

- [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 Rühren, läßt das Produkt einige Stunden bis einen Tag altern und erhält ein gelbes Präparat. Nach einer Woche hydrothormaler 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 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 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. 1a). 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 heteronucleare Dipol-Dipol-Kopplungen zu ¹¹B verursacht. Eine kleine Quadrupolwechselwirkung infolge einer leichten Symmetrieabweichung konnten wir durch Vergleich der ¹⁰B- und ¹¹B-Breitlinienspektren ausschließen.^[3]

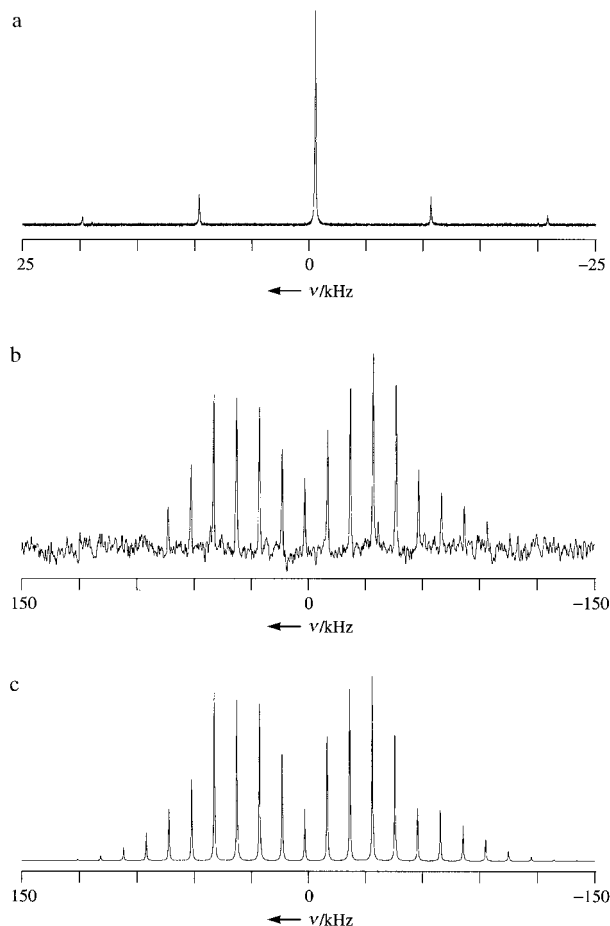


Abb. 1. ¹⁴N-MAS-NMR-Spektren von Bornitriden bei 28.809 MHz. a) Kubisches Bornitrid, $\delta_{\text{iso}} = -17.6$ ppm; b) hexagonales Bornitrid; c) Simulation des Spektrums von hexagonalem Bornitrid mit $\delta_{\text{iso}} = 63$ ppm, $\Delta\sigma = 160$ ppm, $e^2qQ/h = 140$ kHz, $\eta = 0$.

Um die Auswirkung einer moderaten Quadrupolwechselwirkung zu untersuchen, haben wir auf die mit Breitlinien-NMR- und NQR-Methoden eingehend charakterisierte Verbindung NH₄SCN zurückgegriffen.^[4] Das experimentelle Spektrum für das NH₄⁺-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⁻-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.

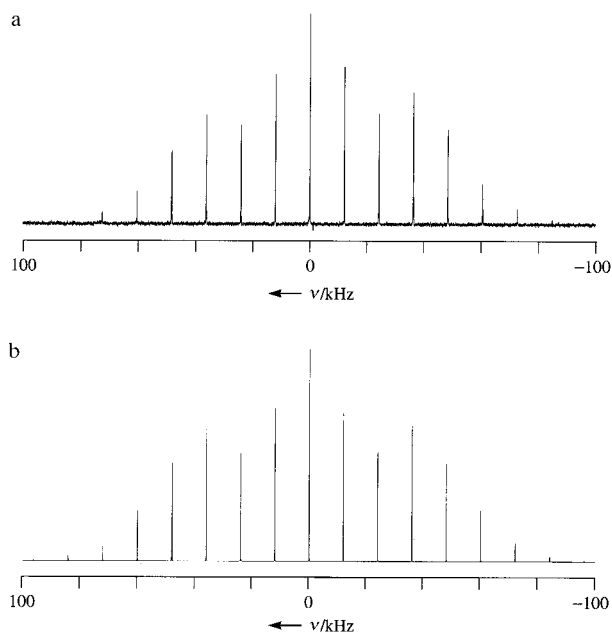


Abb. 2. ^{14}N -MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumthiocyanat bei 28.809 MHz; a) gemessenes Spektrum; b) Simulation mit Literaturwerten für die Quadrupolkopplung.^[4]

metrie führen wir auf eine kleine Anisotropie der chemischen Verschiebung zurück. Die Linienbreite im MAS-Spektrum (80 Hz) ist gegenüber der im Breitlinienspektrum um einen Faktor von etwa 1000 verringert. Dem hier vorliegenden Regime moderater Quadrupolkopplungen sind zum Beispiel auch einige stickstoffhaltige Phospholipide zuzuordnen.^[5]

Ermöglicht von der relativ hohen Empfindlichkeit der ^{14}N -MAS-NMR-Spektroskopie für moderate Quadrupolkopplungen haben wir die Methode auf hexagonales Bornitrid angewendet. In diesem Fall war es uns nicht gelungen, ein ^{14}N -Breitlinien-NMR-Spektrum aufzunehmen. Infolge des starren Gitters und des Fehlens von Protonen ist die Spingitter-Relaxationszeit für ^{14}N sehr lang, so daß die optimale Erholungszeit zwischen der Aufnahme zweier Transienten im MAS-Experiment eine halbe Stunde beträgt. Dennoch gelingt es, ein Spektrum mit befriedigendem Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten (Abb. 1b). Zur Simulation des Spektrums (Abb. 1c) haben wir die Methode von Herzfeld und Berger^[6] auf den Fall eines Spins 1 mit Quadrupolkopplung und anisotroper chemischer Verschiebung erweitert. Eine Parameteranpassung und eine nachfolgende Korrektur der isotropen chemischen Verschiebung um den Zweitordnungsbeitrag der Quadrupolkopplung liefern $\chi = 140 \pm 10$ kHz und $\delta_{\text{iso}} = 63 \pm 3$ ppm sowie die Anisotropie der Abschirmung von $\Delta\sigma = 160 \pm 20$ ppm. Dabei haben wir aufgrund der bekannten Kristallstruktur eine axiale Symmetrie beider Tensoren ($\eta = 0$) angenommen. Offensichtlich können also die drei- und vierfache Koordination des Stickstoffzentrums im hexagonalen und kubischen Bornitrid allein anhand der isotropen chemischen Verschiebung sicher voneinander unterschieden werden. Die für die hexagonale Modifikation erhaltene Verschiebung ist in recht guter Übereinstimmung mit einem kürzlich erhaltenen theoretischen Wert ($\delta = 56 \pm 5$ ppm bezogen auf NH_4Cl),^[7] während χ unerwartet klein ist. Allerdings deutet die breite basissatzabhängige Streuung der

theoretischen Ergebnisse für χ (0.75–1.33 MHz)^[8] bereits auf Probleme in den zugrundeliegenden Rechnungen hin. Bemerkenswert ist ferner, daß die Anisotropie der chemischen Verschiebung aus der Simulation abgeschätzt werden kann, obwohl sie kleiner ist als die Geschwindigkeit der Probenrotation.

Die Spektren in den Abbildungen 1 und 2 legen nahe, daß die ^{14}N -MAS-NMR-Spektroskopie mit gegenwärtiger Spektrometertechnik auch bei größeren χ -Werten von etwa 1 MHz anwendbar sein sollte. Tatsächlich ist es uns auch gelungen, MAS-Seitenbandmuster für Glycin ($\chi = 1.25$ MHz)^[9] zu detektieren. Weiterentwicklungen insbesondere in der spektralen Anregung werden aber nötig sein, um für dieses Regime mittlerer Quadrupolkopplungen zu quantitativen Aussagen zu gelangen. Dabei ist es auch von Bedeutung, daß neueste kommerzielle Spektrometer und Probenköpfe eine im Vergleich zu den in dieser Arbeit benutzten Geräten die Anwendung einer etwa 50 % höheren Resonanzfrequenz und dreifach schnellerer Probenrotation ermöglichen. Diese beiden Verbesserungen sollten die Leistungsfähigkeit der ^{14}N -MAS-NMR-Spektroskopie für Proben mit größeren Quadrupolkopplungen noch einmal drastisch erhöhen. Damit wird eine als schmerzlich empfundene Lücke in der Anwendbarkeit der hochauflösenden Festkörper-NMR geschlossen.

Experimentelles

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Unity-400-Spektrometer (Varian) und einem 5-mm-MAS-Probenkopf (Doty) bei einer Resonanzfrequenz von $\nu_0 = 28.809$ MHz und einer Probenrotationsgeschwindigkeit von 12 kHz aufgenommen. Die 90° -Pulslänge betrug 6 μs , zur Erhöhung der Anregungsbandbreite und Empfindlichkeitsverbesserung wurden alle Spektren mit Anregungspulsen von 2 μs Länge gemessen. Kubisches Bornitrid (MICRONABN300, DeBeers), hexagonales Bornitrid (99%, Aldrich), NH_4SCN , NH_4Cl und Glycin (Merck) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Spektrensimulationen wurden mit dem Programm WIN-MAS (Bruker) durchgeführt. Die Anisotropietensoren für die beiden NMR-Übergänge eines Spin-1-Kerns ergeben sich aus dem Abschirmtensor σ und dem Quadrupoltensor χ zu $\sigma \pm 3\chi/(4\nu_0)$. Die Spektren beider Übergänge wurden einzeln berechnet und addiert. Für NH_4SCN wurde σ vernachlässigt. Zweitordnungsbeiträge der Quadrupolkopplung wurden in der Simulation der Seitenbandmuster generell vernachlässigt.

Eingegangen am 11. November 1997 [Z11143]

Stichwörter: Festkörperstrukturen • NMR-Spektroskopie • Stickstoff

- [1] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 821–826; H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328–343; M. Jansen, H. Jüngermann, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 150–157.
- [2] Die chemischen Verschiebungen für ^{14}N und ^{15}N stimmen im Rahmen experimenteller Genauigkeit überein.
- [3] G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] R. Blinc, J. Seliger, V. Zagar, T. Apih, J. Dolinsek, H. Warhanek, A. Fuith, W. Schranz, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 8125–8132.
- [5] a) D. J. Siminovich, M. Rance, K. R. Jeffrey, *FEBS Lett.* **1979**, 112, 79–82; b) T. M. Rothgeb, E. Oldfield, *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 6004–6009.
- [6] J. Herzfeld, A. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021–6030.
- [7] M. Gastreich, Ch. M. Marian, *J. Comput. Chem.*, im Druck.
- [8] M. H. Palmer, J. A. Blair-Fish, *Z. Naturforsch. A* **1994**, 49, 137–145.
- [9] R. Blinc, M. Mali, R. Osredkar, A. Prelesnik, I. Zupancic, L. Ehrenberg, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 9, 85–87.