

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*, 12631–12632; 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-Fortschriftsberichte, 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 Calcinen entfernt wird.^[1–4] Die negative Ladung der $BO_{4/2}^-$ -Gruppen in den hydrothermal synthetisierten Produkten wird durch Natrium- und quartäre Ammoniumketionen 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 Gerütes 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 Strukturdirektormoleköl wurde anschließend aus den Zeolithporen durch Calcinen 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 heteronuclearen 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.

zweiten Experiment 180-Grad-Störpulse innerhalb der Echoperiode τ auf die Kernsorte S eingestrahlt. Der $\pi(S)$ -Puls kehrt das Vorzeichen der heterodipolaren Wechselwirkung zwischen I und S um, woraus ein zusätzlicher Abbau der Phasenkohärenz resultiert und so die Intensität des Echosignals herabgesetzt wird. Man bestimmt experimentell die normierte Differenz $\Delta S/S_0$ des Echosignals der Spinsorte I mit und ohne $\pi(S)$ -Pulse. $\Delta S/S_0$ wird in Abhängigkeit der dipolaren Evolutionszeit $N \cdot T_r$ gemessen, wobei N die Zahl der Rotorzyklen und T_r die Rotorperiode ist. Der Kernabstand kann im Falle eines isolierten I-S-Spinpaares analytisch direkt aus solchen Kurven bestimmt werden. Für Mehrspinwechselwirkungen gilt die Krümmung dieser Funktion bei kurzen Evolutionszeiten als Maß für eine gemittelte Dipolkopplungskonstante.

Wir haben für diese REDOR-Studien eine B-ZSM-5-Probe mit 1.23 Natriumionen und 1.32 Boratomen pro Elementarzelle (ICP/AES-Elementaranalyse) gewählt, woraus ein Si:B-Verhältnis von 72:1 resultiert. Diese geringe Konzentration gewährleistet, daß die Boratome als isoliert voneinander betrachtet werden können. Ein Teil der Natriumionen ist mit Defektstellen assoziiert, die auch im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum in Erscheinung treten. In Abbildung 1a ist das ^{11}B -Spin-

Echo-MAS-NMR-Spektrum des dehydratisierten Zeoliths B-ZSM-5 gezeigt. Die B[4]-Einheiten bedingen ein scharfes Signal bei $\delta = -3.7$, während B[3]-Einheiten durch ein MAS-Pulverspektrum mit Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung gekennzeichnet sind. Durch Linienformanalyse erhält man die Quadrupolkopplungskonstante C_q von 2.5 MHz, den Asymmetrieparameter η von 0.1 und die chemische Verschiebung δ_{cs} von 9.7. In Abbildung 1b ist das $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ -REDOR-Spektrum (^{11}B beobachtet, Störpulse auf ^{23}Na) bei einer Evolutionszeit von 12.8 ms gezeigt. Dem Differenzspektrum (Abb. 1c) und der dazugehörigen Auftragung von $\Delta S/S_0$ gegen $N \cdot T_r$ (Abb. 1d) zufolge geben offensichtlich nur B[4]-Einheiten einen REDOR-Effekt. Dies beweist, daß eine Assoziation zwischen den B[4]-Einheiten und den Natriumionen vorliegt, nicht aber zwischen den B[3]-Einheiten und den Natriumionen. Trigonale koordinierte Boratome sind tatsächlich im Zeolithgerüst eingebaut, wie aus der chemischen Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta = 9.7 \pm 0.3$ geschlossen werden kann. Dies ist ein typischer Wert für $\text{BO}_{3/2}$ -Gruppen, die wie in Borsilikatgläsern mit drei Siliciumatomen verknüpft sind.^[7] Außerdem zeigen ^{11}B -Spin-Echo-Intensitätsabfall-Messungen^[8] eine nur schwache homodipolare ^{11}B - ^{11}B -Wechselwirkung. Das hieraus resultierende zweite Moment von $0.8 \times 10^6 \text{ rad}^{-2} \text{s}^{-2}$ ist nur mit dem Vorliegen isolierter $\text{BO}_{3/2}$ -Gruppen und der Abwesenheit von B-O-B-Verknüpfungen vereinbar.

Wechselwirkungen zwischen H^+ -Ionen und B[3]-Einheiten wurden durch die komplementären $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Experimente untersucht. In Abbildung 2a ist das rotationssynchronisierte ^1H -MAS-Spin-Echo-NMR-Spektrum von B-ZSM-5 gezeigt, in dem zwei Maxima bei $\delta = 1.7$ und 2.0 sowie eine breite Schulter bei $\delta = 3.0$ zu erkennen sind. Dem dazugehörigen $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -REDOR-Spektrum (Evolutionszeit 16.8 ms, Abb. 2b) kann ein deutlicher Intensitätsabfall der Signale bei $\delta = 2.0$ und 3.0 entnommen werden. Dies wird auch im Differenzspektrum (Abb. 2c) sichtbar, in dem auch die relativ schwache Änderung des Signals bei $\delta = 1.7$ deutlich wird. Obwohl weitere Arbeiten zur Linienzuordnung der drei Protonensignale notwendig sind, ist klar, daß sie von Protonen stammen müssen, welche nahe an Gerüstboratomen ($\delta = 3.0, 2.0$) oder weiter von diesen entfernt ($\delta = 1.7$) sind. Wir ordnen die Linie bei $\delta = 1.7$ Defektsilanolgruppen zu, während die Signale bei $\delta = 3.0$ und 2.0 vermutlich von $\text{SiOH} \cdots \text{B}[3]$ -Gruppen im Zeolith stammen. Die Gegenwart von zwei unterschiedlichen Signalen für diese Gruppen entspricht Befunden mit analogen Zeolithen, die Aluminium statt Bor enthalten.^[9] Der schwache REDOR-Effekt der Defektsilanolgruppen wird durch weiter entfernte ^{11}B -Kerne, z.B. in der nächsten Tetraederposition im Gerüst (B[3] oder B[4]) erklärt. Nach diesem Modell erwarten wir eine enge Nachbarschaft insbesondere zwischen B[3]-Einheiten und Protonen, da die Ladung der B[4]-Gruppen durch Natriumionen ausgeglichen wird (siehe oben). Diese Vermutung wird durch die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Kurve in Abbildung 2d bestätigt. Die Anfangssteigung der Kurve ist für B[3] viel steiler als für B[4], woraus zweifelsfrei auf eine engere Nachbarschaft zwischen Protonen und B[3]-Einheiten geschlossen werden kann. Dies impliziert die Existenz von $\text{SiOH} \cdots \text{B}[3]$ -Gruppen, wohingegen die B[4]-Einheiten weiter entfernt von den

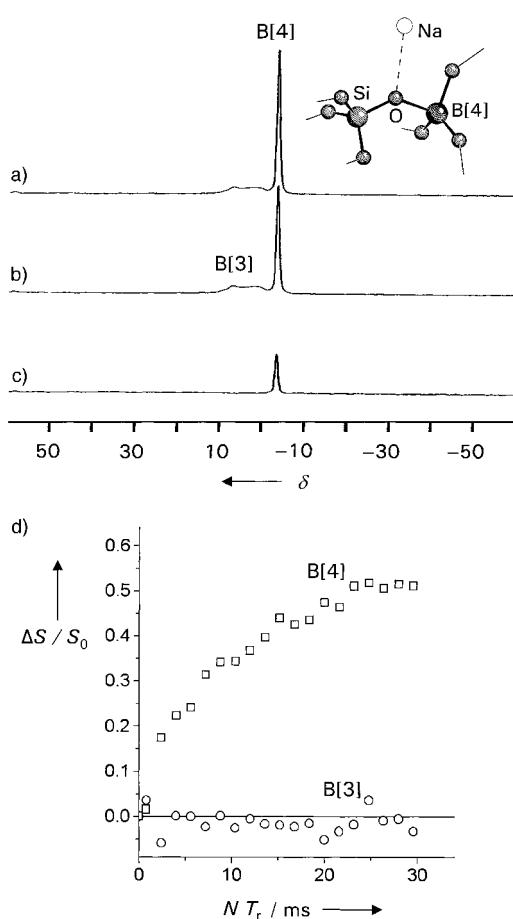


Abb. 1. Ansicht der lokalen Umgebung einer B[4]-Einheit (oben rechts) sowie ^{11}B -Spin-Echo-MAS-NMR-Spektren (Rotationsfrequenz 10 kHz, Pulswiederholzeit 5 s, $\pi/2$ -Pulslänge 3 μs) von B-ZSM-5 für 128 Rotorzyklen zwischen den $\pi/2$ -Pulsen und der Datenaufnahme: a) ^{11}B -Spin-Echo-Spektrum; b) $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ -REDOR-Spektrum, π -Puls auf Entkoppler 9.5 μs ; c) Differenzspektrum. d) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Kurven für B[3] und B[4].

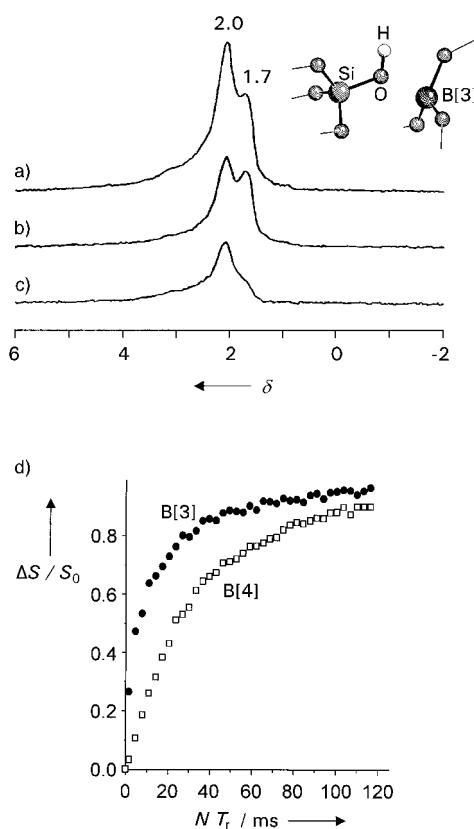


Abb. 2. Ansicht der lokalen Umgebung einer B[3]-Einheit (oben rechts) sowie ^1H -MAS-Spin-Echo-NMR-Spektren von B-ZSM-5 (Rotationsfrequenz 10 kHz, Pulswiederholzeit 16 s, $\pi/2$ -Pulslänge 5.2 μs): a) rotationsynchronisiertes Spin-Echo-Experiment; b) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -REDOR-Spektrum mit 168 Rotorzyklen, π -Puls auf Entkoppler 8.8 μs ; c) Differenzspektrum. d) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Kurven für B[3] und B[4] (Rotationsfrequenz 10 kHz, Pulswiederholzeit 5 s, $\pi/2$ -Pulslänge 3 μs , π -Puls auf Entkoppler 7.7 μs).

Protonen sein müssen. Es ist im Prinzip möglich, B-H-Abstände aus solchen Experimenten zu bestimmen. Hiervon sehen wir jedoch ab, da wegen Fernkopplungen keine isolierten Spinaare vorhanden sind.

Unsere $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -REDOR-Ergebnisse haben den ersten direkten experimentellen Nachweis dafür geliefert, daß in dehydratisiertem B-ZSM-5 eine Assoziation zwischen den tetraedrischen B[4]-Einheiten und den ladungskompensierenden Natriumionen vorliegt. Trigionale B[3]-Einheiten sind in SiOH \cdots B[3]-Gruppen lokalisiert worden, was bereits durch Rechnungen von Sauer vorhergesagt wurde.^[5] Für diese Positionen werden zwei Protonen-NMR-Signale bei $\delta = 2.0$ und 3.0 beobachtet. Experimente an Proben mit anderen Na/H-Verhältnissen sind mit den beschriebenen Ergebnissen in guter Übereinstimmung.

Experimentelles

Zeolith-B-ZSM-5 wurde hydrothermal bei 423 K aus einem Gel der molaren Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{NaOH:TPABr:TPAOH:H}_2\text{O:SiO}_2 = 0.084:0.08:0.06:0.04:36:1$ kristallisiert. Die Calcination wurde bei 923 K in Luft durchgeführt, und das so erhaltene Zeolithpulver wurde im Vakuum vorsichtig bei 623 K dehydratisiert, wobei zunächst die mit 5 K min⁻¹ aufgeheizte Probe 2 h bei 353 K gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe mit 10 K min⁻¹ auf 623 K erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur belassen. Die Festkörper-NMR-Doppelresonanzexperimente

der trockenen Proben wurden mit einem Bruker-DSX-500-Spektrometer mit einem 4-mm-Tripleresonanzprobenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz aufgenommen. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde durch eine automatische Kontrolleinheit konstant gehalten. Die Resonanzfrequenzen für ^1H , ^{11}B und ^{23}Na sind 500.11, 160.45 bzw. 132.29 MHz.

Eingegangen am 13. Mai 1998 [Z 11852]

Stichwörter: Bor • Koordinationschemie • NMR-Spektroskopie • Zeolithe

- [1] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, 1987.
- [2] K. F. G. J. Scholle, W. S. Veeman, *Zeolites* **1985**, 5, 118.
- [3] E. Brunner, D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Reschetilowski, B. Unger, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 148, 226.
- [4] R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3766.
- [5] J. Sauer in *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Academic Press, London, 1992, S. 183.
- [6] a) T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, 81, 196; b) Y. Pan, T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1990**, 90, 330; c) E. R. H. van Eck, W. S. Veeman, *Solid State NMR* **1993**, 2, 307.
- [7] R. Martens, Dissertation, Universität Münster, 1995.
- [8] B. Gee, H. Eckert, *Solid State NMR* **1995**, 5, 113.
- [9] Ein Signal bei $\delta = 4.3$ und eine breite Schulter auf der Tieffeldseite wurden unterschiedlichen Säurezentren in Al-ZSM-5 zugeordnet: L. W. Beck, J. L. White, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9657.

Eine unerwartete Schichtstruktur bei anorganischen Cyanid-Clustern: $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4][\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]^{**}$

Yuri V. Mironov, Alexander V. Virovets,
Sofia B. Artemkina und Vladimir E. Fedorov*

Cyanidverbindungen sind seit beinahe drei Jahrhunderten bekannt.^[1-3] Kürzlich wurden neue Übergangsmetall-Cyanidkomplexe beschrieben, die eine Vielfalt nützlicher Anwendungen versprechen.^[4-7] Cyanidkomplexe sind hinsichtlich ihrer Strukturen, Eigenschaften und Reaktivität einzigartig.^[1-7] Die ambidente Natur des CN⁻-Liganden, dessen Fähigkeit, endständig und verbrückend zu binden, eine große Zahl von Koordinationszahlen und die Anordnung der Metallzentren begünstigen die Bildung von verblüffenden und ungewöhnlichen Strukturen sowohl bei binären als auch bei komplexen Cyaniden der Übergangsmetalle. In den

[*] Prof. Dr. V. E. Fedorov, Dr. Y. V. Mironov, Dr. A. V. Virovets
Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
3, Acad. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk 630090 (Rußland)
Fax: (+7) 3832-344489
E-mail: fed@che.nsk.su
S. B. Artemkina
Novosibirsk State University
2, Pirogova str., Novosibirsk 630090 (Rußland)

[**] Diese Arbeit wurde von der russischen Stiftung für Grundlagenforschung (Nr. 96-03-32955) und von INTAS (N96-2705ext.) gefördert. Die Autoren danken Dr. V. N. Ikorskii für die magnetischen Messungen.