

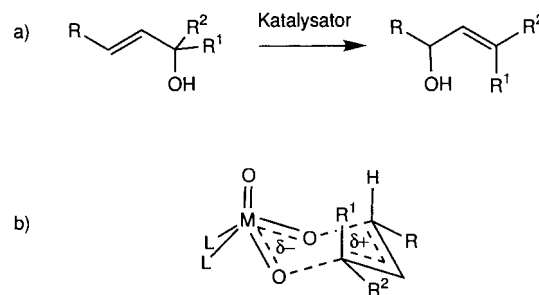
- asymmetrischer Einheit wurde mit starrem, idealisiertem Benzolring in zwei Lagen isotrop verfeinert (Besetzungszahlen 0.6/0.4). Ein relativ enger intramolekularer Kontakt besteht zwischen B1 und C1 (2.06(2) Å). $R = 0.057$ (4461 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$), $wR2 = 0.131$ (bzgl. F^2 , alle Reflexe), $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0526 P)^2 + 1.70 P]^{-1}$, $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]/3$, $\text{GooF} = 1.025$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100156“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] a) SHELXS-86; G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.
- [16] In der Cambridge Crystallographic Database finden sich W-B-Bindungslängen zwischen 2.170 und 2.557 Å.
- [17] H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099.
- [18] Im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **6b** liefert die benzyliche Methylengruppe ein Triplett mit $J_{\text{C,H}} = 115$ Hz. Damit unterscheidet sich **6b** nicht wesentlich von gewöhnlichen Alkylboranen, obwohl für agostische Methylengruppen eigentlich eine Abnahme der C-H-Kopplungskonstanten zu erwarten ist. Wegen des schnellen Austauschs der beiden Methylenprotonen ist der Meßwert allerdings nur das Mittel der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten des terminalen und des agostischen Protons. Der relativ große Wert erklärt sich durch die übliche Vergrößerung von $^1J_{\text{C,H(endsständig)}}$, wenn $^1J_{\text{C,H(agostisch)}}$ kleiner wird [19]; dies ist für die Carbenkomplexe **7** experimentell belegt [20]. Der nahe- liegende Vergleich mit dem Signal der Methylengruppe der nichtagostischen Ethylgruppe ist bei **6** wegen dessen Überlappung mit den Methyl-Signalen nicht möglich.
- [19] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [20] S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8192; *ibid.* **1992**, *114*, 2951.
- [21] J. Emsley, *The Elements*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1991**.
- [22] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974.
- [23] M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.
- [24] Wir danken einem Gutachter für den Hinweis, daß die Borylkomplexe **5** und **6** auch über die Addition von „ Et_2BH^+ “, das reaktiver als „ EtBH_2^+ “ ist, entstehen könnten (Abspaltung von BEt_3 aus einer Zwischenstufe). Unsere Beobachtung, daß sich $(\text{PhBH}_2)_2$ unter milderen Bedingungen (Raumtemperatur) und schneller (< 5 min) mit **4b** zum entsprechenden agostischen Komplex $[(\text{tbp})(\text{CO})_2\text{WB}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{-}p\text{-Tolyl}]$ umsetzt, spricht allerdings dagegen.
- [25] R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6005.
- [26] Die photochemische Abspaltung von CO aus matrixisoliertem $[(\text{C}_2\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5)]$ führt über mehrere Zwischenstufen zu **10** [25]. Wir konnten bei **10** NMR-spektroskopisch Magnetisierungstransfer zwischen hydridischen und olefinischen Protonen nachweisen [10b]. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen **10** und **11** erklären.
- [27] J. C. Jefferey, F. G. A. Stone, G. K. Williams, *Polyhedron* **1991**, *10*, 215.
- [28] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 142.

Mechanistische Einblicke in die hocheffiziente, $[\text{ReO}_3(\text{OSiR}_3)]$ -katalysierte Isomerisierung von Allylalkoholen

Stéphane Bellemin-Laponnaz, Hervé Gisie, Jean Pierre Le Ny und John A. Osborn*

In memoriam Geoffrey Wilkinson

Die Isomerisierung von Allylalkoholen durch 1,3-Verschiebung der Hydroxygruppe (Schema 1a) wird von Oxokomplexen einiger Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen kataly-



Schema 1. Katalytische Isomerisierung von Allylalkoholen (a) und zugehöriger vorgeschlagener cyclischer Übergangszustand (b).

siert. So wurden Terpenalkohole industriell mit $[\text{VO}(\text{OR})_3]$ - oder $[\text{WO}(\text{OR})_4]$ -Katalysatoren bei hohen Temperaturen (130–200 °C) synthetisiert^[1] und Mo- sowie V-Katalysatoren beschrieben,^[2,3] die bereits bei 25 °C aktiv sind. Wir haben allerdings festgestellt, daß bei $[\text{MoO}_2\text{X}_2]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{O}i\text{-Bu}$) das Mo^{VI} -Zentrum langsam durch den Alkohol reduziert wird,^[3] wodurch die katalytische Aktivität mit der Zeit abnimmt. Auf der Grundlage dieser Befunde haben wir Dioxomolybdän(vi)-Katalysatoren entwickelt, die unter geeigneten Bedingungen Allyl- und Benzylalkohole selektiv zu Aldehyden oxidieren.^[4]

Der heute vorgeschlagene Mechanismus der Isomerisierung beruht weitgehend auf Untersuchungen von Charbades und Mitarbeitern.^[11] Zentrales Element ist ein cyclischer Übergangszustand (Schema 1b), der dem einer Claisen-Umlagerung ähnelt. Die hohe Effizienz der $[\text{MoO}_2(\text{OR})_2]$ -Katalysatoren haben wir zum Teil auf die Beteiligung der zweiten, an der Umlagerung nicht direkt beteiligten Oxogruppe^[5] zurückgeführt,^[3] die die negative Ladung am Metallatom im Übergangszustand stabilisiert und so die Aktivierungsenergie für die Umlagerung senkt. Eine weitere Erhöhung der Zahl der Oxoliganden am Metallatom sollte zu einer noch besseren Stabilisierung der Ladung und somit zu einem noch besseren Katalysatorsystem führen. Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen mit den Trioxorheniumkomplexen $[\text{ReO}_3(\text{OSiR}_3)]$ **1** ($\text{R} = \text{Me}$ ^[6]) und **2** ($\text{R} = \text{Ph}$ ^[7]), die unserer Erfahrung nach die effizientesten bisher bekannten Katalysatoren für die Allylalkohol-Isomerisierung sind und uns weitere Einblicke in deren Mechanismus ermöglichen. Darüber hinaus sind diese Komplexe deutlich stabiler gegenüber einer Reduktion und somit langlebigere Katalysatoren.

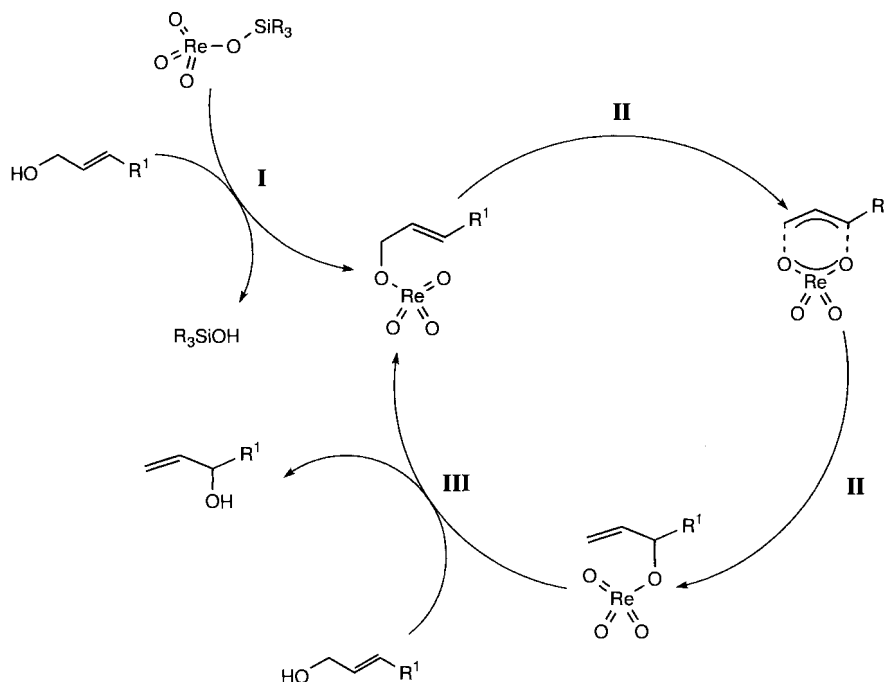
Bei der Isomerisierung von Hex-1-en-3-ol (50 Äquiv.) mit dem Rheniumkatalysator **1** (2.2×10^{-2} M) bei 25 °C in Acetonitril wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_i (durch Extrapolation) zu 8 min^{-1} bestimmt, das Gleichgewicht^[8] mit *trans*-Hex-2-en-1-ol wird in weniger als 10 min erreicht. Dies ist über 100mal schneller als mit bekannten Dioxomolybdän(vi)-Katalysatoren, mit denen sich unter ähnlichen Bedingungen das Gleichgewicht erst nach ca. 24 h einstellt. Bei 0 °C beträgt v_i mit **1** bereits 2.5 min^{-1} . Der Katalysator **2** ist sogar noch aktiver ($v_i > 10 \text{ min}^{-1}$ bei 0 °C; Gleichgewichtszustand nach ca. 5 min). Bei den Rheniumkatalysatoren tritt im Unterschied zu den Molybdänkatalysatoren innerhalb von 50 h kein Aktivitätsverlust auf. Darüber hinaus wird mit **1** und 2-Methylbut-3-en-2-ol als Substrat das Gleichgewicht mit 3-Methylbut-2-en-1-ol bei 22 °C bereits nach 2 min erreicht. Anders als bei Verwendung von Molybdänkatalysatoren entstehen keine Diallylether.^[9] Diese können erst nachgewiesen werden, wenn man die Produkte noch 2 h mit dem Katalysator reagieren läßt.

Die höhere katalytische Aktivität von **2** im Vergleich mit der von **1** läßt sich mit der Inhibierung durch Wasser erklären, das

[*] Prof. J. A. Osborn, S. Bellemin-Laponnaz, Dr. H. Gisie, Dr. J. P. Le Ny
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
URA 424CNRS, 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 388416171
E-mail: osborn@chimie.u-strasbg.fr

nur bei **1** entsteht. ^1H -NMR-Untersuchungen zufolge verdrängt der Allylalkohol wie erwartet aus **1** und **2** R_3SiOH . Anders als Triphenylsilanol kondensiert Trimethylsilanol aber schnell zu Hexamethyldisiloxan und Wasser. Tatsächlich inhibiert eine kleine Menge an zugegebenem Wasser den katalytischen Prozeß, vermutlich konkurriert das Wasser mit dem Alkohol um die Bindungsstellen am Metallzentrum, und es entsteht Perrheniumsäure. Die Kombination $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{ReO}_4]/p\text{-TsOH}$ katalysiert ebenfalls die Isomerisierung von Allylalkoholen, die Aktivitäten sind allerdings um wenigstens eine Größenordnung niedriger als die hier beschrieben; außerdem werden hiermit sekundäre und tertiäre Alkohole in größerem Ausmaß dehydriert.^[10]

Kinetische Untersuchungen wurden mit **2** und jeweils einem der drei Hexenole als Substrat durchgeführt; die Isomerisierung wurde gaschromatographisch verfolgt (Abb. 1). Die auffälligsten Befunde waren 1) die extrem niedrige Geschwin-



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der $[\text{ReO}_3(\text{OSiR}_3)]$ -katalysierten Isomerisierung von Allylalkoholen.

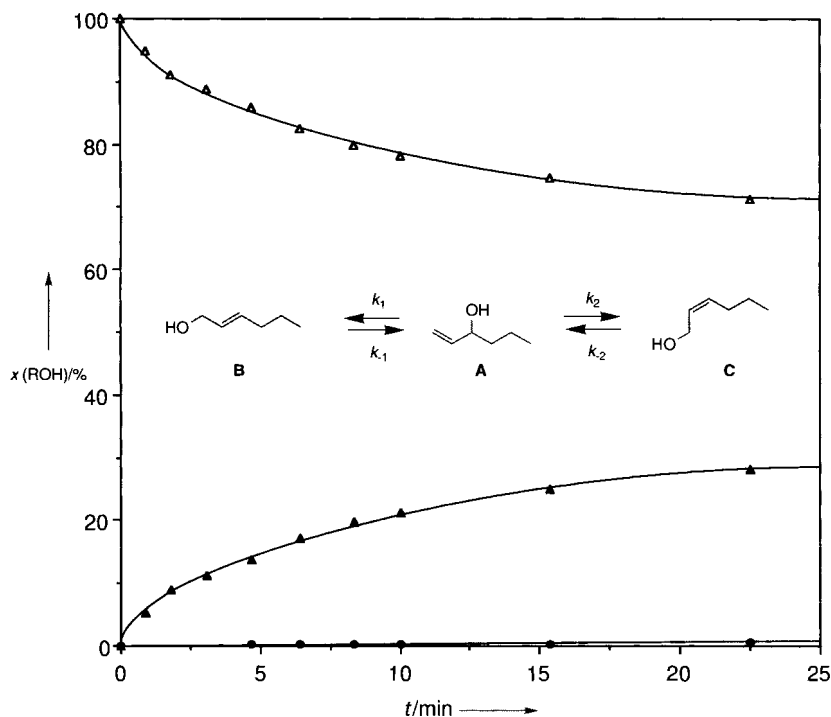


Abb. 1. Isomerisierung von **A** zu **B** sowie zu **C** in CH_2Cl_2 bei 6°C (gaschromatographisch bestimmte Anteile x der Alkohole im Verlauf der Reaktion). Katalysator: **2**, $[\mathbf{2}] = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 100 Äquiv. Substrat.

digkeit der Bildung von *cis*-Hex-2-en-1-ol **C** ($v_i = 0.07 \text{ min}^{-1}$) verglichen mit der von *trans*-Hex-2-en-1-ol **B** ($v_i = 9.00 \text{ min}^{-1}$) bei der katalytischen Isomerisierung von Hex-1-en-3-ol **A** und **2**) die extrem langsame Umwandlung des *cis*-Isomers in die anderen Isomere ($v_i = 0.16 \text{ min}^{-1}$). Wir haben die Anfangsgeschwindigkeit der Isomerisierung bei unterschiedlichen Konzentrationen an **2** und an Substrat sowie bei verschiedenen Temperaturen und in mehreren Lösungsmitteln gemessen. Aus der sich aus den Untersuchungen bei 0°C in CH_2Cl_2 erge-

benden allgemein gültigen kinetischen Gleichung (a) folgt, daß die kinetischen Daten

$$\Delta v_i = -\frac{d[\text{Substrat}]/dt}{k[\text{Kat}]^1[\text{Substrat}]^0} \quad (\text{a})$$

damit in Einklang sind, daß bei einem Überschuß an Substrat die Umlagerung der im Komplex gebundenen Allyleinheit (Schema 2, Schritt II) und nicht der Austausch des Alkohols (Schema 2, Schritte I und III) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die thermodynamischen Daten der Aktivierung wurden aus Untersuchungen der Anfangsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur (zwischen 0 und $+30^\circ\text{C}$) bestimmt. Für die Bildung von **B** aus **A** beträgt $\Delta H_1^\ddagger = 13.3 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S_1^\ddagger = -14.8 \pm 1.0 \text{ e.u.}$ und für die Rückreaktion $\Delta H_{-1}^\ddagger = 12.4 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S_{-1}^\ddagger = -18.3 \pm 2.2 \text{ e.u.}$ Die deutlich negativen Aktivierungsentropien und die ΔH^\ddagger -Werte sind in Einklang mit einem cyclischen Übergangszustand mit unvollständiger Ladungstrennung, d. h. eine partiell positiv geladene Allylgruppe wandert intramolekular an einem partiell negativ geladenen Perrhenat-Fragment. Für die langsame Bildung von **C** aus **A** und für die Rückreaktion sind die

Aktivierungsenthalpien größer ($\Delta H_2^\ddagger = 20.9 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_{-2}^\ddagger = 24.9 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die Aktivierungsentropien positiv ($\Delta S_2^\ddagger = 3.1 \pm 1.5 \text{ e.u.}$, $\Delta S_{-2}^\ddagger = 19.3 \pm 2.2 \text{ e.u.}$). Die höheren Enthalpiewerte könnte man als Hinweis auf größere Ladungsunterschiede und/oder eine stärkere (räumliche) Ladungstrennung im Übergangszustand bei der Umlagerung von *cis*-Hexenol werten; tatsächlich nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von *cis*-Hexenol relativ zu der von *trans*-Hexenol bei Verwendung polarerer Lösungsmittel stärker zu. Die positive

Aktivierungsentropie der Isomerisierung von *cis*-Hexenol resultiert möglicherweise aus einem Ionenpaar-ähnlichen Übergangszustand, in dem eine positiv geladene Allylgruppe deutlich von der Perrhenat-Einheit getrennt ist. Die Ursache für diese stärkere Ladungstrennung ist unklar. Bei einem cyclohexanähnlichen Übergangszustand (Schema 1) wäre die *trans*-axiale Wechselwirkung zwischen einem Oxoliganden und dem Propylsubstituenten der wandernden Allylgruppe beim *cis*-Isomer stärker und würde hier zu einer stärkeren Ladungstrennung führen. Ob ein Oxoligand voluminös genug ist für einen derartigen sterischen Effekt, ist allerdings nicht sicher. Derzeit werden Modellrechnungen durchgeführt, um dies zu klären.^[11] Zwar zieht die größere thermodynamische Stabilität des *trans*-Alkohols im Vergleich mit der des *cis*-Isomers (ca. 1.5 kcal mol⁻¹) dem Hammond-Postulat zufolge eine relative Absenkung der Gibbs-Energie des Übergangszustands nach sich, doch reicht dies nicht aus, um die Befunde zu erklären. Interessant ist ein Vergleich mit der thermischen Umlagerung von Allylethern in der Gasphase.^[12] Hier wird ein ähnlicher Mechanismus mit einer Allylwanderung postuliert, und das *cis*-Produkt wird ebenfalls deutlich langsamer gebildet als das *trans*-Isomer.

Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Charbades et al. vorgeschlagenen Modell, das allerdings hinsichtlich recht geringfügiger Änderungen der Ladungsverteilung im cyclischen Übergangszustand und deren Einflüsse auf die Selektivität modifiziert werden muß. Es scheint, daß der Typ der Bindung zwischen dem Allyl- und dem Perrhenium-Fragment im Übergangszustand zwischen den Extremen ionisch-kovalent und fast vollständig ionisch variieren kann.^[13] Im Hinblick auf die sehr hohe Aktivität der hier vorgestellten Rheniumkatalysatoren unter milden Bedingungen bieten weitere Modifikationen der Ligandensphäre (durch Verwendung isolobaler Liganden wie Imidogruppen) die Aussicht, den Katalysator und damit auch die Selektivität bei Umlagerungen des hier beschriebenen Typs noch besser kontrollieren zu können.

Eingegangen am 8. November 1996 [Z9773]

Stichworte: Allylalkohole • Homogene Katalyse • Isomerisierungen • O-Liganden • Rhenium

- [1] a) P. Chabardes, E. Kuntz, J. Varagnat, *Tetrahedron* **1977**, 33, 1775; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1992**, S. 19.
- [2] a) T. Hosogai, Y. Fujita, Y. Ninagawa, T. Nishida, *Chem. Lett.* **1982**, 357; b) S. Matsubara, T. Okazoe, K. Oshima, K. Takai, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 844.
- [3] a) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1501; b) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 267.
- [4] C. Y. Lorber, I. Pauls, J. A. Osborn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 755.
- [5] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 448.
- [6] M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 149.
- [7] T. Schoop, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Organometallics* **1993**, 12, 571.
- [8] In diesem Fall wurde ein vollständiges Gleichgewicht der drei Isomere nicht ganz erreicht, da der isomere *cis*-Alkohol noch weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt ist. Das Verhältnis der Konzentration des *trans*-Isomers zu der von Hex-1-en-3-ol bleibt nach 10 min im wesentlichen konstant und entspricht dem Wert im Gleichgewicht.
- [9] Siehe auch J. M. Brégeault, B. El Ali, J. Martin, C. Martin, F. Derdar, G. Bugli, M. Delamar, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 37.
- [10] K. Narasaka, H. Kusama, Y. Hiyashi, *Chem. Lett.* **1991**, 1413.
- [11] A. Dedieu, S. Bellemine-Laponnaz, J. P. Le Ny, J. A. Osborn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] E. S. Lewis, J. T. Hill, E. R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 662.
- [13] Siehe auch D. M. T. Chan, W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1424.

Ein Zinn(II)-phosphat mit einer offenen Gerüststruktur: $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{0.5}^{2+} [\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]^{-**}$

Srinivasan Natarajan, Martin P. Attfield und Anthony K. Cheetham*

Die mikroporösen Aluminophosphate, deren erstes Beispiel 1982 von Flanigen et al. beschrieben wurde,^[1] regten zur Synthese anderer Phosphatverbindungen mit offenen Gerüststrukturen an. Neuere Beispiele für diese Strukturen sind das Aluminophosphat DAF-1 (zwei 12-Ring-Kanalsysteme),^[2] das Gallophosphat Cloverit (20gliedrige Ringöffnung),^[3] sowie eine Reihe von Zink-^[4] und Indiumphosphaten.^[5, 6] Außerdem ist die Chemie des Molybdäns und Vanadiums zur Synthese einer Vielzahl ähnlicher Materialien mit interessanten Strukturen genutzt worden.^[7–10] Heute weiß man, daß man über die Reaktionsbedingungen, wie die Gelzusammensetzung, das strukturdirigierende Agens und die Temperatur, die Synthese neuer Verbindungen dieses Strukturtyps steuern kann. Bei unseren Bemühungen, neue Materialien mit offener Gerüststruktur zu synthetisieren, untersuchen wir zur Zeit das System Zinn-Phosphor.

In Aluminosilicaten kann ein geringer Teil der Gerüstatome durch Zinn ersetzt werden.^[11–14] Diese Materialien werden als Adsorber,^[11] Ionenleiter^[12] und Katalysatoren^[13] verwendet. Es gibt viele dichte Zinnphosphate,^[15–21] von denen die meisten Sn^{IV} ^[15–17] und nur wenige Sn^{II} ^[18–21] enthalten. Eine auf Zinnphosphat basierende offene Gerüststruktur ist uns nicht bekannt. Die Synthese eines solchen Netzwerks mit Zinn in der Oxidationsstufe +II ist aufgrund des freien Elektronenpaares von Sn^{II} eine Herausforderung. Verbindungen mit Sn^{II} bilden häufig Schichtstrukturen, in denen das freie Elektronenpaar senkrecht zu den Schichten orientiert ist. Dreidimensionale, offene Gerüststrukturen mit Sn^{II} könnten als Katalysatoren interessant sein, da Sn^{II} in chemischen Reaktionen als Redoxzentrum oder als Base fungieren kann. Außerdem sind offene Gerüststrukturen stabiler und ermöglichen einen besseren Zutritt für Gastmoleküle als Schichtmaterialien, die nach der Synthese häufig eine Behandlung wie „Pillaring“ benötigen, um Stabilität und Zugänglichkeit zu steigern. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten Verbindung, die ein offenes, auf Zinnphosphat basierendes Gerüst hat und als *en*- SnPO -1 bezeichnet wird.

Das farblose *en*- SnPO -1 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnna* (siehe Experimentelles). Die Struktur besteht aus einem Netzwerk von streng alternierenden SnO_3 - und PO_4 -Einheiten, die über alle Ecken verknüpft sind. Die pyramidalen SnO_3 - und die tetraedrischen PO_4 -Einheiten bilden ein Gerüst der Formel $[\text{Sn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$. Die Ladungsneutralität wird durch Einbau des organischen Templats Ethylendiamin (en) in seiner diprotonierten Form erreicht: Pro Netzwerk-Formeleinheit liegen 0.5 $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$ -Ionen vor.

Die asymmetrische Einheit von *en*- SnPO -1 enthält 21 Nicht-Wasserstoffatome (Abb. 1a). Das Gerüst ist aus Käfigen aufgebaut, die vier 8-Ringe (4-Ring) enthalten, durch deren Verknüpfung vier Seiten eines Würfels gebildet werden. Die anderen beiden Seiten des Würfels bestehen aus einem 6-Ring und zwei kantenverknüpften 4-Ringen (Abb. 1b). Die protonierten Ethy-

[*] Prof. Dr. A. K. Cheetham, Dr. S. Natarajan, Dr. M. P. Attfield
Materials Research Laboratory
University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)
Telefax: Int. +805/893-8797
E-mail: Cheetham@mrl.ucsb.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (MRSEC-Programm, DMR 9632716) gefördert.