

# 多孔質 BCN 系における $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$ の交差分極法 および HETCOR の応用

(物質・材料研究機構<sup>1</sup>, 京大・理<sup>2</sup>)

○村上美和<sup>1</sup>, 丹所正孝<sup>1</sup>, 清水禎<sup>1</sup>, Vinu Ajayan<sup>1</sup>,  
有賀克彦<sup>1</sup>, 森利之<sup>1</sup>, 竹腰清乃理<sup>2</sup>

**$^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  Cross polarization in mesoporous BCN and application of HETCOR**  
(National Institute for Materials Science<sup>1</sup>, Graduate School of Science,  
Kyoto University<sup>2</sup>) M. Murakami<sup>1</sup>, M. Tansho<sup>1</sup>, T. Shimizu<sup>1</sup>, A. Vinu<sup>1</sup>, K.  
Ariga<sup>1</sup>, T. Mori<sup>1</sup>, K. Takegoshi<sup>2</sup>

By analyzing the  $^{11}\text{B}$  MAS NMR of mesoporous BCN, we reported it consists of three boron sites. From comparison with similar compounds, these three sites were assigned to (1) boron coordinated to three nitrogens, (2) boron carbon nitride, and (3) boron coordinated to four nitrogens. Recently, to confirm these assignments, we examined  $^{14}\text{N}$  MAS NMR and found that the assignment is too naive. To establish more accurate assignment, an application of HETCOR is invoked. In this work, we report our first results of CP among  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$ , which is prerequisite for HETCOR.

【緒言】我々はこれまでに  $^{11}\text{B}$  MAS NMR の測定から多孔質 BN(MBN) および BCN(MBCN)には3種類のホウ素サイト(図1の a, b, c)があることを報告した<sup>1)</sup>。それらは類似の化合物の  $^{11}\text{B}$  MAS スペクトルとの比較から、各々、窒素3配位ホウ素(a)、窒素4配位ホウ素(c)、および炭素を含む BN 構造(b)と帰属した(図1)。ところが、 $^{14}\text{N}$  MAS NMR を測定したところ、上記の単純な  $^{11}\text{B}$  の帰属に対して疑問が生じた。そこで、この問題を解決するために、 $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  HETCOR の適用を考え、まず、それに必要な  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  の CP を検討した。

【実験】MBCN および MBN は既報<sup>2)</sup>の試料を用いた。cubic BN (cBN)は昭和電工より、hexagonal BN (hBN)は信越化学より購入した。 $^{11}\text{B}$  および  $^{14}\text{N}$  MAS NMR 測定には、JEOL 社製 ECA930 (21.8 T、共鳴周波数  $^{11}\text{B}$ : 298.377 MHz、 $^{14}\text{N}$ : 67.155 MHz)および ECA500 (11.7T、共鳴周波数  $^{11}\text{B}$ : 160.471 MHz、 $^{14}\text{N}$ : 36.145 MHz)を用いた。

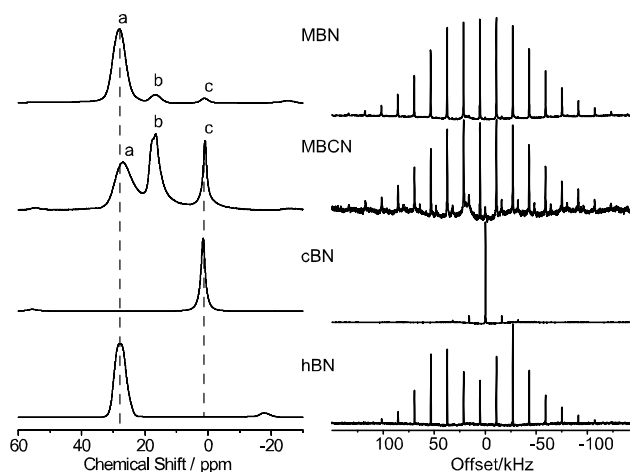


Fig.1  $^{11}\text{B}$  (left) and  $^{14}\text{N}$  (right) MAS NMR spectra for BN samples measured at 21.8 T.

キーワード :  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ , CP, HETCOR, BCN

むらかみみわ・たんしょまさたか・しみずただし・ヴィヌアジャヤン・  
ありがかつひこ・もりとしゆき・たけごしきよのり

【結果と考察】CP時には両方の核にラジオ波照射を行うが、ラジオ波による核スピンの nutation 周波数は四極子相互作用により影響を受けると考えられる。MAS下で効率良くCPを行うためには、

$$v_{\text{nut } 14\text{N}} = v_{\text{nut } 11\text{B}} \pm n v_R$$
 ( $v_{\text{nut}}$  は nutation 周波数、 $v_R$  は MAS 周波数) の  $n=-1$  か  $1$  の条件で行う必要がある。そこで、まず四極子の小さい cBN を用いて、11.7 T の磁場で  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  の CP 実験を行った。図2に 10 kHz の MAS 下で  $^{14}\text{N}$  のラジオ波強度は約 50 kHz で  $^{11}\text{B}$  のラジオ波強度を変えたときに得られた  $^{14}\text{N}$  の信号強度を示す。MAS による  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  の双極子相互作用の変調により CP 条件がサイドバンド化していることが示されている。つまり、四極子が小さければ CP 条件に MAS 回転を考慮に入れてラジオ波強度を適切に設定することで、効率的な分極移動を起こすことが可能であることを確認できた。

次に四極子の大きな MBN を用いて同様の実験を行った結果を図3に示す。MBN では主に  $^{11}\text{B}$  のラジオ波による nutation 周波数が四極子の影響を受け、nutation 周波数が照射したラジオ波強度（周波数単位）の約2倍になっていることが示された。これは、 $^{11}\text{B}$  の四極子が大きいためである。このような四極子による CP 条件のずれは四極子の大きさが異なるサイトを持つ MBCN のような系で HETCOR を行う際に問題になると考えられる。またこれ以外に四極子が大きい場合の CP の問題として CP による感度向上が小さいことが判った。これは照射しているラジオ波強度が四極子よりも小さいためにスペクトル全体を励起できないためであると考えた。そこで、これらの問題点を克服するために CP の間で照射磁場を掃引する手法（図4）を考案した。この手法は  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  の系で評価を行い、有効性を確認できている。現在は  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  の系への適用を検討している。

1. M. Murakami et al., *Chem. Lett.*, 35, 986-987 (2006).
2. A. Vinu et al., *Chem. Mater.*, 17, 5887-5890 (2005).

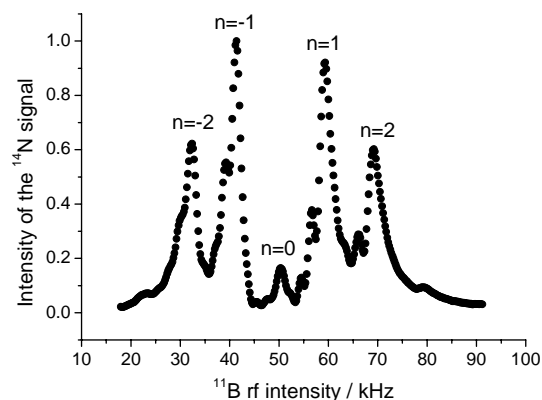


Fig.2  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  CP profile of cBN

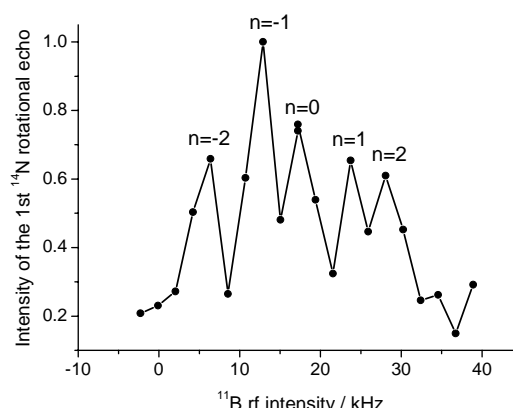


Fig.3  $^{11}\text{B}$ - $^{14}\text{N}$  CP profile of MBN

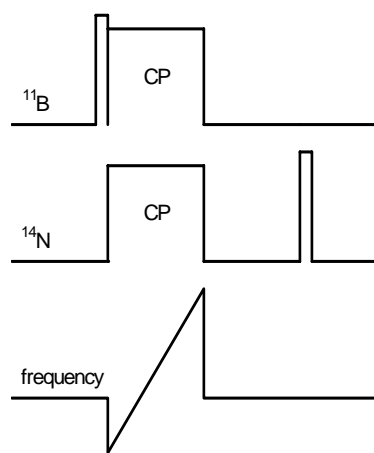


Fig.4 New frequency-swept CP pulse sequence