

Abb. 1. Mögliche Wege zu den diastereomeren Produkten der Cycloaddition von **7b** an Furan.

chemischen Ausbeuten und Diastereomerenüberschüssen entwickelt; enantiomerenreine Verbindungen ließen sich durch einfache Chromatographie erhalten. 1-Phenylethanol fungierte dabei sowohl als chirales Auxiliär wie auch als Schutzgruppe. Derzeit untersuchen wir Anwendungen dieser neuen diastereo- und enantioselektiven [4+3]-Cycloaddition in der Naturstoffsynthese<sup>[10]</sup> und die Ausweitung dieses Konzepts.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die asymmetrische [4+3]-Cycloaddition des Silylenolethers **7b** an Furan: 12.9 g (40.0 mmol) (–)-**7b** (erhalten aus (S)-(–)-Phenylethanol) und 2.80 mL (2.72 g, 40.0 mmol) Furan wurden in 400 mL wasserfreiem DCM (0.1 M) gelöst. Nach Abkühlen auf –95 °C wurde TMSOTf (0.72 mL, 4.0 mmol, 0.1 Äquiv.) tropfenweise zugefügt. Nach zehnmütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung in gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und im Vakuum eingedunstet. Säulenchromatographie (Diethylether/Petrolether 1:3) lieferte das (–)-α- (5.78 g, 23.7 mmol, 59.1 % Ausbeute) und das (–)-β-Produkt (0.77 g, 3.15 mmol, 7.9 % Ausbeute) als farblose Feststoffe (zur Definition von α und β siehe Abb. 1). (–)-α: Schmp. 87–89 °C; [α]<sub>D</sub> = –166.7° (c = 1.0 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 7.27–7.41 (m, 5H; Ph), 6.38 (dd, J = 5.8, 1.6 Hz, 1H; H-7), 6.28 (dd, J = 5.8, 1.6 Hz, 1H; H-6), 4.94 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 1H; H-5), 4.83 (q, J = 6.4 Hz, 1H; PhCH), 4.70 (dd, J = 4.8, 1.6 Hz, 1H; H-1), 3.94 (d, J = 4.8 Hz, 1H; H-2ax), 2.69 (dd, J = 15.6 Hz, 4.8 Hz, 1H; H-4ax), 2.33 (d, J = 15.6 Hz, 1H; H-4eq), 1.45 (d, J = 6.4 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 205.8, 143.3, 134.5, 132.0, 128.6, 127.9, 126.4, 82.8, 80.2, 79.2, 78.3, 45.9, 24.2; IR (CHCl<sub>3</sub>): ν̄ = 3022, 2980, 1724, 1452, 1328, 1264, 1176, 1144, 1100, 1076, 1044, 1008, 968; MS (70 °C): m/z (%): 244 (2) [M<sup>+</sup>], 216 (12), 215 (28), 161 (12), 148 (25), 140 (94), 105 (100), 97 (50), 77 (94); HRMS: ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>: 244.1100, gef.: 244.1100. (–)-β: Schmp. 90–92 °C; [α]<sub>D</sub> = –93.9° (c = 0.95 in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 7.25–7.36 (m, 5H; Ph), 6.39 (dd, J = 6.4, 1.7 Hz, 1H; H-7), 6.31 (dd, J = 6.4, 1.7 Hz, 1H; H-6), 5.06 (dd, J = 4.8, 1.7 Hz, 1H; H-1), 4.98 (d, J = 4.8 Hz, 1H; H-5), 4.76 (q, J = 6.4 Hz, 1H; PhCH), 4.08 (d, J = 4.8 Hz, 1H; H-2ax), 2.66 (dd, J = 15.2, 4.8 Hz, 1H; H-4ax), 2.35 (d, J = 15.2 Hz, 1H; H-4eq), 1.50 (d, J = 6.4 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 202.9, 143.5, 134.7, 131.8, 128.5, 127.8, 126.4, 82.7, 78.9, 78.3, 77.1, 45.7, 24.0.

Eingegangen am 12. November 1997 [Z11154]

**Stichwörter:** Carbokationen • Chirale Auxiliäre • Cycloadditionen • Polycyclen • Synthesemethoden

- [1] a) A. Köver, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6831; b) H. M. R. Hoffmann, D. Wagner, R. Wartchow, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2131.
- [2] a) M. Lautens, R. Aspiotis, J. Colucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10930; b) H. M. L. Davies, G. Ahmed, M. R. Churchill, *ibid.* **1996**, *118*, 10774; c) M. A. Walters, H. R. Arcand, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1478; d) M. Harmata, D. E. Jones, *ibid.* **1997**, *62*, 1578; e) A. S. Kende, H. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3353.
- [3] Zur stereoselektiven Generierung und zum Abfang eines chiralen und enantiomerenreinen Brückenkopf-Carbokations in der biomimetischen Caryophyllen-Chemie siehe: C. E. Sowa, U. Eggert, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4183; U. Vogt, U. Eggert, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1456.
- [4] D. H. Murray, K. F. Albizati, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4109; siehe auch: T. Sasaki, Y. Ishibashi, M. Ohno, *ibid.* **1982**, *23*, 1693.
- [5] H. Danda, T. Nagatomi, A. Maehara, T. Umemura, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8701. Die benötigte Lipase PS wurde freundlicherweise von der Firma Amano zur Verfügung gestellt.
- [6] a) K. Schank, A. Weber, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2188; b) B. Föhlich, D. Krimmer, E. Gehrlach, D. Käshammer, *ibid.* **1988**, *121*, 1585.
- [7] Das α-Ketoacetal **6** wurde als Diastereomerenmischung isoliert. Diese Verbindungen wurden nicht getrennt, da das acetalische Stereozentrum bei der Bildung des intermediären Silyloxyallylkations verlorengeht.
- [8] Weniger als 0.1 Äquiv. TMSOTf sind ausreichend für diese Umwandlung; siehe auch Lit.[4].
- [9] Durch den Mosher-Ester des entschützten Cycloaddukts (Schema 3) und ebenso durch Vergleich mit einer unabhängig hergestellten Probe von (–)-2-Hydroxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on bestimmt: I. C. Rose, Dissertation, Universität Hannover, **1997**.
- [10] T. F. J. Lampe, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7695, zit. Lit.; J. M. Weiss, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3913.

### Redoxaktive Nanoröhren aus Vanadiumoxid

Michael E. Spahr, Petra Bitterli, Reinhard Nesper,\*  
Martin Müller, Frank Krumeich und Hans-Ude Nissen

Professor Roald Hoffmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Materialien mit nanometergroßen Strukturen („Nanostrukturen“), die als intermediär zwischen Mikro- und molekularen Strukturen angesehen werden, gewinnen immer mehr Aufmerksamkeit von wissenschaftlicher und industrieller Seite. Gut definierte, einheitliche nanometergroße Objekte lassen sich nur schwer erzeugen, weil bis heute weder die für die Mikrotechnologie typischen physikalischen Methoden noch die geplante chemische Synthese diesen Bereich gut erschließen können. Da chemische Reaktivität und physikalische Eigenschaften im Nanobereich empfindlich von der Größe der Strukturen bestimmt werden, sind solche Materia-

- [\*] Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. M. E. Spahr  
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH-Zürich  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+ 41) 1-632-1111  
E-mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch  
Dr. M. Müller  
Laboratorium für Elektronenmikroskopie I der ETH-Zürich  
Dr. F. Krumeich, Prof. Dr. H.-U. Nissen  
Laboratorium für Festkörperphysik der ETH-Zürich

lien in vielerlei Hinsicht interessant, besonders jedoch zur Herstellung sehr fein verteilter, hochfunktioneller und materialsparender „Nanodevices“. Die Nanoteilchen können kugel- oder pilzförmig,<sup>[1]</sup> plättchen-, stäbchen oder röhrenförmig sein, um nur einige Formen zu nennen, wobei die Form bereits wichtige Eigenschaften, z. B. isotropes oder anisotropes Verhalten und ortsabhängige Oberflächenreaktivitäten, mitbestimmt.

Die Röhrenform ist besonders attraktiv, weil sie bereits drei grundsätzlich verschiedene Kontaktbereiche eröffnet: innere und äußere Oberfläche sowie die Röhrendenden. Recht gut untersucht sind bereits die Kohlenstoffnanoröhren,<sup>[2,3]</sup> die je nach Synthesebedingungen aus einer oder mehreren graphitartigen Schichten bestehen können.<sup>[4,5]</sup> Sie haben viel Interesse hinsichtlich möglicher Anwendungen für potentielle zukünftige Nanodevices geweckt. Auch die Aluminosilicate der MCM-Klasse mit kontinuierlichen Gerüststrukturen und Tunneldimensionen zwischen 3 und 10 nm<sup>[6,7]</sup> sind von großem Interesse, weil sie den Bereich der zeolithartigen Materialien deutlich erweitern. Zu ihrer Synthese werden Tenside als Template und den Flüssigkristallen verwandte Systeme als Strukturdirigenten eingesetzt, die die Aluminosilicatpräkursoren strukturell organisieren und damit auch die in der Folge durch Polymerisation entstehenden Aluminosilicatgerüste. Die Verwendung komplementärer elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekülen und geladenen oder polarisierten Metalloxy-Präkursoren als anorganische Komponenten hat neue Wege zu metastabilen Metalloxyformen eröffnet.<sup>[8]</sup> Erst kürzlich wurde gezeigt, daß auch Wasserstoffbrücken<sup>[9]</sup> und echte koordinative Bindungen zwischen Flüssigkristalltemplat und Metallzentren<sup>[10–12]</sup> neue Perspektiven für die kontrollierte Herstellung periodischer tensidbasierter anorganischer Strukturen eröffnen.

Wir versuchen, spezielle Nanostrukturen von Übergangsmetalloxiden für potentielle elektrochemische und katalytische Anwendungen zu erzeugen, und haben bei entsprechenden Templatsynthesen neutrale Tensidmoleküle wie langkettige primäre Amine zusammen mit Vanadiumalkoxiden eingesetzt. Dabei konnte eine neue Form redoxaktiven

Vanadiumoxids mit Nanoröhrenstruktur erhalten werden. Die Hydrolyse von Vanadium(v)-triisopropoxid in Hexadecylaminlösung ergab nach Alterung ein gelbes, lamellar strukturiertes Composit aus Tensid und Vanadium(v)-oxid (Abb. 1). Die regelmäßigen Schichtabstände in diesem Material liegen bei etwa 3 nm. Eine nachfolgende Behandlung unter hydrothermalen Bedingungen lieferte ein Produkt aus isolierten und sternförmig verwachsenen Nanoröhren der Bruttzusammensetzung  $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2)_{0.34}$ .<sup>[14,15]</sup>

Das schwarze, pulverförmige Material ist paramagnetisch und zeigt ein semimetallisches elektronisches Leitungsverhalten, was auf die gemischtvalenten Vanadiumzentren zurückgeführt wird. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen fast ausschließlich isolierte und sternförmig verwachsene bis zu 2000 nm lange Nanoröhren (Abb. 2a).

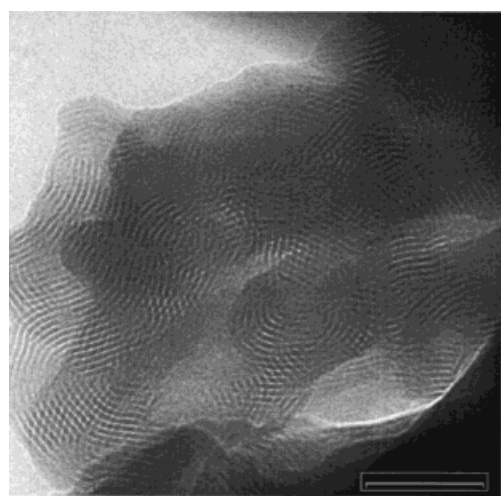


Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-)Aufnahme des gelben Rohproduktes mit lamellarem Aufbau aus Vanadium(v)-oxid und Tensidmolekülen (Schichtabstände ca. 3 nm). Der Balken im Kasten unten rechts entspricht 50 nm.

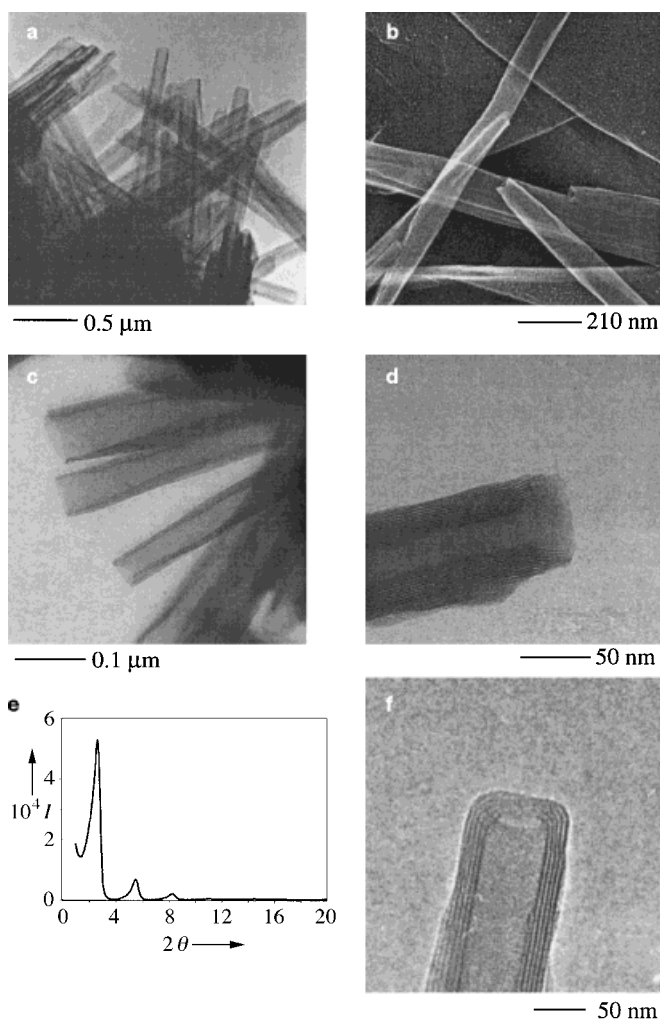


Abb. 2. ETH1: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme offener Vanadiumoxid-Nanoröhren mit bis zu 2000 nm Länge. b) Die TEM-Aufnahme geringer Auflösung zeigt, daß isolierte oder verwachsene Vanadiumoxid-Nanoröhren als Hauptprodukt nach der Hydrothermalsynthese anfallen. c), d) In den hochauflösten TEM-Aufnahmen tritt der Mehrschichtencharakter der oxidischen Wände mit einem Schichtabstand von etwa 3 nm deutlich hervor. Die freien Durchmesser der Röhren liegen etwa zwischen 25 und 35 nm und die Außenmaße zwischen 50 und 70 nm. e) Röntgenbeugungsdiagramm einer Pulverprobe. Der Reflex höchster Intensität hat einen  $d$ -Wert von etwa 3.3 nm, was mit dem Schichtabstand aus den TEM-Aufnahmen korrespondiert. f) Nanoröhren mit verschlossenem Ende (Alkoxid: Templat-Verhältnis 1:1).

Rasterelektronenmikroskopisch sind die zylindrischen offenen Enden der Röhren gut sichtbar (Abb. 2b). Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Bilder (Abb. 2c und d) zeigen, daß die Röhren Durchmesser zwischen 15 und 100 nm haben mit Öffnungen zwischen 5 und 50 nm. Außerdem bestehen die Wände aus konzentrischen Schalen mit einer Stärke von etwa 3 nm. Das entspricht gerade dem stärksten Röntgenreflex im Pulverdiagramm (Abb. 2e). In Anlehnung an die übliche Praxis für zeolithartige und mesoporöse Materialien bezeichnen wir dieses Produkt als ETH1. Bei leicht veränderten Synthesebedingungen können auch an den Enden verschlossene Röhren erhalten werden (Abb. 2f).

Calcinierversuche waren nicht erfolgreich, weil die Nanoröhren sich bereits ab 250 °C zersetzen; jedoch konnte ein Teil der Templatmoleküle in schwach saurem Milieu entfernt werden. Nach Antonelli und Ying<sup>[13]</sup> sollen solche Template durch Protonierung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen gegen OH-Gruppen ausgetauscht werden können. Wir glauben, daß dieser Mechanismus bei uns nicht vorliegt, obwohl das komplette Entfernen der Templatmoleküle mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Ethanol gelingt. Ähnliche Resultate können nämlich auch mit nicht hydrolysierenden Salzen wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$  und sogar mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  erhalten werden. Keinen Erfolg hatten wir mit entsprechenden  $\text{LiCl}$ - und  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen. Wir sind deshalb überzeugt, daß das Alkylamin bereits während der Synthese der Nanoröhren protoniert wird und das resultierende Ammoniumion durch ein genügend großes Kation  $\text{M}^{n+}$  ausgetauscht werden kann. Diese Annahme wird z. B. durch EDX-Untersuchungen an  $\text{Co}^{2+}$ -ausgetauschten Nanoröhren bestätigt, bei denen erhebliche Cobalt- aber keine Chlorgehalte gemessen wurden.

Faszinierend ist die Beobachtung, daß sich die Schichtabstände in den Röhrenwänden von ETH1 (ca. 2.8 bis 3.0 nm) auf etwa 0.86 nm (Abb. 3, Pfeilmarkierung oben links) nach

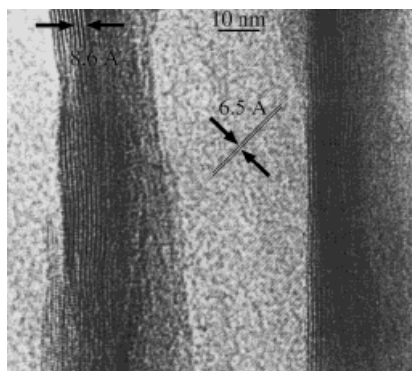


Abb. 3. ETH2: Hochauflösende TEM-Aufnahme einer  $\text{VO}_x$ -Nanoröhre nach Kationenaustausch. Die Schichtkontraste in den Wänden haben hier nur noch einen Abstand von 0.86 nm (Pfeilmarkierung oben links). Einige Stellen zeigen eine Feinstruktur mit Kontrastabständen von 0.65 nm (Pfeilmarkierung im Zentrum), die auf eine geordnete Struktur in den einzelnen Wandschichten und zwischen diesen hinweisen.

dem Templataustausch verkleinern (Bildung von ETH2). Da der Großteil der Röhren bei dieser Reaktion erhalten bleibt, muß von einem kooperativen Prozeß ausgegangen werden. Interessanterweise ist die Kristallinität des ausgetauschten

Produktes erheblich besser als die von ETH1; in einigen Fällen können sogar schwache Kontrastabstände von etwa 0.65 nm in den Röhren beobachtet werden, die auf eine kristalline Ordnung innerhalb der Wandschichten und zwischen diesen hindeuten (Abb. 3, Pfeilmarkierung im Zentrum). Auch die erheblich höhere thermische Belastbarkeit der Röhren im Elektronenstrahl kann diesbezüglich interpretiert werden. Wir bezeichnen das ausgetauschte und strukturell geänderte Material als ETH2.

Unseres Wissens nach sind mit den vorliegenden Vanadiumoxid-Materialien erstmals redoxaktive Übergangsmetall-oxid-Nanoröhren hergestellt und charakterisiert worden.<sup>[15]</sup> Im Gegensatz zu den viel kleineren Kohlenstoffnanoröhren erhält man die  $\text{VO}_x$ -Röhren als Hauptprodukt einer direkten chemischen Synthese bei relativ niedrigen Temperaturen. Es liegen hier keine kondensierten Gerüste vor wie in anderen oxidischen mesoporösen Stoffen wie MCM41 und MCM48, und die Röhrendurchmesser sind bis zu einem Faktor 10 größer. Außerdem wurden bei MCM-Materialien bisher keine mehrschichtigen Wände gefunden, was ein Grund dafür sein kann, daß eventuell intermediär gebildete, isolierte Aluminosilicat-Röhren bisher nicht beobachtet wurden. Die neuen Vanadiumoxid-Nanoröhren eröffnen faszinierende Möglichkeiten für weitere chemische und physikalische Explorationen von Nanostrukturen, und potentielle Anwendungen liegen nahe. Insbesondere läßt der kooperative Kationenaustausch zwischen den Schichten zu vielfältigen Experimenten hinsichtlich eines Einbaus funktioneller Kationen oder Kationenkomplexe ein. Obwohl die Röhren auch wegen einer großen Materialoberfläche interessant sind, glauben wir, daß sie vor allem für die Aufnahme großer funktioneller Moleküle und zur Kombination von anorganischem Material und polymeren organischen oder sogar biologischen Stoffen eingesetzt werden können.

Eingegangen am 7. März,  
veränderte Fassung am 3. November 1997 [Z 10214]

**Stichwörter:** Elektronenmikroskopie • Nanoröhren • Oxide • Vanadium

- [1] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, 276, 384–389.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [3] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220–222.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603–605.
- [5] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605–607.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [7] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834–10843.
- [8] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–321.
- [9] T. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865–867.
- [10] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202–2204, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2014–2017.
- [11] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461–463, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426–428.

- [12] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126–3136.  
 [13] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874–881.  
 [14] In einer typischen Synthese wird eine ethanolische Lösung (15 mL Ethanol) von Vanadium(v)-triisopropoxid (15.75 mmol) und Hexadecylamin (7.87 mmol) im Molverhältnis 2:1 etwa 1 h unter Inertatmosphäre gerührt. Danach hydrolysiert man mit 15 mL H<sub>2</sub>O unter starkem Rühren, läßt das Produkt einige Stunden bis einen Tag altern und erhält ein gelbes Präparat. Nach einer Woche hydrothermalen Behandlung im Autoklaven bei 180 °C fällt das schwarze, überwiegend aus Nanoröhren mit offenen Enden bestehende Pulver an. Bei einem Molverhältnis von 1:1 werden vorwiegend Nanoröhren mit geschlossenen Enden erhalten.  
 [15] Int. Patentanmeldung Nr. PCT/CH97/00470, Swiss Federal Institute of Intellectual Property, Bern, Schweiz.

## Hochauflösende <sup>14</sup>N-Festkörper-NMR-Spektroskopie\*\*

Gunnar Jeschke und Martin Jansen\*

Das Element Stickstoff spielt eine wichtige Rolle in der Chemie, insbesondere der der Werkstoffe und der des Lebens. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, beschränkten sich NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen an festen Stickstoffverbindungen bisher auf das seltene Spin-1/2-Isotop <sup>15</sup>N (0.33 % natürliche Häufigkeit). Sie setzten daher fast immer eine teure Isotopenanreicherung voraus. Dagegen ist die Anwendung der hochauflösenden Magic-angle-spinning-(MAS)-NMR auf das 272mal häufigere Spin-1-Isotop <sup>14</sup>N seit ihrer Einführung als aussichtslos betrachtet worden, weil typische Quadrupolwechselwirkungen die anfangs erreichbaren Probenrotationsgeschwindigkeiten um mindestens zwei Größenordnungen übertrafen. Inzwischen können kommerzielle MAS-Systeme Probenrotationsgeschwindigkeiten zwischen 10 und 20 kHz bis auf 0.2 % stabilisieren. Diese Präzision ließ uns erwarten, daß die MAS-Methode nun auch auf <sup>14</sup>N angewendet werden kann. Zusätzlich zur chemischen Verschiebung und deren Anisotropie als Charakteristika der chemischen Umgebung des Stickstoffkerns würde ein solches Experiment die Quadrupolwechselwirkung und damit den elektrischen Feldgradienten am Kernort zugänglich machen. Unser eigenes Interesse liegt dabei in der Charakterisierung der Stickstoffumgebung in kubischem und hexagonalem Bornitrid, die als Referenzverbindungen für die Strukturaufklärung von amorphen Si-B-N- und Si-B-N-C-Keramiken<sup>[1]</sup> dienen können.

Dabei erscheint die Anwendung der MAS-Technik auf <sup>14</sup>N-NMR-Messungen an Stickstoffkernen in hochsymmetrischer Umgebung als am wenigsten problematisch, da für tetraedrische oder höhere Punktsymmetrie die Quadrupolwechselwirkung verschwindet. Tatsächlich erhalten wir das <sup>14</sup>N-

MAS-NMR-Spektrum von kubischem Bornitrid mit ausgezeichnetem Signal-Rausch-Verhältnis und hoher Auflösung (Abb. 1a). Die Linienbreite beträgt 90 Hz, und für die chemische Verschiebung finden wir  $\delta = -17.6$  ppm bezogen auf die auch in der <sup>15</sup>N-Festkörper-NMR-Spektroskopie übliche Referenzsubstanz NH<sub>4</sub>Cl.<sup>[2]</sup> Die Rotationsseitenbanden im dargestellten Spektrum werden durch heteronucleare Dipol-Dipol-Kopplungen zu <sup>11</sup>B verursacht. Eine kleine Quadrupolwechselwirkung infolge einer leichten Symmetrieabweichung konnten wir durch Vergleich der <sup>10</sup>B- und <sup>11</sup>B-Breitlinienspektren ausschließen.<sup>[3]</sup>

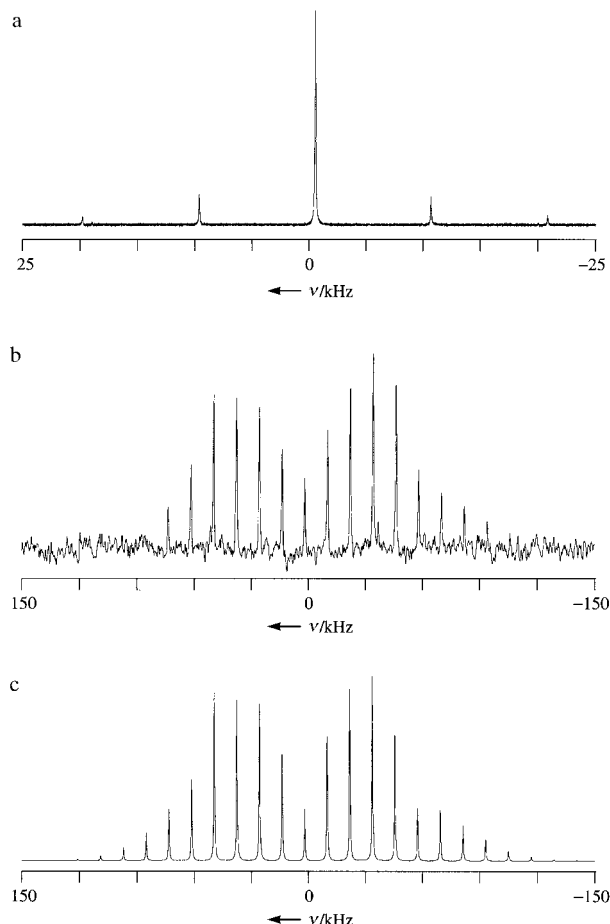


Abb. 1. <sup>14</sup>N-MAS-NMR-Spektren von Bornitriden bei 28.809 MHz. a) Kubisches Bornitrid,  $\delta_{\text{iso}} = -17.6$  ppm; b) hexagonales Bornitrid; c) Simulation des Spektrums von hexagonalem Bornitrid mit  $\delta_{\text{iso}} = 63$  ppm,  $\Delta\sigma = 160$  ppm,  $e^2qQ/h = 140$  kHz,  $\eta = 0$ .

Um die Auswirkung einer moderaten Quadrupolwechselwirkung zu untersuchen, haben wir auf die mit Breitlinien-NMR- und NQR-Methoden eingehend charakterisierte Verbindung NH<sub>4</sub>SCN zurückgegriffen.<sup>[4]</sup> Das experimentelle Spektrum für das NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion (Quadrupolkopplungsparameter  $\chi = e^2qQ/h = 93$  kHz,  $\eta = 1$ ) ist zusammen mit einem simulierten Spektrum in Abbildung 2 dargestellt. Unter den angewendeten Meßbedingungen traten keine Signale für das SCN<sup>-</sup>-Ion ( $\chi = 2.28$  MHz) auf. Bis auf eine merkliche Asymmetrie im experimentellen Spektrum ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gut, die Asym-

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. G. Jeschke  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
 Fax: (+49) 228-73-5660  
 E-mail: mjansen@snchemie2.chemie.uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 408) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.