

## Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Katalyse

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie, eine der flexibelsten analytischen Methoden, empfiehlt sich auch für die Untersuchung immobilisierter und heterogener Katalysatoren. Probenrotation und Kreuzpolarisation helfen, Einblicke in die Natur von Oberflächen und oberflächengebundenen Spezies zu erhalten.

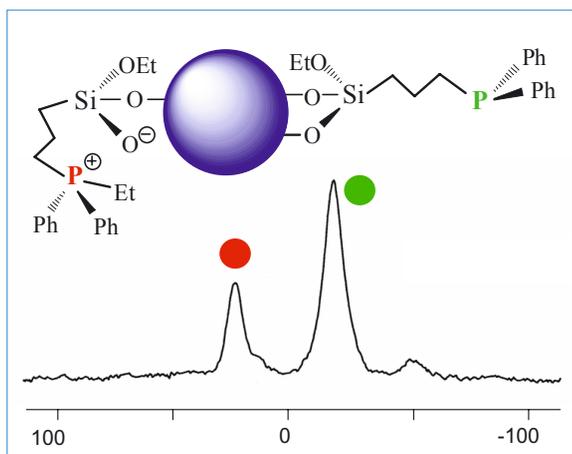


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektrum eines Kieselgels mit oberflächengebundenem Phosphanlinker sowie Phosphoniumsalz. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht, zwischen beiden Bindungsarten des Phosphors eindeutig zu unterscheiden.

Die moderne Synthesechemie ist ohne Einsatz von Katalysatoren undenkbar. Den Löwenanteil bilden dabei heterogene Katalysatoren, denn sie sind leicht von der Reaktionsmischung abzutrennen und zu recyceln. Homogene Katalysatoren sind jedoch oft aktiver und selektiver, und sie lassen sich gezielter modifizieren und optimieren. Allerdings sind sie mit dem Nachteil behaftet, dass sie sich nur schlecht abtrennen und praktisch nicht wiedergewinnen lassen.

Die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren lassen sich im Prinzip vereinen, wenn es gelingt, die molekularen Katalysatoren an feste, unlösliche Träger anzubinden, zu immobilisieren. In der Praxis stellt sich dies allerdings komplexer dar als es zunächst den

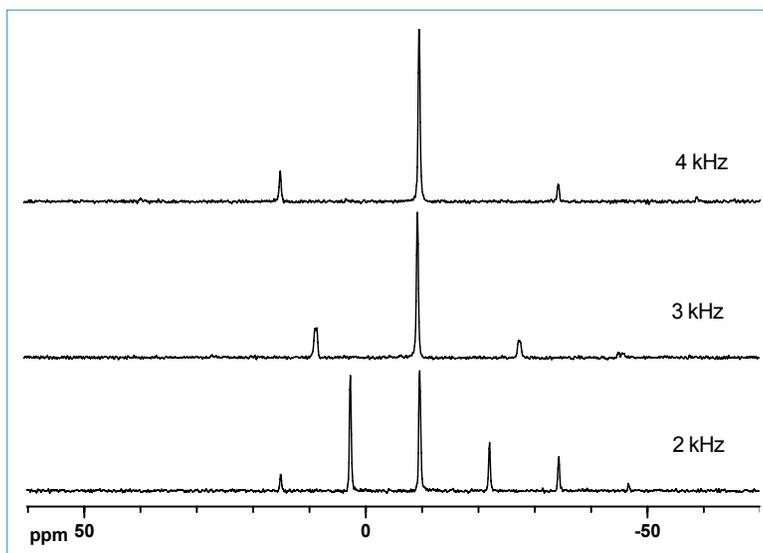


Abb. 2.  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren von polykristallinem  $\text{PPh}_3$  (Pulver) bei den angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten.

Anschein hat. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ist als analytische Methode von unschätzbarem Wert, wenn es gilt, homogene Katalysatoren während und nach der Immobilisierung zu charakterisieren und relevante Reaktionsmechanismen aufzuklären.

Zunächst wird von Katalysatoren die Rede sein, die über bifunktionelle Linker auf oxidischen Trägern gebunden sind. Danach richtet sich der Blick auf Arbeiten zu heterogenen Katalysatoren, bei denen oxidische Oberflächen durch direkte Reaktion mit homogenen Vorläuferkomplexen modifiziert wurden.

### Festkörper-NMR-Spektroskopie als analytische Methode

Für die Analytik von Festkörpern gibt es eine Reihe von Methoden wie IR, XPS, Mößbauer-Spektroskopie, EXAFS, oder STM; im Überblick beschrieben sind sie beispielsweise von Niemantsverdriet<sup>1)</sup> oder Sibilja.<sup>2)</sup>

Diese Verfahren ergänzt nun seit etwa zwei Jahrzehnten die mittlerweile zur Routinemethode gewordene, äußerst aussagekräftige Festkörper-NMR-Spektroskopie. Mit dieser Technik lassen sich sowohl die Oberfläche als auch das Bulkmaterial eines heterogenisierten Katalysa-

tors getrennt studieren, obwohl es sich um eine materialdurchdringende Methode handelt. Das  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum eines modifizierten Kieselgels in Abbildung 1 zeigt beispielsweise, dass neben dem gewünschten Phosphan, das den katalytisch aktiven Komplex binden soll, auch ein Phosphoniumsalz als Nebenprodukt in größerer Menge oberflächengebunden vorliegt (für eine ausführlichere Diskussion siehe den Abschnitt „Festkörper-NMR-Spektroskopie von immobilisierten Katalysatoren“).

Der Substanzbedarf bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie liegt je nach zu messendem Kern und seiner Verdünnung im Material bei 10 bis 100 mg. Die Probe bleibt aber intakt (und kann recycelt werden). Leider ist diese Messmethode in der jüngeren Literatur nur für Spezialanwendungen und für den Laien schwer zugänglich beschrieben,<sup>3)</sup> und gut zu lesende Bücher sind nun schon etwas älter.<sup>4)</sup> Der Infokasten auf S. 638 fasst deshalb für „Einsteiger“ physikalische Grundlagen zusammen und erklärt wichtige Begriffe.

### Grundsätzliche Probleme und ihre Lösung

◆ Wie die „Probenrotation mit dem magischen Winkel“ (Magic Angle Spinning, MAS) Spektren vereinfacht, zeigt das  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von pulverförmigem (polykristallinem) Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ) (Abbildung 2, siehe S. 634) –  $^{31}\text{P}$  ist ein für unsere Untersuchungen wichtiger Kern.

Das ursprünglich unstrukturierte, breite Signal, das sich ohne Rotation von 25 bis  $-50$  ppm erstreckt, spaltet bei der Rotation in eine isotrope Linie sowie Rotationsseitenbanden auf. Die isotrope Linie entspricht in etwa der chemischen Verschiebung in Lösung; sie bleibt bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten an derselben Stelle, hier bei ca.  $-9$  ppm. Die Rotationsseitenbanden haben jeweils den Abstand der MAS-Rotationsfrequenz voneinander sowie von der isotropen Linie. Sie wandern deshalb mit zuneh-

mender Rotationsgeschwindigkeit „nach außen“, von der isotropen Linie weg. Je schneller gedreht wird, desto einfacher sieht also das Spektrum aus und ist im Fall von  $\text{PPh}_3$  bei einer Drehgeschwindigkeit von 6 kHz wegen der geringen Restlinienbreite des Signals von dem einer Messung in Lösung kaum mehr zu unterscheiden.

Sind die Proben jedoch nicht polykristallin, sondern amorph, wie es

bei den meisten oberflächengebundenen Katalysatoren der Fall ist, resultieren bei der Festkörper-NMR-Messung in der Regel breitere Signale. Dies ist in Abbildung 3 (unteres Spektrum) am Beispiel eines auf Kieselgel immobilisierten Nickelkatalysators gezeigt. Zudem führen Metallkomplexe zu ausgeprägteren Verschiebungsanisotropien,<sup>5)</sup> die sich in einer größeren Zahl von Rotationsseitenbanden manifestieren. →

Wenn man zusätzlich zu MAS den mobilisierenden und damit linienverschmälernden Effekt eines Lösungsmittels<sup>6)</sup> nutzt, sprich, in Suspension misst, kann man jedoch auch bei Metallkomplexen schon bei der niedrigen Rotationsgeschwindigkeit von 2 kHz sehr schmale Signale ohne Rotationsseitenbanden erzielen (Abbildung 3, oben).<sup>7)</sup> Für MAS von Suspensionen bedient man sich am besten eines käuflichen HRMAS-Rotors (HR = high resolution) mit Inserts, die ein Austreten von Flüssigkeit durch die Verschlusskappe verhindern. Einen solchen Rotor zeigt Abbildung 4.

Allerdings setzt die HRMAS-Messung eine Grundmobilität des Systems voraus, die durch das Lösungsmittel verstärkt werden kann. Dies ist bei Katalysatoren, die über Linker an den Träger gebunden sind, der Fall. Bei direkt heterogenisierten Metallkomplexen, die unbeweglich auf der Trägeroberfläche angeordnet sind, kann das Signal aufgrund mangelnder Mobilisierbarkeit in der HRMAS-Messung allerdings auch undetektierbar sein, und man greift, wie im nächsten Absatz beschrieben, auf die CP/MAS-Messung (CP = Kreuzpolarisation, Cross Polarization) des trockenen Materials zurück.

Während bei Suspensionsmessungen von Heterokernen am besten einfache High-Power-Entkopplung der Protonen<sup>6)</sup> heteronukleare dipolare Wechselwirkungen verringert (bei <sup>1</sup>H-MAS-Messungen genügt eine Single-Pulse-Sequenz<sup>6b)</sup>), kann bei trockenen Proben CP zum Einsatz kommen.<sup>1,4,8)</sup> Hierbei lassen sich die Signalintensitäten durch Magnetisierungstransfer von den Protonen in der Probe auf die Heterokerne vergrößern. Pro Scan lässt sich ein <sup>31</sup>P-Signal etwa um den Faktor 2,5 und ein <sup>13</sup>C-Signal um den Faktor 4 verstärken. Das Signal/Rausch-Verhältnis bei einem <sup>29</sup>Si-Signal wächst sogar um den Faktor 5. Zudem kann bei Anwendung von CP schneller gepulst werden, da nun die Relaxationszeiten der <sup>1</sup>H-Kerne gelten.

In Bezug auf immobilisierte und heterogene Katalysatoren ist aber wohl am wichtigsten, dass sich mit

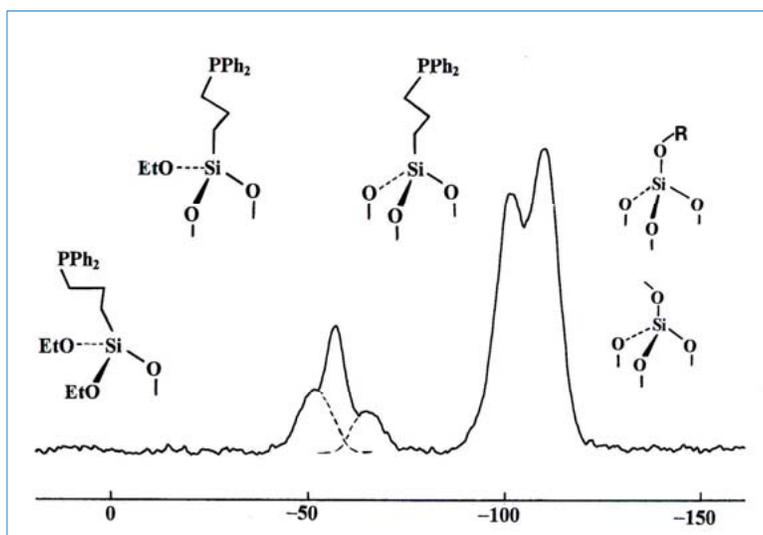
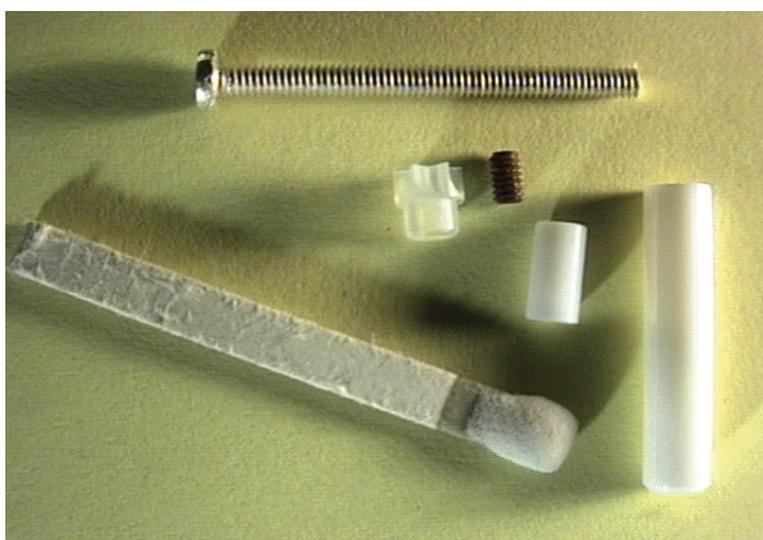
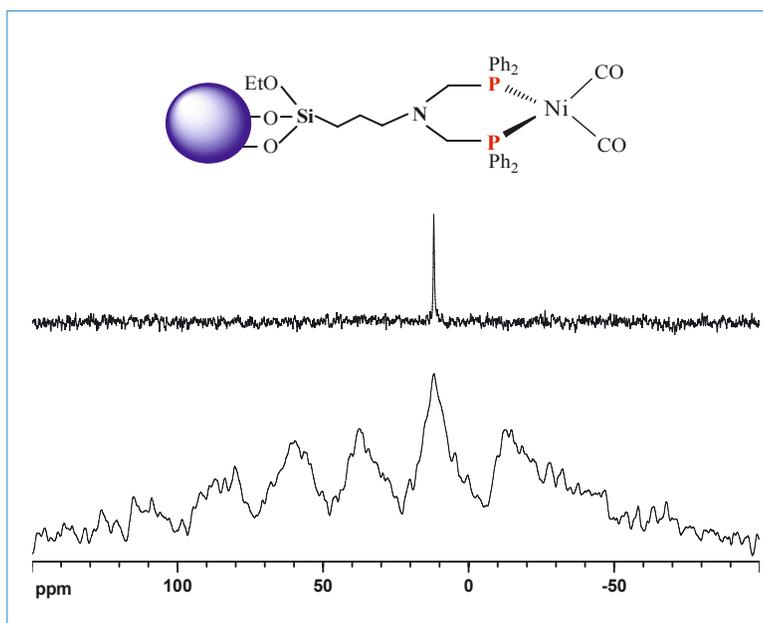


Abb. 3  
**<sup>31</sup>P-CP/MAS-Spektrum des oben gezeigten, auf Kieselgel immobilisierten Nickelkomplexes bei 4 kHz (unten), sowie <sup>31</sup>P-HRMAS der Suspension in Aceton bei 2 kHz (oben).**

CP Oberflächenspezies gezielt messen lassen, während das Signal des Bulkmaterials quasi negativ diskriminiert wird. Dies ist exemplarisch für linkermodifiziertes Kieselgel in Abbildung 5 gezeigt.<sup>6a)</sup> Die Signale von SiO<sub>4</sub> („Glaspeak“ bei ca. -110 ppm) sind unverhältnismäßig klein, da sich im Inneren der Kieselgelpartikel nur wenige <sup>1</sup>H-Kerne in der Umgebung von Si befinden. Dagegen sind an der Oberfläche, insbesondere durch den Alkylrest an der Ethoxysilylfunktion, viele Protonen vorhanden, welche die Silansignale verstärken.

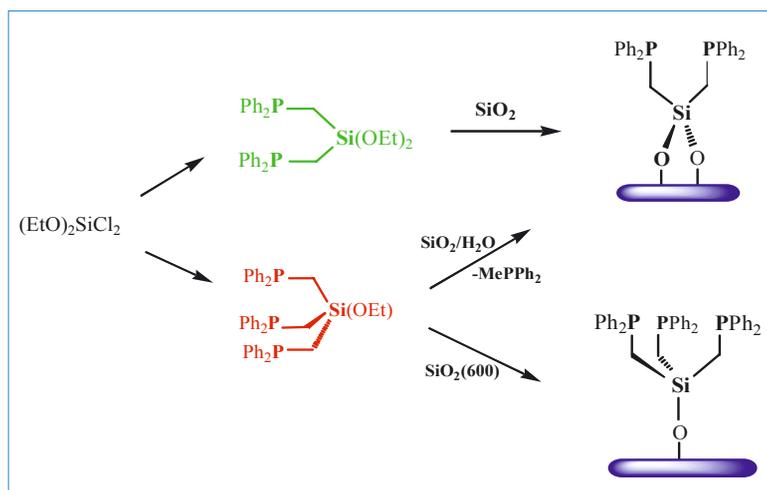
Die so mit <sup>29</sup>Si-CP/MAS erhaltenen Ergebnisse sind für Immobilisierungen durch Reaktion von Alkoxysilanen mit oxidischen Trägern in Lösung von größter Bedeutung. Zum einen zeigt sich, dass auch bei langen Reaktionszeiten und bei hohen Temperaturen nie ausschließlich drei Siloxanbrücken vom Linker zum Träger gebildet werden, wie es oft schematisch dargestellt ist. Vielmehr resultiert eine Verteilung zwischen einfach, zweifach und dreifach gebundenen Spezies (Abbildung 5).<sup>9)</sup> Dies bedeutet aber wiederum, dass es nur möglich ist, die Oberflächenbelegung mit Elementaranalyse zu bestimmen, wenn man den Anteil der restlichen Ethoxygruppen kennt.<sup>9)</sup> Bei der Bestimmung dieses Anteils muss man sich aber vor Augen halten, dass bei Verwendung der CP-Methode nur Signale von Spezies mit ähnlicher Protonenumgebung, wie es hier der Fall ist, integriert werden können.

Ein weiterer wichtiger Befund aus der <sup>29</sup>Si-CP/MAS ist, dass das Lösungsmittel bei der Immobilisierung die entscheidende Rolle spielt. Nur in unpolaren Solventien kommt es überhaupt zur kovalenten Anbindung der Ethoxysilane,<sup>9b)</sup> während bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie Ethanol, Ether oder Diglyme auch bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten bestenfalls physikalische Adsorption stattfindet, und die Linker, ggf. mitsamt gebundenem Katalysator, beim Waschen des Trägers verloren gehen, „leachen“. Schwach ad-

Abb. 4.  
**Käuflicher 4-mm-Rotor aus ZrO<sub>2</sub> mit Insert aus Teflon, Verschlusschraube (dunkel) und geriffelter Kelf-Kappe.**  
(Abbildung: Bruker Biospin, Rheinstetten)

Abb. 5.  
**<sup>29</sup>Si-CP/MAS-Spektrum eines mit Phosphanlinker oberflächenmodifizierten Kieselgels.<sup>6a)</sup> Die Zuordnung der Signale von links nach rechts folgt den angegebenen Spezies im Uhrzeigersinn.**

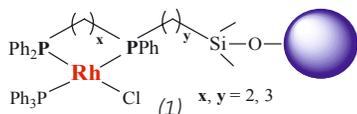
Abb. 6.  
Abhängigkeit des Immobilisierungsergebnisses vom Trocknungsgrad des Trägers; nähere Erläuterungen siehe Text.<sup>6c)</sup>



sorbierte, nicht kovalent gebundene Spezies werden aber Festkörper-NMR-spektroskopisch leider leicht übersehen, weil sie aufgrund ihrer Mobilität an der Oberfläche andere CP-Messparameter benötigen als im Festkörper fixierte Kerne.<sup>9a)</sup>

### Festkörper-NMR-Spektroskopie von immobilisierten Katalysatoren

◆ Über Linker an Träger gebundene Katalysatoren, beispielsweise der in Abbildung 3 gezeigte Nickelkomplex oder auch Rhodiumkomplexe<sup>10)</sup> wie (1),<sup>10b,c)</sup> sind nur mit der Festkörper-



NMR-Spektroskopie umfassend charakterisierbar.

Von entscheidender Bedeutung bei der Präparation immobilisierter Katalysatoren ist, dass der Linker (siehe z. B. Abbildung 5) an den Träger kovalent und irreversibel gebunden wird.<sup>6a,9)</sup> Erstaunlich häufig zersetzen sich Linker an der Oberfläche

auch vollständig – dies ergaben beispielsweise HRMAS-Messungen an Bisphosphinoamin-Linkern.<sup>6d)</sup>

Weiterhin können insbesondere Phosphanlinker im Zusammenspiel der Ethoxysilylgruppen mit der oxidischen Oberfläche Phosphoniumsalze bilden. Hierbei wird eine Ethylgruppe der an die Oberfläche gebundenen Ethoxysilylfunktion auf das Phosphan übertragen. Als Gegenion zum Ethylphosphonium-Kation<sup>11)</sup> fungiert dann ein oberflächengebundenes Siloxid-Ion (Abbildung 1). Zwar ist diese ionische Anbindung des Linkers irreversibel, aber leider stehen die Phosphoniumsalze zur Komplexierung von Metallkomplexen nicht mehr zur Verfügung. Nur die <sup>31</sup>P-CP/MAS-Spektroskopie erlaubt es, bei kurzer Messzeit<sup>8)</sup> zwischen Phosphanoxid, Phosphoniumsalz und Phosphan sowie dessen Metallkomplex zu unterscheiden.<sup>11)</sup> Selbst strukturell kleine Unterschiede, wie in Abbildung 6 gezeigt, lassen sich <sup>29</sup>Si- und <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-spektroskopisch nachweisen.<sup>6c)</sup> Das <sup>29</sup>Si-Signal der zweifach gebundenen Spezies findet sich bei etwa -16 ppm, während der oberflächengebundene „Tripod“ eine Resonanz bei ca. 8 ppm zeigt. Wird das Kieselgel vor der Immobilisierung einige Stunden bei 600 °C im Vakuum getrocknet, so dominiert die Addition der Ethoxysilylgruppe an Siloxangruppen auf der Oberfläche,<sup>9a)</sup> und der „Tripod“ bleibt intakt. Wird das Kieselgel jedoch nur bei Raumtemperatur im Vakuum einen Tag lang getrocknet, so enthält

es immer noch relativ viel adsorbiertes Wasser an der Oberfläche, und einen großen Anteil an potentiell Brønsted-aciden Silanolgruppen. Letztere spalten einen „Zweig“ des Tripods hydrolytisch ab und setzen MePPh<sub>2</sub> frei, während das Restmolekül (EtO)Si(OH)(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> an die Oberfläche gebunden wird.

Schließlich lässt sich das Schicksal der immobilisierten Metallkomplexe mit CP/MAS oder HRMAS vor und nach der Katalyse ermitteln. Beispielsweise kann das gefürchtete „Leaching“ des Katalysators im Batchbetrieb nachgewiesen, und die Ursache, etwa mangelnde Koordinationsfähigkeit des Linkers,<sup>5b)</sup> oder dessen Oxidation,<sup>5b,8)</sup> bestimmt werden. Der Katalysator kann mit dieser Information dann gezielt modifiziert und optimiert werden.<sup>5,10)</sup>

### Festkörper-NMR-Spektroskopie von heterogenen Katalysatoren

◆ Wie bei immobilisierten Katalysatoren geht es auch bei den heterogenen in erster Linie um die Charakterisierung des Materials. Von Interesse ist hierbei sowohl der Träger und Katalysator selbst<sup>12a,b)</sup> als auch seine Oberflächenbeschaffenheit<sup>12c)</sup> sowie die Natur der gegebenenfalls vorhandenen geträgerten Spezies.

Aufgrund ihrer Aktivität und Selektivität nehmen Metallocene für die Olefinpolymerisation eine Sonderstellung unter den homogenen Katalysatoren ein. Geeignete Vorstufen lassen sich auf oxidischen Trägern heterogenisieren,<sup>12)</sup> wobei die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie wiederum eine Schlüsselstellung bei der Charakterisierung einnimmt.

So ließen sich beispielsweise die aktiven Formen oberflächengebundener Metallocene mit Zr und Ta<sup>13a)</sup> sowie Ti<sup>13b)</sup> und Cr<sup>13c)</sup> als Zentralmetall identifizieren. Wird beispielsweise Chromocen, Cp<sub>2</sub>Cr, wasserfrei oder in unpolaren Lösungsmitteln mit oxidischen Trägern umgesetzt, so erhält man den „Union Carbide“-Katalysator für die Olefinpolymerisation.<sup>13c)</sup> Sowohl Cr<sup>II</sup>- als auch Cr<sup>III</sup>-Spezies sind paramagnetisch, sie las-

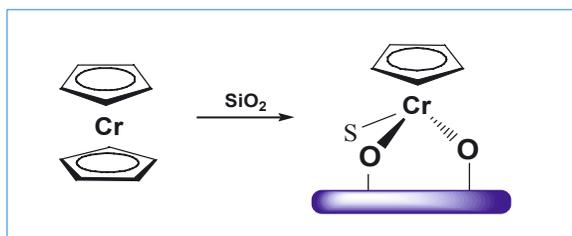


Abb. 7. Bildung des einkernigen, oberflächengebundenen Cr<sup>III</sup>-Halbsandwichkomplexes (evtl. mit koordiniertem Solvens S), der als aktivste Spezies des Union-Carbide-Katalysators bei der Olefinpolymerisation gilt; schematische Darstellung.

sen sich aber dennoch nach Optimierung der Messparameter mit  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie im Festkörper messen. Beim Union Carbide-Katalysator stellte sich heraus, dass das Material mehrere ein- und zweikernige oberflächengebundene Komplexe enthält. Je nach den Immobilisierungsbedingungen (Lösungsmittel, Trocknungsgrad des Oxids) überwiegt das eine oder andere Produkt. Die bei der Olefinpolymerisation aktivste Spezies scheint aber ein einkerniger, oberflächengebundener  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Halbsandwichkomplex (evtl. mit koordiniertem Solvens S) zu sein, wie in Abbildung 7 gezeigt.<sup>13c)</sup>

Anspruchsvoller als die reine Material- und Substanzcharakterisierung, insbesondere in gerätetechnischer Hinsicht, ist die wirkliche „In-situ“-Verfolgung einer katalytischen Reaktion im Spektrometer. Dennoch konnte so beispielsweise die Umwandlung von Methanol zu Olefinen (MTO-Prozess) an aciden Zeolithoberflächen mechanistisch untersucht werden.<sup>14a)</sup> An sauren und basischen Oberflächen von Zeolith-Y-Katalysatoren ließen sich die N-Alkylierung von Anilin und die O-Alkylierung von Phenol durch Methanol mit In-situ- $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie studieren.<sup>14b)</sup> Schließlich dienen In-situ- $^1\text{H}$ -MAS-Messungen dazu, die elementaren Schritte der C-H-Bindungsaktivierung bei Alkanen auf Zeolithoberflächen (ZSM-5) zu ergründen, wobei

ein direkter Protonenaustausch zwischen Isobutan und Brønsted-aciden Stellen der Oberfläche nachgewiesen werden konnte.<sup>14c)</sup>

### Resümee und Ausblick

◆ Schon eine begrenzte Auswahl an Beispielen zeigt: Die Festkörper-NMR-Spektroskopie stellt eine breite Palette von Methoden und Messmöglichkeiten zur Verfügung, mit denen alle Arten heterogener und heterogenisierter Katalysatoren untersucht werden können. Hierbei kann die Struktur des Katalysators selbst im Brennpunkt des Interesses stehen oder es kann seine Mobilität auf der Oberfläche studiert werden. Was mit dem Katalysator während der Umsetzung geschieht, wird über die Festkörper-NMR-Spektroskopie ebenso sichtbar wie der Reaktionsablauf selbst.

In Anbetracht der schier unbegrenzten Möglichkeiten der Festkörper-NMR-Spektroskopie kann man voraussagen, dass diese analytische Methode weiterhin exponentiell an Bedeutung gewinnen wird.

Janet Blümel

Organisch-Chemisches Institut  
der Universität Heidelberg

J.Bluelmel@urz.uni-heidelberg.de



**Janet Blümel** (guter Jahrgang) hat von 1982 bis 1986 an der TU München studiert und 1989 am Anorganisch-Chemischen Institut bei Frank H. Köhler promoviert. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of California, Berkeley, bei K. Peter C. Vollhardt hat sie sich 1996 im Fach Chemie an der TU München habilitiert; seit 1998 hat sie eine C3-Professur an der Universität Heidelberg inne. Forschungsschwerpunkt ist die Oberflächenchemie amorpher Oxide, insbesondere im Zusammenhang mit immobilisierten Katalysatoren; die Basis der Arbeiten bildet die Festkörper-NMR-Spektroskopie.

- 1) J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim, 1995.
- 2) A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis (Hrsg.: J. P. Sibilia), VCH, Weinheim, 1988.
- 3) a) M. J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Blackwell, Oxford, 2004. b) *Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials* (Hrsg.: J. J. Fitzgerald) (ACS Symp. Ser. 717, ACS, Washington, DC, 1999). c) D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* 2002, 114, 3224.
- 4) a) C. A. Fyfe, *Solid-State NMR for Chemists*, CFC Press, Guelph, Canada, 1983. b) G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, 1987. c) *NMR Techniques in Catalysis* (Hrsg.: A. T. Bell, A. Pines), Marcel Dekker, New York, 1994.
- 5) a) S. Reinhard, P. Soba, F. Rominger, J. Blümel, *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 589. b) S. Reinhard, K. D. Behringer, J. Blümel, *New J. Chem.* 2003, 27, 776. c) C. Merckle, S. Haubrich, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* 2001, 627, 44.

- 6) a) C. Merckle, J. Blümel, Chem. Mater. 2001, 13, 3617. b) S. Brenna, T. Posset, J. Furrer, J. Blümel, Chem. Eur. J. 2006, 12, 2880. c) M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, J. Organomet. Chem. 2005, 690, 3383. d) T. Posset, F. Rominger, J. Blümel, Chem. Mater. 2005, 17, 586.
- 7) T. Posset, J. Blümel, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 8) S. Reinhard, J. Blümel, Magn. Reson. Chem. 2003, 41, 406.
- 9) a) J. Blümel, J. Am. Chem. Soc. 1995, 115, 2112. b) K. D. Behringer, J. Blümel, J. Liq. Chromatogr. 1996, 19, 2753.
- 10) a) K. J. Stanger, J. W. Wiench, M. Pruski, R. Angelici, J. Mol. Catal. A 2003, 195, 63. b) C. Merckle, J. Blümel, Topics Catal. 2005, 34, 5. c) C. Merckle, J. Blümel, Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 584.
- 11) J. Sommer, Y. Yang, D. Rambow, J. Blümel, Inorg. Chem. 2004, 43, 7561.
- 12) a) M. L. Occelli, U. Voigt, H. Eckert, Appl. Catal. A 2004, 259, 245. b) C. A. Fyfe, J. L. Bretherton, L. Y. Lam, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5285. c) O. R. Evans, A. T. Bell, D. T. Tilley, J. Catal. 2004, 226, 292.
- 13) a) H. Ahn, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7103. b) S. L. Scott, T. L. Church, D. H. Nguyen, E. A. Mader, J. Moran, Top. Catal. 2005, 34, 109. c) M. Schnellbach, F. H. Köhler, J. Blümel, J. Organomet. Chem. 1996, 520, 227.
- 14) a) W. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, Catal. Today 2006, 113, 102. b) I. I. Ivanova, E. B. Pomakhina, I. B. Borodina, A. I. Rebrov, W. Wang, J. Weitkamp, M. Hunger, Stud. Surf. Sci. Catal. 2004, 154C, 2221. c) M. J. Truitt, S. S. Toporek, R. Rovira-Truitt, J. L. White, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 1847.

### ◆ Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Festkörper mitteln sich anisotrope, d. h. nicht kugelsymmetrische Wechselwirkungen nicht durch die Molekularbewegung aus so wie in Lösung. Alle verschiedenen anisotropen Wechselwirkungen (H) führen zu Linienverbreiterungen, und sie addieren sich zur Gesamtwechselwirkung  $H_{\text{ges}}$  gemäß:

$$H_{\text{ges}} = H_z + H_{\text{CS}} + H_{\text{D}} + H_{\text{g}} + H_{\text{Q}} + H_{\text{J}}$$

Neben der Zeeman-Wechselwirkung ( $H_z$ ) finden sich praktisch in allen festen Proben die chemische Verschiebungsanisotropie ( $H_{\text{CS}}$ ) sowie homo- und heteronukleare dipolare Wechselwirkungen ( $H_{\text{D}}$ ). Falls paramagnetische Bestandteile oder Quadrupolkerne vorliegen, addieren sich zudem die linienverbreiternden Effekte durch die ungepaarten Elektronen ( $H_{\text{g}}$ ) sowie die Quadrupolkerne ( $H_{\text{Q}}$ ), insbesondere wenn letztere selbst vermessen werden. Die Tabelle

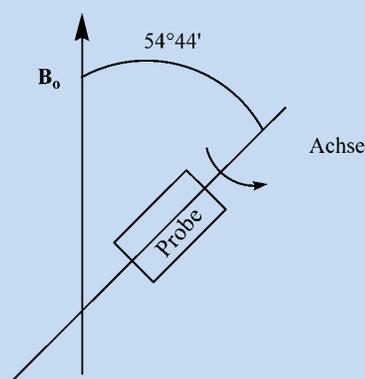


Abb. Das Prinzip des Magic Angle Spinning.

gibt die maximal-typischen Ausmaße der Wechselwirkungen an und zeigt damit, wie breit die zu erwartenden Signale im Prinzip beim Vorliegen dieser Einflüsse werden können. Die meisten dieser Wechselwirkungen sind unabhängig vom äußeren Magnetfeld  $B_0$  oder sie vergrößern sich sogar bei höherer Feldstärke, wie die

chemische Verschiebungsanisotropie. Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie an Flüssigkeiten ist bei Routine-Festkörper-NMR-Spektren deshalb schon ein Feld entsprechend 300 bis 400 MHz optimal.

Obwohl anisotrope Wechselwirkungen Effekte liefern, die studiert werden können, ist für Chemiker meistens die chemische Verschiebung der Kerne analytisch am wichtigsten. Erfreulicherweise lassen sich alle anisotropen Wechselwirkungen durch Magic Angle Spinning quasi mechanisch verringern. Wie in der Abbildung gezeigt, wird hierbei die Probe als Pulver in einen Rotor gepackt, um  $54,44^\circ$  bezüglich der Achse des externen Magnetfelds geneigt und schnell gedreht. Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 18 kHz werden bei Rotoren mit 4 mm Durchmesser problemlos erreicht und automatisch geregelt.

Tabelle. Anisotrope Wechselwirkungen (WW) und ihre maximal-typischen Werte.

	Wechselwirkung (WW)	Ursache	Abhängigkeit vom externen Magnetfeld $B_0$	Größenordnung
$H_z$	Zeeman-WW	Aufspaltung der Kern-Energie-Niveaus durch $B_0$	$\sim B_0$	50 000 000 Hz (50 MHz)
$H_Q$	Quadrupol-WW	Anwesenheit von Quadrupolkernen mit Kernspin $I > 1/2$	$H_Q$ erster Ordnung unabhängig von $B_0$ , $H_Q$ zweiter Ordnung $\sim B_0^{-1}$	5 000 000 Hz (5 MHz)
$H_D$	Dipolare WW	direkte homo- und heteronukleare Kopplungen	unabhängig von $B_0$	100 000 Hz (0,1 MHz)
$H_g$	WW mit Elektronenspins	ungepaarte Elektronen in paramagnetischen Proben	komplexe Abhängigkeit von $B_0$	100 000 Hz (100 kHz)
$H_{\text{CS}}$	Chemical Shift Anisotropy (CSA)	Anisotropie der chemischen Verschiebung	$\sim B_0$	20 000 Hz (20 kHz)
$H_J$	Skalare Kopplungen	indirekte (J-) Kopplungen	unabhängig von $B_0$	100 Hz