

Eine homonukleare Rotationsecho-Doppelresonanzmethode zur Messung aufgelöster Abstandsverteilungen in $I = \frac{1}{2}$ -Spinpaaren, -Spinclustern und -Vielspinsystemen**

Jinjun Ren und Hellmut Eckert*

Die Leistungsfähigkeit und das Potential hochauflösender Festkörper-NMR-Methoden zur Strukturaufklärung komplexer, fehlgeordneter und molekularer Festkörper ist bereits vielfach demonstriert worden.^[1,2] Insbesondere die Analyse der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist zur Bestimmung von Kernabständen, Atomkonnektivitäten und räumlichen Atomverteilungen hilfreich.^[3] Für heteronukleare Spinsysteme ist hierfür die Rotationsecho-Doppelresonanz-(REDOR)-Methode in besonderem Maße geeignet.^[4] Bei dieser Methode wird die (unter Rotation im magischen Winkel (MAS) ausgemittelte) Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch kohärente Inversionspulse wieder eingekoppelt, was zu einer reduzierten Amplitude des detektierten Signals S' führt. Man misst dann die Differenz zwischen der Amplitude S_0 des regulären MAS-NMR-Signals und der Amplitude S' des durch die Wiedereinkopplung reduzierten Signals. REDOR hat vielfältige Anwendungen zur Messung von Kernabständen und ihren Verteilungen sowohl in biologischen Festkörpern als auch in anorganischen Materialien gefunden und existiert in zahlreichen Versionen und Varianten.^[5–11] Dagegen ist eine analoge Differenzmethode für homonukleare Vielspinsysteme bislang nicht bekannt. Obwohl eine Vielzahl verschiedener Techniken zur Wiedereinkopplung homonuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen publiziert sind,^[12–32] hat es sich bislang als schwierig erwiesen, diese Methoden für generelle Anwendungen mittels Simulationen und Modellsystemen zuverlässig zu kalibrieren. Obwohl kürzlich mithilfe verbesserter Anregungsprofile deutliche Fortschritte in diese Richtung erzielt wurden,^[14] gibt es immer noch starke Einschränkungen. Diese resultieren aus der begrenzten Effizienz

der Doppelquanten(DQ)-Anregung, Spin-Spin-Relaxationseffekte sowie der grundlegenden Schwierigkeit, schwächere Wechselwirkungen in der Gegenwart starker Kopplungen nachzuweisen („dipolar truncation“).^[33–35] Die einzige bislang bekannte Differenzmethode zur Messung homonuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basiert auf Nullquantenübergängen, die mit der t-SEDRA-Methode („transverse-echo simple excitation for the dephasing of rotational-echo amplitude“) erzeugt werden.^[28] Bei dieser Methode vergleicht man die Dephasierung der transversalen Magnetisierung $I_{x1} + I_{x2}$ mit der beschleunigten Dephasierung unter dem Einfluss des effektiven Hamilton-Operators [Gleichung (1)]. Obwohl auf diese Weise der Effekt der Spin-Spin-Relaxation eliminiert werden kann, ist bislang über keine Anwendungen an Vielspinsystemen berichtet worden.

$$\bar{H} = \frac{\omega_0^{\text{eff}}}{2}[2I_{x1}I_{x2} + 2I_1 \cdot I_2] + \frac{J}{4}[2I_1 \cdot I_2 - 2I_{x1}I_{x2}] \quad (1)$$

Abbildung 1 illustriert die Grundidee einer homonuklearen REDOR-Methode, mit deren Hilfe sich spektroskopisch aufgelöste Dipol-Dipol-Kopplungen in Vielspinsystemen messen lassen. Da bei dieser Differenzmethode die Amplitude von I_z , und nicht die eines Doppelquanten-Anregungssignals gemessen wird, ist die Methode sehr effizient. Sowohl die Messung von S_0 als auch die von S' basiert auf zwei POST-C7^[36]-Blöcken, während derer DQ-Kohärenzen angelegt, bzw. zu Nullquantenkohärenzen rückkonvertiert werden. Zur Messung von S' sind die Phasen der eingeschalteten Hochfrequenzpulse innerhalb beider Blöcke identisch, was zur Wiedereinkopplung der homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt. Für ein Paar von Spin-1/2-

[*] Dr. J. Ren
Institut für Physikalische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Prof. Dr. H. Eckert
Institut für Physikalische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: eckerth@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.pc/eckert/>
Prof. Dr. H. Eckert
Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo (USP)
C.P. 369, CEP 13560-970, São Carlos, SP (Brasilien)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Projekt SFB 858.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207094> zu finden.

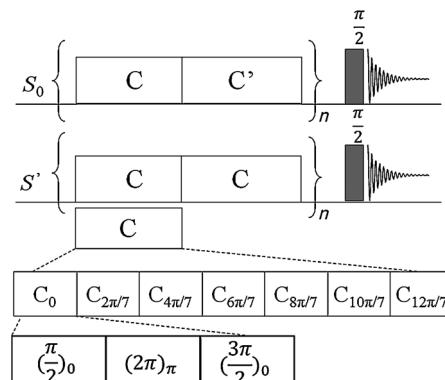


Abbildung 1. Homonukleare REDOR-Pulsfolge, mit DQ-Wiedereinkopplung mithilfe von POST-C7-Blöcken.

Kernen ist der effektive Hamilton-Operator in diesem Fall gegeben durch Gleichung (2).^[36,37]

$$\bar{H}^0 = d_{2221}^{jk} T_{22}^{jk} + d_{2-22-1}^{jk} T_{2-2}^{jk} \quad (2a)$$

$$d_{2221}^{jk} = d_{2-22-1}^{jk} * = \frac{343(i + e^{i\pi/14})}{260\sqrt{2}} b_{jk} \exp[i(w_r t_0 - \gamma_{PR})] \sin 2\beta_{PR} \quad (2b)$$

Dabei sind d_{2221}^{jk} und d_{2-22-1}^{jk} orientierungsabhängige Koeffizienten und T_{22}^{jk} und T_{2-2}^{jk} die relevanten irreduziblen Dipoltensor-Operatoren. b_{jk} repräsentiert die Dipol-Kopplungskonstante zwischen den Spins j und k ; γ_{PR} und β_{PR} sind Euler-Winkel, die die Orientierung des Hauptachsensystems des Dipoltensors relativ zum MAS-Rotorachsensystem angeben; t_0 kennzeichnet den Beginn der Wiedereinkopplung.

Eine 90°-Phasenverschiebung invertiert das Vorzeichen des effektiven Hamilton-Operators entsprechend Gleichung (3).

$$\begin{aligned} \bar{H}' &= R_z\left(\frac{\pi}{2}\right) \bar{H}^0 R_z^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ &= d_{2221}^{jk} R_z\left(\frac{\pi}{2}\right) T_{22}^{jk} R_z^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) + d_{2-22-1}^{jk} R_z\left(\frac{\pi}{2}\right) T_{2-2}^{jk} R_z^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) \\ &= -d_{2221}^{jk} T_{22}^{jk} - d_{2-22-1}^{jk} T_{2-2}^{jk} \end{aligned} \quad (3)$$

Im S_0 -Teil des homonuklearen REDOR-Experiments sind nun alle Pulse des zweiten Blocks C' um 90° relativ zum ersten C -Block phasenverschoben, so dass im Ergebnis keine Wiedereinkopplung stattfindet. Die Amplitude S_0 wird in diesem Fall durch dieselben experimentellen Nicht-Idealitäten und T_2 -Relaxationseffekte beeinträchtigt wie die Amplitude S' , sodass diese Störeffekte bei der Differenzbildung ausgemittelt werden. Unter dem Einfluss der homonuklearen Dipolkopplung entwickelt sich die Magnetisierung gemäß Gleichung (4a), wobei NT_r , das Produkt aus der Zahl der Rotorzyklen und der Rotorperiode, der Dipol-Evolutionszeit entspricht. Der Phasenwinkel ist gegeben durch Gleichung (4b).

$$(I_{jz} + I_{kz})_{t=NT_r} \xrightarrow{\bar{H}'} (I_{jz} + I_{kz})_{t=0} \cos(|d_{2221}^{jk}|NT_r) + \left[i(I_j^+ I_k^+ - I_j^- I_k^-) \cos \theta + (I_j^+ I_k^+ + I_j^- I_k^-) \sin \theta \right] \sin(|d_{2221}^{jk}|NT_r) \quad (4a)$$

$$\theta = \arg\left(\frac{343(i + e^{i\pi/14})}{260\sqrt{2}}\right) + w_r t_0 - \gamma_{PR} \quad (4b)$$

Nach Bildung des Orientierungsmittels ergibt sich Gleichung (5).

$$S'_{(t=NT_r)} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(|d_{2221}^{jk}|NT_r) \sin \beta_{PR} d\beta_{PR} \quad (5)$$

Da die POST-C7-Sequenz γ -kodiert ist, ist hier nur die Meldung über den Euler-Winkel β_{PR} erforderlich.

Abbildung 2 (schwarze Symbole) zeigt das theoretisch erwartete Dephasierungsverhalten für ein Zweispinsystem $I_j I_k$, wobei der Index j diejenigen Kerne bezeichnet, für die die Signalamplitude gemessen wird. Wie im Fall des heteronuklearen REDOR steigt das Differenzsignal zunächst an

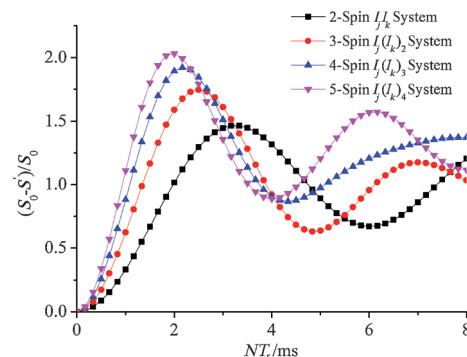


Abbildung 2. Simulierte homonukleare REDOR-Kurven für diverse $I_j(I_k)_n$ -Spincluster ($1 \leq n \leq 4$), in (pseudo)tetraedrischer Anordnung und einer Dipolkopplungskonstante von $b_{jk} = 800$ Hz und einer MAS-Rotorfrequenz von 12 kHz. Dipolwechselwirkungen zwischen den I_k -Spins wurden bei den Simulationen vernachlässigt.

und zeigt dann bei längeren Dipol-Evolutionszeiten ein oszillierendes Verhalten. Im Grenzfall kurzer Evolutionszeiten, wo $\cos(|d_{2221}^{jk}|NT_r)$ durch $1 - 1/2(d_{2221}^{jk}NT_r)^2$ angenähert werden kann, ergibt sich aus Gleichung (5) der vereinfachte Ausdruck in Gleichung (6).

$$\frac{S_0 - S'}{S_0} = \frac{0.86\pi^2}{15} b_{jk}^2 (NT_r)^2 \quad (6)$$

(siehe S-1, in den Hintergrundinformationen) Somit lässt sich b_{jk}^2 näherungsweise aus den experimentellen $(S_0 - S')/S_0$ -Daten im Anfangsbereich durch Anpassung an eine Parabelfunktion bestimmen. Abbildung 2 zeigt außerdem die erwarteten REDOR-Kurven für $I_j(I_k)_n$ -Spincluster ($1 \leq n \leq 4$); die mit dem Simulationsprogramm „SIMPSON“ berechnet wurden.^[38] Sowohl die Anfangsverläufe als auch die oszillierenden Teile zeigen die erwartete Abhängigkeit von der Ordnung des Spinsystems, und der Anfangsverlauf mit Gleichung (6) lässt sich für Vielspinsysteme verallgemeinern: der Term b_{jk}^2 muss lediglich durch die Summation $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ über alle Paarwechselwirkungen ersetzt werden.

Die experimentellen $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Werte, die auf diese Weise durch Parabelanpassungen mit Gleichung (6) erhalten werden, sind direkt zum van Vleck'schen zweiten Moment proportional,^[39] und können somit mit berechneten Werten aus Strukturmodellen verglichen werden. Weitere Simulationsergebnisse für Dreispinsysteme (Abbildung S-2) zeigen weiterhin, dass die Anfangsverläufe dieser REDOR-Kurven nicht von den relativen Orientierungen der beteiligten Dipolektoren abhängen. Somit ist diese Näherungsmethode besonders für solche Mehrspinsysteme nützlich, in welchen die Spingeometrien nicht bekannt sind oder wenn Verteilungen von Geometrien vorliegen.

Ein weiteres Problem, das im Fall heteronuklearer Wechselwirkungen nicht auftritt, aber bei der Analyse homonuklearer Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielt, ist die Detektion schwächerer Wechselwirkungen bei gleichzeitigem Vorliegen stärkerer Wechselwirkungen („dipolar truncation“).^[33–35] Zahlreiche Methoden unterschätzen die Kopplungskonstante b_{jk} wenn der Kern j mit einem Kern k

wechselwirkt, der seinerseits eine weitere Wechselwirkung mit einem Kern i zeigt, und dabei $b_{ki} \geq b_{jk}$ ist. Wir haben Simulationen an linearen $I_1-I_k-I_l$ -Dreispinsystemen durchgeführt (Abbildung S-3), die zeigen, dass dieses Problem durch die Parabelanpassung der REDOR-Anfangskurven minimiert werden kann. Hierbei hängt der für die Anpassung verwendete Datenbereich $\Delta S/S_0$ für eine korrekte Bestimmung von b_{jk} vom Verhältnis b_{ki}/b_{jk} ab. Beispielsweise sollte im Fall $b_{ki}/b_{jk}=2$ der für die Auswertung verwendete Datenbereich $\Delta S/S_0=0.2$ nicht überschreiten, während im Falle $b_{ki}/b_{jk} \leq 1$ ein deutlich weiterer Datenbereich (bis zu $\Delta S/S_0=0.5$) verwendet werden kann. Damit ist das homonukleare REDOR eine vielversprechende Alternative zu den „Multiple-oscillating-field“-Techniken, die kürzlich zur Überwindung des „dipolar-truncation“-Effekts beschrieben wurden.^[35]

Wir haben die Leistungsfähigkeit der neuen REDOR-Sequenz an acht verschiedenen kristallinen anorganischen Phosphorverbindungen mit sehr unterschiedlichen Werten von Dipolkopplungskonstanten getestet (Tabelle 1). Wäh-

Tabelle 1: Isotrope chemische ^{31}P -Verschiebungen, CSA-Werte und experimentelle $\sum b_{jk}^2$ -Werte für die untersuchten Modellverbindungen.

Probe	δ_{iso} , CSA [ppm]	$\sum b_{jk}^2 \times 10^5 \text{ Hz}^2$ ^[a]
$\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	103.2, -15	1.11 ^[b] (1.15)
	101.4, -50	2.8 (2.79)
	92.0, 40	3.0 (2.81)
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2.2, 88	8.6 (8.6, 8.5)
BPO_4	-29.9, 19	6.9 (7.0)
AlPO_4	-25.3, 18	4.7 (4.8)
Li_3PO_4	10.1, 25	4.8 (4.9)
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	-50.9, -119	20.6 (18.9)
GaP	-142.4, 0	16.3 (16.9)
CdPS_3	103.3, 26	34.3 (33.3)

[a] In Klammern sind die aus den Kristallstrukturen berechneten $\sum b_{jk}^2$ -Werte angegeben (unter Berücksichtigung aller P-P-Abstände bis zum Dreifachen des jeweils kleinsten Abstands). Die Abweichung beträgt $\pm 10\%$. [b] $\Delta S/S_0 < 0.2$, unkorrigiert.^[40]

rend die meisten dieser Verbindungen nur eine kristallographische Phosphorposition haben, können im Fall von $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ die kristallographisch nichtäquivalenten P-Atome im MAS-Spektrum aufgelöst und somit durch REDOR die zugehörigen Kopplungskonstanten separat bestimmt werden. Abbildung 3 vergleicht die experimentellen REDOR-Kurven mit den entsprechenden Simulationen für Zwei- bzw. Dreispincluster sowie mit den über Gleichung (6) berechneten Parabeln auf der Basis der aus der Kristallstruktur zugänglichen $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Werte. In $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ zeigen die isolierten PS_4^{3-} -Einheiten erwartungsgemäß eine deutlich langsamere Dipol-Dephasierung als die ^{31}P -Kerne der dimeren $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Gruppe. Des Weiteren können die $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Dimere in $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, die analogen $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Dimere in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sowie die trimeren Baueinheiten (mit zwei P-O-P-Verknüpfungen) in $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ anhand ihrer unterschiedlichen Dipolkopplungsstärken klar unterschieden werden. Aus Abbildung 3 geht außerdem hervor, dass Gleichung (6) den Anfangsverlauf der REDOR-Kurven sehr gut annähert. Passt man die für Zwei-, Drei-, Vier- und Fünfspinsysteme theoretisch berechneten

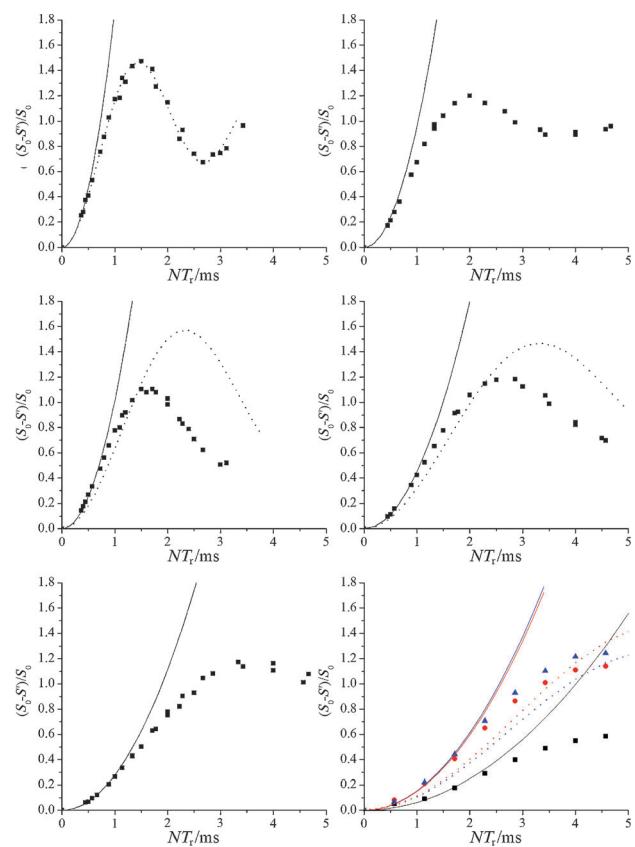


Abbildung 3: Homonukleare ^{31}P -REDOR-Kurven, Spincluster-Simulationen (gepunktete Kurven) und nach Gleichung (6) aus kristallographischen $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Daten berechnete Parabeln (durchgezogene Kurven). Oben: CdPS_3 (links) und GaP (rechts); Mitte: $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (links) und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (rechts); unten: Li_3PO_4 (links) und $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (rechts). Quadrate, gefüllte Kreise und Dreiecke sind die entsprechenden Datenpunkte für die PS_4^{3-} und die zwei kristallographisch unterschiedlichen P-Atome der $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Gruppe. Für die letztgenannten Zweispinsysteme zeigen die gepunkteten Kurven die zugehörigen Simulationen.

REDOR-Kurven innerhalb des Datenbereichs $0 \leq \Delta S/S_0 \leq 0.5$ mit Gleichung (6) an, wird die Stärke der Dipolkopplung systematisch um 10 % unterschätzt. Stellt man diese Korrektur in Rechnung, stimmen die aus den experimentellen REDOR-Kurven für diese Verbindungen ermittelten $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Werte hervorragend mit den aus der Kristallstruktur berechneten Werten überein (Tabelle 1). Dagegen weichen die experimentellen Daten signifikant von den Verläufen der vereinfachten Spincluster-Modelle ab, da bei letzteren die schwächeren sekundären Dipolkopplungen unberücksichtigt bleiben. (Eine Ausnahme hiervon sind die Ergebnisse am CdPS_3 , wo die Zweispin-Wechselwirkung zwischen den direkt verknüpften ^{31}P -Kernen komplett dominiert.) Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls, dass Effekte der „dipolar truncation“ im Rahmen der oben genannten Einschränkungen vernachlässigt werden können. In Verbindungen mit sehr starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wird es allerdings erforderlich sein, Messungen bei mehreren verschiedenen Rotationsfrequenzen durchzuführen, um für die Auswertung innerhalb des Datenbereichs $\Delta S/S_0 < 0.5$ hinreichend viele Datenpunkte zu erhalten.

Wir haben ebenfalls den Einfluss der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) untersucht (Abbildung S-5). Der Effekt der CSA auf die REDOR-Kurven lässt sich durch einen einfachen Skalierungsfaktor berücksichtigen. Dieses Ergebnis ist wichtig für Messungen an Verbindungen mit höheren CSAs ($> 15 \text{ kHz}$) und für Studien bei höheren Magnetfeldstärken.

Abbildung 4 zeigt eine erste Anwendung der Methode auf Phosphatgläser. In einem binären Natriumphosphatglas der Zusammensetzung $57\text{Na}_2\text{O}\text{-}43\text{P}_2\text{O}_5$ ermöglicht die homo-

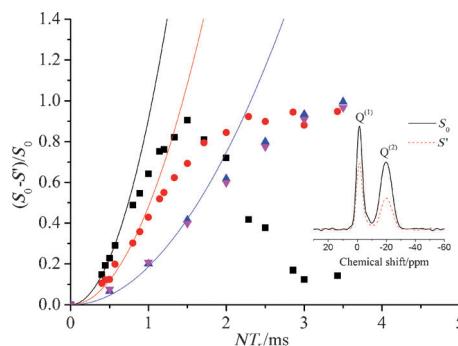


Abbildung 4. Homonukleare REDOR-Ergebnisse an amorphen Phosphaten: Quadrate und Kreise: Daten für $\text{Q}^{(2)}$ und $\text{Q}^{(1)}$ -Einheiten in $(\text{Na}_2\text{O})_{0.57}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.43}$ -Glas. (Einschub: Signale S_0 und S' für $NT_r=0.89 \text{ ms}$). Dreiecke: $\text{Q}^{(0)}$ -Einheiten in AlPO_4 -Sol-Gel-Glas, invertierte Dreiecke: $\text{Q}^{(0)}$ -Einheiten in $0.5\text{AlPO}_4\text{-}0.5\text{SiO}_2$ -Sol-Gel-Glas. Die gezeigten Kurven sind Parabelanpassungen, aus denen die im Text genannten $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Werte ermittelt wurden.

nukleare REDOR-Methode eine eindeutige Unterscheidung zwischen den verschiedenen $\text{Q}^{(n)}$ -Spezies anhand ihrer verschiedenen Anzahlen von P-O-P-Verknüpfungen. Aus den Anfangsverläufen werden $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Werte von 16.1 und $8.5 \times 10^5 \text{ Hz}^2$ für die $\text{Q}^{(2)}$ - bzw. die $\text{Q}^{(1)}$ -Einheiten gemessen, in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten für die entsprechenden Modellverbindungen. Außerdem zeigt Abbildung 4 Daten für ein mesoporöses Sol-Gel-Glas der Zusammensetzung $0.5\text{AlPO}_4\text{-}0.5\text{SiO}_2$. Aufgrund früherer Strukturuntersuchungen war zwar vermutet, aber nie schlüssig bewiesen worden, dass dieses Material auf der Nanoskala phasensepariert ist.^[41] Letzteres wird durch die identischen $\sum_{j < k} b_{jk}^2$ -Werte ($3.3 \times 10^5 \text{ Hz}^2$), die für dieses Material wie auch für reines glasiges AlPO_4 gemessen werden, nun eindeutig belegt. Das homonukleare REDOR kann somit als Sonde zur Detektion und Quantifizierung von nanoskaligen Segregationseffekten und Phasenseparationsprozessen in Gläsern, Glaskeramiken und Nanokompositen fungieren.

Zusammenfassend berichten wir über eine neue Festkörper-NMR-Technik zur Wiedereinkopplung und spektroskopisch aufgelösten Messung homonuklearer Dipolwechselwirkungen in Spinaaren und -clustern. Die Methode ist effizient, leicht anzuwenden und kann einfach auf Vielspinsysteme über einen weiten Bereich von Dipolkopplungsstärken ausgedehnt werden. Die Methode liefert Ergebnisse, die durch „dipolar-truncation“-Effekte weitgehend unbeeinflusst sind und kann (über Kalibrierung) auch auf Verbindungen mit größeren CSA angewandt werden. Diese Eigenschaften

eröffnen den Zugang zu neuen Anwendungen zum Studium der Nahordnung und von nanoskaligen Ordnungsprozessen in fehlgeordneten Festkörpern. Im Fokus des vorliegenden Beitrags stehen ^{31}P NMR-Untersuchungen an anorganischen Materialien. Die Methode kann aber analog für andere Spin-1/2-Kernsorten mit hoher natürlicher Häufigkeit (^{19}F oder ^1H) oder in isotopenangereicherten Proben (^{13}C , ^{15}N) eingesetzt werden. Somit ist die Methode auch für biologische Festkörper einsetzbar. Unsere gegenwärtigen Untersuchungen erstrecken sich auf neue Anwendungen auf eine Vielzahl technologischer und biologischer Materialien.

Experimentelles

Es wurden kommerzielle Materialien von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, BPO_4 , Li_3PO_4 , GaP und $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ eingesetzt. (Sigma-Aldrich, 98–99%). Weitere Substanzen wurden anhand publizierter Methoden hergestellt (siehe die Hintergrundinformationen). Messungen wurden an einem BRUKER Avance DSX 300 NMR-Spektrometer bei MAS-Rotationsfrequenzen von $7.0\text{-}11.0 \text{ kHz}$ unter stationären Bedingungen (mit vorgesetztem Sättigungskamm) vorgenommen. Ein C-Block erstreckt sich über zwei Rotorperioden. Bei der C7-Sequenz ist die ^{31}P -Nutationsfrequenz das Siebenfache der MAS-Rotationsfrequenz.

Eingegangen am 1. September 2012

Online veröffentlicht am 19. November 2012

Stichwörter: Abstandsmessung · Cluster ·
Homonukleare Dipolkopplung · Phosphor ·
Festkörper-NMR-Spektroskopie

- [1] a) M. Renault, A. Cukkemane, M. Baldus, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8524–8535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8346–8357;
- b) H. Van Melckebeke, C. Wasmer, A. Lange, A. B. Eiso, A. Loquet, A. Böckmann, B. H. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13765–13775.
- [2] a) S. Cadars, N. Mifsud, A. Lesage, J. D. Epping, N. Hedin, B. F. Chmelka, L. Emsley, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9145–9154;
- b) A. Nordon, R. K. Harris, L. Yeo, K. D. M. Harris, *Chem. Commun.* **1997**, 2045–2046.
- [3] a) H. Eckert, S. Elbers, J. D. Epping, M. Janssen, W. Strojek, U. Voigt, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *246*, 195–233; b) J. Trebosc, J.-P. Amoureux, J. W. Wiencek, M. Pruski, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 432–438.
- [4] T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196–200.
- [5] J. R. Garbow, T. Gullion, *J. Magn. Reson.* **1991**, *95*, 442–445.
- [6] J. C. C. Chan, H. Eckert, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 170–178.
- [7] T. Gullion, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1995**, *117*, 326–329.
- [8] T. Gullion, *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 277–289.
- [9] T. Gullion, C. H. Pennington, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 88–93.
- [10] O. Liivak, D. B. Zax, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1088–1096.
- [11] C. P. Grey, W. S. Veeman, A. J. Vega, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7711–7724.
- [12] D. P. Raleigh, F. Creuzet, S. K. Das Gupta, M. H. Levitt, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4502–4503.
- [13] C. P. Jaroniec, B. A. Toungé, J. Herzel, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3507–3519.
- [14] K. Saalwächter, F. Lange, K. Matyjaszewski, C.-F. Huang, R. Graf, *J. Magn. Reson.* **2011**, *212*, 204–215.
- [15] B. Hu, Q. Wang, O. Lafon, J. Trébosc, F. Deng, J.-P. Amoureux, *J. Magn. Reson.* **2009**, *198*, 41–48.

- [16] J. P. Bradley, C. Tripone, C. Filip, S. P. Brown, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6941–6952.
- [17] J. P. Bradley, S. P. Velaga, O. N. Antzutkin, S. P. Brown, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3463–3471.
- [18] X. Peng, D. Libich, R. Janik, G. Harauz, V. Ladizhansky, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 359–369.
- [19] W. Luo, M. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7242–7251.
- [20] R. Tycko, G. Dabbagh, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 461–465.
- [21] J. M. Lamley, J. R. Lewandowski, *J. Magn. Reson.* **2012**, *218*, 30–34.
- [22] A. E. Bennett, D. P. Weliky, R. Tycko, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4897–4898.
- [23] a) J. Günne, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1762–1767; b) J. Günne, *J. Magn. Reson.* **2003**, *165*, 18–32.
- [24] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *122*, 214–221.
- [25] C. M. Rienstra, M. E. Hatcher, L. J. Mueller, B. Sun, S. W. Fesik, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10602–10612.
- [26] a) S. Olejniczak, P. Napora, J. Gajda, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowksi, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2006**, *30*, 141–149; b) M. J. Potrzebowksi, J. Gajda, W. Ciesielski, I. M. Montesinos, *J. Magn. Reson.* **2006**, *179*, 173.
- [27] T. Gullion, S. Vega, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 423–428.
- [28] O. Weintraub, S. Vega, C. Hoelzer, H. H. Limbach, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1994**, *109*, 14–25.
- [29] G. Mollica, P. K. Madhu, F. Ziarelli, A. Thévand, P. Thureau, S. Viela, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4359–4364.
- [30] K. Hu, R. Tycko, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 045101–045111.
- [31] T. Karlsson, J. M. Popham, J. R. Long, N. Oyler, G. P. Drobny, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7394–7407.
- [32] A. E. Bennett, R. G. Griffin, S. Vega, *NMR Basic Principles Progress* **1994**, *33*, 1–77.
- [33] M. J. Bayro, M. Huber, R. Ramachandran, T. C. Davenport, B. H. Meier, M. Ernst, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114506–114513.
- [34] G. De Paëpe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 661–684.
- [35] a) M. Bjerring, N. Khaneja, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 225103–225116; b) N. Khaneja, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 015103–015110.
- [36] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt, N. C. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2686–2894.
- [37] Y. K. Lee, N. D. Kurur, M. Helmle, O. G. Johannessen, N. C. Nielsen, M. H. Levitt, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 304–309.
- [38] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296–330.
- [39] J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 1168–1183.
- [40] In dieser Verbindung ist der „dipolar-truncation“-Effekt für die isolierten PS_4^{3-} -Gruppen nicht vernachlässigbar, da die ${}^3\text{P}$ -Spins mit denen der untereinander stärker gekoppelten $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten wechselwirken. Dies führt zu einem stärker eingeschränkten Datenbereich für die Parabelanpassung ($\Delta S/S_0 < 0.2$).
- [41] C. de Araujo, L. Zhang, H. Eckert, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1323–1331.