

## Mittelreichweitige Ordnung in amorphen Nitrid-Keramiken: Überraschungen durch Anwendung moderner Festkörper-NMR-Spektroskopie\*\*

Leo van Wüllen, Utz Müller und Martin Jansen\*

Nur dank ihrer Translationssymmetrie sind kristalline kollektive Festkörper Strukturaufklärung und theoretischer Behandlung zugänglich. Fehlt die translatorische Periodizität, wie in Quasikristallen und amorphen Netzen, so bereitet die Aufklärung der Strukturen – eine unabdingbare Voraussetzung für jedes tiefere Verständnis chemischer und physikalischer Eigenschaften und deren gezielte Optimierung – große Schwierigkeiten. Hauptsächlich wegen dieses Mangels an routinemäßig verfügbaren Methoden zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper sind solche für die Grundlagenforschung wie für die Anwendung wichtige Systeme nur unzureichend verstanden.

Amorphe multinäre Keramiken im System Bor, Silicium, Kohlenstoff, Stickstoff haben aufgrund ihrer ungewöhnlich guten Oxidations- und Temperaturbeständigkeit als Hochleistungskeramiken große Bedeutung erlangt.<sup>[1]</sup> Dabei werden den Keramiken, die durch Ammonolyse, Polykondensation und anschließender Pyrolyse von Einkomponentenvorstufen erhalten werden, hinsichtlich der Kristallisationsbeständigkeit und Homogenität die besten Eigenschaften zugeschrieben.<sup>[2]</sup> Aus dem oben genannten System sind die Keramiken  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  und  $\text{SiBN}_3\text{C}$  in dieser Hinsicht besonders eingehend untersucht worden.<sup>[3]</sup> Ansätze zur Strukturaufklärung dieser amorphen Systeme haben nur bei einem kombinierten Einsatz von Struktursonden, die auf kurz-, mittel- oder langreichweitige Ordnung ansprechen, Aussicht auf Erfolg. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie scheint dabei eine Schlüsselstellung einzunehmen. Mit ihrer Hilfe wurde die kurzreichweitige Ordnung in einem Bereich von 1–2 Å aufgeklärt. Danach bilden trigonal-planare  $\text{BN}_3$ - und tetraedrische  $\text{SiN}_4$ -Einheiten die Grundbausteine, aus denen das Netz aufgebaut ist. Mit Hilfe der Transmissionselektronen-Spektroskopie<sup>[4]</sup> konnte belegt werden, dass das amorphe Netz dieser Keramiken bis hinunter in einen Längsbereich von 10 Å bezüglich der Elementverteilung homogen ist. Der Bereich der mittelreichweitigen Ordnung (2–5 Å) war bisher experimentell nicht zugänglich. Diese Lücke wird in der vorliegenden Arbeit durch den Einsatz moderner Doppelresonanzverfahren der Festkörper-NMR-Spektroskopie geschlossen. Zur ersten Charakterisierung der Keramik  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  wurden die Einpuls-magic-angle-spinning(MAS)-Festkörper-

NMR-Spektren aufgenommen. Die Signale mit isotropen chemischen Verschiebungen von  $\delta = -45.2$  ( $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR) sowie 30.4 ( $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR) deuten auf eine lokale Umgebung aus  $\text{BN}_3$ - und  $\text{SiN}_4$ -Einheiten hin, wie ein Vergleich mit den Spektren der binären kristallinen Modellverbindungen h-BN bzw.  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[5]</sup> bestätigt.

Die mittelreichweitige Ordnung, wie sie durch die Verknüpfung dieser Polyeder zum resultierenden amorphen Netz entsteht, wurde mit Hilfe der Rotational-echo-double-resonance(REDOR)-NMR-Spektroskopie<sup>[6]</sup> untersucht. Bei dieser Methode wird die heteronukleare Wechselwirkung zwischen zwei Kernsorten I und S, die unter den Bedingungen eines MAS-Experimentes durch Mittelung weitgehend unterdrückt wird, durch Störung des Spinsystems der zweiten Kernsorte (S) durch rotorsynchronisierte 180°-Impulse wieder eingeführt. Das Signal der ersten Kernsorte (I) wird dabei mit Hilfe einer ebenfalls rotorsynchronisierten Festkörper-Spin-Echo-Impulssequenz nachgewiesen. Die 180°-Impulse für die zweite Kernsorte führen zu einer Vorzeichenumkehr der heteronuklearen Dipolwechselwirkung, sodass unter diesen Bedingungen und beim Vorliegen einer dipolaren Kopplung eine verminderte Echoamplitude  $S$  resultiert. Ein einfaches Spin-Echo-Experiment der Kernsorte I liefert die maximale Echoamplitude  $S_0$ . Aus der Abhängigkeit der normierten Differenzintensität  $\Delta S/S_0$  von der Dipol-Evolutionszeit – entsprechend dem Produkt aus Zahl der Rotorzyklen  $N$  und Rotationsperiode  $T_R$  – lässt sich bei idealen Zweispinsystemen aus dem resultierenden Kurvenverlauf der  $^{11}\text{B}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kernabstand direkt bestimmen. Von den beiden prinzipiell möglichen Experimenten, einem  $^{29}\text{Si}$ { $^{11}\text{B}$ }- und einem  $^{11}\text{B}$ { $^{29}\text{Si}$ }-REDOR-NMR-Experiment, wäre an sich das erste wegen der natürlichen Häufigkeiten der beiden Isotope  $^{29}\text{Si}$  (4.7 %) und  $^{11}\text{B}$  (80.4 %) dem zweiten vorzuziehen. Die Quadrupolwechselwirkung des Isotops  $^{11}\text{B}$  (Kernspin  $I=3/2$ ) als zweite Kernsorte führt jedoch zu Komplikationen bei der Durchführung und Auswertung der Experimente.<sup>[7]</sup> Aus diesem Grunde entschieden wir uns für die zweite Variante, das  $^{11}\text{B}$ { $^{29}\text{Si}$ }-REDOR-NMR-Experiment. Dieses setzt allerdings die Verwendung eines zu 100 %  $^{29}\text{Si}$ -angereicherten Präparats von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  voraus, da bei Verwendung des  $^{29}\text{Si}$ -Isotops in natürlicher Häufigkeit nur ca. 5 % der tatsächlich vorhandenen B-Si-Kopplungen detektiert werden könnten.

In Abbildung 1 sind die  $^{11}\text{B}$ { $^{29}\text{Si}$ }-REDOR-NMR-Spektren exemplarisch für Evolutionszeiten von 0.4, 1.2 und 2 ms sowie die resultierende REDOR-Kurve dargestellt. Die Linienform der  $^{11}\text{B}$ -Signale wird durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung hervorgerufen, die unter MAS-Bedingungen nicht vollständig durch Mittelung unterdrückt ist. Eine Linienformanalyse ergibt eine Quadrupolkopplungskonstante von 2.9 MHz. In Abbildung 1a finden sich die reinen  $^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Spektren, in Abbildung 1b die  $^{11}\text{B}$ { $^{29}\text{Si}$ }-REDOR-Spektren. Die Differenz aus beiden ist in Abbildung 1c dargestellt. Man erkennt deutlich eine mit der Dipol-Evolutionszeit zunehmende Differenzintensität  $S - S_0$ .

Die Auswertung der resultierenden REDOR-Kurve gelingt unter der Annahme von Mehrspinwechselwirkungen. Trigonal-planar durch Stickstoff koordiniertes Bor kann in der zweiten Koordinationssphäre von bis zu sechs Siliciumatomen umgeben sein, sodass von einem Zweispinsystem (eine B-Si-

[\*] Prof. Dr. M. Jansen, Dr. L. van Wüllen  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1502  
E-mail: martin@jansen.mpi-stuttgart.mpg.de

Dipl.-Chem. U. Müller  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 408) gefördert.

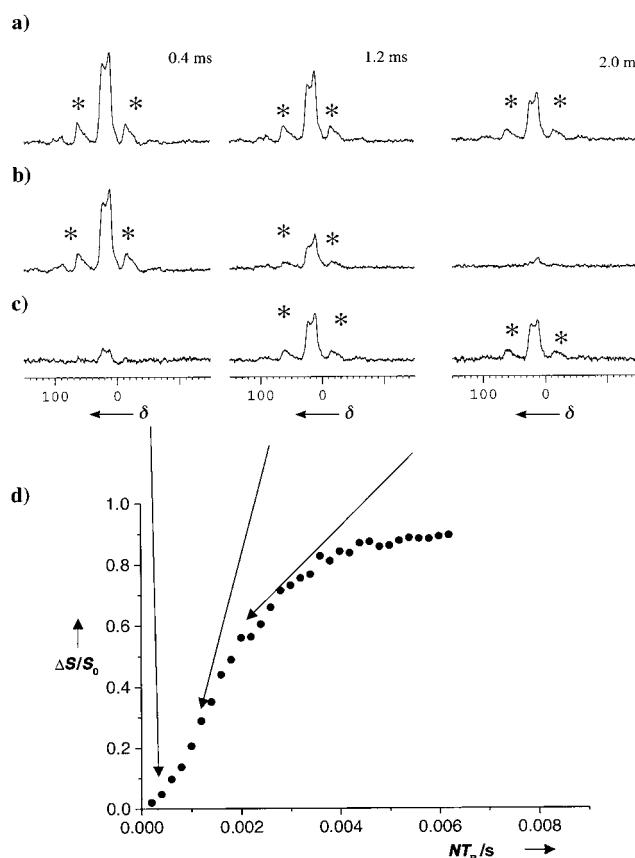


Abbildung 1. a)  $^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-MAS-NMR-Spektren, b)  $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-NMR-Spektren mit  $180^\circ$ -Impulsen auf dem  $^{29}\text{Si}$ -Kanal und c) Differenzspektren bei Evolutionszeiten von 0.4, 1.2 und 2 ms. d) Resultierende REDOR-Kurve.

Wechselwirkung) bis zu einem Siebenspinsystem alle Möglichkeiten in Betracht gezogen werden müssen. Darüber hinaus sind die Bindungslängen und -winkel in amorphen Netzen statistisch verteilt, was zu einer Verteilung der Dipolkopplungskonstanten führt. Beide Effekte bewirken eine Verschmierung der für ein isoliertes Zweispinsystem mit einem definierten Abstand charakteristischen Oszillationen der REDOR-Kurven bei langen Dipol-Evolutionszeiten. Detaillierte Rechnungen ergaben jedoch,<sup>[8]</sup> dass der Anfangsverlauf der REDOR-Kurven in guter Näherung unabhängig von Verteilungseffekten und der exakten Geometrie der Mehrspinwechselwirkungen ist. Dementsprechend werden nur die Messdaten bis zu einem Wert für  $\Delta S/S_0$  von ca. 0.5 zur Auswertung herangezogen.

Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen,<sup>[8]</sup> die bei Annahme eines B-Si-Zweispinsystems (gepunktete Linie) sowie eines B-Si<sub>2</sub> Dreisprinsystems (gestrichelte Linie) durchgeführt wurden, wobei der mittlere B-Si-Abstand jeweils zu 2.74 Å angenommen wurde, ein Wert, der aus Neutronenbeugungsdaten abgeleitet werden kann.<sup>[9]</sup> Die durchgezogene Kurve resultiert aus einer gewichteten Überlagerung der Ergebnisse der beiden genannten Modelle. Aus diesen Anpassungen resultiert das überraschende Ergebnis, dass die Boratome über die drei verbrückenden Stickstoffatome mit im Mittel  $1.35 \pm 0.2$  Siliciumatomen verknüpft sind. Das amorphe Netz ist im

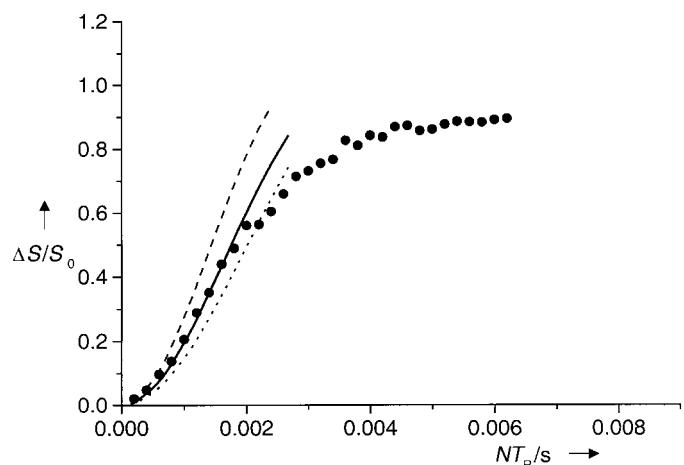


Abbildung 2. Experimentell erhaltene REDOR-Daten (schwarze Punkte) sowie durch Simulationen unter Annahme eines isolierten B-Si-Zweispinsystems sowie eines B-Si<sub>2</sub>-Dreisprinsystems erhaltene Kurven (gepunktet bzw. gestrichelt dargestellt) und eine Überlagerung der Kurven beider Simulationen ( $\Delta S/S_0 = \Delta S/S_0(\text{BSi}_2) + \Delta S/S_0(\text{BSi})$ ; durchgezogene Linie). Als B-Si-Abstand wurde jeweils 2.74 Å angenommen.

mittelreichweiten Längenbereich demnach keineswegs durch eine atomar homogene Verteilung zu beschreiben, dies würde eine mittlere Zahl von drei Siliciumnachbarn in der zweiten Koordinationssphäre fordern. Vielmehr deuten die Ergebnisse auf eine Bildung von bor- sowie siliciumreichen Inseln hin. Chemisch plausibel wird das durch die Ergebnisse nahegelegte Verknüpfungsmuster bei einem Vergleich der Ammonolysegeschwindigkeiten der  $\text{BCl}_2$ - und der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen der Vorstufe Trichlorsilylaminodichlorboran (TADB). Die höhere Lewis-Acidität der  $\text{BCl}_2$ -Gruppe im Vergleich zu der der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppe lässt erwarten, dass der Angriff von Ammoniak an den Borzentren von TADB sehr viel schneller erfolgt. Daher stehen für die Polykondensation der Einkomponentenvorstufe zunächst nur  $\text{BNH}_2$ -Endgruppen zur Verfügung. So entsteht in der ersten Stufe der Kondensation ein Oligomer, welches überwiegend durch B-N-B-Brücken zusammengehalten wird. Die Si-Cl-Bindungen werden erst dann von Ammoniak angegriffen, wenn der lokale Vorrat an B-Cl-Bindungen weitgehend erschöpft ist. So entsteht ein Netz, welches sich durch Bereiche mit ausschließlicher B-N-B- und solchen mit ausschließlicher Si-N-Si-Verknüpfung auszeichnet. Diese Ergebnisse werden durch weitere NMR-Experimente untermauert. Statische  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-Messungen gestatten es prinzipiell, die Zahl der homonuclearen übernächsten Nachbarn eines Silicium- bzw. Boratoms zu ermitteln und bilden damit eine willkommene Ergänzung zur  $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-NMR-Spektroskopie. Mit Hilfe des  $^{11}\text{B}$ -Spin-Echo-Experimentes konnten wir eine mittlere Zahl von  $4.5 \pm 0.5$  Boratomen in der zweiten Koordinationssphäre eines  $^{11}\text{B}$ -Kerns ermitteln, das analoge  $^{29}\text{Si}$ -Spin-Echo-Experiment ergab eine mittlere Zahl von  $6.5 \pm 0.5$  Siliciumatomen in der zweiten Koordinationssphäre eines  $^{29}\text{Si}$ -Kerns. Die B-N-Si-Brücke aus der Vorstufe TADB scheint demnach während der Kondensation und der Pyrolyse intakt zu bleiben, wohingegen es sich bei den während der Kondensation gebildeten Verknüpfungen weitgehend um B-N-B- und Si-N-Si-Brücken handelt. Wir möchten betonen,

dass die Bildung der beschriebenen Inseln nicht im Widerspruch zu den in früheren Arbeiten gefundenen lokalen  $\text{SiN}_4^-$ - und  $\text{BN}_3^-$ -Umgebungen als kurzreichweites Ordnungsmotiv auf der einen Seite und der atomaren Homogenität der Keramik bis hinunter in einen Längsbereich von 10 Å auf der anderen Seite steht.

Die hier vorgestellten Ergebnisse haben eine über die Strukturaufklärung eines spezifischen amorphen Netzes,  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , hinausgehende allgemeine Bedeutung, insbesondere in Bezug auf Versuche, solche Strukturen mehr oder weniger voraussetzungsfrei allein auf Grundlage der Zusammensetzung zu modellieren. Hierbei würden stets energetisch möglichst günstige Ensembles erhalten werden. Im Falle von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  wären dies sicherlich Lösungen, bei denen die Kationenpositionen so weit wie möglich alternierend von B und Si besetzt sind. Die Realität zeigt zumindest in dem hier vorgestellten Beispiel, dass dies nicht zutrifft. Es zeichnet sich ab, dass amorphe Netzstrukturen nur unter Berücksichtigung ihrer Entstehung realistisch mit theoretischen Methoden nachgebildet werden können.

## Experimentelles

Für die Festkörper-NMR-Messungen wurde ein Bruker-DSX400-NMR-Spektrometer mit einem 4-mm-Dreifachresonanzprobenkopf verwendet. Die Resonanzfrequenzen beim verwendeten Magnetfeld von 9.4 T betrugen 128.35 MHz für  $^{11}\text{B}$  und 79.46 MHz für  $^{29}\text{Si}$ . Alle MAS-Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Rotationsfrequenz von 10 kHz durchgeführt.

$^{29}\text{Si}$ -isotopenreines  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  wurde aus isotopenmarkiertem  $[^{29}\text{Si}]$ -Trichlorsilylaminodichlorboran (TADB) hergestellt. Dazu wurde  $^{29}\text{SiCl}_4$ , das durch Erhitzen eines Gemisches aus elementarem  $^{29}\text{Si}$  und Blei(II)-chlorid bei 600 °C erhalten wurde, mit Hexamethyldisilazan (HMDS) im Verhältnis 1:1 zu Trichlortrimethyldisilazan (TTDS) umgesetzt. Durch Reaktion von TTDS mit  $\text{BCl}_3$  entstand die Zielverbindung TADB. Die Vernetzung erfolgte mit Ammoniak. Das als Nebenprodukt bei der Polymerisation entstehende Ammoniumchlorid wurde bei 500 °C durch Sublimation entfernt.

Eingegangen am 27. Dezember 1999 [Z14467]

- [1] a) M. Jansen, *Solid State Ionics* **1997**, *101*–*103*, 1; b) H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 328–343.
- [2] P. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, *Science* **1999**, *285*, 699–703.
- [3] G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *260*, 216–227.
- [4] D. Heinemann, W. Assenmacher, W. Mader, M. Kroschel, M. Jansen, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 3746–3753.
- [5] a) K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4676; b) A. H. Silver, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 288; c) P. S. Marchetti, D. Kwon, W. R. Schmidt, L. V. Interrante, G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 482.
- [6] a) T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196–200; b) T. Gullion, *Magn. Reson. Rev.* **1997**, *17*, 83–131.
- [7] a) L. van Wüllen, B. Gee, L. Züchner, M. Bertmer, H. Eckert, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1539–1549; b) L. van Wüllen, L. Züchner, W. Müller-Warmuth, H. Eckert, *Solid State NMR* **1996**, *6*, 203–212.
- [8] a) A. Naito, K. Nishimura, S. Tuzi, H. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 506–511; b) J. M. Goetz, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1997**, *117*, 147–154; c) J. C. C. Chan, M. Bertmer, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5238–5248.
- [9] R. M. Hagenmayer, U. Müller, C. J. Benmore, J. Neufeind, M. Jansen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2865–2870.

## Tekto-RNA: eindimensionale Selbstanordnung durch tertiäre Wechselwirkungen\*\*

Luc Jaeger\* und Neocles B. Leontis\*

Die Pionierarbeiten von Seeman haben gezeigt, dass DNA zum Aufbau von Strukturen im Nanometerbereich verwendet werden kann.<sup>[1–3]</sup> Neuere Arbeiten haben diese Ideen auf den Aufbau nichtkovalent zusammengesetzter Komplexe unter Vermeidung kovalenter Verknüpfungen ausgedehnt.<sup>[4–6]</sup> Während RNA chemisch labiler ist als DNA, scheint sie einen größeren Bereich von Tertiärmotiven zu eröffnen,<sup>[7]</sup> die als modulare Einheiten für die Konstruktion supramolekularer Strukturen verwendet werden können.<sup>[8, 9]</sup> Der Begriff „RNA-Tektonik“ bezieht sich auf den modularen Charakter natürlicher RNA-Moleküle, deren Komplexe zerlegt und zu neuen nanometergroßen molekularen Objekten wieder zusammengefügt werden können. Die Verwendung von RNA bei der Erforschung neuer Prototypen für die chemische Selbstanordnung im Nanometerbereich wird erleichtert durch 1) ihre leichte sequenzspezifische Synthese (entweder mit matrizen gesteuerten enzymatischen Methoden oder mit Methoden der Festphasenchemie), 2) die Möglichkeiten zum rationellen Design der Sekundär- und in immer stärkerem Maße auch der Tertiärstruktur,<sup>[9]</sup> 3) die hierarchische Faltung einzelner RNA-Moleküle<sup>[10]</sup> und 4) ihre Fähigkeit zur Beteiligung an hochspezifischen tertiären Wechselwirkungen.

Wir berichten hier über das modulare Design und die Synthese von RNA-Molekülen, die selektiv dimerisieren und sich zu eindimensionalen Anordnungen organisieren können. Im Unterschied zur Assoziation durch Watson-Crick-Basenpaarungen erfolgt die Assoziation hier über spezifische tertiäre Wechselwirkungen unter Beteiligung von Haarnadel-Tetraschleifen und ihren Rezeptoren (Schema 1); dies wird durch Experimente zur Blei(II)-Spaltung und durch Motivaustausch-Experimente bestätigt.

Wir wählten den bekannten spezifischen, aus 11 Nucleotiden bestehenden Rezeptor für 5'-GAAA-3'-Tetraschleifen<sup>[11, 12]</sup> als primäre Einheit für die Vermittlung von spezi-

[\*] Dr. L. Jaeger

Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire

UPR 9002 du CNRS

15 rue René Descartes, 67084 Strasbourg Cedex (Frankreich)

Fax: (+33) 3-88-60-22-18

E-mail: L.Jaeger@ibmc.u-strasbg.fr

Prof. N. B. Leontis

Chemistry Department

Center for Biomolecular Sciences

Bowling Green State University

Bowling Green, OH 43403 (USA)

Fax: (+1) 419-372-9809

E-mail: leontis@bgsu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Strasbourg durchgeführt und wurde von den NIH (1R15GM55898) und vom NIH Fogarty Institute (1-F06-TW02251-01) (N.B.L.) sowie vom CNRS (L.J.) unterstützt. Die Autoren danken Prof. Eric Westhof, Strasbourg, für seine Unterstützung und Ermutigung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.