

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

chemischen Ausbeuten und Diastereomerüberschüssen entwickelt; enantiomerenreine Verbindungen ließen sich durch einfache Chromatographie erhalten. 1-Phenylethanol fungierte dabei sowohl als chirales Auxiliar wie auch als Schutzgruppe. Derzeit untersuchen wir Anwendungen dieser neuen diastereo- und enantioselektiven [4+3]-Cycloaddition in der Naturstoffsynthese^[10] 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 (0.1M) gelöst. Nach Abkühlen auf –95°C wurde TMSOTf (0.72 mL, 4.0 mmol, 0.1 Äquiv.) tropfenweise zugefügt. Nach zehnminütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung in gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingeengt. 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; $[\alpha]_D = -166.7^\circ$ (*c* = 1.0 in CHCl₃); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.27–7.41 (m, 5 H; Ph), 6.38 (dd, *J* = 5.8, 1.6 Hz, 1 H; H-7), 6.28 (dd, *J* = 5.8, 1.6 Hz, 1 H; H-6), 4.94 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 1 H; H-5), 4.83 (q, *J* = 6.4 Hz, 1 H; PhCH), 4.70 (dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz, 1 H; H-1), 3.94 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H; H-2ax), 2.69 (dd, *J* = 15.6 Hz, 4.8 Hz, 1 H; H-4ax), 2.33 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H; H-4eq), 1.45 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H; CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 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 (CHCl₃): ν = 3022, 2980, 1724, 1452, 1328, 1264, 1176, 1144, 1100, 1076, 1044, 1008, 968; MS (70°C): *m/z* (%): 244 (2) [M⁺], 216 (12), 215 (28), 161 (12), 148 (25), 140 (94), 105 (100), 97 (50), 77 (94); HRMS: ber. für C₁₅H₁₆O₃: 244.1100, gef.: 244.1100. – (–)- β : Schmp. 90–92°C; $[\alpha]_D = -93.9^\circ$ (*c* = 0.95 in CHCl₃); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.25–7.36 (m, 5 H; Ph), 6.39 (dd, *J* = 6.4, 1.7 Hz, 1 H; H-7), 6.31 (dd, *J* = 6.4, 1.7 Hz, 1 H; H-6), 5.06 (dd, *J* = 4.8, 1.7 Hz, 1 H; H-1), 4.98 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H; H-5), 4.76 (q, *J* = 6.4 Hz, 1 H; PhCH), 4.08 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H; H-2ax), 2.66 (dd, *J* = 15.2, 4.8 Hz, 1 H; H-4ax), 2.35 (d, *J* = 15.2 Hz, 1 H; H-4eq), 1.50 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H; CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 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 Auxiliare • 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. Föhlisch, D. Krimer, E. Gehrlach, D. Käshammer, *ibid.* **1988**, *121*, 1585.
- [7] Das α -Ketoacetal **6** wurde als Diastereomerengemisch isoliert. Diese Verbindungen wurden nicht getrennt, da das acetalische Stereozentrum bei der Bildung des intermediären Silyloxyallylkations verloren geht.
- [8] Weniger als 0.1 Äquiv. TMSOTf sind ausreichend für diese Umwandlung; siehe auch Lit.[4].
- [9] Durch den Mosher-Ester des entschütten 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-Udo 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 Materi-

[*] Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. M. E. Spahr
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH-Zürich
Universitätstrasse 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,^[1] 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 Röhrenenden. Recht gut untersucht sind bereits die Kohlenstoffnanoröhren,^[2,3] die je nach Synthesebedingungen aus einer oder mehreren graphitartigen Schichten bestehen können.^[4,5] Sie haben viel Interesse hinsichtlich möglicher Anwendungen für potentielle zukünftige Nanodevice geweckt. Auch die Aluminosilicate der MCM-Klasse mit kontinuierlichen Gerüststrukturen und Tunneldimensionen zwischen 3 und 10 nm^[6,7] 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 Metalloxidformen eröffnet.^[8] Erst kürzlich wurde gezeigt, daß auch Wasserstoffbrücken^[9] und echte koordinative Bindungen zwischen Flüssigkristalltemplat und Metallzentren^[10–12] neue Perspektiven für die kontrollierte Herstellung periodischer tensidbasierter anorganischer Strukturen eröffnen.

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

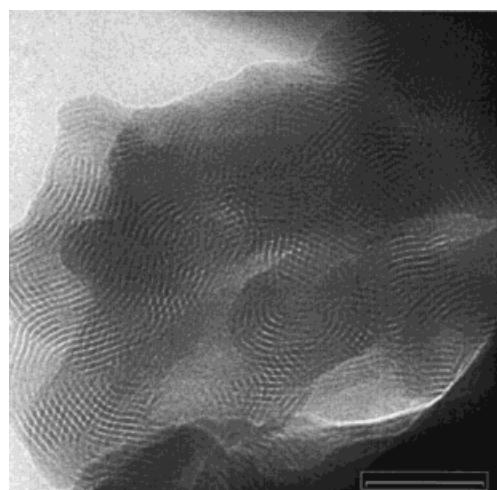


Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM-)Aufnahme des gelben Rohproduktes mit lamellarem Aufbau aus Vanadium(v)-oxid und Tensidmolekülen (Schichtabstände ca. 3 nm). Der Balken im Kasten unten rechts entspricht 50 nm.

Vanadiumoxids mit Nanoröhrenstruktur erhalten werden. Die Hydrolyse von Vanadium(v)-triisopropoxid in Hexadecylaminolösung 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 Bruttozusammensetzung $\text{VO}_{2.4}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2)_{0.34}$.^[14,15]

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

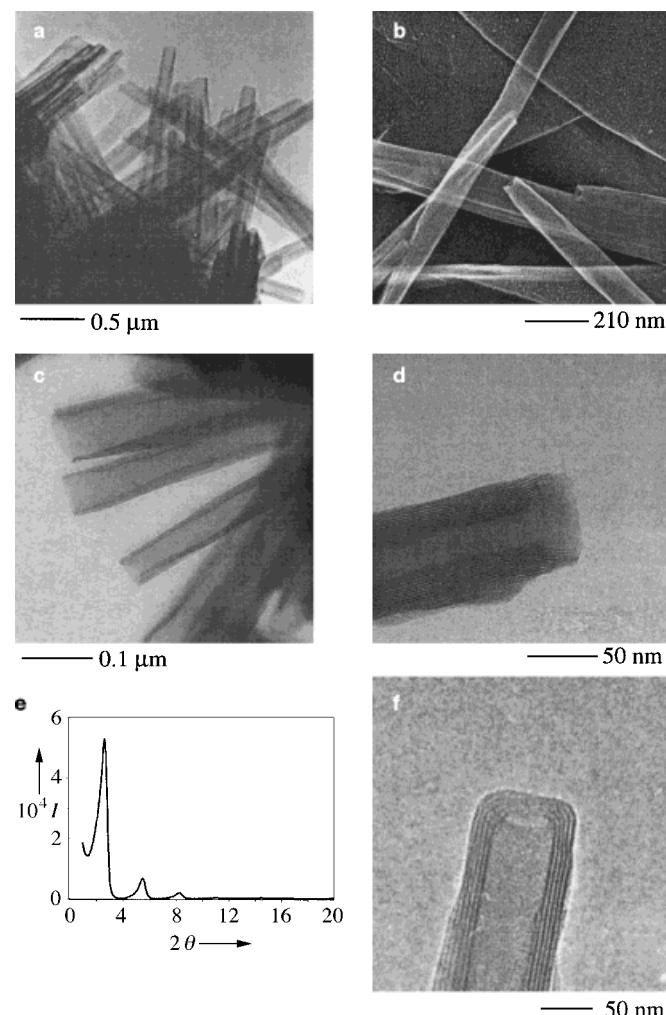


Abb. 2. ETH1: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme offener Vanadiumoxid-Nanoröhren mit bis zu 2000 nm Länge. b) Die TEM-Aufnahme geringer Auflösung zeigt, daß isolierte oder verwachsene Vanadiumoxid-Nanoröhren als Hauptprodukt nach der Hydrothermalsynthese anfallen. c), d) In den hochaufgelösten 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).

Calcinierungsversuche waren nicht erfolgreich, weil die Nanoröhren sich bereits ab 250 °C zersetzen; jedoch konnte ein Teil der Templatmoleküle in schwach saurem Millieu entfernt werden. Nach Antonelli und Ying^[13] sollen solche Template durch Protonierung mit NH₄Cl-Lösungen gegen OH-Gruppen ausgetauscht werden können. Wir glauben, daß dieser Mechanismus bei uns nicht vorliegt, obwohl das komplette Entfernen der Templatmoleküle mit NH₄Cl in Ethanol gelingt. Ähnliche Resultate können nämlich auch mit nicht hydrolysierenden Salzen wie NaCl, CsCl, CoCl₂ und sogar mit [Co(NH₃)₆]Cl₃ erhalten werden. Keinen Erfolg hatten wir mit entsprechenden LiCl- und CuCl₂-Lösungen. Wir sind deshalb überzeugt, daß das Alkylamin bereits während der Synthese der Nanoröhren protoniert wird und das resultierende Ammonium durch ein genügend großes Kation Mⁿ⁺ ausgetauscht werden kann. Diese Annahme wird z.B. durch EDX-Untersuchungen an Co²⁺-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

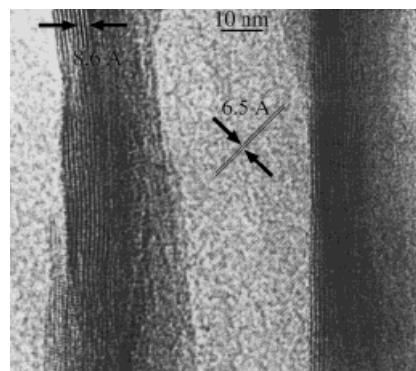


Abb. 3. ETH2: Hochauflösende TEM-Aufnahme einer VO_x-Nanoröhre nach Kationenaustausch. Die Schichtkontraste in den Wänden haben hier nur noch einen Abstand von 0.86 nm (Pfeilmarkierung oben links). Einige Stellen zeigen eine Feinstruktur mit Kontrastabständen von 0.65 nm (Pfeilmarkierung im Zentrum),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

dem Templat austausch 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.^[15] Im Gegensatz zu den viel kleineren Kohlenstoffnanoröhren erhält man die 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 intermedial gebildete, isolierte Aluminosilikat-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 lädt 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.

Ein 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. McCullon, 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. Taney, 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 H₂O unter starkem Röhren, lässt das Produkt einige Stunden bis einen Tag altern und erhält ein gelbes Präparat. Nach einer Woche hydrothermaler 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 ¹⁴N-Festkörper-NMR-Spektroskopie**

Gunnar Jeschke und Martin Jansen*

Das Element Stickstoff spielt eine wichtige Rolle in der Chemie, insbesondere der Werkstoffe und des Lebens. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, beschränkten sich NMR-spektroskopische Strukturuntersuchungen an festen Stickstoffverbindungen bisher auf das seltene Spin-1/2-Isotop ¹⁵N (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 ¹⁴N 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 ¹⁴N 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^[1] dienen können.

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

MAS-NMR-Spektrum von kubischem Bornitrid mit ausgezeichnetem Signal-Rausch-Verhältnis und hoher Auflösung (Abb. 1 a). Die Linienbreite beträgt 90 Hz, und für die chemische Verschiebung finden wir $\delta = -17.6$ ppm bezogen auf die auch in der ¹⁵N-Festkörper-NMR-Spektroskopie übliche Referenzsubstanz NH₄Cl.^[2] Die Rotationsseitenbanden im dargestellten Spektrum werden durch heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplungen zu ¹¹B verursacht. Eine kleine Quadrupolwechselwirkung infolge einer leichten Symmetrieabweichung konnten wir durch Vergleich der ¹⁰B- und ¹¹B-Breitlinienspektren ausschließen.^[3]

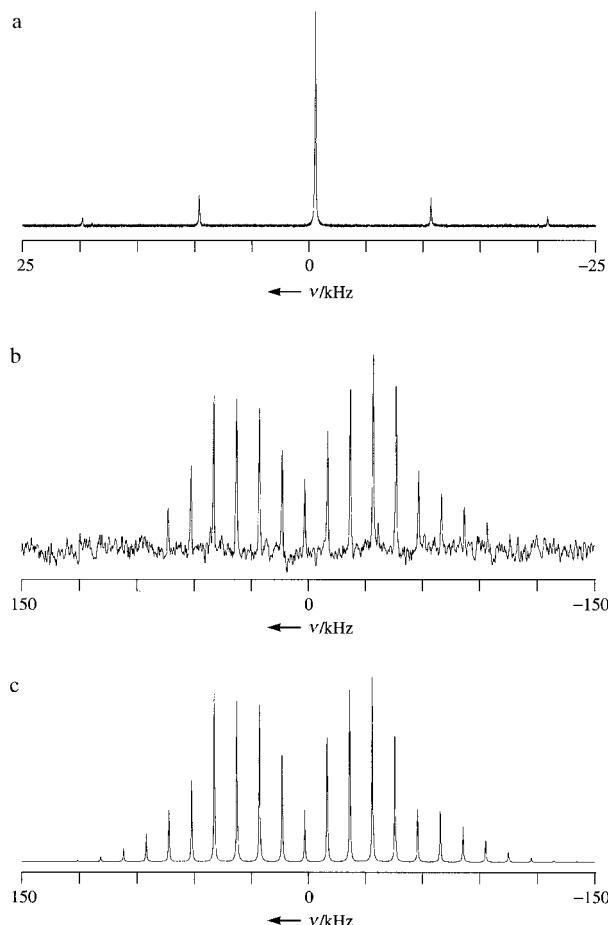


Abb. 1. ¹⁴N-MAS-NMR-Spektren von Bornitriden bei 28.809 MHz:
a) Kubisches Bornitrid, $\delta_{\text{iso}} = -17.6$ ppm; b) hexagonales Bornitrid;
c) Simulation des Spektrums von hexagonalem Bornitrid mit $\delta_{\text{iso}} = 63$ ppm, $\Delta\sigma = 160$ ppm, $e^2 q Q / h = 140$ kHz, $\eta = 0$.

Um die Auswirkung einer moderaten Quadrupolwechselwirkung zu untersuchen, haben wir auf die mit Breitlinien-NMR- und NQR-Methoden eingehend charakterisierte Verbindung NH₄SCN zurückgegriffen.^[4] Das experimentelle Spektrum für das NH₄⁺-Ion (Quadrupolkopplungsparameter $\chi = e^2 q Q / h = 93$ kHz, $\eta = 1$) ist zusammen mit einem simulierten Spektrum in Abbildung 2 dargestellt. Unter den angewendeten Meßbedingungen traten keine Signale für das SCN⁻-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.