

Abb. 3. PHIP-NMR-Spektrum nach der Hydrierung von 3-Methylstyrol mit **3** (der Ligand (R,S)-JOSIPHOS ist oben rechts gezeigt) in $[D_6]$ Aceton sowie Strukturvorschläge als Erklärung für die intermediär beobachteten Signale der Anbindungsspezies. Die mit # gekennzeichneten Signale resultieren aus einer unvollständigen Unterdrückung der Gleichgewichtsmagnetisierung (siehe *Experimentelles*). Cy = Cyclohexyl.

von benachteiligten Reaktionswegen während der Umsetzung zu unterscheiden. Bemerkenswert hierbei ist, daß zwar beide Wege das gleiche Produkt liefern, stereochemisch unterscheidbare Komplexe aber nur intermediär auftreten. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale der Anbindungsspezies hängt vom Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten beider Zwischenprodukte und von dem der Ablösungsgeschwindigkeiten ab.

Experimentelles

Die 1 H-NMR-Spektren wurden bei 200 MHz mit einem Bruker-AC-200 NMR-Spektrometer bei 298 K aufgenommen. Die Wasserstoffeinleitung erfolgte innerhalb von fünf Sekunden durch eine Kapillare, die spektrometergesteuert in den Probenkopf abgesenkt werden kann. Der Detektionspuls wurde je nach Experiment 2–5 s nach Beendigung der Wasserstoffeinleitung gesetzt. Signale, die auf eine Gleichgewichtsmagnetisierung^[12] zurückgehen, wurden in den PHIP-Spektren eliminiert. Um dies zu erreichen, wurden acht FIDs akkumuliert, wobei abwechselnd ein 45°- und ein 135°-Detektionspuls verwendet wurden.

Eingegangen am 16. Februar 1998 [Z11480]

Stichwörter: Arenkomplexe • Hydrierungen • NMR-Spektroskopie • Parawasserstoff

- [1] R. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 110–116.
- [2] C. R. Bowers, D. H. Jones, N. D. Kurur, J. A. Labinger, M. G. Provica, D. P. Weitekamp, *Adv. Magn. Res.* **1990**, *14*, 269–291.
- [3] J. Natterer, J. Bargon, *Prog. NMR Spectr.* **1997**, *31*, 293–315.
- [4] A. Harthun, R. Giernoth, C. J. Elsevier, J. Bargon, *Chem. Commun.* **1996**, 2483–2484.
- [5] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2147.
- [6] I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4728–4739.
- [7] a) cod = 1,5-Cyclooctadien; dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan; b) nbd = 2,5-Norbornadien.
- [8] Wegen der Antiphasenstruktur der Signale erscheint das Quartett mit den Intensitäten +1, +1, -1, -1 und das Triplet mit +1, 0, -1. Letzteres ähnelt daher einem Dublett mit verdoppelter Kopplungskonstante.
- [9] a) M. Green, T. A. Kuc, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 832–839; b) J. Halpern, A. S. C. Chan, D. P. Riley, J. J. Pluth, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *173*, 16–25; c) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *99*, 8055–8057; d) C. R. Landis, J. Halpern, *Organometallics* **1982**, *2*, 840–842; e) E. T. Singewald, X. Shi, C. A. Mirkin, S. J. Schofer, C. L. Stern, *Organometallics* **1996**, *15*, 3062–3069; f) M. J. Nolte, G. Gafner, L. M. Haines, *Chem. Commun.* **1969**, 1406–1407.
- [10] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, New York, **1987**, S. 211–215.
- [11] J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401–407.
- [12] Unter Gleichgewichtsmagnetisierung ist die „gewöhnliche“, durch die Boltzmann-Verteilung gegebene Anfangsmagnetisierung bei einem konventionellen NMR-Experiment zu verstehen. Diese unterscheidet sich von der aus einem PHIP-Experiment resultierenden Magnetisierung, die in den für diese Arbeit relevanten Experimenten durch die zeitlich gemittelte Dichtematrix $\sigma_{\text{PHIP}} = I_Z I_Z$ repräsentiert wird.

Photoinduzierte Herstellung und Strukturierung von selbstorganisierten Monoschichten mit 1-Alkenen und Aldehyden auf Siliciumhydrid-Oberflächen

Franz Effenberger,* Günther Götz,
Bernd Bidlingmaier und Markus Wezstein

Die Herstellung, Untersuchung und Strukturierung von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) zur gezielten chemischen Modifizierung von Oberflächen sind zur Zeit ein weltweit intensiv untersuchtes Forschungsgebiet.^[1, 2] Über den Aufbau und die Eigenschaften von Mono- und Multi-

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. G. Götz, Dipl.-Chem. B. Bidlingmaier, Dipl.-Chem. M. Wezstein
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4269
E-mail: franz.effenberger@po.uni-stuttgart.de

schichten endständig funktionalisierter Organosiliciumverbindungen auf hydroxylierten Siliciumoberflächen haben wir bereits berichtet.^[3] Da wir an speziellen Anwendungen der beschichteten Siliciumoberflächen interessiert sind, bei denen die stets vorhandene SiO_2 -Schicht hydroxylierter Si-Oberflächen^[2, 4] stören würde, haben wir Möglichkeiten zum Aufbau von SAMs auf Silicium untersucht, bei denen die Oxidschicht vermieden werden kann.

Chidsey et al.^[5] haben erstmals über die Herstellung stabiler SAMs organischer Verbindungen auf Silicium berichtet, bei denen die organische Schicht direkt mit dem Silicium verbunden ist – ohne eine SiO_2 -Zwischenschicht. Diese SAMs wurden durch Diacylperoxid-katalysierte Reaktionen von 1-Alkenen mit wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen erhalten.^[5] Nachteile dieses Verfahrens sind der für die Qualität der Schichten unvorteilhafte Einbau von Acyloyl-Radikalen in die Monoschicht^[1b] und die relativ niedrigen Bedeckungsgrade.^[5] Führt man diese Reaktionen nicht Peroxid-katalysiert, sondern thermisch durch, so werden Schichten erhalten, die eher Eigenschaften von Flüssigkeiten als von Festphasen haben.^[5b]

Da wir im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Grundlagen der Molekularelektronik auch am Einbau ungesättigter Verbindungen (Polyene, Oligothiophene u.a.) in SAMs interessiert sind,^[6] haben wir Alternativen zur Diacylperoxid-katalysierten Reaktion von Alkenen mit Siliciumhydrid-Oberflächen zum Aufbau von SAMs untersucht. Überraschenderweise haben wir dabei festgestellt, daß die Reaktion wasserstoffterminierter Si(111)-Oberflächen mit 1-Alkenen auch sehr gut durch Bestrahlung mit Licht erreicht werden kann. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Bildung von SAMs

Tabelle 1. Vergleich von SAMs mit Octadecen **1** und Octadecanal **2** auf Si(111)-H-Oberflächen.^[a]

Reaktanten (in Substanz)	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ [cm ⁻¹]	Bedeckung [%] ^[b]	Kontaktwinkel $\theta_a(\text{H}_2\text{O})$ [°]
$[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$	1.5	100	2918.7	50	91
$[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{O})\text{O}]_2 \cdot \mathbf{1}$ (1:1)	1.0	102	2918.6	57	96
$[\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C}(\text{O})\text{O}]_2 \cdot \mathbf{1}$ (1:9)	1.5	101	2920.0	48	91
1	24	20–50 ^[c]	2920.5	55	95
1 ^[d]	20	20–50 ^[c]	2922.4	21	–
2	21	20–50 ^[c]	2916.8	97	105
OTS ^[e]	15	20	2917.7	100	106

[a] Initiierung der Schichtbildung durch Dioctadecanoylperoxid-Katalyse^[5b] oder durch Bestrahlung mit einer 150-W-Quecksilberdampflampe. [b] Bezogen auf Octadecyltrichlorsilan(OTS)-Filme auf hydroxylierten Si(100)-Oberflächen mit 100 % Bedeckung. [c] Temperaturanstieg auf 50 °C während der Bestrahlung. [d] In Lösung, **1**:Hexadecan = 9:1. [e] In Lösung.^[3c]

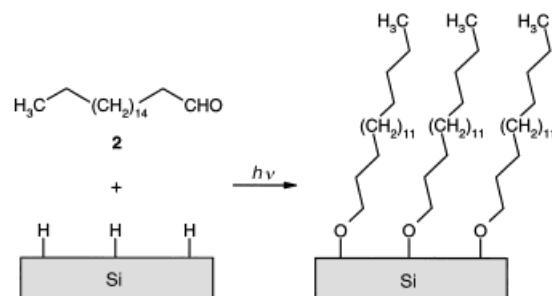
auf Si(111)-H-Oberflächen mit 1-Octadecen **1**, initiiert einerseits durch Diacylperoxide (entsprechend den Literaturangaben^[5]) und andererseits durch Bestrahlung mit einer 150-W-Quecksilberdampflampe.

Die SiH-Oberfläche wurde durch Behandlung oxiderter Si(111)-Wafer mit Ammoniumfluoridlösung hergestellt.^[7] Der Bedeckungsgrad wurde entsprechend der publizierten Methode^[3c] durch quantitative Auswertung der IR-Banden

der symmetrischen und asymmetrischen Methylenabsorption, $\nu_s(\text{CH}_2)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, ermittelt. Wie Tabelle 1 erkennen läßt, werden durch Photoaktivierung bezüglich des Bedeckungsgrades vergleichbare Ergebnisse erhalten wie durch Peroxidaktivierung, ohne daß die Nachteile der Peroxidaktivierung in Kauf genommen werden müssen.

Da bei der Reaktion der 1-Alkene auch eine Aktivierung durch $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ keine besseren Ergebnisse erbrachte,^[8] haben wir andere Verbindungen für die Herstellung von SAMs auf Si(111)-H-Oberflächen untersucht. Giese et al.^[9] berichteten, daß die Hydrosilylierung von Alkenen und Carbonylverbindungen mit Tris(trimethylsilyl)silan nicht nur mit Radikalstartern, sondern auch durch Photoaktivierung katalysiert werden kann. Wir haben deshalb die Reaktionsweise von Aldehyden mit SiH-Oberflächen untersucht. Unter den Bedingungen für die Reaktionen von 1-Octadecen (siehe Tabelle 1) erhielten wir bei der Reaktion von Octadecanal **2** mit wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen unter Photoaktivierung gut geordnete Monoschichten mit überraschend hohen Bedeckungsgraden von 97 % (bezogen auf OTS mit 100 %).

Schema 1 zeigt schematisch die Bildung einer Monoschicht mit dem langkettigen Aldehyd **2** auf einer SiH-Oberfläche.



Schema 1. Schematische Darstellung der Schichtbildung mit Octadecanal **2** auf einer SiH-Oberfläche.

Die Anknüpfung von **2** an die SiH-Oberfläche konnte durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)^[10] nachgewiesen werden: Die Signale im Spektrum bei 286.3 eV (C 1s C=O), 100.9 und 101.6 eV (Si–O 2p_{3/2} bzw. Si–O 2p_{1/2}) weisen auf eine kovalente Bindung hin.

Um detailliertere Aussagen über die Anwendungsbreite des neuen Verfahrens zur Herstellung von SAMs auf Siliciumoberflächen machen zu können, haben wir die Abhängigkeit der Schichtbildung von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts einerseits (Abb. 1) und der Reaktionszeit andererseits untersucht (Tabelle 2). Für die Schichtbildung gibt es ein Wellenlängenoptimum für das eingestrahlte Licht bei ca. 385 nm. Auf der Grundlage der Dissoziationsenergien von Si-H-Bindungen^[11] (81 kcal mol⁻¹ für Tris(trimethylsilyl)silan, entsprechend 354 nm^[11a]) würde man erwarten, daß im längerwelligen Bereich die Energie für eine Aktivierung der Reaktion nicht mehr ausreicht, was auch tatsächlich der Fall ist (Abb. 1). Daß jedoch bei der Bestrahlung mit kürzerwelligem Licht deutlich niedrigere Bedeckungsgrade erhalten werden, war nicht zu erwarten. Aus der Intensitätsverteilung der XBO-Lampe, der Effektivität des Monochromators und

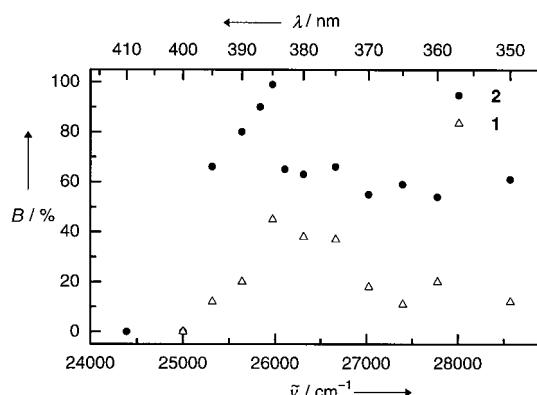


Abb. 1. SAM-Bildung mit Octadecen **1** und Octadecanal **2** (in Substanz) auf einer SiH-Oberfläche in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts. Die Bedeckungsgrade sind weder bezüglich des Lampenspektrums noch der spektralen Durchlässigkeit des Spektrometers korrigiert. B = Bedeckung.

Tabelle 2. SAM-Bildung mit Octadecanal **2** (in Substanz) auf einer Si(111)-H-Oberfläche in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit polychromatischem Licht.

t [min]	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ [cm⁻¹]	Fläche $\nu_s, \nu_{as}(\text{CH}_2)$	Bedeckung [%] ^[a]
1	2922	0.0357	39
3	2918	0.0746	82
5	2917	0.0943	103
30	2916	0.0975	106
60	2916	0.0978	107
120	2916	0.0833	91

[a] Bezogen auf OTS-Filme mit 100% Bedeckung.

dem Transmissionsverhalten der Belichtungsküvette ergibt sich, daß die relative Intensität des eingestrahlten Lichts von 400 bis 350 nm kontinuierlich abnimmt; das Optimum der Schichtbildung bei 385 nm hängt also nicht von der Intensität des eingestrahlten Lichts ab. Da bei den Reaktionen von **1** ebenfalls ein Optimum der Schichtbildung bei 385 nm auftritt (Abb. 1), kann eine Photoaktivierung der Carbonylgruppe bzw. der C-C-Doppelbindung als Erklärung für das Wellenlängenoptimum bei der Reaktion ausgeschlossen werden.

Den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen der FT-IR-Messungen zur Zeitabhängigkeit (Bedeckungsgrad, $\nu_s(\text{CH}_2)$ und $\nu_{as}(\text{CH}_2)$) zufolge wird schon nach 5 Minuten eine hochgeordnete Monoschicht mit hohem Bedeckungsgrad erhalten. Bei allen bisherigen Untersuchungen zum Aufbau von SAMs^[1-3] war eine direkte laterale Strukturierung der SAMs nicht möglich, da man von chemisch einheitlichen Oberflächen (z. B. Gold, hydroxyliertes oder hydriertes Silicium) ausgeht und die anschließende Reaktion mit den schichtbildenden Substraten ebenfalls chemisch einheitlich erfolgt. Die hier beschriebene lichtinduzierte Herstellung von SAMs ermöglicht jedoch, bei Verwendung geeigneter Masken, eine direkte Strukturierung von Oberflächen durch Selbstorganisations-Technik. Bei den Untersuchungen mit verschiedenen potentiell als Masken geeigneten Materialien erwiesen sich Folien, die zur Herstellung von Platinen verwendet werden, als besonders vorteilhaft.^[10] Bei der Umsetzung mit **2** konnten wir anhand der IR-Spektren nachweisen, daß bei einer

Abdeckung eines Teils der Si(111)-H-Oberfläche nur der nichtabgedeckte Bereich eine SAM-Schicht ergibt. Wir konnten darüber hinaus sicherstellen, daß der nicht belichtete Teil der SiH-Oberfläche noch vollständig reaktiv ist.

Nachdem durch diese experimentellen Befunde eine laterale Strukturierung von SAMs durch Photoaktivierung grundsätzlich möglich sein sollte, haben wir eine strukturierte Maske verwendet und eine lichtinduzierte Beschichtung einer SiH-Oberfläche mit **2** durchgeführt. Durch die unterschiedliche Benetzbarkeit des beschichteten und des unbeschichteten Siliciums läßt sich die Strukturierung der Siliciumoberfläche für eine Betrachtung mit dem Mikroskop sichtbar machen (Abb. 2).^[10]

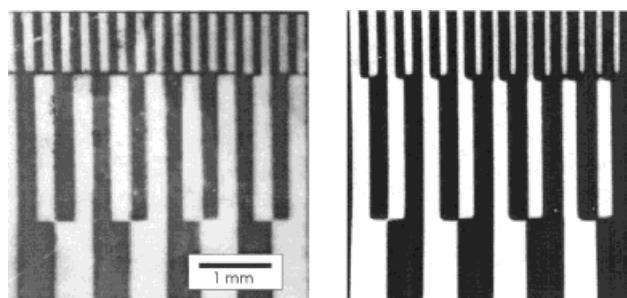


Abb. 2. Mikroskop-Aufnahme einer strukturierten SAM mit Octadecanal **2** (links) und der entsprechenden Maske (rechts).

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz von Whitesides et al.^[2] ist im vorletzten Absatz über die Zukunft der „Softlithographie“ zu lesen: „Es müssen Systeme gefunden werden, die SAMs direkt auf Halbleitern bilden und mit allen bestehenden Prozessen (insbesondere dem Ätzen mit reaktiven Ionen) und den verwendeten Materialien kompatibel sind.“ Die hier vorgestellten Ergebnisse der lichtinduzierten direkten lateralen Strukturierung von SAMs auf SiH-Oberflächen sind sicherlich ein interessanter und wichtiger Beitrag zur Erreichung dieses Ziels.

Experimentelles

FT-IR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-66V-Spektrometer aufgenommen. Alle Reaktionen wurden in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Es wurden Silicium-Wafer (Si(111), p-Typ, Siltronix) verwendet. Die Bestrahlung erfolgte mit einer HBO-Quecksilberdampflampe (150 W).

Monoschichtbildung: Das SiH-Substrat, hergestellt durch Ätzen mit Fluoridionen^[7] wurde in eine Schmelze von **1** oder **2** in einer Glasküvette getaucht und 20–24 h bestrahlt. Nach der Entnahme wurde das beschichtete Substrat mehrmals mit CH_2Cl_2 gespült und mit einem Wattebausch abgerieben.

Monoschichtbildung mit **1** und **2** bei verschiedenen Wellenlängen:^[10] Die Schichtbildung (siehe oben) erfolgte bei 60°C durch Bestrahlung mit einer XBO-Lampe (450 W), ausgestattet mit einem Doppelmonochromator (Jarrell Ash Co., 82-440) mit 1.3 nm Halbwertsbreite. Das beschichtete Substrat wurde wie oben beschrieben gereinigt.

Zeitabhängige Monoschichtbildung mit **2**: Wie oben beschrieben, wurde das SiH-Substrat^[7] in einer Schmelze von **2** für die in Tabelle 2 angegebene Dauer bestrahlt und anschließend gereinigt.

Anfertigung der Masken: Die Strukturen wurden mit dem Computerprogramm Freehand 5.0 gezeichnet und direkt mit einem Laser-Photolatzsystem (Linotronic 530, Linotype-Hell, Auflösung 2540 dpi) auf Polymerfolien (Fuji Laserrecorderfilm F 100) gedruckt.

Laterale Strukturierung: Das SiH-Substrat wurde mit einer Maske bedeckt, der Aldehyd zugegeben und geschmolzen. Monoschichtbildung und Reinigung siehe oben.

Abbildung der Strukturen: Das Substrat mit der Monoschicht wurde unter einem Mikroskop (Carl Zeiss, 20fache Vergrößerung) mit einigen Tropfen einer Mischung aus 2-Propanol und Universalöl (Lubricant Consult GmbH) benetzt. Das sich nach einigen Sekunden bildende Muster wurde fotografiert.

XPS-Messung: XPS-Messungen wurden mit einem Leybold-MAX-200-Spektrometer mit $Mg_K\alpha$ -Strahlung (300 W) unter einem Druck von 10^{-9} mbar aufgenommen. Die überlagerten Signale wurden durch Berechnungen mit der Hersteller-Software (DS 100) separiert und angepaßt. Die beobachteten Signale sind O 1s (532.1 eV), C 1s C–C (284.6 eV), C 1s C–O (286.3 eV), Si–O 2p_{3/2} (100.9 eV), Si–O 2p_{1/2} (101.6 eV).

Eingegangen am 3. April,
veränderte Fassung am 12. Juni 1998 [Z11679]

Stichwörter: Monoschichten • Photochemie • Selbstorganisation • Silicium

- [1] a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, London, 1991; b) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554, zit. Lit.
- [2] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- [3] a) F. Effenberger, S. Heid, *Synthesis* **1995**, 1126–1130; b) K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* **1995**, *11*, 512–518; c) S. Heid, F. Effenberger, K. Bierbaum, M. Grunze, *Langmuir* **1996**, *12*, 2118–2120; d) P. Harder, K. Bierbaum, C. Wöll, M. Grunze, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* **1997**, *13*, 445–454.
- [4] V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon*, Wiley, Chichester, 1994, S. 319–330.
- [5] a) M. R. Linford, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12 631–12 632; b) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145–3155.
- [6] M. Schmelzer, S. Roth, C.-P. Niesert, F. Effenberger, R. Li, *Thin Solid Films* **1993**, *235*, 210–214.
- [7] a) G. J. Pietsch, *Appl. Phys. A* **1995**, *60*, 347–363; b) G. J. Pietsch, *Struktur und Chemie technologischer Siliciumoberflächen*, VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 9, *148*, VDI, Düsseldorf, 1992.
- [8] G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] a) B. Kopping, C. Chatgilialoglu, M. Zehnder, B. Giese, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3994–4000; b) K. J. Kulicke, B. Giese, *Synlett* **1990**, *1*, 91–92.
- [10] Herrn H. Aurenz danken wir für die Herstellung der Masken, Herrn Dr. B. Miehlich für die mikroskopischen Aufnahmen, Herrn Dr. Ing. G. Bilger für die XPS-Messungen sowie Dipl.-Phys. M. Leonhardt und Dipl.-Phys. O. Mager für die Unterstützung bei den Versuchen zur Bestrahlung bei verschiedenen Wellenlängen.
- [11] a) K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, *315*, 437–446; b) Y.-D. Wu, C.-L. Wong, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 821–828.

Nachweis selektiver Assoziation zwischen tetraedrischen BO_4 -Einheiten und Na^+ sowie zwischen trigonalen BO_3 -Einheiten und H^+ im dehydratisierten Zeolith B-ZSM-5 mit Festkörper-NMR-Spektroskopie**

Christian Fild, Hellmut Eckert und Hubert Koller*

Das Studium lokaler Strukturen und Bindungen in Zeolithen ist im Hinblick auf ein besseres Verständnis der Mechanismen katalytischer Prozesse von fundamentalem Interesse. Eine bisher ungelöste Frage ist die Stabilisierung von Bor in unterschiedlichen Koordinationszahlen im Zeolithgerüst. Typischerweise liegen in hydrothermal synthetisierten Zeolithen nur tetraedrisch von Sauerstoff koordinierte Borzentren ($B[4]$) vor, wovon einige in trigonal koordinierte ($B[3]$) umgewandelt werden, wenn das als Strukturdirektor verwendete organische Molekül durch Calcinieren entfernt wird.^[1–4] Die negative Ladung der $BO_4^{1/2}$ -Gruppen in den hydrothermal synthetisierten Produkten wird durch Natrium- und quartäre Ammoniumkationen ausgeglichen, während in den calcinierten Zeolithen Na^+ - und H^+ -Ionen für den Ladungsausgleich sorgen. Quantenchemischen Rechnungen zufolge ist die Bindung zwischen dem Boratom und dem protonierten Gerüstsauerstoffatom wesentlich schwächer als die Al–O-Bindung in Al–O(H)-Si-Gruppen, was die Existenz von trigonal koordinierten Borzentren in calcinierten Zeolithen plausibel macht.^[5]

Im folgenden zeigen wir, daß in calciniertem B-ZSM-5 die $B[3]$ -Einheiten des Gerüsts selektiv H^+ - und die $B[4]$ -Einheiten selektiv Na^+ -Ionen assoziieren. Die Zeolithkristalle wurden hydrothermal mit Tetrapropylammonium(TPA)-Ionen als Strukturdirektor hergestellt. Der Gehalt an Natriumionen in den Zeolithproben wurde durch Variation der Zusammensetzung des Synthesegels eingestellt. Das Strukturdirektormolekül wurde anschließend aus den Zeolithporen durch Calcinieren entfernt, und die Proben wurden im Vakuum bei erhöhter Temperatur dehydratisiert. ¹¹B-MAS-NMR-Spektren dieser Probenreihe zeigen, daß das Verhältnis $B[4]:B[3]$ mit zunehmendem Natriumgehalt steigt, woraus auf eine selektive Assoziation zwischen den $B[4]$ -Einheiten und den Natriumionen geschlossen werden kann (MAS = magic angle spinning; Rotation der Probe um den magischen Winkel).

Auf direkterem Weg kann diese Assoziation anhand der heteronuklearen Dipolwechselwirkung zwischen NMR-Kernen nachgewiesen werden. Die MAS-Messung mittelt diese Wechselwirkung gewöhnlich heraus. Sie kann aber durch das Rotational-Echo-Double-Resonance(REDOR)-Experiment wieder eingeführt werden.^[6] Hierbei wird ein rotationssynchronisiertes Spin-Echo-Signal ($\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -Aufnahme) von der Kernsorte I aufgenommen, und danach werden in einem

[*] Dr. H. Koller, C. Fild, Prof. H. Eckert

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Schloßplatz 4/7, D-48149 Münster
Fax: (+49)251-83-29159
E-mail: hkoller@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KO 1817/1-1) gefördert. Wir danken Herrn Arne Fischer für die ICP/AES-Analyse und Herrn Dr. Leo van Wüllen für hilfreiche Diskussionen.