anti- ReO_3 -Typ) in den Li_3P - oder Li_3N -Typ durchaus im Erwartungsbereich.

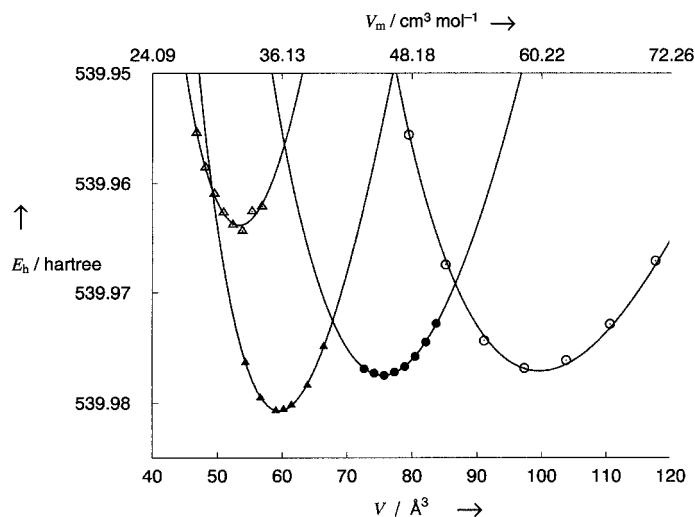


Abbildung 2. Energien der Strukturkandidaten im System Na_3N in Abhängigkeit vom Volumen. Δ Li_3Bi -Typ, \blacktriangle Li_3P -Typ, \bullet Li_3N -Typ, \circ ReO_3 -Typ).^[9]

Temperaturaufgelöste Röntgenpulveruntersuchungen im Hochvakuum belegen, dass Na_3N bzw. das abgeschiedene Eduktgemenge zunächst bei 77 K röntgenamorph vorliegt und sich bei ca. 200 K zum anti- ReO_3 -Typ ordnet, der bis 360 K stabil ist und dabei keine Phasenumwandlung durchläuft (Abbildung 3).^[7] Oberhalb von 360 K beginnt die Zersetzung in Na und N_2 (massenspektrometrischer Nachweis). Durch Temperaturerhöhung ließ sich somit keine Phasenumwandlung induzieren. Versuche, dies durch Hochdruckexperimente zu erreichen, stehen noch aus.

Unter Anwendung eines neuartigen und aufwändigen Syntheseverfahrens gelang die erstmalige Darstellung des lange gesuchten Natriumnitrids Na_3N . Der entscheidende Vorteil dieses experimentellen Ansatzes liegt in der Verwendung von Eduktgemengen in atomar disperser Verteilung. Dadurch werden die Transportwege in der folgenden Festkörperreaktion auf atomare Distanzen herabgesetzt, und es bilden sich in extrem kurzer Reaktionszeit kristalline Pro-

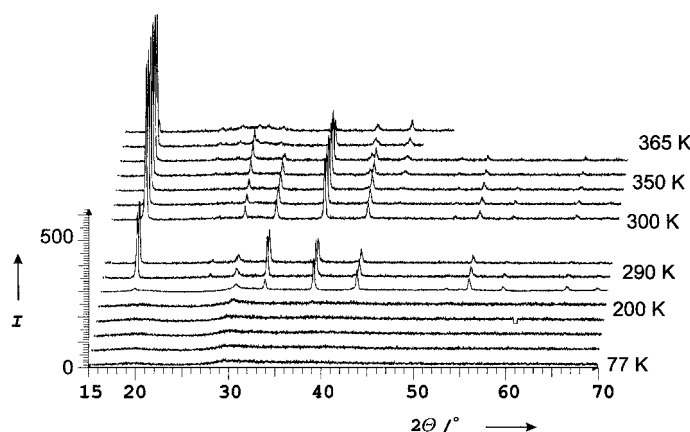


Abbildung 3. Temperaturaufgelöste Röntgenpulverdiagramme von Na_3N im Hochvakuum. Die Probe ist von 77 K bis 200 K röntgenamorph, zwischen 200 K bis 360 K zeigt sie die Bragg-Reflexe von Na_3N und ab 360 K erfolgt die Zersetzung in Na und N_2 . Den Messungen liegen zwei verschiedene Proben zugrunde (Probe der Hochtemperaturmessung zeigt texturbedingte Intensitätsabweichungen). Die Temperatur der einzelnen Messungen beträgt: (von unten nach oben) 77, 110, 140, 170, 200, 200–273, 290, 295, 300, 320, 330, 350, 360, 365, 370 K.

duktphasen bei präzedenzlos niedrigen Temperaturen.^[8] Neben der Geradlinigkeit liegt der besondere Vorzug dieses Synthesepinzips in der Möglichkeit, auch extrem labile und metastabile Feststoffe zu synthetisieren. Dies wird überzeugend durch die erstmalige Herstellung von Na_3N belegt, das sich bereits bei 360 K zersetzt und daher kaum über konventionelle Festkörpersynthesen zugänglich sein dürfte.

Experimentelles

Die Herstellung von Na_3N erfolgte in einer UHV-Präparationskammer; für nähere Angaben zu der Präparationsmethode siehe Lit. [8]. Es wurde geseigertes Natrium aus einem PBN-Tiegel mit einer Effusionszelle bei 200 °C verdampft. Stickstoff (Reinheit 5.0; Westfalen, Münster) wurde mit einem Fluss von $1.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ über eine MW-Plasmaquelle (2.45 GHz, 80 mA) zugeführt. Durch die simultane Bedampfung mit Natrium und

Stickstoff (ca. 100-facher N_2 -Überschuss) von orientierten Saphirsubstraten ((0001), beidseitig epitaktisch poliert; TBL-Kelpin, Neuhausen) im Temperaturbereich von 77 bis 300 K bei einem Prozessdruck von 5×10^{-5} mbar über 3 bis 9 h wurde Na_3N erhalten.

Proben, die bei 77 K abgeschieden wurden, haben bei dieser Temperatur ein metallisch spiegelndes Aussehen. Bei Raumtemperatur erscheinen alle Proben rotbraun. Die Proben sind sehr hydrolyseempfindlich, und bereits nach 14-tägiger Lagerung in einer Handschuhbox (Ar , $\text{H}_2\text{O} < 0.04$ ppm) erkennt man im Röntgenpulverdiffraktogramm eine deutliche Zersetzung zu NaOH. Selbst in Diffraktogrammen von frisch präparierten Proben lassen sich vereinzelt geringe Mengen an NaOH feststellen. Die meisten Proben enthalten jedoch metallisches Natrium als Verunreinigung, was auf eine partielle Zersetzung von Na_3N schon während der Präparation zurückzuführen ist.

Eingegangen am 21. Dezember 2001 [Z18431]

- [1] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less-Common Met.* **1976**, 50, 155–159.
- [2] H. Wattenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 1667.
- [3] E. Tiede, H.-G. Knoblauch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 1153.
- [4] R. Suhrmann, K. Clusius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 152, 56.
- [5] Kristallstrukturanalysen für Na_3N bei 298 K aus Röntgenpulverbeugungsdaten: kubisch, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) $a = 473.25(2)$ pm, $Z = 1$, Na in (3d), N in (1a), $R_p = 8.0\%$, $R_{wp} = 10.3\%$, $R_{bragg} = 5.3\%$, $B_{eq} = 4.5$, Zahl der Reflexe: 11. Für die Auswertung der Gitterkonstanten und für die Strukturverfeinerungen (Rietveld) wurde das Programmpaket Topas (Bruker AXS, Karlsruhe) eingesetzt. 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-412313 angefordert werden.
- [6] M. Jansen, J. C. Schön, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 533–40.
- [7] Röntgenographische Untersuchungen: Alle Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Theta/Theta-D8-Advance-Röntgendiffraktometer (Bruker AXS) mit Parallelstrahl-optik (Göbelspiegel, $\text{CuK}\alpha$) angefertigt. Die Proben befanden sich in einer Röntgenkammer unter Hochvakuum (5×10^{-7} mbar) und wurden unter einem Einfallswinkel von 2 bis 10° mit der Schrittweite 0.02° vermessen. Die jeweilige Messtemperatur wurde über den Proben-träger eingestellt. Die Gasatmosphäre wurde über ein Massenspektrometer (C-100M, Leybold-Inficon) kontrolliert.
- [8] D. Fischer, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [9] Z. Cancarevic, J. C. Schön, M. Jansen, unveröffentlichte Ergebnisse.