

NMR-Spektroskopie an Polymeren

Christoph Wutz

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4 Zweidimensionale HR-NMR
1.1 Literatur	4.1 Grundlagen
1.2 Warum NMR?	4.2 J-aufgelöstes Spektrum
1.3 Historische Entwicklung	4.3 Korrelierte Spektren
2 Grundlagen	5 HR-NMR an Polymeren
2.1 Kernspin, Magnetisches Moment	5.1 Stereoregularität
2.2 Radiofrequenzfeld, Resonanzbedingung	5.2 Sequenzanalyse
2.3 RF-Impulse, Gradientpuls, Relaxation	5.3 Deuterierungsgrad
2.4 FID, FT, Frequenzspektrum	5.4 Endgruppenanalyse
2.5 Spektrale Parameter	6 Festkörper-NMR
2.6 Spin-Kopplung	6.1 Grundlagen
2.7 Kern-Overhauser-Effekt	6.2 Exp. Methoden
3 Hochauflösungs-NMR	6.3 ^{13}C -NMR an Polymeren
3.1 Grundlagen	6.4 ^2H -NMR an Polymeren
3.2 Signalintensitäten	(7 Imaging)
3.3 Chemische Verschiebung	
3.4 Doppelresonanz-Experimente	
3.5 Spezielle 1D-Experimente	

1.1 Literatur

leicht	<u>Hesse/Maier/Zeeh</u> : Spektroskop. Methoden in der OC	Neben IR, UV, MS Einführung in NMR
	Hoffmann/Kröner/ Polymeranalytik I, Kap. 5.32	Einf. NMR an Polymer, Taktizität
	Kuhn: Band II, Kap. 10.32	Einf. Festkörper-NMR
	<u>Friebolin</u> : Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie	anschaulich, vollständig, kleiner Polymerteil
	<u>Breitmeier/Bauer</u> : ¹³ C-NMR-Spektroskopie	skriptartig, viele Beisp.
	<u>Matsuzaki/Uryu</u> : NMR Spectr. And Stereoregularity of Polymers	gängige Polymer und ihre typischen NMR-Fragestellungen
schwer	<u>Brandolini/Hills</u> : NMR Spectra of Polymers and Add.	Spektrensammlung
	Slichter: Principles of Magnetic Resonance	Mathematisch exakt
	Farrar/Becker: Pulse- and FT-NMR	Gerätebeschr., Relaxation, FT
	McBrierty/Packer: Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers	Grundlagen+Anwend. Festkörper- NMR anschaulich, lesbar
	Schmidt-Rohr/ Spiess: Multidimensional Solid-State NMR and Polymers	2D,3D, Exchange, Festkörper-NMR, Simulation, sehr gut, aber anspruchsvoll

NMR im Internet

Tutorium: Joseph P. Hornak, University of Florida, Gainesville, USA,
www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/

Françoise Sauriol, Queens University, Kanada
www.chem.queensu.ca/FACILITIES/NMR/nmr/webcourse/

Deutscher NMR-Server, Prof. Kessler, TU-München
www.nmr.de

Datenbanken:

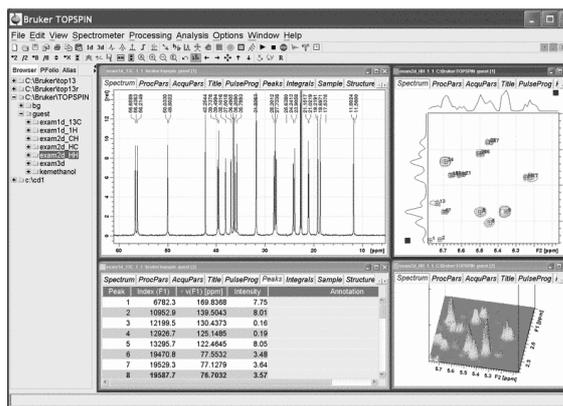
Suche nach Verbindungen: www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html
(sehr gute Eingabemaske: Name, CAS-No., Mw, Peak-Positionen)

Für Polymere: polymer.nims.go.jp/NMR/top_eng.html
mit Anmeldung ⇒ user-ID + password

NMR Auswerte-Software

- Spinworks: (kostenlos) www.umanitoba.ca/chemistry/nmr/spinworks/
- NUTS: (kostenlos) www.acornnmr.com/nuts.htm
- MestReNova: 45 Tage Evaluationslizenz: www.mestrec.com
- ACD 1D/2D NMR Manager

• neu: Topspin (Bruker)
mehrere Lizenzen im Department
Installation durch IT-Service.



1.2 Warum NMR?

Nachteile:

- Hohe Gerätekosten (€ 0.3-5 Mio.)
- Know-How nötig; lange Einarbeitung

Vorteile und Möglichkeiten:

- Standardmethode zur Identifizierung chemischer Strukturen
Vorteil: Zerstörungsfrei, geringe Probenmenge (mg), kurze Meßzeit
- Kern \leftrightarrow elektr. Umgebung \Rightarrow Info über molekulare Umgebung
- Ziele der Hochauflösungs-(HR) NMR:
 - Konstitutionsanalyse (Identifikation der Verbindung)
 - Molekulare Parameter: Atomabstände, Sequenzanalyse; Reaktionsmechanismen
- Ziele der Festkörper-NMR:
Struktur nichtlöslicher Verbindungen, Struktur + Beweglichkeit im Festkörper
- Ziele der mehrdimensionalen NMR
 - Zuordnung molekularer Parameter zu bestimmten Atomgruppen
 - Signaltrennung
 - Untersuchung dynamischer Prozesse
- Einzigartige Selektivität durch Isotopenmarkierung (^{13}C , ^2H)

1.3 Historische Entwicklung

1946	Bloch, Hansen, Packard	unabhängig voneinander
	Purcell, Torrey, Pound	Nachweis Kernresonanzsignale
1952	Nobelpreis für Bloch, Purcell	
50-60iger	Entwicklung Standardmeßmethode verschiedene Kerne	
	Messzeitverkürzung durch Impulstechnik	
	Hochauflösende Festkörper-NMR durch MAS	
	Mehr Informationen durch neue Pulsfolgen (bis heute)	
70iger	Entwicklung 2D-NMR	
1991	Nobelpreis für R. Ernst (nachträglich)	
Bis heute	Stärkere Magnete (900 MHz), aufwendige Pulsfolgen	

2.1 Kernspin, Magnetisches Moment

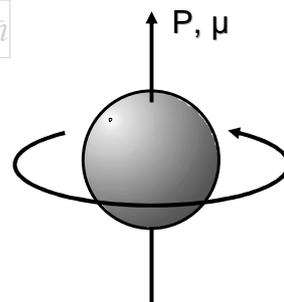
Kern- bzw. Eigendrehimpuls

$$P = \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar$$

gequantelt mit der
Kernspinquantenzahl I:
mit $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 9/2$.

Mit dem Drehimpuls ist ein
magnetisches Moment μ
verknüpft über das kernspezifische
magnetogyrische Verhältnis γ :

$$\mu = \gamma \cdot P$$



Klassische Vorstellung

Wichtige NMR-aktive Kerne

Kern	I	nat. Pop. [%]	rel. Empf.	γ [$10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ω [MHz] bei 7 T
^1H	$\frac{1}{2}$	99,985	1	26,7	300,13
^2H	1	0,015	0,0096	4,1	46,05
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,1	0,016	6,7	75,47
^{14}N	1	99,63	0.00101	1,93	21,7
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0,366	0.000003	-2,71	30,4
^{17}O	$\frac{5}{2}$	0,037	0,029	-3,6	40,6
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	0,83	25,18	282,2
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100	0,066	10,84	121,5

www.webelements.com unter: nuclear properties

Welcher Kern hat welchen Kernspin?

Einzelne Nukleonen (Protonen, Neutronen) $I=1/2$

Gerade Nukleonenzahl $\Rightarrow I = 0, 1, 2, \dots$ Ganzzahlig

Ungerade Nukleonenzahl $\Rightarrow I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

g/g-Kerne z. B. ^{12}C $\Rightarrow I = 0$

u/u-Kerne (nur ^2H , ^6Li , ^{14}N) $\Rightarrow I \neq 0$ und ganzzahlig

u/g-Kerne \Rightarrow halbzahlig $\frac{1}{2}, \dots, \frac{9}{2}$

Empfindlichkeit: $S/N \sim I(I+1) \cdot \gamma^{5/2}$

NMR-Aktivität von Kernen

- ^1H : ideal, hohe Häufigkeit, großes γ , in fast allen Verbindungen
- ^2H : selektiv einsetzbar, geringe Häufigkeit, teuer, Quadrupol!
- ^{12}C : inaktiv
- ^{13}C : geringe Häufigkeit, niedriges γ , niedrige Empf. \Rightarrow Signalverstärkung!
- ^{14}N : $I = 1$ (Quadrupol) \Rightarrow breite Linien
- ^{15}N : $I = \frac{1}{2}$, sehr geringe Empfindlichkeit, negatives γ ($P \rightleftharpoons \mu$)
- ^{16}O : inaktiv
- ^{17}O : Quadrupol, geringe Häufigk., negatives γ
- ^{19}F : Gute NMR-Aktivität, ω liegt nahe bei ^1H , nur speziell einsetzbar
- ^{31}P : Brauchbare NMR-Aktivität, nur speziell einsetzbar

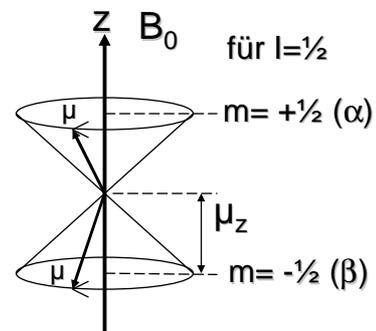
Lamor-Frequenz,

Die Orientierung der Kernspins (magnetischen Momente) ist nicht statisch;
Klassisch: Drehmoment im Kraftfeld \Rightarrow Präzessionsbewegung
Präzessionsfrequenz (Lamor-Frequenz) ist
proportional dem Magnetfeld (mag. Flußdichte)

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \cdot B_0$$

Quantenmechanik: Nur bestimmte Öffnungswinkel
(=Energien) erlaubt; z. B. $I = \frac{1}{2} \Rightarrow 54,7^\circ$
Magnetische Quantenzahl $m = +I, +I-1, \dots, -I$
Insgesamt $2 \cdot I + 1$ Orientierungsmöglichkeiten

$$E = -\mu_z \cdot B_0$$



Zeeman-Niveaus

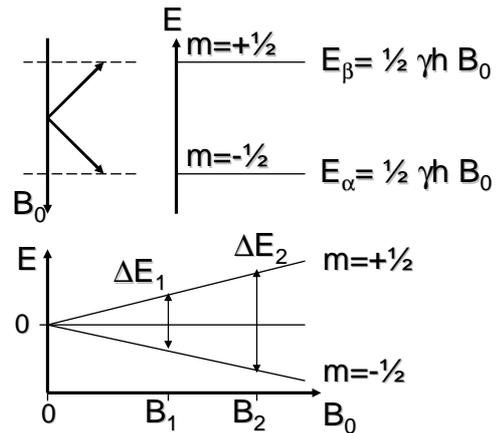
Je stärker das Magnetfeld oder das magnetische Moment,
desto größer der Energiegewinn durch parallele Ausrichtung des Spins
bzw. der der Energieaufwand für anti-parallele Ausrichtung

Zeeman-Energieniveaus: $E = -m \cdot \gamma \cdot h \cdot B_0$

$^1\text{H}, ^{13}\text{C} (I=1/2) \quad m = +1/2 \Rightarrow \mu_z \parallel B_0$
 $m = -1/2 \Rightarrow \mu_z \perp B_0$

Energieunterschied zwischen
benachbarten Niveaus $\Delta m=1$

$$\Delta E = \gamma h B_0$$



Boltzmann-Verteilung

Verteilung der Kerne auf die Energieniveaus

nach Boltzmann-Statistik: N_β = Anzahl Kerne im energiereichen Niveau

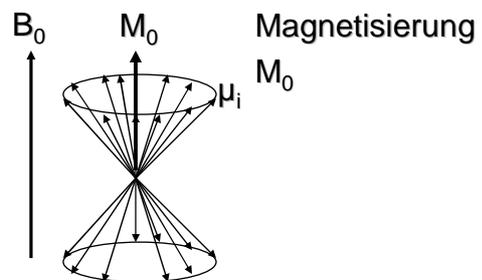
N_α = Anzahl Kerne im energiearmen Niveau

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{mit } e^{-x} = 1 - x \quad \text{für kleine } x$$

$$= 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{\gamma h B_0}{kT}$$

Da $\Delta E \ll kT \Rightarrow$ fast Gleichbesetzung:

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \approx 0,000001$$



Resonanzbedingung

Übergänge vom energieärmeren zum energiereicheren Niveau können induziert werden, in dem man von außen Energie zuführt durch ein zusätzliches Feld B_1 einer elektromagnetischen Welle mit der richtigen Frequenz ν_1 .

Resonanzbedingung:

Energie der elektromagnetischen Welle

$$E = h \cdot \nu_1 = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = \Delta E$$

Energiedifferenz der Zeeman-Niveaus

Übergänge in energiereichere Niveaus \Rightarrow Energieabsorption
Übergänge in energieärmere Niveaus \Rightarrow Energieemission } Umkehr der Spinorientierung

Resonanzfrequenz, erlaubte Übergänge

Wegen der Ungleichbesetzung der Niveaus überwiegt Absorption und wird als Signal gemessen.

Bei Gleichbesetzung \Rightarrow Kompensation von Absorption und Emission

\Rightarrow Kein Signal (Sättigung)

Resonanzfrequenz: $\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0$ Je stärker das Feld, desto höher die Resonanzfrequenz

Auch bei Kernen mit $I > \frac{1}{2}$ sind nur Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ erlaubt.

Auch bei gekoppelten Systemen sind $\uparrow\uparrow \Rightarrow \downarrow\downarrow$ (2 Quantenübergang)

oder $\uparrow\downarrow \Rightarrow \downarrow\uparrow$ (0 Quantenübergang)

verboten !

cw-Technik, Magnetfeldstärke

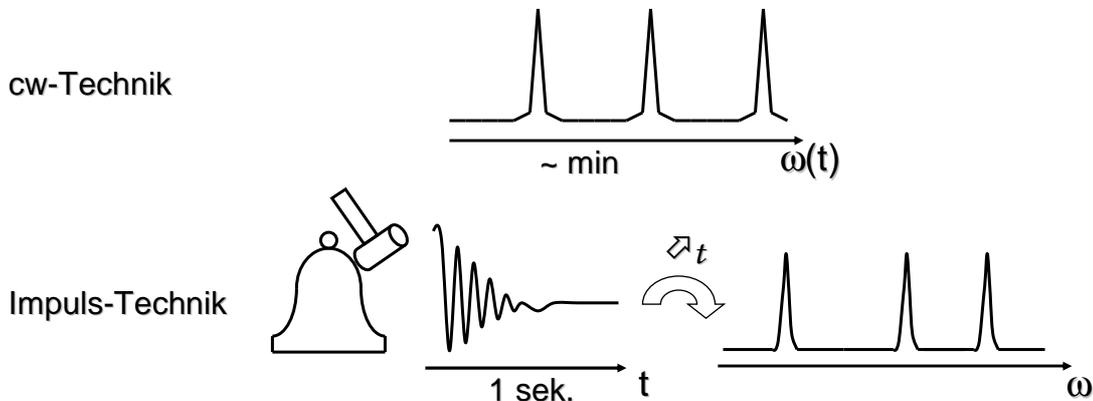
Früher cw-Spektrometer (continuous wave)
 Field-sweep oder Frequenz-sweep möglich.
 Nachteil: Lange Meßzeit, nur für ^1H , ^{19}F , ^{31}P

$$\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0$$

	<u>Früher</u>	<u>Heute</u>	
	Dauer-/	Supraleitender	Je größer B_0 (ν_L),
	Elektromagnet	Kryomagnet	desto größer ΔE ,
	1,41 Tesla	14,1 Tesla	⇒ Größerer Besetzungs-
			unterschied
ν_L (^1H)	60 MHz	600 MHz	⇒ Stärkeres Signal

Impuls-NMR

Revolutionierung der NMR in den 60iger Jahren durch
 Puls-Fourier-Transformation (Ernst, Anderson)
 Weiterentwicklung der Aufnahmetechnik und Datenverarbeitung

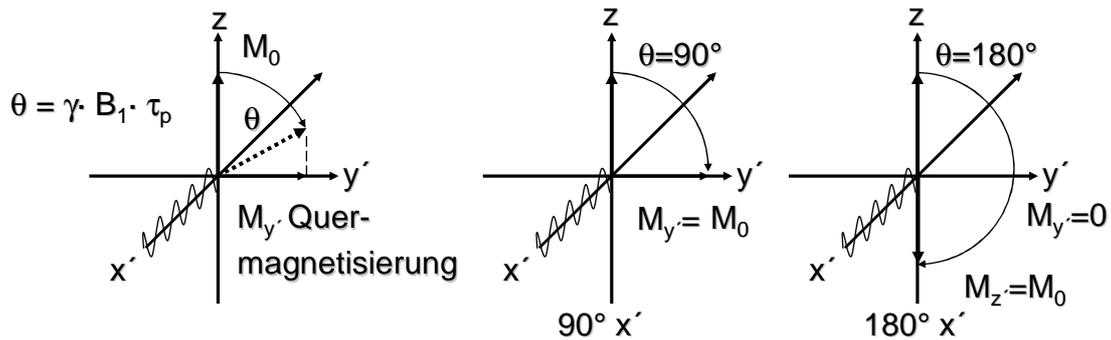


RF-Pulse

Ein kurzer ($\sim \mu\text{s}$), starker (mehrere Watt) Radiofrequenz-(RF)-Puls bei ν_1 erzeugt ein kontinuierliches Frequenzband symmetrisch um ν_1 .

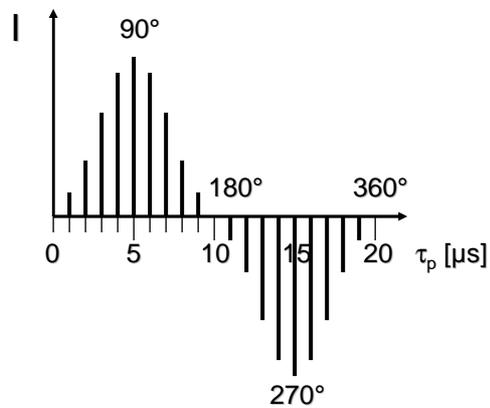
Je kürzer der Puls, desto breiter das Frequenzband.

z. B.: $\tau_p = 10^{-5} \text{ s} \Rightarrow \Delta\nu = 10^5 \text{ Hz}$; $\nu(^{13}\text{C}, 9.3\text{T}) = 100 \text{ MHz}$; $10^5 \text{ Hz} \approx 1000 \text{ ppm}$



Einstellung Pulslänge

- Detektion der Quermagnetisierung als NMR-Signal
- Inkrementierung der Anregungspulslänge um je $1 \mu\text{s}$ (bei konst. B_1)

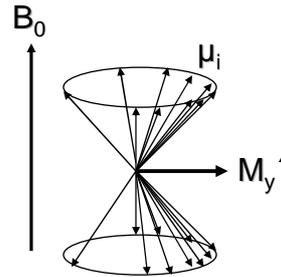


Magnetische Momente und Magnetisierung nach 90°-, 180°-Puls und bei Sättigung

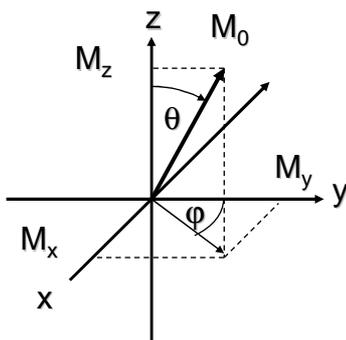
180°-Puls \Rightarrow Umkehrung der Besetzungszahlen N_α, N_β (mehr energiereiche)

90°-Puls $\Rightarrow N_\alpha = N_\beta$, aber keine Sättigung, da Quermagnetisierung entstanden.
Spins rotieren in Phase.

Bei Sättigung: Gleichverteilung auf
Energieniveaus und in der x-y-Ebene



Relaxation, Bloch'sche Gleichungen



Nach Abschalten des HF-Feldes
(Ende des Pulses), relaxiert das Spinsystem,
kehrt in den Gleichgewichtszustand zurück:

$$M_z \Rightarrow M_0; M_x, M_y \Rightarrow 0$$

Prozess 1. Ordnung

Bloch'sche Gleichungen:

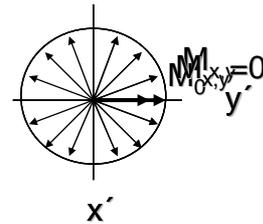
$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \frac{dM_{x'}}{dt} = \frac{-M_{x'}}{T_2} \quad \frac{dM_{y'}}{dt} = \frac{-M_{y'}}{T_2}$$

Relaxationszeiten T_1, T_2

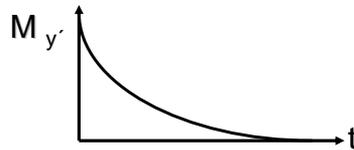
T_1 -, T_2 - Relaxation

T_1 = longitudinale Relaxationszeit, Spin-Gitter-Relaxation:
 M_z -Komponente (Besetzung) ändert sich, absorbierte Energie wird durch Wechselwirkung der Spins mit der Umgebung als Wärme abgegeben.

T_2 = transversale Relaxationszeit, Spin-Spin-Relaxation:
 Besetzung der Zeeman-Niveaus ändert sich nicht.
 Wechselwirkung der Spins untereinander
 Einige rotieren schneller, andere langsamer als ν_L
 \Rightarrow Dephasierung \Rightarrow Verlust der Quermagnetisierung

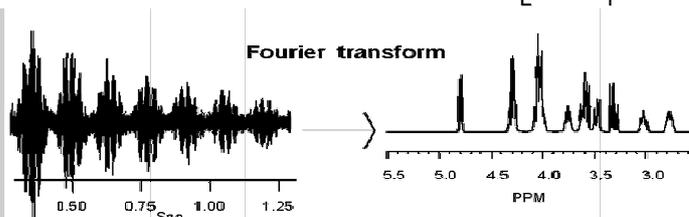
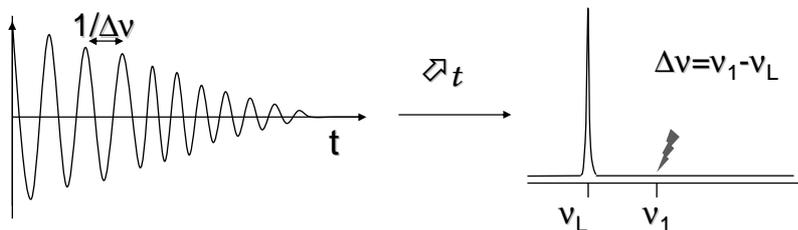


$$T_2 < T_1$$



2.4 FID und Spektrum

Empfänger registriert zeitliches Abklingen der Quermagnetisierung (Free Induction Decay)



Fourier-Transformation

Zeitdomäne \xleftrightarrow{t} Frequenzdomäne
 (Interferogramm, FID) \curvearrowright (Spektrum)

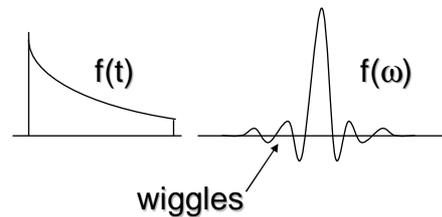
$$f(\omega) = \int f(t) \cdot e^{i\omega t} dt$$

Die Fourier-Transformation unterteilt den FID in verschiedene Frequenzkomponenten

Allgemein: Je länger die Zeitdomäne, desto schmaler die Frequenzdomäne

Beispiele: konst. \xleftrightarrow{t} δ -Fkt.
 exp. \xleftrightarrow{t} Gauss-Fkt.
 sin \xleftrightarrow{t} δ -Fkt.+höhere Harm.

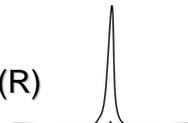
Apodisation: TD zu kurz



Real- und Imaginärteil

$f(\omega)$ ist komplexe Funktion aus Realteil (R) und Imaginärteil (I), die um 90° phasenverschoben sind aber gleiche Info enthalten. Üblich die Darstellung des Realteils.

Absorptionssignal (R)

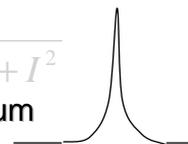


Dispersionssignal (I)



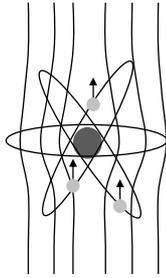
$$S/N \propto \sqrt{ns}$$

Absolutwert $\sqrt{R^2 + I^2}$
 Magnitudenspektrum



2.5 Chemische Verschiebung

Die Resonanzfrequenzen der Kerne einer Sorte unterscheiden sich durch ihre unterschiedliche elektronische Umgebung (Feinstruktur).



Durch die umgebenden Elektronen wird der Kern gegen das äußere Magnetfeld abgeschirmt $\Rightarrow B_{\text{eff}} < B_0$

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma \cdot B_0 = (1 - \sigma) \cdot B_0$$

σ = Abschirmungskonst.
Kern-spezifisch

Resonanzbedingung für Kerne in el. Umgebung:

$$\nu_1 = \frac{|\gamma|}{2\pi} (1 - \sigma) B_0$$

$$\delta = \frac{\nu_{\text{subst}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6$$

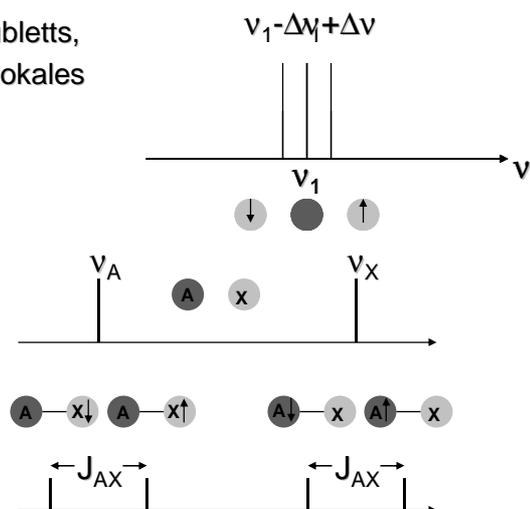
Chemische Verschiebung δ in ppm bezogen auf Referenz. (~kHz)

2.6 Skalare Kopplung

Durch Kopplung chemisch nicht äquivalenter Nachbarkerne entsteht Hyperfeinstruktur: Dubletts, Triplets, ..., Multipletts. Jeder Kern baut ein lokales Feld auf, das je nach Richtung das Feld des Nachbarkerns schwächt oder verstärkt. Je nach Kern und Abstand $J = 2-200$ Hz.

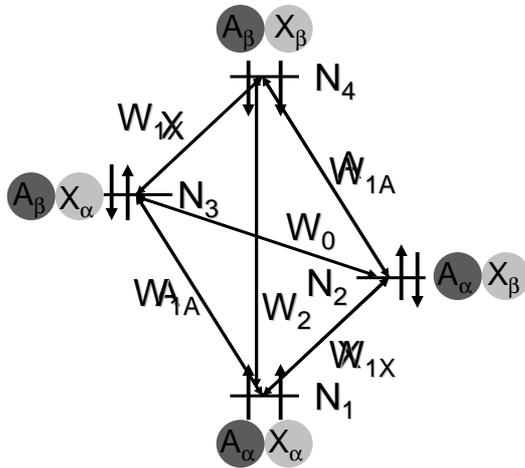
Indirekte (skalare) Spin-Spin-Kopplung über Bindungen.

Direkte Kopplung über den Raum macht sich in der Festkörper-NMR bemerkbar, mittelt sich in Flüssigkeiten heraus.



2. 7 Kern-Overhauser-Effekt (NOE)

AX-System ohne Kopplung



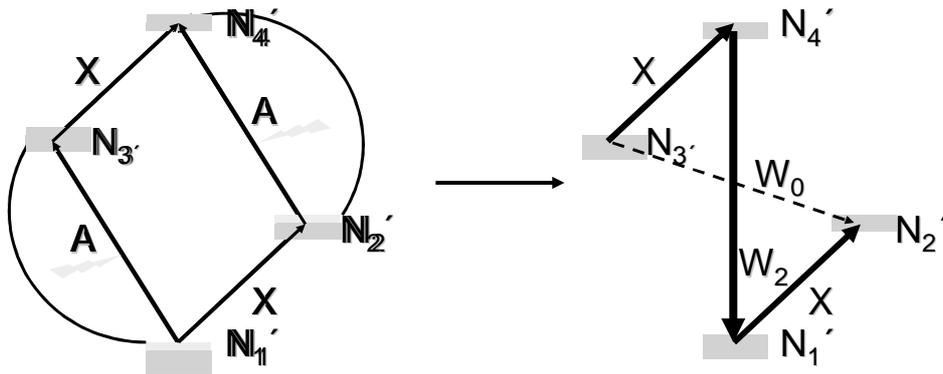
4 Energieniveaus eines AX-systems

Besetzungszahlen N_i

Übergangswahrscheinlichkeiten der A- und X-Kerne (erlaubt und messbar)

Null- und Zwei-Quantenübergänge (quantenmech. verboten, nicht NMR-aktiv, aber Relaxations-aktiv)

Kern-Overhauser-Effekt (NOE)



Durch die Sättigung der A-Kerne wird die Signalintensität der X-Übergänge verstärkt.
Hetero- oder homonuklear!

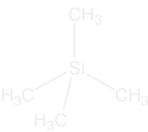
Maximale Verstärkung: $\eta = \frac{\gamma_A}{2\gamma_X}$
 $I = (1 + \eta) \cdot I_0$
Bei ^{17}O , ^{15}N , ^{119}Sn : η negativ!

3. Hochauflösungs-NMR 3.1 Grundlagen

Referenzsubstanzen:

$$\delta = \frac{\nu_{subst} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6$$

Innerer Standard bei ^1H
und ^{13}C in org. Lösmi:
TMS (Tetramethylsilan)



12 H- bzw. 4 C-Atome chemisch
(magn.) äquivalent \Rightarrow 1 starkes Signal
stark abgeschirmt \Rightarrow Signal außen
chemisch inert, assoziiert nicht, bp 26°C

^1H und ^{13}C in D_2O : 2,2,3,3-d4-Trimethylsilyl-
propionsäure (TMSP) (Na-Salz)

^{19}F -NMR: CFCl_3 , die meisten Signale
bei höherem Feld $\delta < 0$

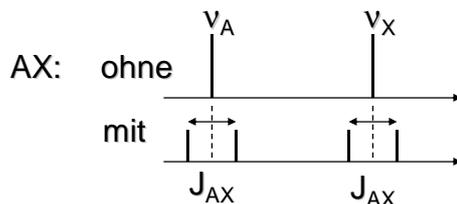
^{31}P -NMR: externer Standard, _____
Phosphorsäure, $\delta (^{31}\text{P}) = \pm 200$ ppm



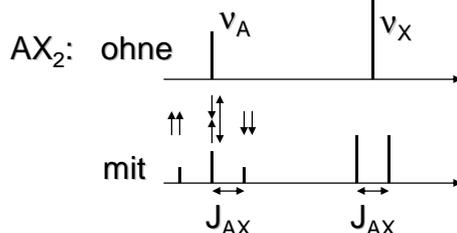
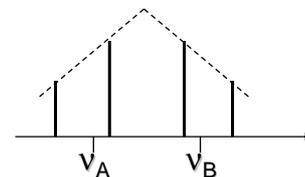
Kopplungssysteme

Magnetisch verschiedene Kerne koppeln;
 δ = Mitte des Multipletts

Dacheffekt:
Signalverfälschung naher Multipletts
wenn $|\nu_A - \nu_B| / J_{AB} < 10$



AB:

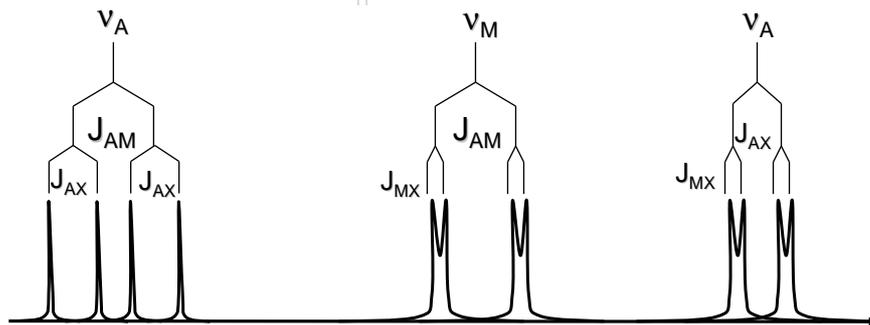
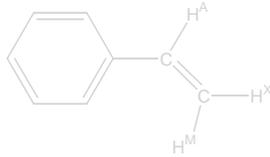


Multiplizitätsregel:
 $M = 2n \cdot l + 1$
für $l = \frac{1}{2} \Rightarrow M = n + 1$

Intensitäten ($l = \frac{1}{2}$)
1:1
1:2:1
1:3:3:1
1:4:6:4:1

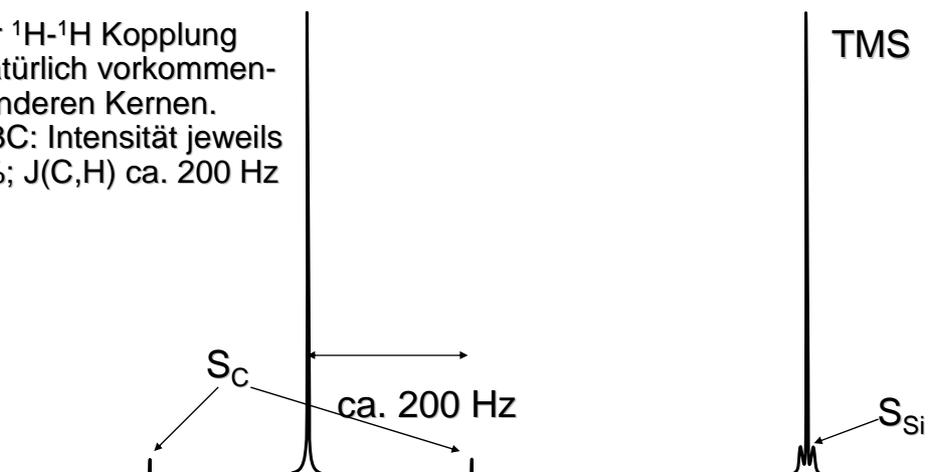
AMX-Kopplung

Kopplung mit zwei chemisch nicht-äquivalenten Nachbarn
Beispiel: Styrol



Satellitenkopplung

Außer ^1H - ^1H Kopplung
mit natürlich vorkommen-
den anderen Kernen.
Bei ^{13}C : Intensität jeweils
0,55%; $J(\text{C},\text{H})$ ca. 200 Hz



3.2 Signalintensitäten

Theoretisch: Integrale Intensität des Signals (ggf. Multipllett; mit Satelliten) ist proportional der Anzahl der jeweiligen Kernsorte.

Praktisch gilt das nur bei:

- Vollständiger Relaxation der Magnetisierung
Wartezeit zwischen den scans $D_0 > 5T_1$, $^1\text{H} \approx 1 \text{ sek.}$
Entgaste Proben (O_2 -frei) D_0 1-2 Minuten!
 ^{13}C relaxiert langsam $T_1 \approx 10\text{-}60 \text{ s.}$ Anregungspuls nur 30° .
 - Ausschaltung des NOE
- ⇒
- ^1H -NMR in der quantitativ
 - ^{13}C quantitativ nur bei igated Messungen (ohne NOE) und langer Relaxationszeit (10s).

3.3 Chemische Verschiebung

3.3.1 Elektronische Effekte

Chemische Verschiebung δ hängt ab von:

- Elektronendichteverteilung
Induktive (I-) und mesomere (M-) Effekte über Bindungen
- Anisotropie-Effekte wirken auch über den Raum
Magnetisch anisotrope Gruppen C=O, C=C, Aromat
- Sterische Effekte (Ringspannung, Hinderung)

$\delta(^1\text{H})$ von ca. 0 ppm Cyclopropan (+I-Effekt, Ringspannung⇒Tiefeld)
bis 12 ppm Carbonsäuren (-I (Sauerstoff), -M (Carboxylat))

$\delta(^{13}\text{C})$ 0-200 ppm durch paramagnetische Abschirmung
(Anregung von p-Elektronen)

δ hängt außerdem ab von Lösungsmittel, Temperatur

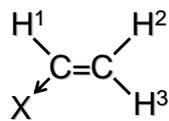
Die Abschirmungskonstante und δ nicht theoretisch zu berechnen;
Aus Erfahrung Inkrementsystem für Substituenteneinfluss

3.3.2 ^1H -Verschiebung

Alkane: Substituenteneinfluss, I-Effekt

X-CH_3 $\delta(^1\text{H})$ X= H (0,4 ppm) < CH_3 < OH < I < Br < F (4,25 ppm)
 C-CH_3 < N-CH_3 < O-CH_3

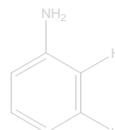
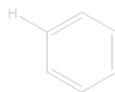
Alkene: Außer induktiven auch mesomere u. sterische Effekte



$\delta(\text{H}_1)$ gem > $\delta(\text{H}_3)$ cis \geq $\delta(\text{H}_2)$ trans

Aromaten:

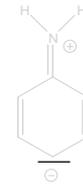
7,27
ppm



6,5
ppm

7,1
ppm

6,7
ppm



^{13}C -Verschiebung

Alkane: 0-60 ppm; bestimmt durch Substituenten in α - und β -Stellung

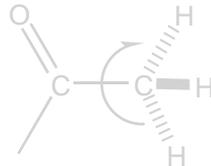
Bei Alkylketten γ -Effekt: Durch Substituent mit $-I$ -Effekt wird C-Atom in α -Stellung stark entschirmt, in β -Stellung schwach entschirmt, aber in γ -Stellung etwas abgeschirmt. δ und höhere unbeeinflusst.

Carbonyl: in Polymeren quartär, keine Protonen, langsame Relax. Starke Entschirmung durch anisotrope Bindung. $\delta(\text{C=O}) = 190\text{-}220$ ppm

Carboxyl: 160-180 ppm, Konjugation mit ungesättigten Gruppen erhöht die Abschirmung.

3.3.4 Äquivalenz, Symmetrie, Chiralität

Äquivalente Kerne gleiche Resonanzfrequenz, Kopplung nicht bemerkbar
Äquivalenz durch Molekülsymmetrie oder konformative Beweglichkeit
(Rotation, Inversion)



Chirale Moleküle: Enantiomere haben identische NMR-Spektren
Unterscheidung durch Diastereomere

3.4 Doppelresonanz-Experimente

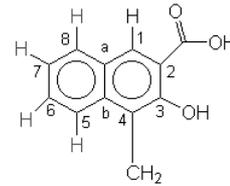
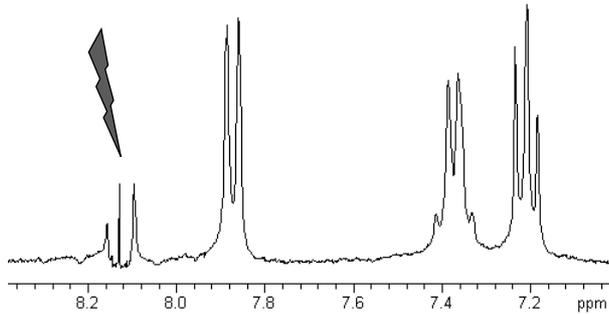
Doppelresonanz: Einstrahlen auf zwei Frequenzen gleichzeitig
z.B. Kopplungsaufhebung: Zusätzlich zur Beobachtungsfrequenz (z.B. ^{13}C)
zweites Frequenzband mit hoher Leistung

- ⇒ Sättigung einer bestimmten Kernsorte (z.B. ^1H) oder chemischen Verschiebung (arom. ^1H)
- ⇒ Schneller Wechsel aller Kerne zwischen den Niveaus
- ⇒ Lokales Feld der beobachteten Kerne erfährt nur mittleres Feld der gesättigten Nachbarn ⇒ Keine Kopplung ⇒ keine Multipllettstruktur

- Vereinfachung des Spektrums
 - Signalverstärkung durch NOE
 - Selektiver Polarisationstransfer
 - Dynamische NMR
- homonukleare Entkopplung
 - heteronukleare Entkopplung
 - z. B. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Homonukleare Entkopplung, selektive Anregung

Zusätzlich zur breitbandigen Beobachtungsfrequenz
schmales, aber starkes Frequenzband ν_2 .
Multipletts benachbarter Kerne vereinfachen sich.

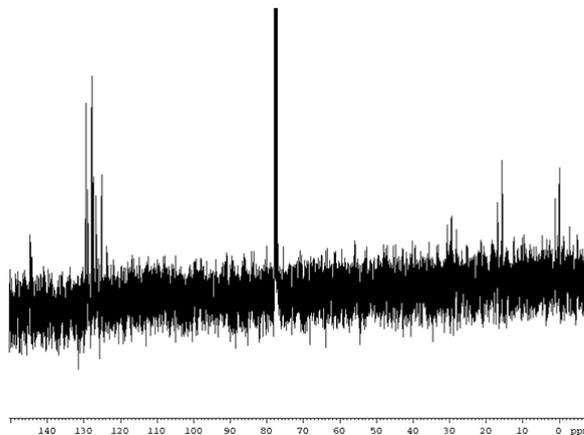


z.B. Lösungsmittel-
unterdrückung

¹³C-NMR ohne Entkopplung

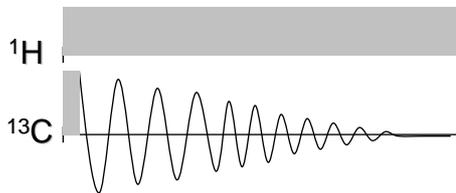
Vorteil:
Information über Kopplung
bleibt erhalten

Nachteile:
• Unübersichtliches Spektrum
• Signalintensität verteilt sich
auf Multiplett
• Keine Signalverstärkung
durch NOE



¹³C-Spektrum von Ethylbenzol
ohne ¹H-Entkopplung

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -BB-Entkopplung

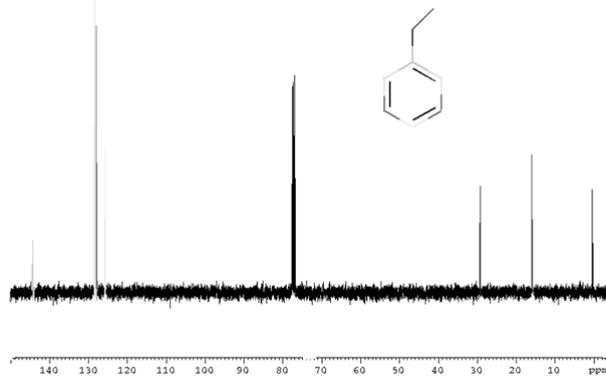


Vorteil:

- Übersichtliches Spektrum (nur Singulett)
- Hohe Signalintensität

Nachteile:

- Keine Info über Kopplung
- Signalverfälschung durch NOE



^{13}C -Spektrum von Ethylbenzol mit ^1H -Entkopplung

Composite pulse decoupling

Synchronisierte Multipulsfolge zur Entkopplung

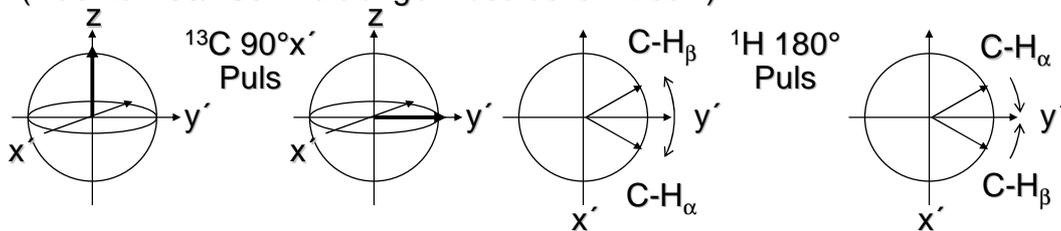
Hintereinander geschaltete 90° -, 180° -, 270° -Pulse in x,-x,y,-y-Richtung

Vorteil: Geringere Pulsleistung nötig, schont Sender, Probe heizt nicht auf

Vollständigere Entkopplung \Rightarrow bessere Auflösung

Besserer Magnetisierungstransfer $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$

(Nachteil: $90/180^\circ$ -Pulslänge muss bekannt sein)



$$R_2 = 90^\circ(x) \ 180^\circ(y) \ 90^\circ(x) \quad (\text{MLEV})$$

$$\bar{R}_2 = 90^\circ(-x) \ 180^\circ(-y) \ 90^\circ(-x)$$

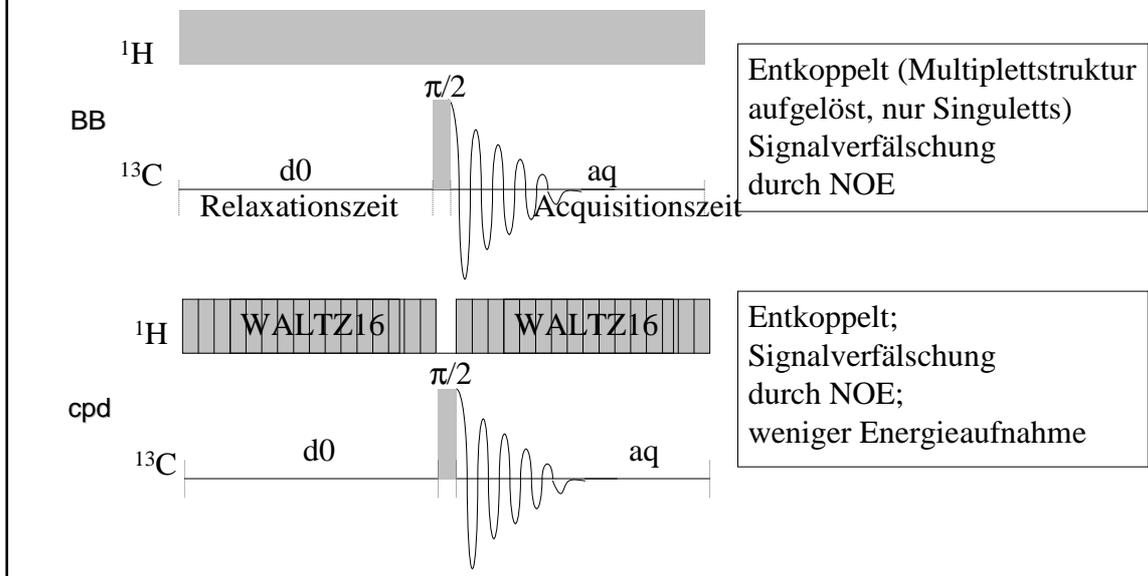
$$R_3 = 90^\circ(x) \ 180^\circ(-x) \ 270^\circ(x) \quad (\text{WALTZ})$$

$$R_2 \bar{R}_2 \bar{R}_2 \bar{R}_2 = \text{MLEV-4}$$

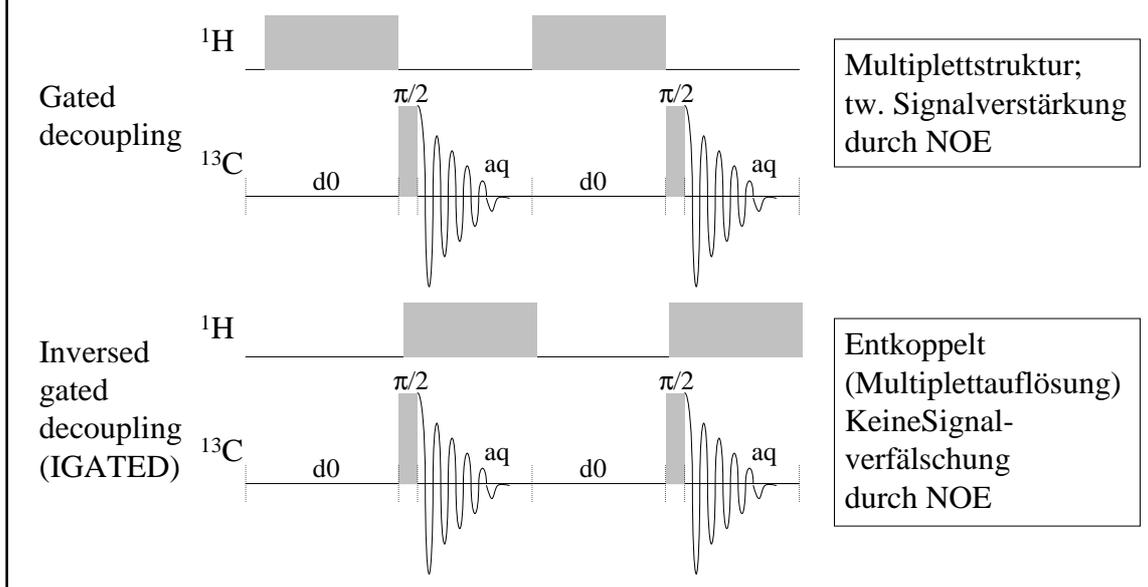
$$\text{RR}\bar{\text{R}}\bar{\text{R}} \ \bar{\text{R}}\text{R}\text{R}\bar{\text{R}} \ \bar{\text{R}}\text{R}\text{R}\text{R} \ \text{R}\bar{\text{R}}\bar{\text{R}}\bar{\text{R}}$$

Wir verwenden WALTZ-16

Pulsschema $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung



Gated/igated decoupling



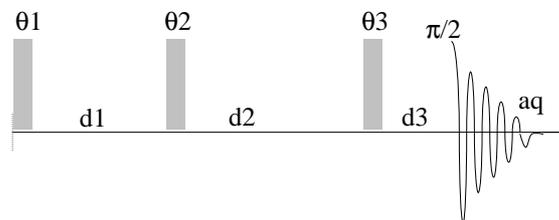
3.5 Spezielle 1D-Experimente

Durch selektive Pulse oder komplexe Pulsfolgen

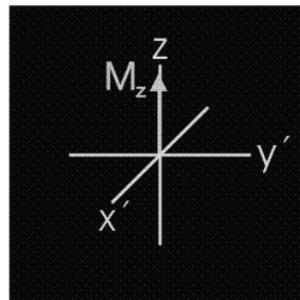
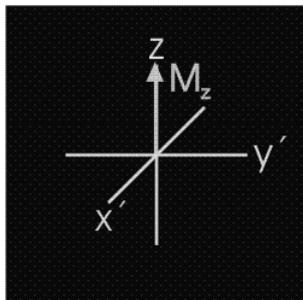
- Signalintensität weiter verstärken
- Signale eindeutig zuordnen
- Zusätzliche Informationen über Spinsystem

Apparative Voraussetzungen:

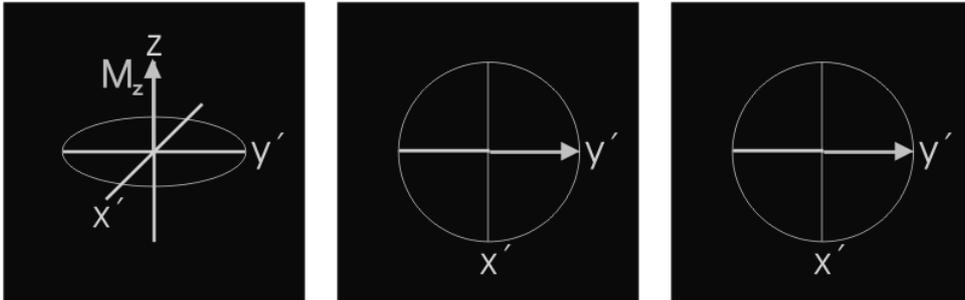
- Definierte Pulslängen (90° , 180°)
- Definierte Pulsphasen (Richtung, x' , y')
- Exakte Wartezeiten zwischen den Pulsen



RF-Pulse und ihre Wirkung auf die M_z -Magnetisierung

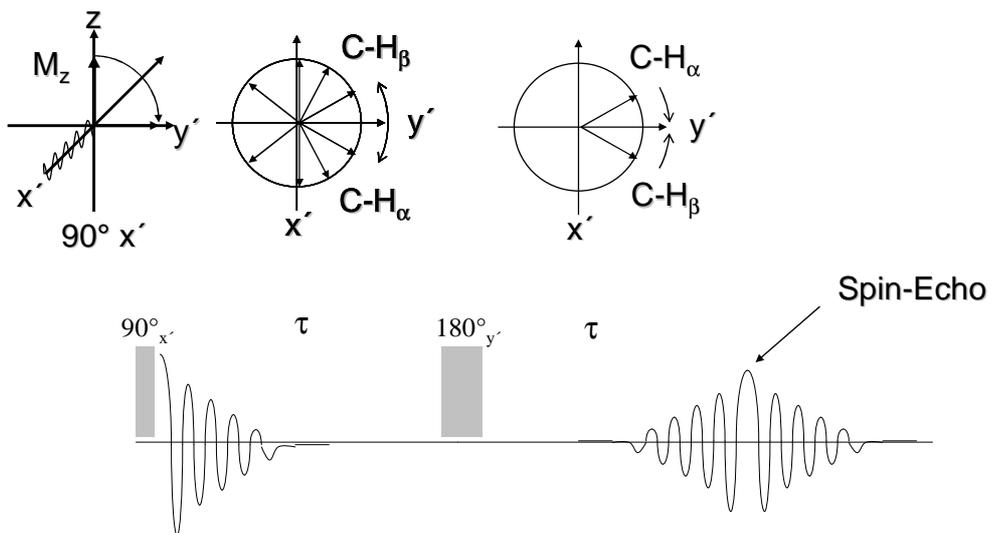


RF-Pulse und ihre Wirkung auf die transversale Magnetisierung

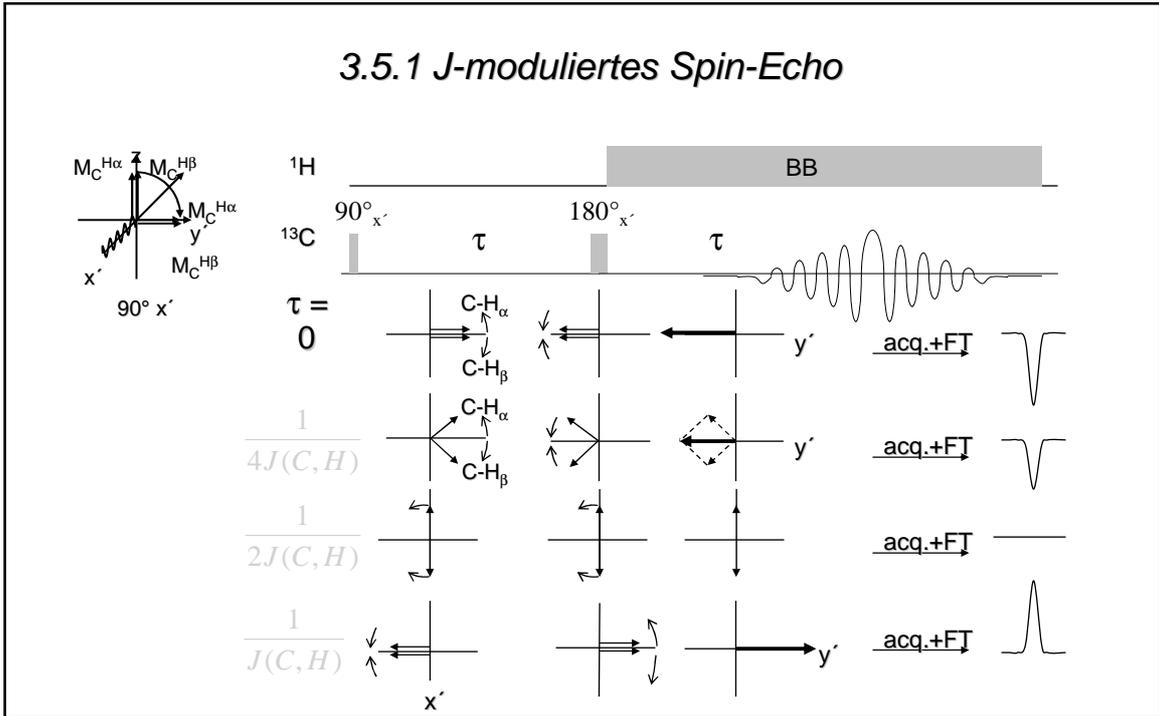


Nach 180° x' - oder y' -Puls werden die Magnetisierungen refokussiert

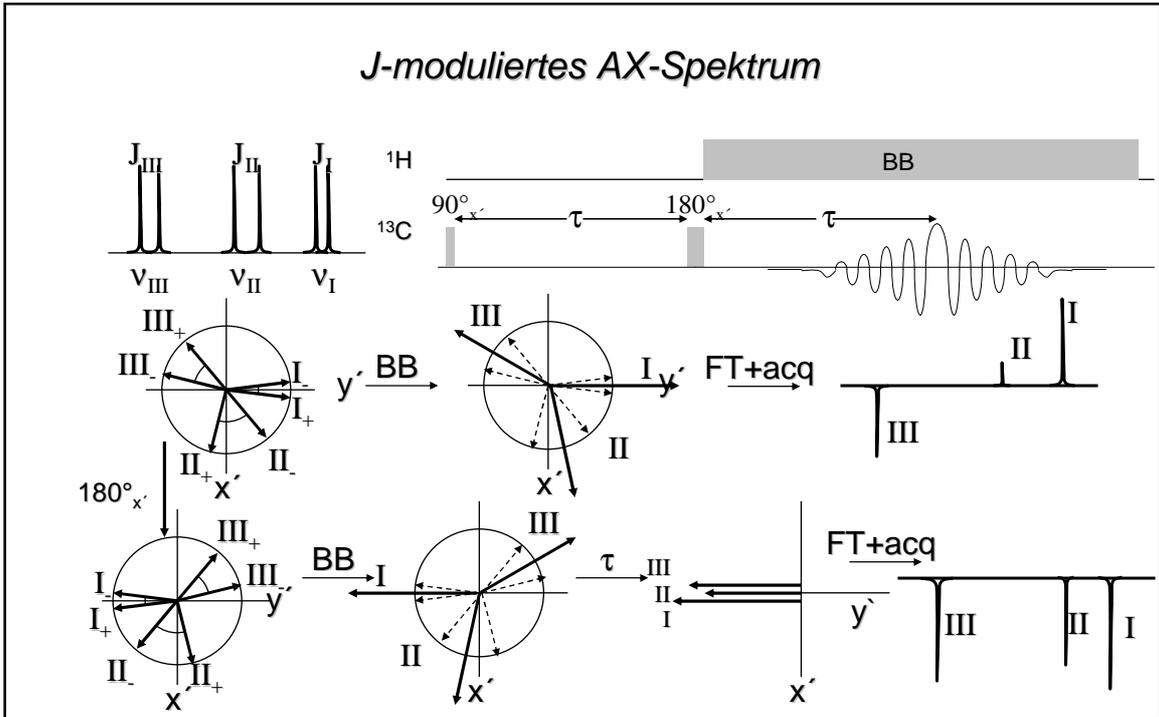
Spin-Echo



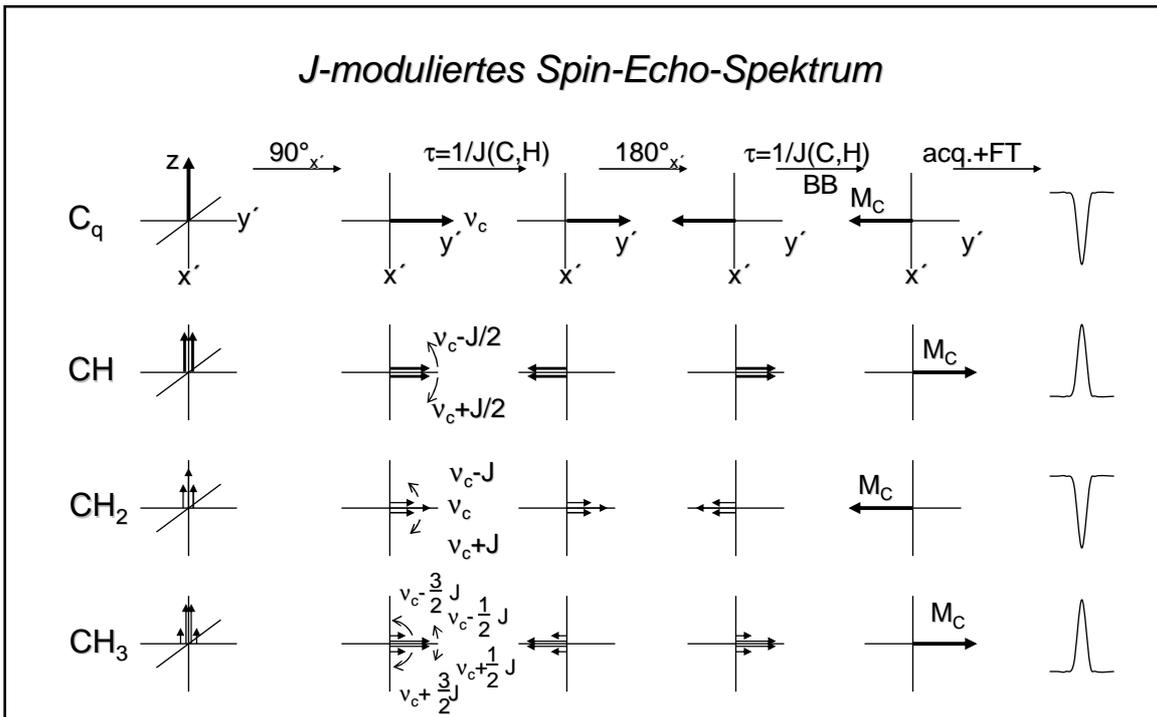
3.5.1 J-moduliertes Spin-Echo



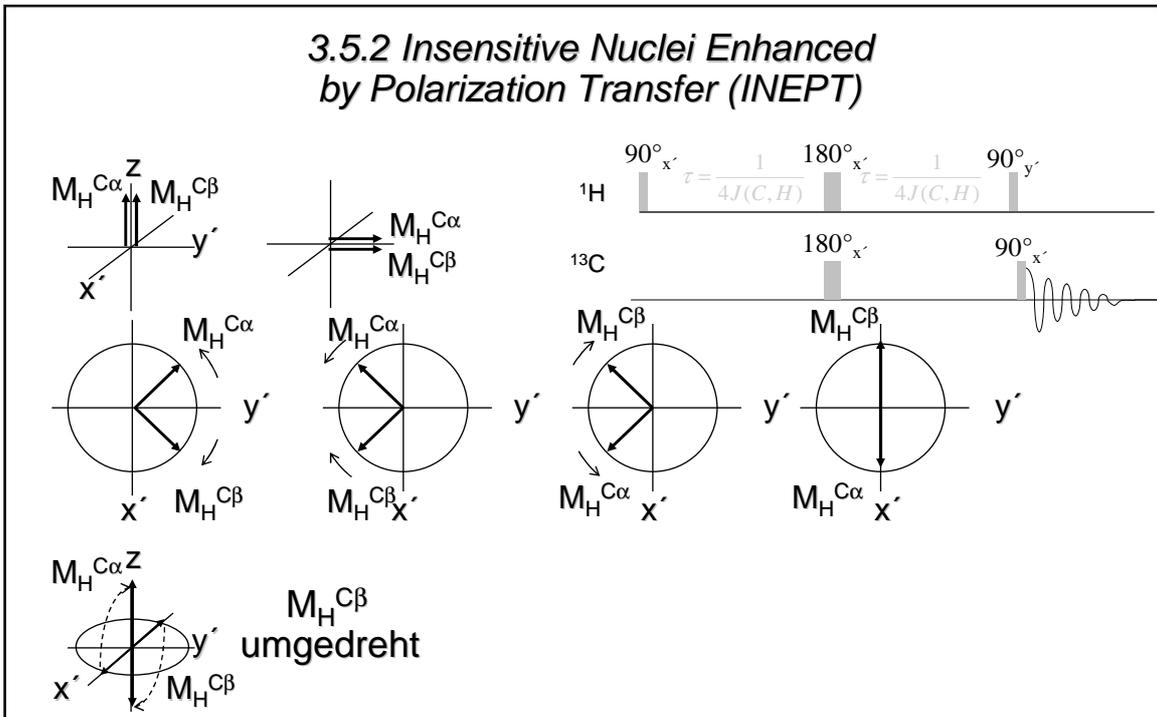
J-moduliertes AX-Spektrum



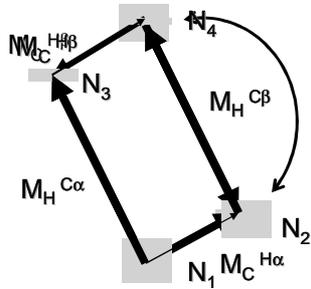
J-moduliertes Spin-Echo-Spektrum



3.5.2 Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer (INEPT)



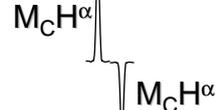
Kernniveaubesetzung und Signale nach INEPT



gated

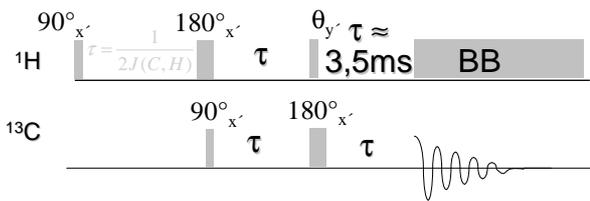


INEPT



Gated	3 h
Normales INEPT	66 min
Normales BB Refokus.	1 h
INEPT mit BB	27 min

3.5.3 Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)

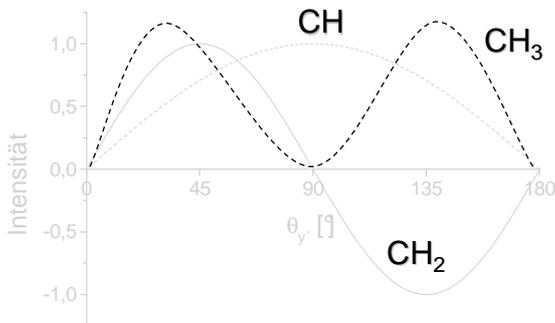


DEPT(135): CH, CH₃ ↑

CH₂ ↓

DEPT (90) : CH ↑

DEPT (45) : CH, CH₂, CH₃ ↑

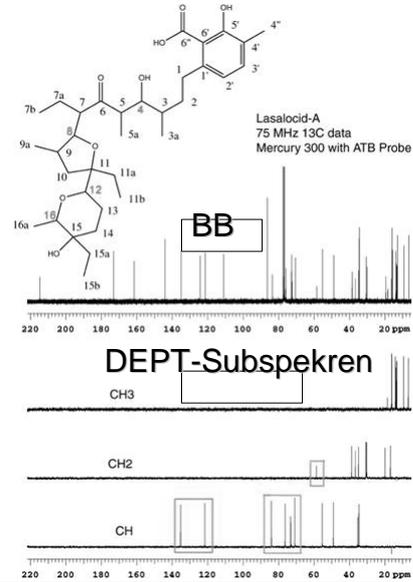
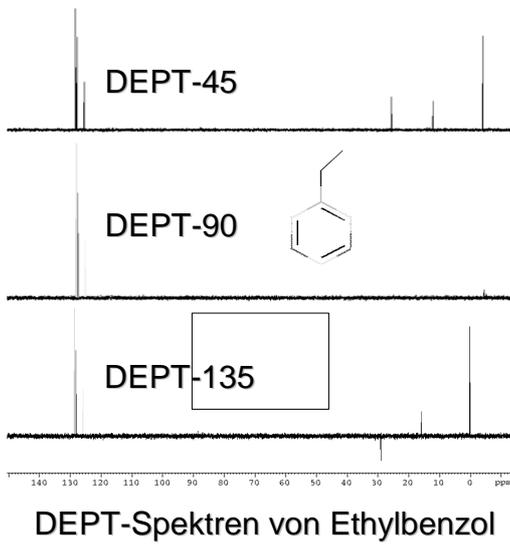


CH : DEPT (90)

CH₂: DEPT (45) - DEPT(135)

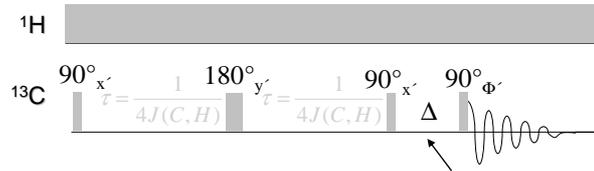
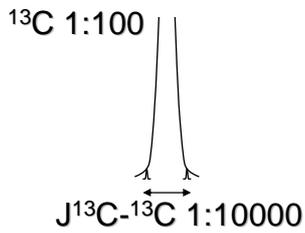
CH₃: DEPT (45) + DEPT(135)
- 0,707 · DEPT (90)

DEPT-Spektren und CH, CH₂, CH₃-Subspektren

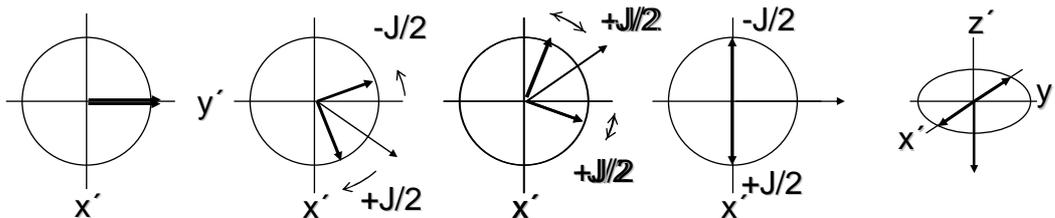


3.5.4 C-C-Kopplungen durch INADEQUATE

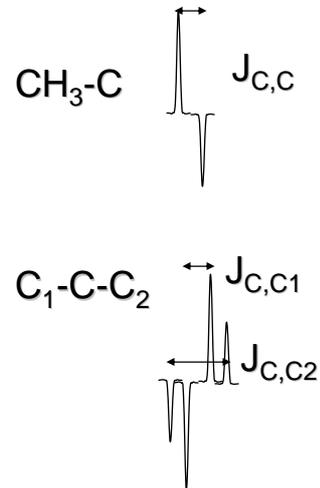
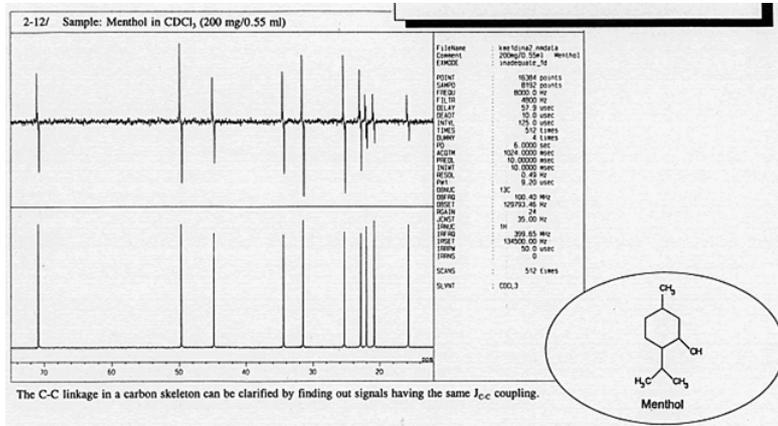
Incredible Natural Abundance Double Quantum Transition Experiment



Doppelquantenkohärenz



Beispiel 1D-INADEQUATE



3.6 Relaxationsmessungen

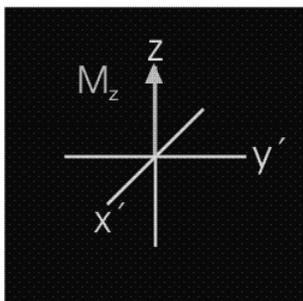
3.6.1 longitudinale Spin-Gitter-Relaxation

Rückkehr der M_z -Magnetisierung durch Energieabgabe an die Umgebung. Relaxation induziert durch Feldfluktuationen durch molekulare Bewegung

Relaxation ist umso effektiver, je mehr die Umgebung mit der Larmorfrequenz fluktuiert.

Relaxationsrelevante Mechanismen:

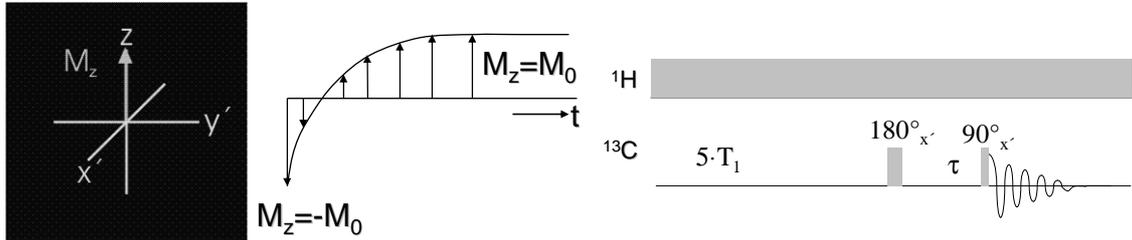
- Dipolare Relaxation
- Quadrupolare Relaxation ($I < 1/2$)
- Paramagnetische Relaxation (ungepaart e⁻)
- Skalare Kopplung
- CSA



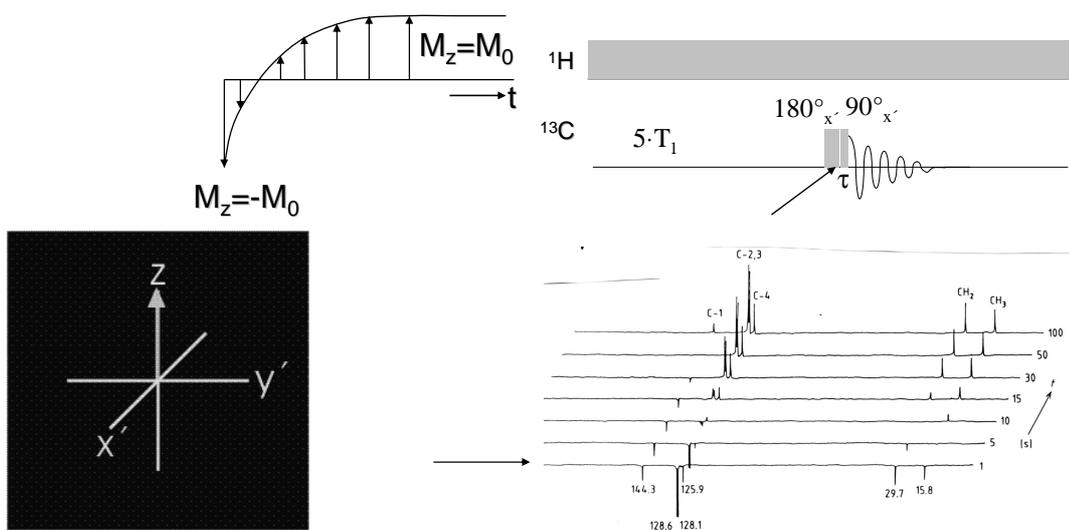
$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$M_0 - M_z = K \cdot e^{-t/T_1}$$

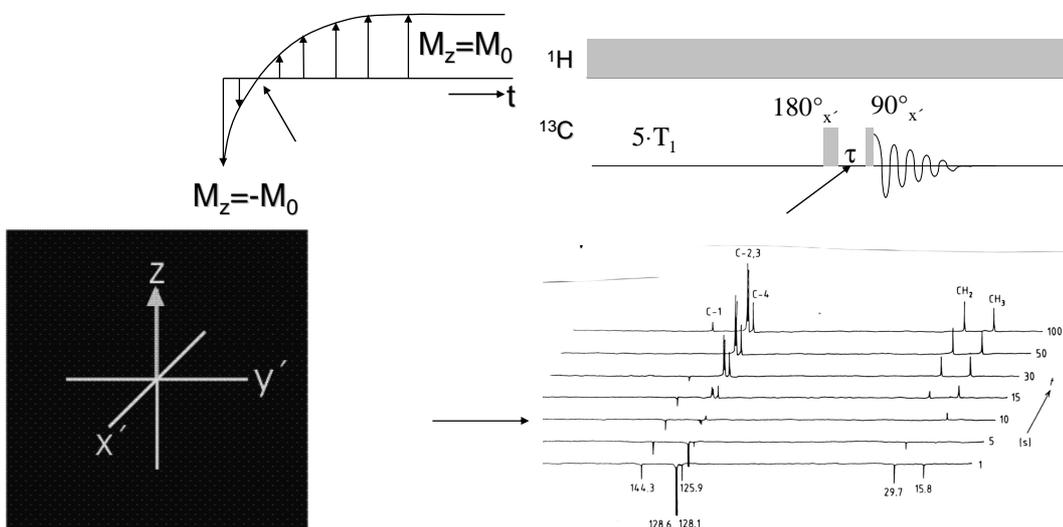
Inversion Recovery Methode



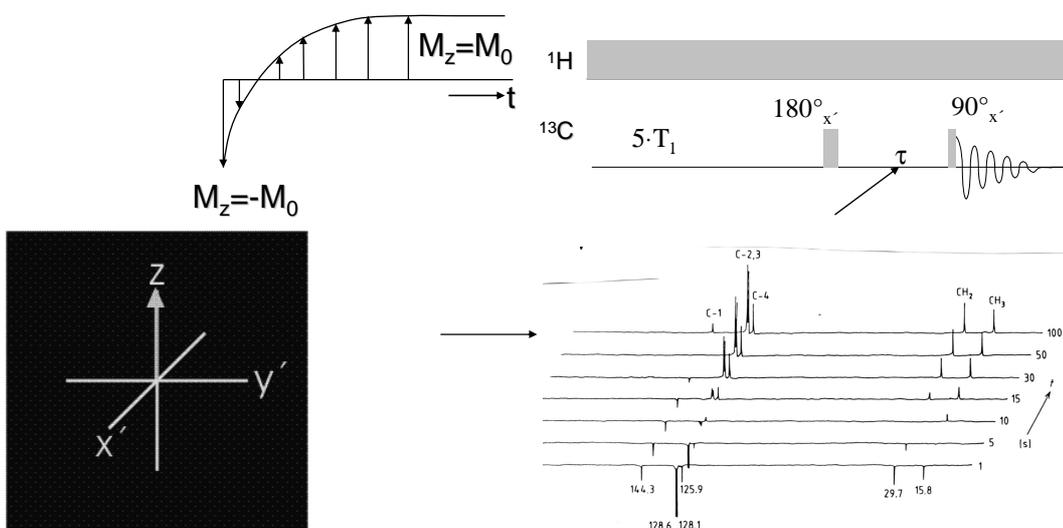
Inversion Recovery τ kurz



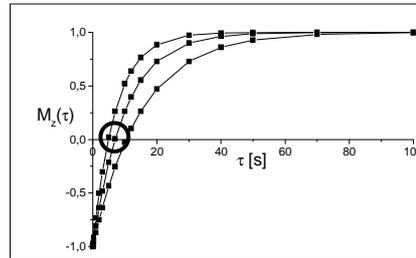
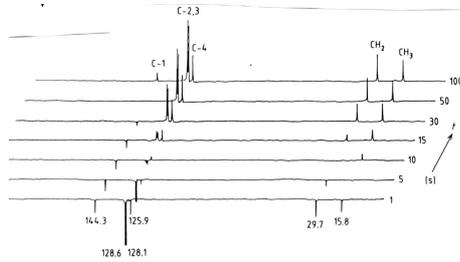
Inversion Recovery τ mittel



Inversion Recovery τ lang



T_1 -Zeiten



$$M_z(\tau) = -M_0 + 2 \cdot M_0 \cdot e^{-\tau/T_1}$$

$$T_1 = \frac{t(M_z = 0)}{\ln 2}$$

Je mehr ^1H am ^{13}C , desto schneller

Quartäre ^{13}C langsam

$-\text{CH}_3$ relaxiert durch Rotation

Makromoleküle schneller durch intramolekulare Bewegung

3.6.2 Transversale Spin-Spin-Relaxation

T_2 -Zeit

T_2 -Zeit repräsentiert die Lebensdauer

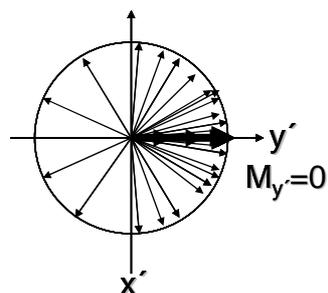
des Signals in der x/y -Ebene

und bestimmt die Linienbreite des Signals:

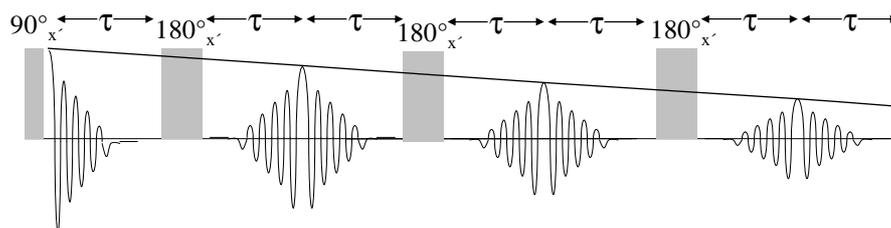
Halbwertsbreite $= 1/T_2$

Energieneutraler Prozess

z. B. durch Skalare Kopplung und Flip-Flop.



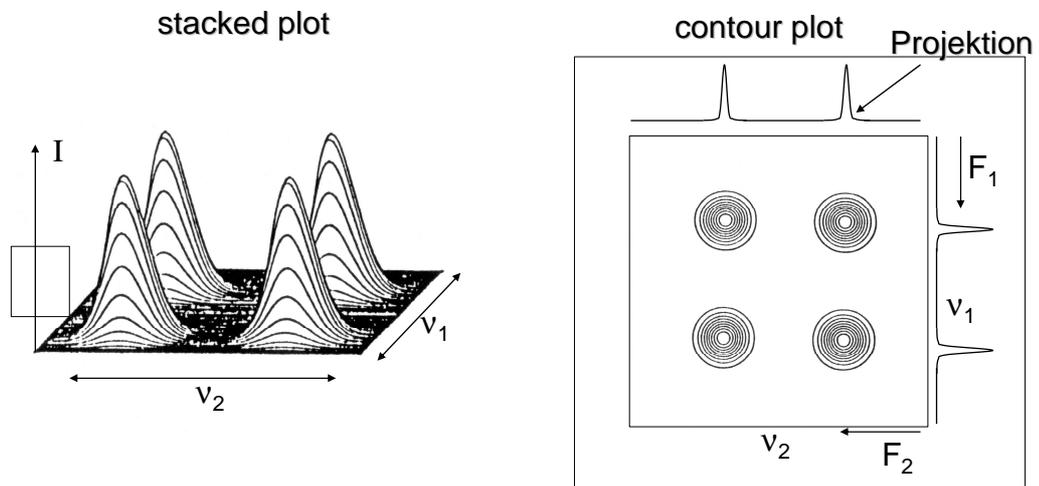
Hahn-Echo



$$T_2 < T_1$$

4. 2D-NMR

4.1 Grundlagen: 2D-NMR plots

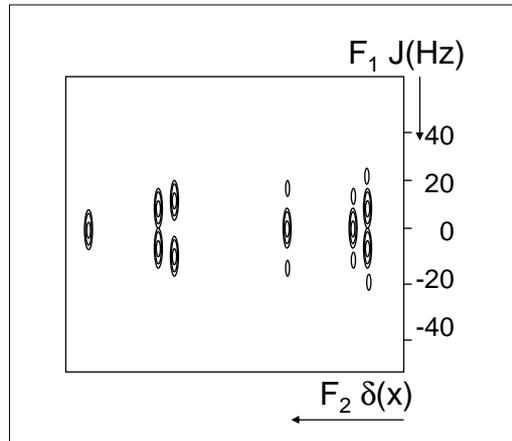


Unterteilung von 2D-NMR Techniken

- J-aufgelöste Spektren $F_2=\delta$, $F_1=J$
- Verschiebungskorrelierte Spektren $F_2=\delta$, $F_1= \delta$
 - Homonuklear (z. B.) ^1H - ^1H -COSY, ^{13}C - ^{13}C -INADEQUATE, NOESY
 - Heteronuklear
 - X-Kern beobachtet (H,C-COSY)
 - ^1H -beobachtet, invers (HMQC)

J-aufgelöste 2D-Spektren

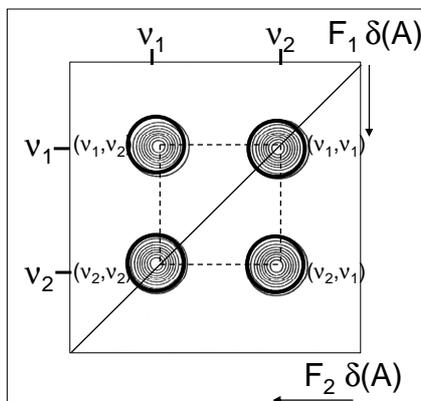
Zusätzliche Information über das Spin-System
 - wie z. B. Kopplung J –
 in der indirekten Dimension F_1 aufgetragen.



Verschiebungskorrelierte Spektren COSY

Auf beiden Frequenzachsen sind chemische Verschiebungen aufgetragen.

Homonuklear:

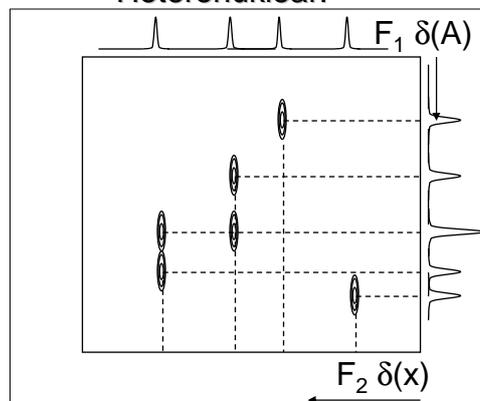


Diagonalpeaks: Kreuzpeaks:

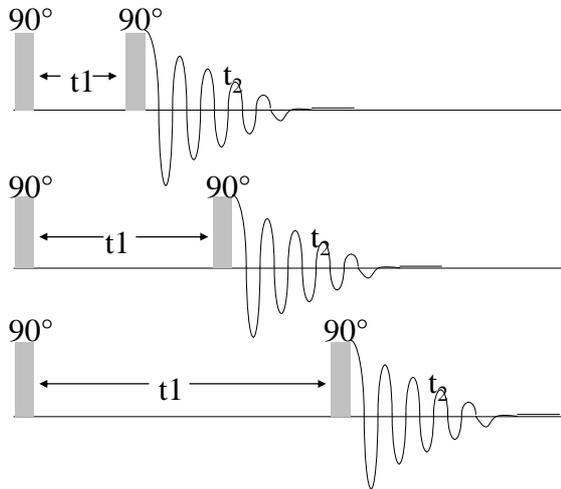
$(\nu_1 = \nu_2)$

$(\nu_1 \neq \nu_2)$

Heteronuklear:



Präparation, Evolution, Mischung und Detektion



Präparation: Vorbereitung des Spin-Systems auf das Experiment.

Evolution: Während t_1 entwickelt sich das Spin-System durch Kopplung, chem. Verschiebung o.ä.

Mischung: Info über Spin-System wird durch Magnetisierung auf Beobachtungskern übertragen.

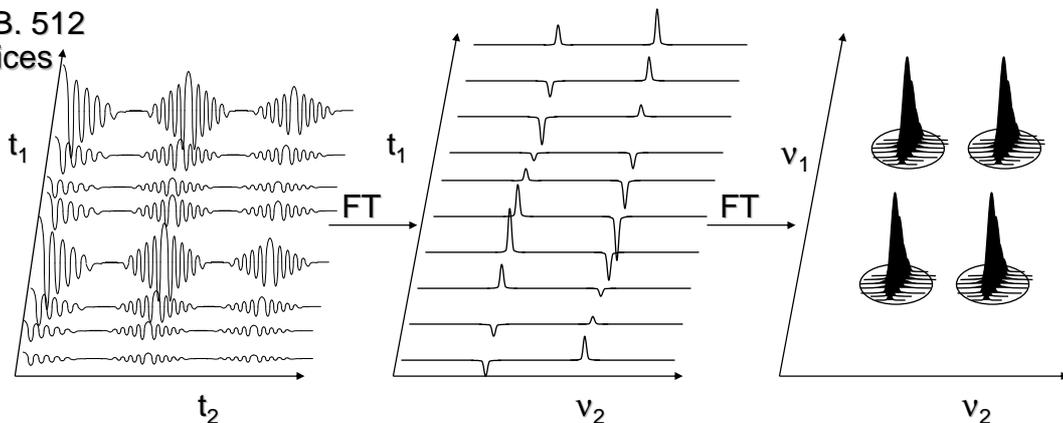
Detektion: Aufnahme des FID In der Zeit t_2 .

Präparation Evolution Mischung Detektion

Vom 1D zum 2D-Spektrum

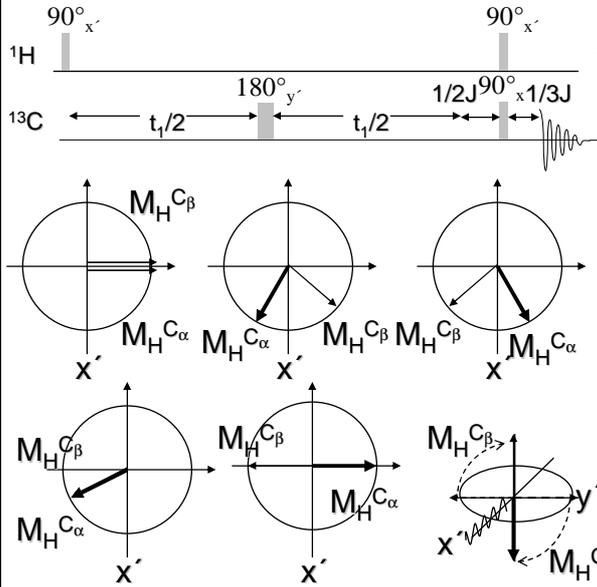
Serie von n einzelnen (1D) Spektren, dabei systematische Erhöhung (Inkrementierung) von t_1 um Δt_1

z.B. 512 Slices



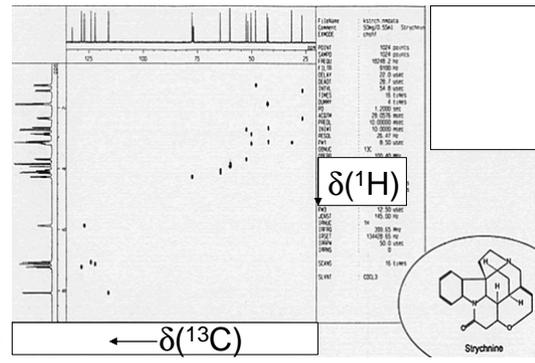
z.B. 4096 Datenpunkte

4.3 Verschiebungskorrelierte Spektren H,C-COSY (HETCOR, XHCORR)

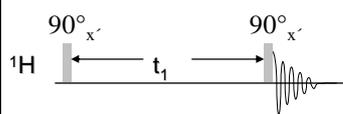


Strukturaufklärung/Signalzuordnung:
Welches Proton hängt an welchem C-Atom ?

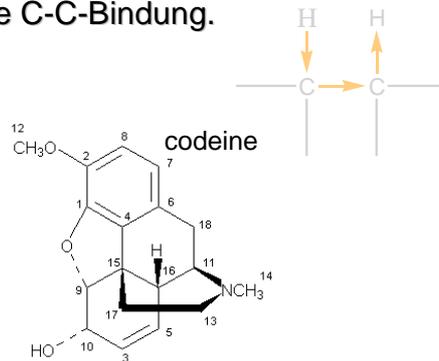
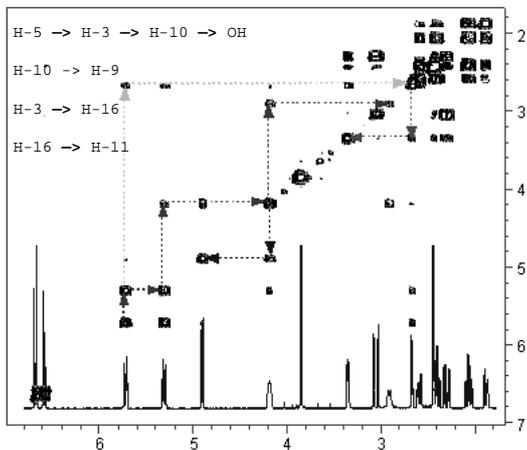
Die Magnetisierung der Protonen, die auf die ^{13}C -Kerne übertragen wird, ist mit $\delta(^1\text{H})$ in t_1 moduliert.



H,H-COSY

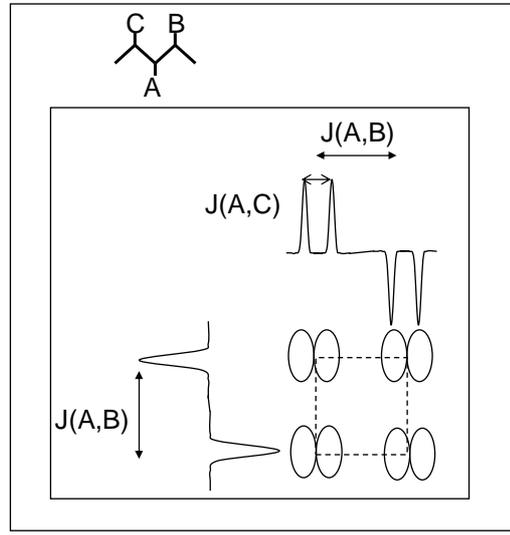
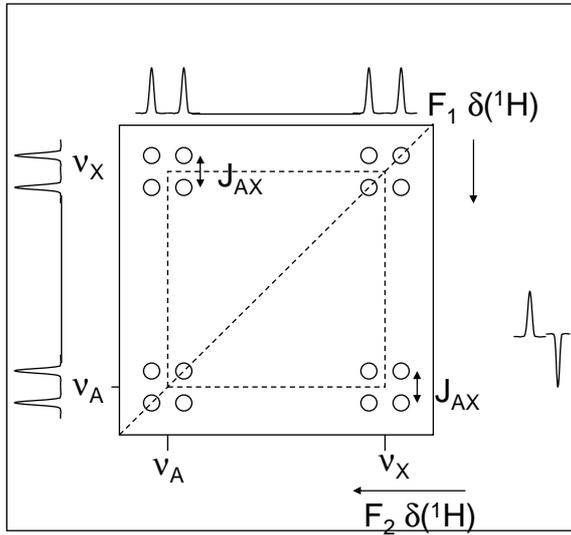


Korrelation zwischen benachbarten Protonen über eine C-C-Bindung.



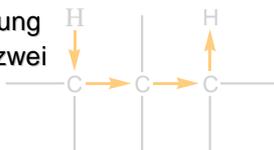
Schwächere Diagonalpeaks und Phasen-sensitiv durch Double Quantum Filtered COSY (Zusätzlicher 90° Puls)

Kopplungen im H,H-COSY



Relayed-COSY; TOCSY

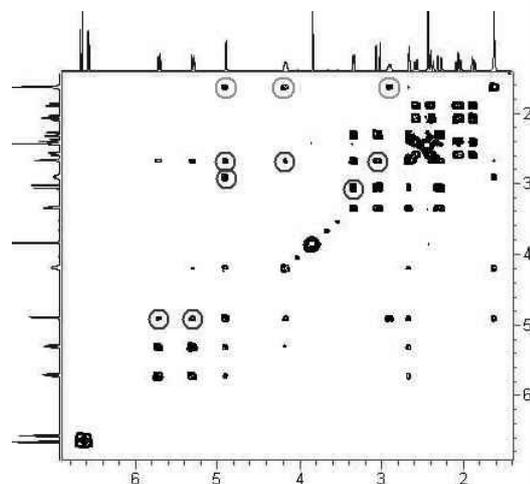
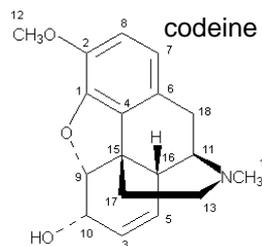
Relayed COSY: Übertragung der Magnetisierung über zwei C-C-Bindungen durch Einführung einer Mischzeit.



Total Correlation Spectroscopy

Weitreichende Korrelation aller Protonen über Bindungen.

Je länger die zusätzliche Mischzeit (10-100 ms), um so weiter „sieht“ man. $1/10J$ (H,H) pro Schritt.



Relayed H,C-COSY= COLOC

NOESY

Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

Kreuzpeaks durch dipolare Kopplungen
über den Raum (1-10 Å) $\text{NOE} \sim r^{-6}$

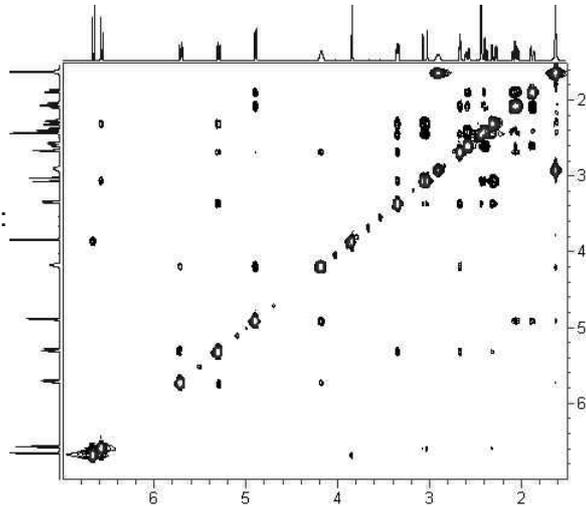
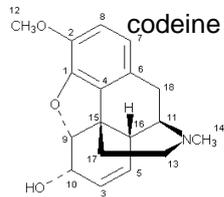
Außerdem peaks durch chemischen
Austausch (z.B. H₂O an OH-Gruppe).

$90^\circ_x - t_1 - 90^\circ_x - \Delta - \text{FID}(t_2)$

Signalphase Kreuzpeaks abhängig vom NOE:

NOE kleiner Moleküle positiv,
großer Moleküle negativ

ROESY: wie NOESY
aber Kreuzpeak
immer negativ

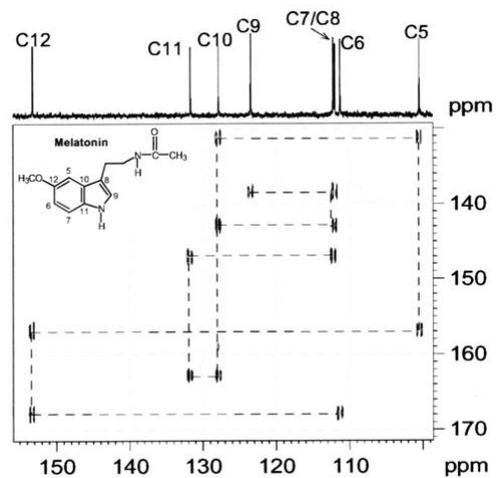


2D ¹³C-¹³C INADEQUATE

Strukturaufklärung:
Welches C-Atom ist mit welchem
verbunden?

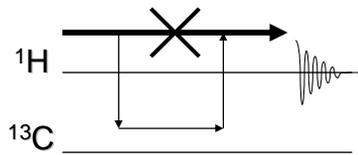
Zusätzlich ¹³C-¹³C-Kopplungen

Signalintensität 1:10000 ⇒
Konzentrierte Lösung !



4.4 Inverse 2D-Spektren

Heteronukleare Spektroskopie mit ^1H -Detektion \Rightarrow Höhere Empfindlichkeit
 Schnellere Relaxation der Protonen gegenüber X-Kern



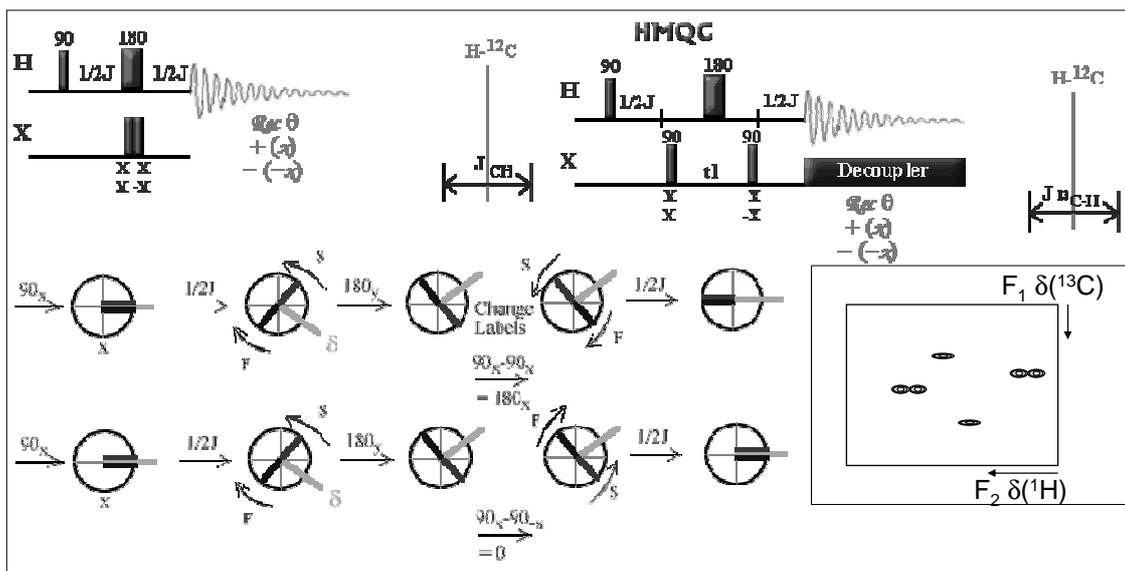
Das starke Signal von ^1H - ^{12}C
 muss unterdrückt werden

Heteronuclear Multi-Quantum Correlation = inverses HETCOR (H,C-COSY)

Heteronuclear Multi-Bond Correlation = inverses COLOC (Relayed)

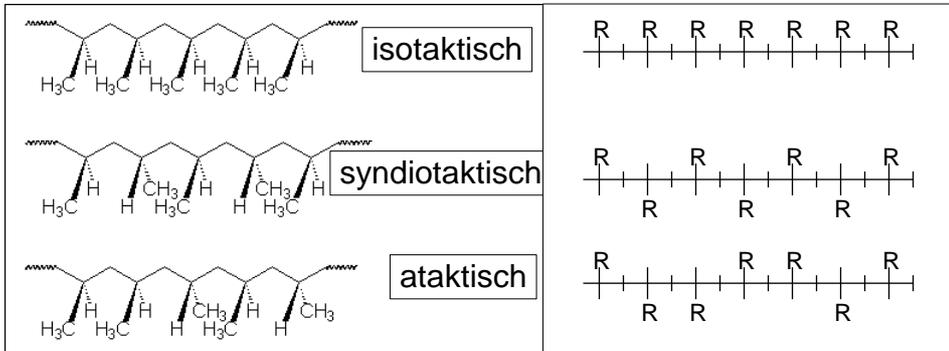
Heteronuclear Single-Quantum Correlation = inverses HETCOR mit INEPT

HMQC

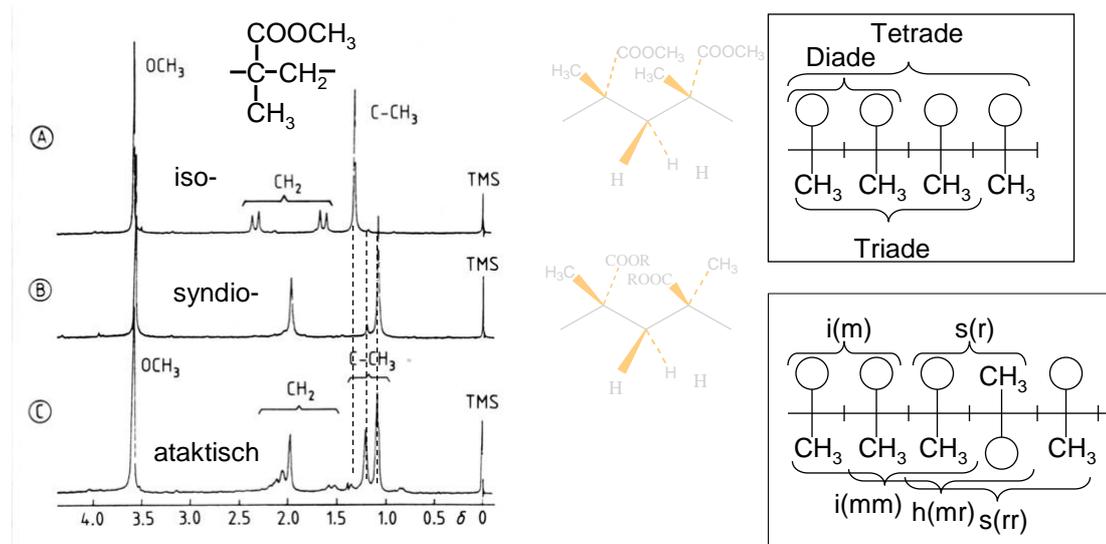


5. HR-NMR an Polymeren

5.1 Taktizität

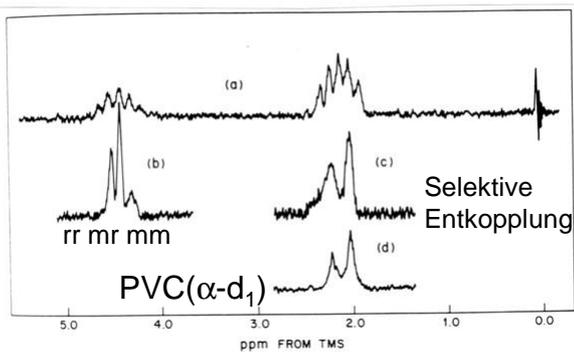


NMR von PMMA

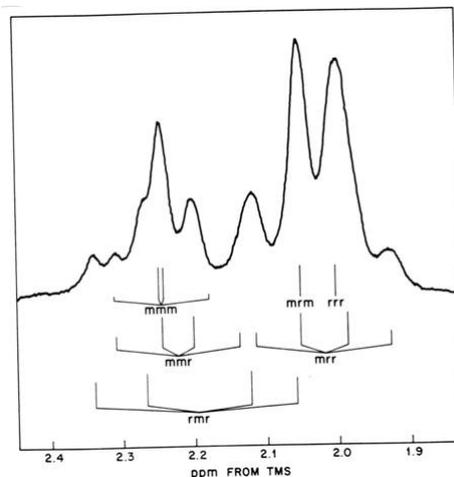


$^1\text{H-NMR}$ an PVC

PVC nur radikalisch polymerisierbar



60 MHz ^1H -Spektrum von PVC

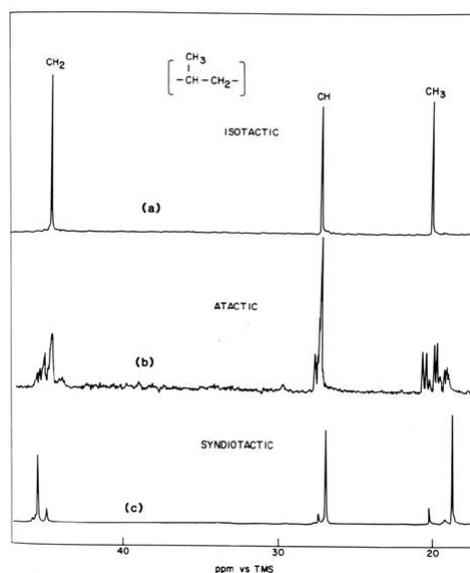


220 MHz ^1H -Spektrum von PVC

$^{13}\text{C-NMR}$ an PP

25 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren von
PP verschiedener Taktizität

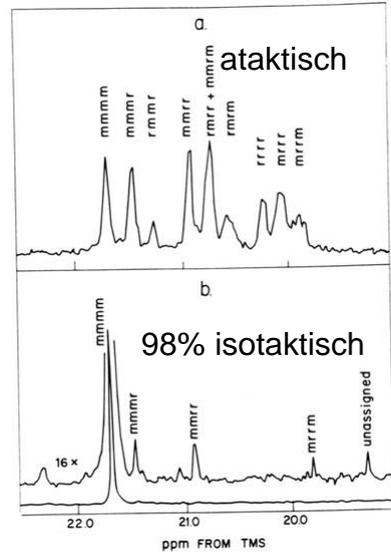
- iso-spez. Ziegler-Natta-Kat.
 $\text{TiCl}_3, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$
- ataktisch (durch Fraktionierung
von unvollst. Isotaktischem PP)
- syndio-spez. Kat. $\text{VCl}_4, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$



Pentaden im PP-NMR

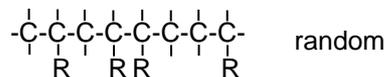
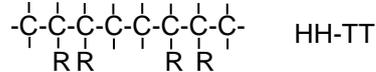
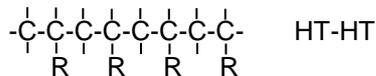
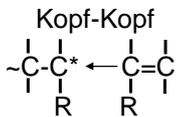
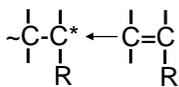
10 mögliche Pentaden:

- m m m m isotaktisch
- m m m r
- r m m r
- m m r m
- m m r r
- r m r m heterotaktisch
- r m r r
- m r r m
- r r r m (kommt nicht vor)
- r r r r syndiotaktisch

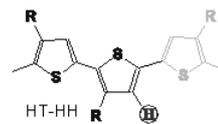
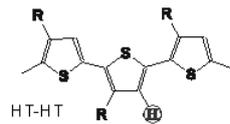


5.2 Kopf-Schwanz-Verknüpfung (Regioselektivität)

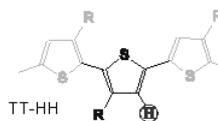
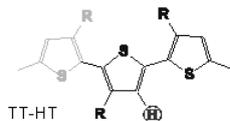
Kopf-Schwanz



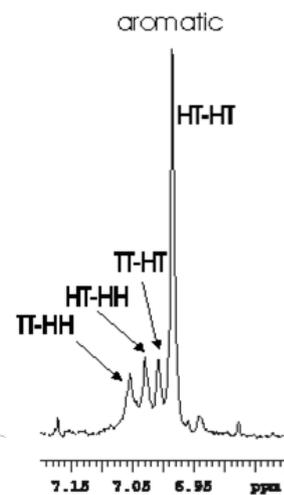
Poly(3-alkyl thiophen)
Leitfähig ⇒ Mikroelektr.



Grignard: 70-98% HT



FeCl₃: 55-70% HT



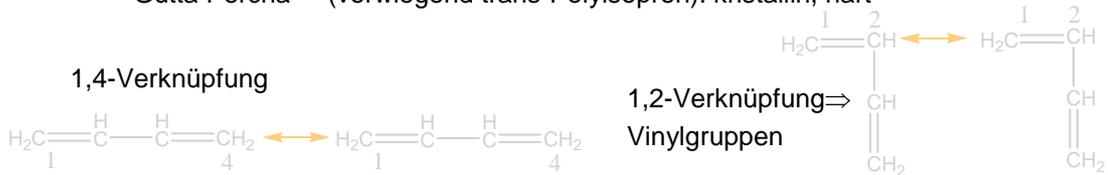
cis-trans-Isomerie bei Polydienen



Neue Doppelbindungen können cis oder trans sein.

Beispiel: Naturkautschuk (vorwiegend cis-Polyisopren): amorph, weich, elastisch

Gutta Percha (vorwiegend trans-Polyisopren): kristallin, hart

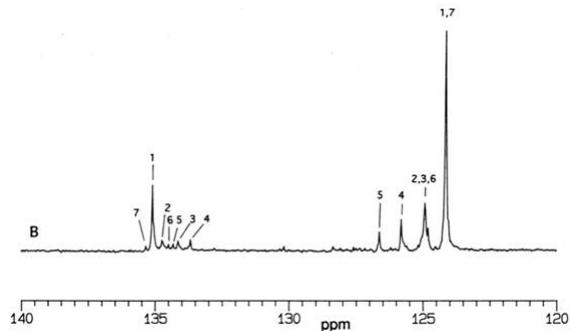


Polyisoprene Reaction Conditions	1,4-cis	1,4-trans	1,2-vinyl	3,4-vinyl
Free radical, emulsion	22%	65%	6%	7%
Cationic in CHCl ₃	0%	90%	4%	6%
Anionic, BuLi in pentane	93%	0%	0%	7%
Coordination, VCl ₃ /AlEt ₃	0%	99%	0%	0%
Coordination, TiCl ₄ /AlEt ₃ + amine	100%	0%	0%	0%

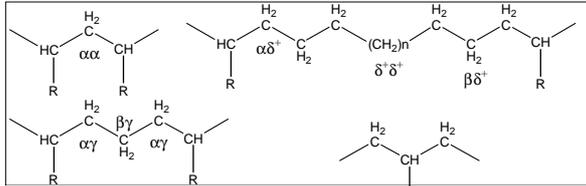
Kopf-Schwanz/cis-trans-Isomerie bei Chloropren

No.	-CH ₂ -C*Cl=CH-CH ₂ -	-CH ₂ -CCl=C*H-CH ₂ -	Assignment
1	134.9	124.1	TH-TH-TH
2	134.6	124.9	HT-TH-TH
3	133.9	124.9	TH-TH-HT
4	133.5	125.8	TH-HT-TH
5	134.1	126.6	TH-CS-TH
6	134.3	124.7	TH-TH-CS
7	135.1	124.1	CS-TH-TH
8	—	127.6	HT-CS-TH

100 MHz ¹³C-NMR Spektrum
von Chloropren, olefinische C-Atome

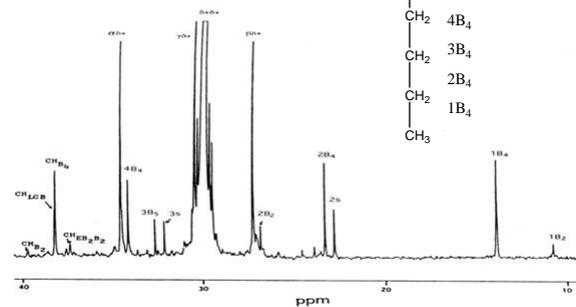


PE-Verzweigungen



Inkrementensystem von Grant und Paul (1964)

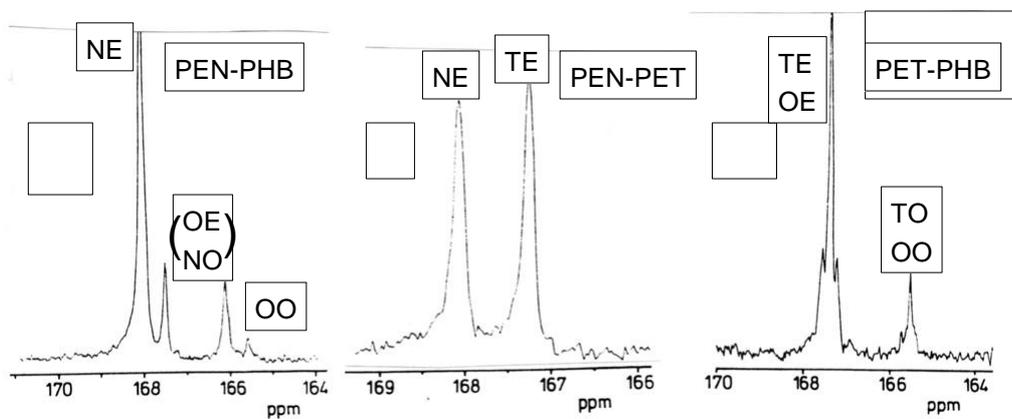
Chem. shift	Carbon assignment	Branch assignment
7-11	1B ₂	Ethyl
11.12	1B ₂	1,3-Diethyl
14.02	1s	Amyl+
14.21	1B ₄	Butyl
20.11	1B ₁	Methyl ¹⁾
22.89	2s (2B ₅)	Amyl+
23.39	2B ₄	Butyl
23.64	2B ₇ ?	2-Ethylheptyl ?
24.00	2B ₆ ?	2-Ethylhexyl ?
26.92	2B ₂	1,3-Diethyl
27.31	$\beta\delta^-$	Butyl+
29.98	$\delta^-\delta^+$	(CH ₂) _n
32.21	3s (3B ₆)	Hexyl+
32.72	3B ₅	Amyl
33.29	(Methine) _{B1}	Methyl ¹⁾
34.23	4B ₄	Butyl
34.62	$\alpha\delta^+$	Butyl+
37.41	(Methine) _{B2}	1,3-Diethyl
37.58	$\alpha\delta^-$	Methyl ¹⁾
38.22	(Methine) _{B4}	Butyl
38.25	(Methine) _{B4+}	Butyl +



13C-NMR Spektrum von verzweigtem PE
in Trichlorbenzol bei 125°C

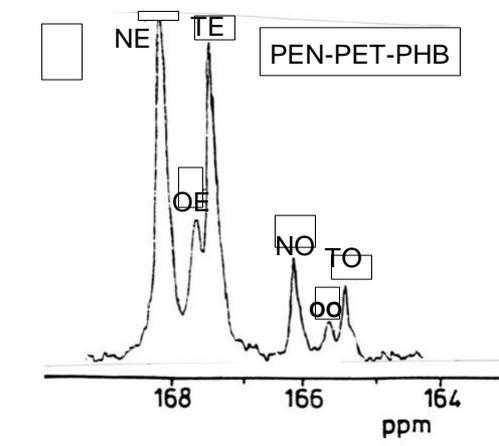
Signalzuordnung

5.3 Sequenzanalyse in Copolyestern



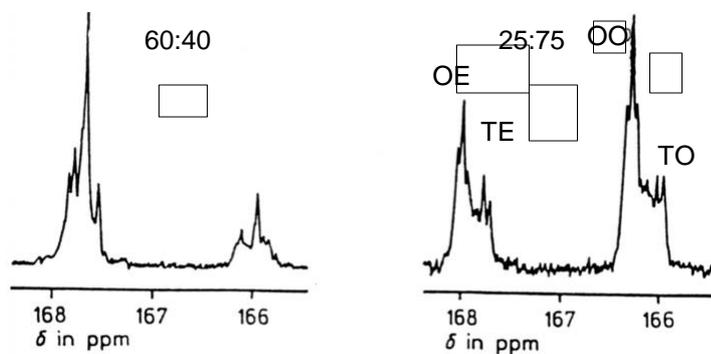
Carbonylbereiche der ¹³C-NMR Spektren binärer Copolyester

Diadenbestimmung in ternärem Copolyester



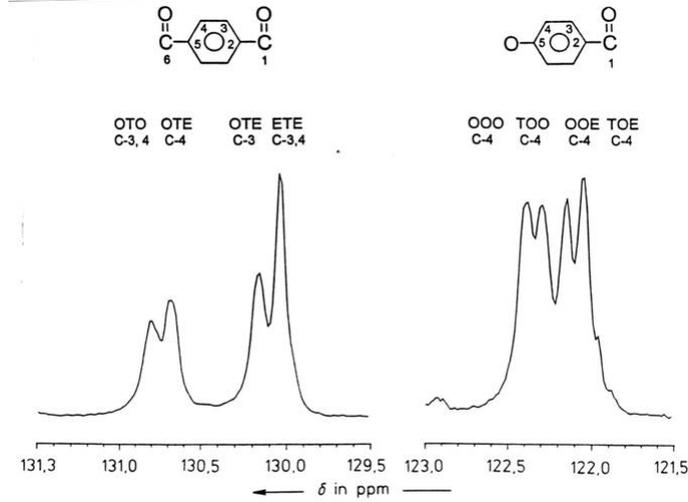
Carbonylbereich des ^{13}C -NMR Spektrums eines ternären Copolyesters

^{13}C -NMR Spektren binärer Copolyester mit unterschiedlicher Zusammensetzung



Carbonylbereiche der ^{13}C -NMR Spektren von PET-PHB-Copolyestern

Zuordnung aromatischer ^{13}C -NMR-Signale im PET/PHB-Copolyester



Aromatische ^{13}C -Signale und Triaden im PET-PHB-(60:40) Copolyester

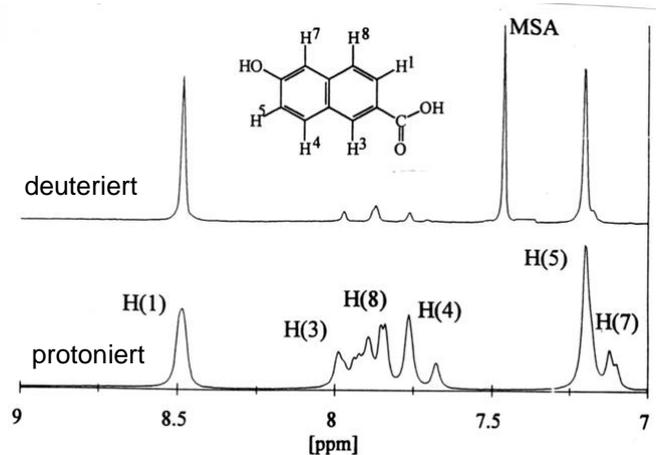
5.4 Deuterierungsgrad

(Selektiv) deuterierte
Polymere für:

- Neutronenstreuung
- ^2H -Festkörper-NMR

- Polymerisation von deuterierten Monomeren
- H/D-Austausch z. B. in KOD/D₂O oder D₂/Pt

$$X_D = 1 - \frac{\int H_i \cdot n_{ref} \cdot m_{ref}}{\int H_{ref} \cdot n_{H_i} \cdot m_i}$$



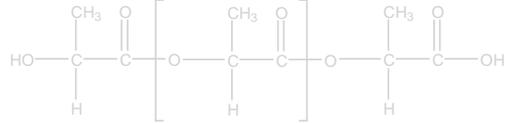
^1H -NMR von 6-Hydroxy-2-naphthoesäure

5.5 Endgruppenanalyse

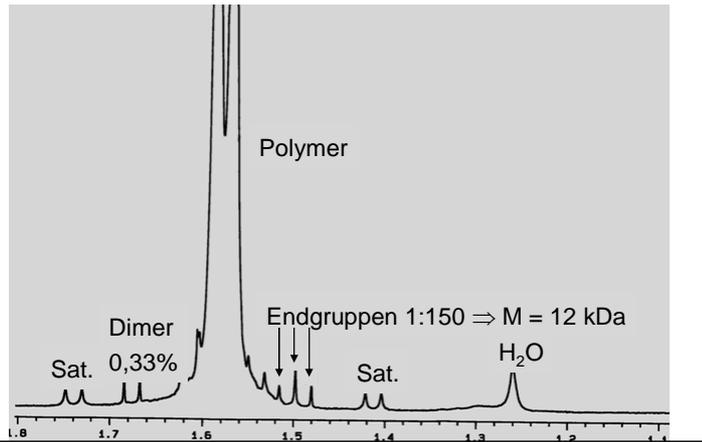
Endgruppen A-(M)_n-B

$$P_n = \frac{2 \cdot \sum M}{\sum A + \sum B} (-1)$$

Polyactid



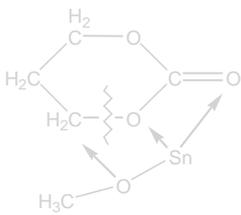
¹H-NMR von Polyactid



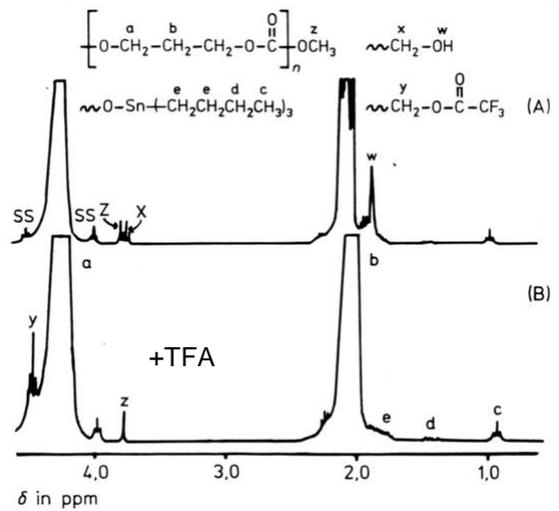
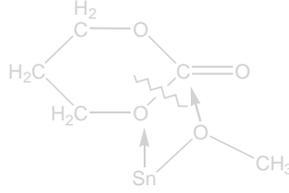
Ringöffnende Polymerisation

Ringöffnende Polymerisation von
Trimethylencarbonat mit
Tributylzinnmethoxid

I.



II.



6. Festkörper-NMR

6.1 Einführung

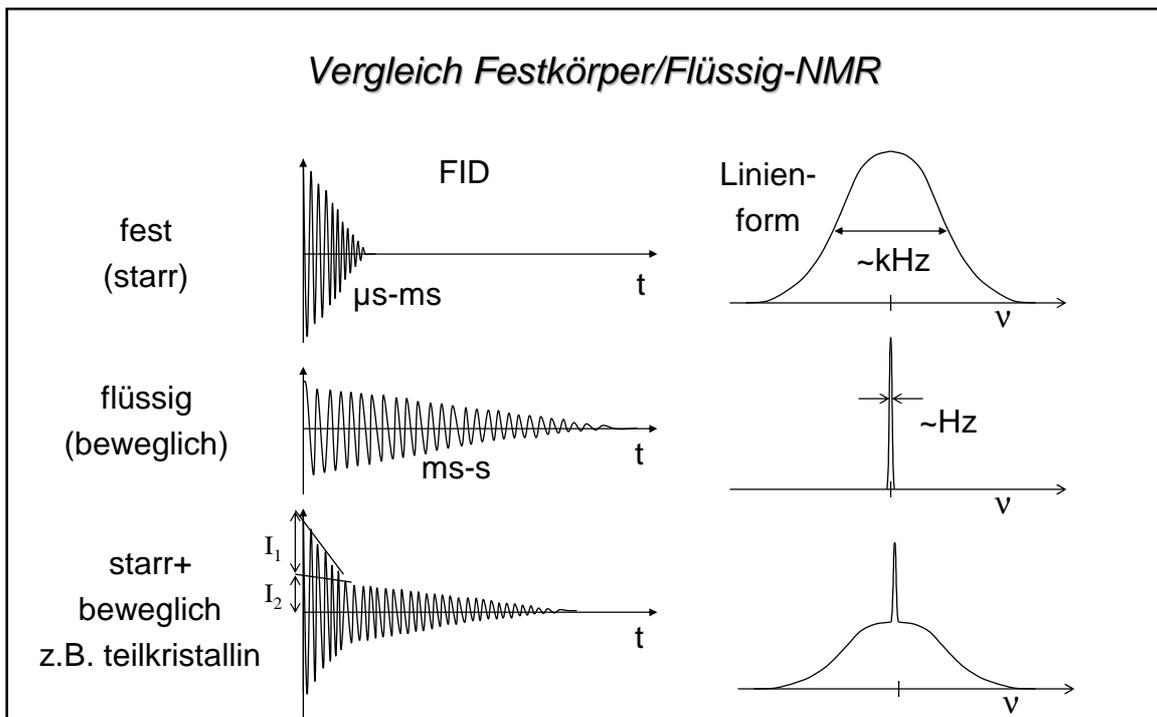
Was ist anders?

- Breitere Signale (schlechtere Auflösung)
- Höherer Apparativer Aufwand
Stärkere Sender, spezielle Probenköpfe
- Mehr Probe

Warum also?

- Manche Polymere schlecht oder gar nicht löslich
- Viel mehr Informationen als nur chemische Verschiebung:
 - Molekulare Beweglichkeit von Kettensegmenten
 - Kristallisationsgrad teilkristalliner Polymere
 - Kettenkonformation (trans/gauche)
 - Orientierung in Faser oder versteckten Folien
 - Heterogenität im nm-Bereich von Mischungen

Vergleich Festkörper/Flüssig-NMR



High-Resolution Solid-State NMR

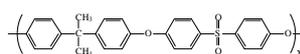
Linienverschmälerung
durch
Magic **A**ngle **S**pinning

^{13}C -NMR Spektren von
Polysulfon:

unten: in Lösung

oben: Festkörper-Spektrum
ohne Rotation

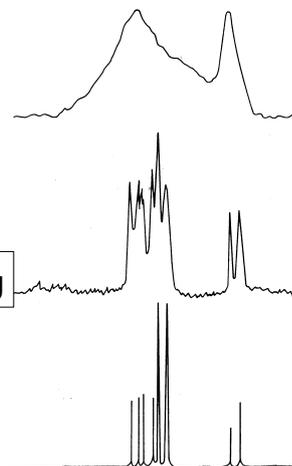
Mitte: Festkörper-Spektrum
mit MAS



ohne Rotation

magic angle spinning

Lösungsspektrum



6.2 Wechselwirkungen im Festkörper

Wechselwirkungen des Spins werden durch den Hamilton-Operator beschrieben.
Der aus mehreren Komponenten besteht:

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DD} + H_{CS} + H_Q + H_J + H_{SR}$$

H_Z Zeeman-Ww mit äußerem Magnetfeld
 H_{RF} Ww mit eingestrahlem RF-Feld
 } extern

H_{DD} Dipol-Dipol-Ww zwischen Spins durch Raum; vollst. anisotrop; ~20 kHz

H_{CS} Chem. Verschiebung (Abschirmung e-Hülle, tw. anisotrop, ~ 20 kHz

H_Q Quadrupol-Ww. ($I > 1/2$), vollst. anisotrop; ~ 100 kHz

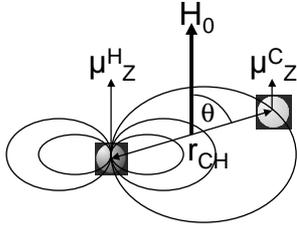
H_J Indirekte (skalare) Kopplung, über Elektronenbindungen; ~ Hz

H_{SR} Spin-Rotations-Ww bei rotierender Probe

H_{DD} in ^1H -Spektren homonuklear 10-100 kHz, symmetrisch;

in ^{13}C -Spektren vorw. Heteronuklear (^{13}C - ^1H)

6.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkung



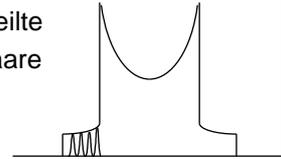
$$B_{loc} = \frac{\gamma \cdot I \cdot \hbar}{r^3} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$H_{DD} = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot \hbar}{2\pi r^3} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$$

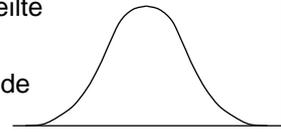
Isoliertes Spinpaar



Statistisch verteilte
isolierte Spinpaare

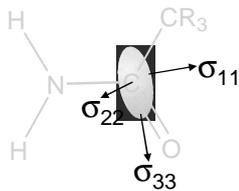


Statistisch verteilte
untereinander
Wechselwirkende
Spinpaare



Spinpaar	Verbind.	r(Å)	Dipolk. (kHz)
¹ H- ¹ H	H ₂	0,75	194
	H ₂ O	1,51	24
¹ H- ¹³ C	C ₂ H ₆	1,1	12
¹³ C- ¹³ C	C ₂ H ₆	1,54	1,5

6.4 Anisotropie der chemischen Verschiebung



$$H_{CS} = \hbar \cdot I \cdot \vec{\sigma} \cdot B_0$$

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Axialsymmetrische Bindung:

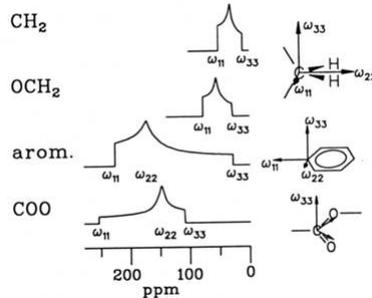
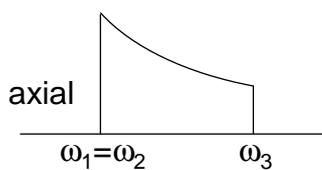
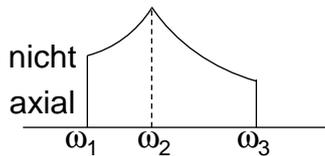
$$\sigma_{33} = \sigma_{\parallel} \quad \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$$

Isotrope

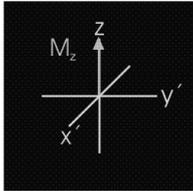
$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

Lösungen

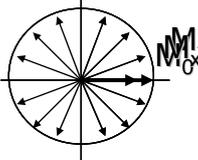
$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel} + 2 \cdot \sigma_{\perp})$$



6.5 Relaxation



Longitudinale
Spin-Gitter, T_1
Relaxation



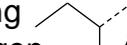
Transversale
Spin-Spin, T_2
Relaxation

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \frac{dM_{x,y'}}{dt} = -\frac{M_{x,y'}}{T_2}$$

Relaxationszeiten T_1, T_2

Relaxation durch inkohärente, chaotische Fluktuationen der Spin-Kopplung abhängig von der thermischen Energie.

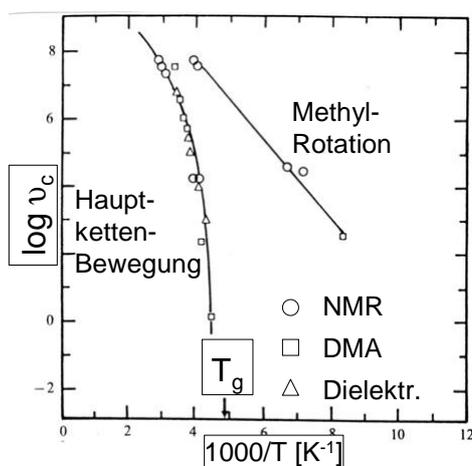
Molekulare Bewegung der Umgebung durch z. B.:

- 180° Phenylingflip 
- trans-gauche-Sprung 
- Diffusionsbewegungen 

Korrelationszeit $\tau_c = 10^{-9} - 10^4$ s

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau_c}$$

Temperaturabhängigkeit der Bewegung



Transition map von Polyisobuten

Arrhenius: $\tau_c = \tau_0 \cdot e^{\Delta E/kT}$

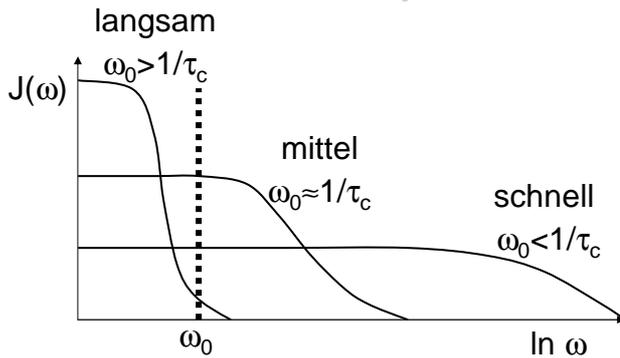
Williams, Landel, Ferry: $\ln \frac{\tau_c}{\tau_0} = \frac{-A(T - T_0)}{B + (T - T_0)}$

Spektrale Dichte

Korrelationsfunktion $G(\tau)$ Wahrscheinlichkeit,
dass das momentane lokale Feld nach der Zeit τ den gleichen Wert hat.

Spektrale Dichte:

$$J(\omega) = \int G(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} dt = \langle b^2 \rangle \cdot \frac{2 \cdot \tau_c}{(1 + \omega^2 \cdot \tau_c^2)}$$



Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Korrelationszeit

Relaxationsrate: $R_i = \frac{1}{T_i} = \sum a_i \cdot J(\omega_i)$

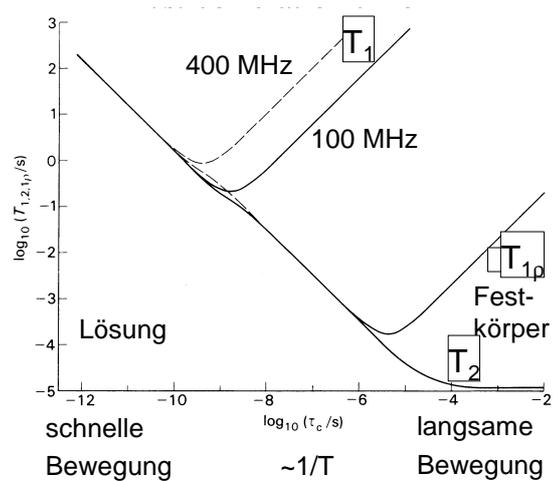
Theorie von Bloembergen,
Purcell, Pound:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = konst. \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)$$

$$R_2 = \frac{1}{T_2} = konst. \left(\tau_c \frac{5\tau_c}{3(1 + \omega_0^2 \tau_c^2)} + \frac{2\tau_c}{3(1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2)} \right)$$

$\tau_c^2 \omega_0^2 \Rightarrow 0 \Rightarrow 1/T_1 \propto \tau_c$ **schneller
Grenzfall**

$\tau_c^2 \omega_0^2 \gg 1 \Rightarrow T_1 \propto \tau_c$ **langsamer
Grenzfall**



6.6 Bewegung+Linienform

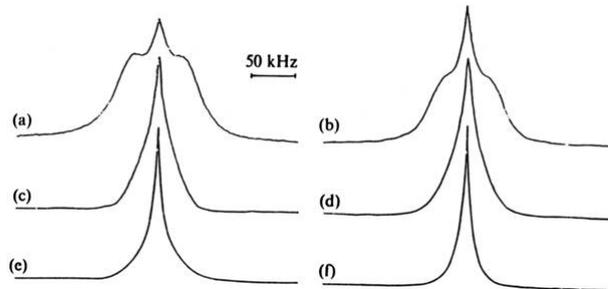
Mit zunehmender Bewegung mittlern sich anisotrope Wechselwirkungen - wie dipolare Kopplung und CSA - heraus: Das Spektrum wird schmaler.

Aus der Linienbreite lässt sich die T_2 -Zeit abschätzen: $\nu_{1/2} \approx \frac{1}{\pi \cdot T_2}$

Typische Polymer Festkörper

^1H -NMR Spektren:

- (a) Aus Lösung krist. PE
- (b) Schmelz-krist. PE
- (c) Abgeschrecktes
- (d) getempertes iso-PP
- (e) Abgeschrecktes
- (f) Getempertes PB



7. Experimentelle Methoden

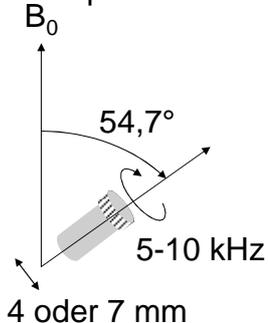
^{13}C -Festkörper-NMR

7.1 MAS

1959 Andrew, Lowe: Magic Angle Spinning (MAS)

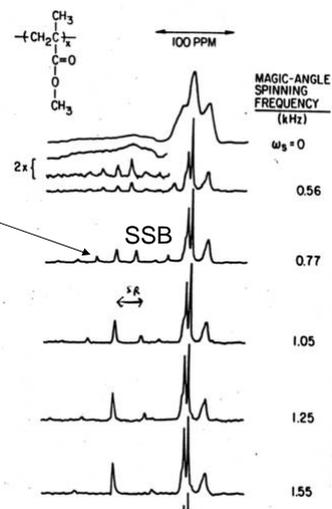
$$\theta = 54,7^\circ \Rightarrow (3 \cos^2 \theta - 1) = 0$$

Anisotrope Terme verschwinden.

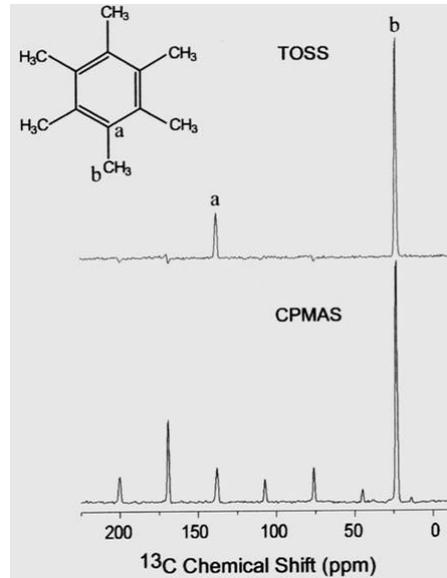
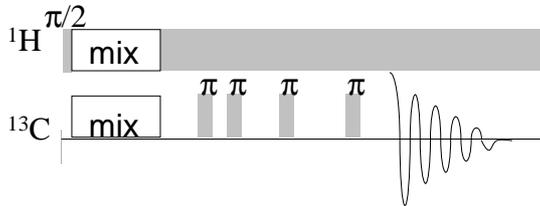


Rotations-
seitenbanden

^{13}C -MAS-Spektren
von PMMA bei ver-
schiedenen Rotations-
frequenzen



Total Sideband Suppression



¹³C-Festkörper-MAS-NMR Spektren von Hexamethylbenzol Rot: 2100 Hz

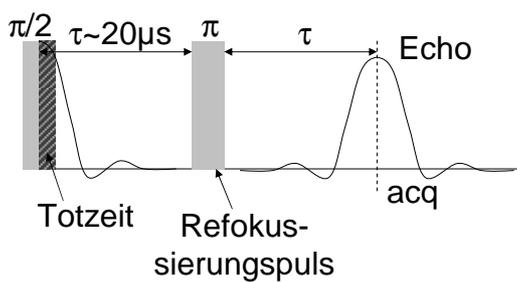
Unten: ohne sideband suppression

Oben: mit TOSS

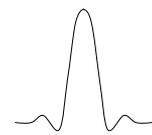
TOSS kann die Signalintensitäten verfälschen!

Weiterentwicklung: Double Orientation Rotation

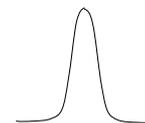
7.2 Spin-Echo-Experiment



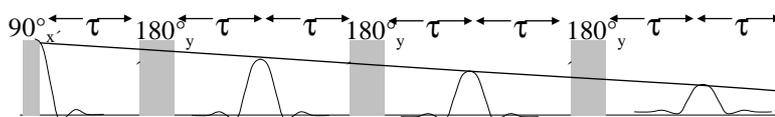
Verzerrtes Spektrum wegen Totzeit



Korrektes Spektrum aus Echo mit Ft ab Maximum

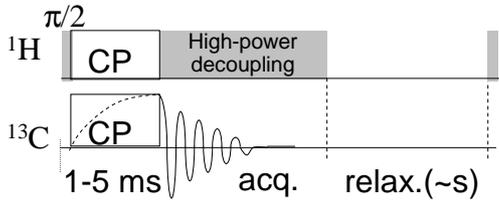


Carr-Purcell: T₂-Bestimmung



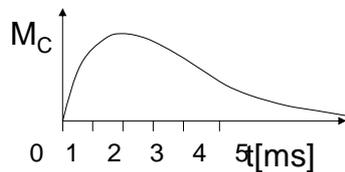
7.3 Kreuzpolarisation

Übertragung der Magnetisierung von den „starken“ Protonen auf die „schwachen“ ^{13}C -Kerne



Hartmann-Hahn-Bedingung:

$$\omega_C = \gamma_C \cdot B_{1,C} = \gamma_H \cdot B_{1,H} = \omega_H$$

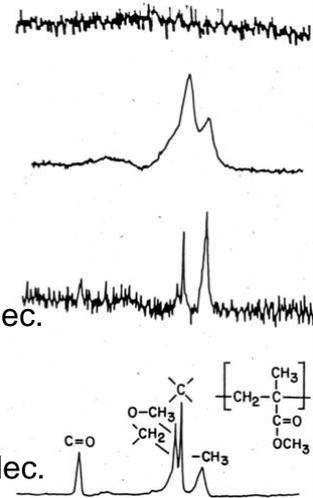


statisch,
LP-dec.

statisch,
CP, HP-dec.

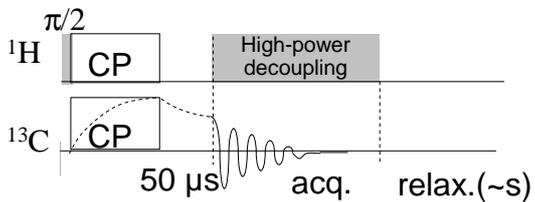
MAS,
kein CP, HP-dec.

CP/MAS HP-dec.

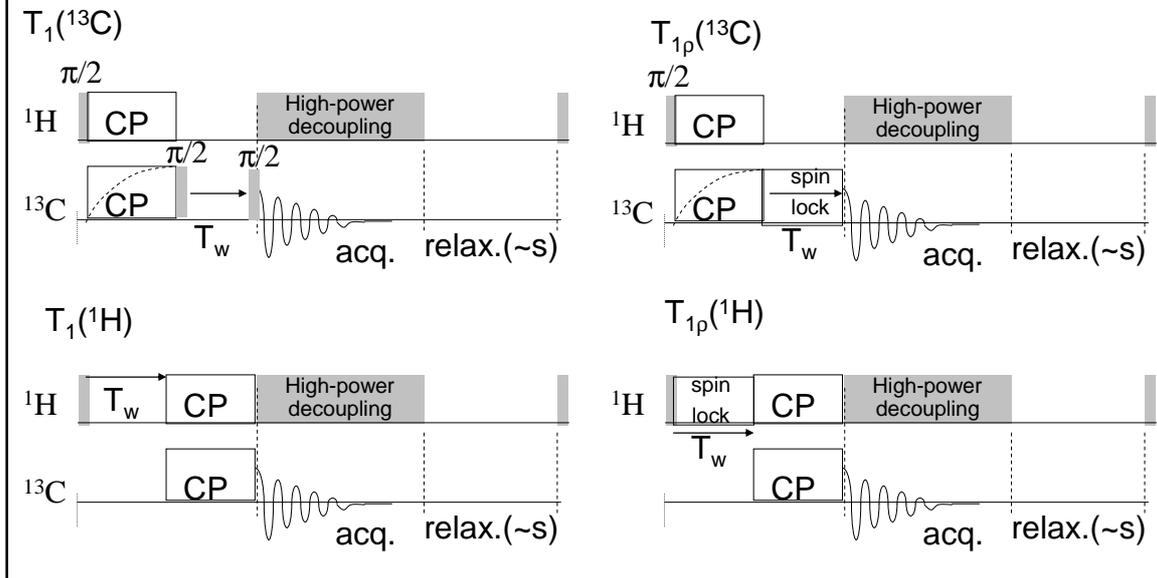


7.4 Non-Quarternary-Suppression

^{13}C -Kerne mit gebundenen Protonen relaxieren schneller, quartäre bleiben übrig.

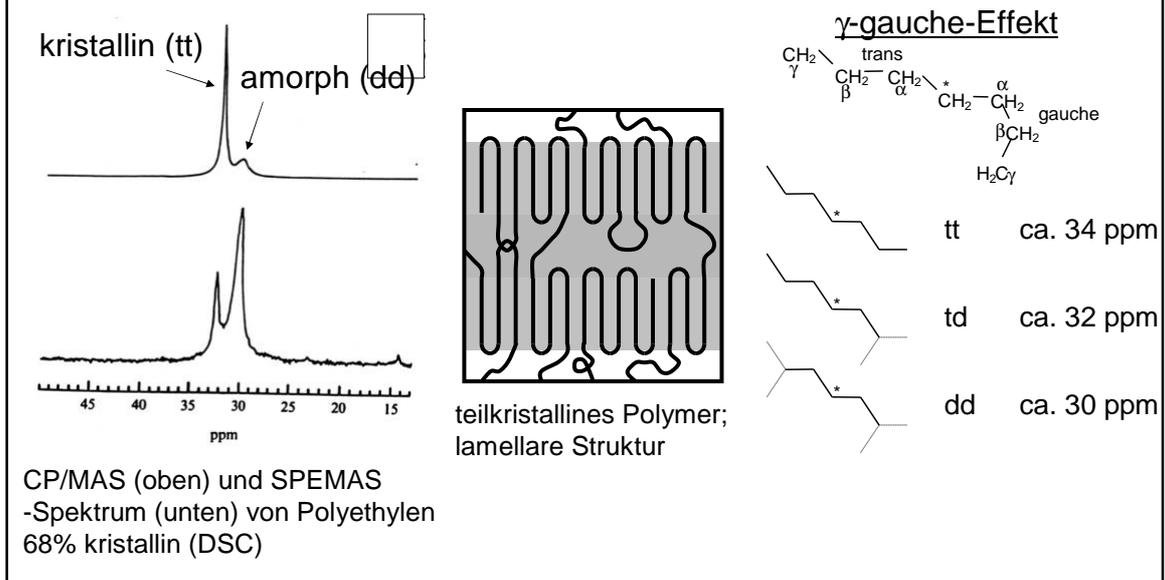


7.5 Relaxationsmessungen



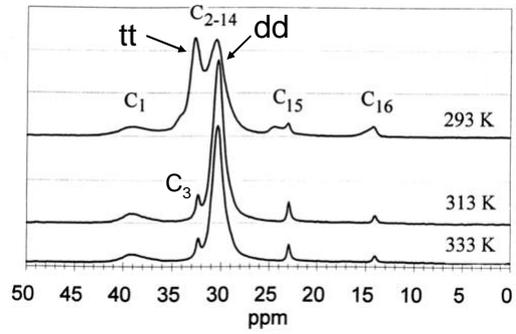
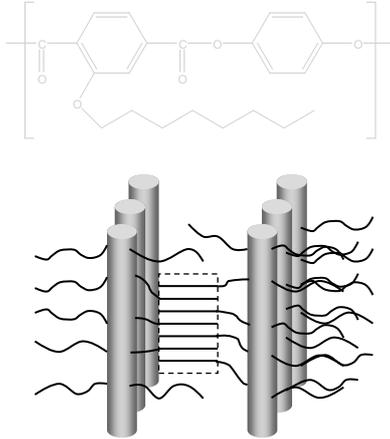
8. Festkörper-NMR an Polymeren

8.1 Konformationsanalyse



Seitenkettenschmelzen in Hairy-Rod Molekülen

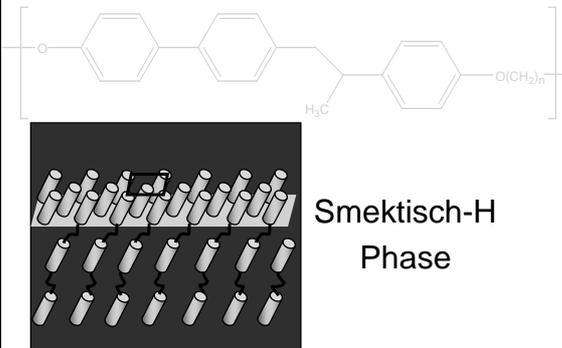
Hairy Rod Moleküle bilden
Sandische Phasen



^{13}C -CP/MAS-Spektren (Alkylbereich)
eines vollaromatischen Polyesters
mit Hexadecyl-Seitenkette
bei verschiedenen Temperaturen

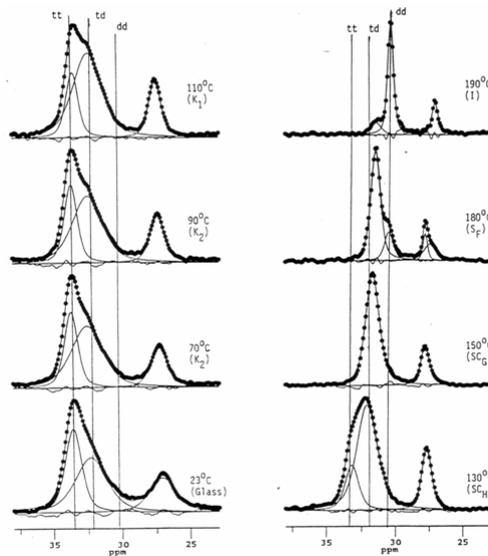
Spacerkonformation in smektischen Polymeren

Segmentiertes Hauptkettenpolymer



Smektisch-H
Phase

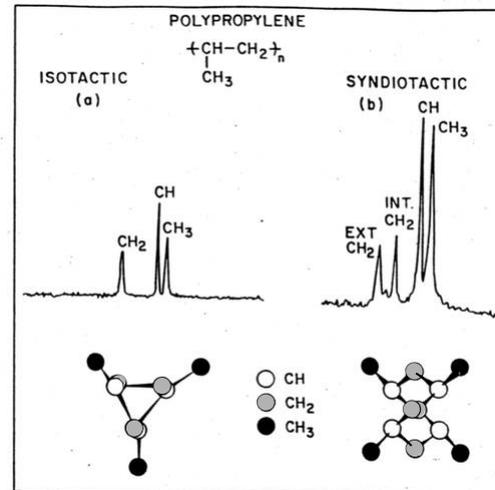
^{13}C -CP/MAS-Spektren (Alkylbereich)
eines smektischen Polymers
bei verschiedenen Temperaturen



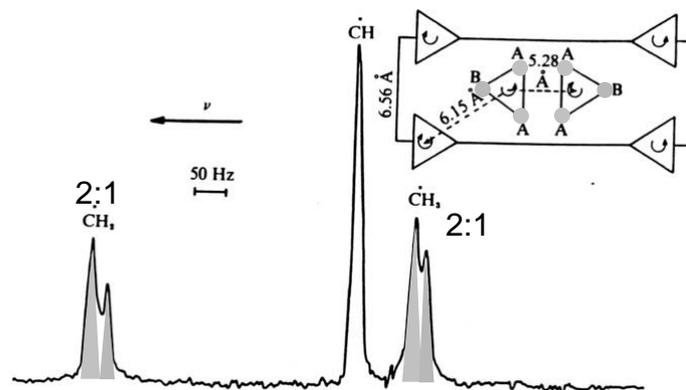
Kettenkonformation in Polypropylen

^{13}C -CP/MAS-Spektren (Alkylbereich)
von isotaktischen PP (a)
und syndiotaktischem PP (b)
sowie schematische Darstellung der
Kettenkonformation (unten)

Im s-PP werden die inneren CH_2 -
Gruppen 8,7 ppm stärker abgeschirmt
(gauche-gauche) als die äußeren
(trans-trans)

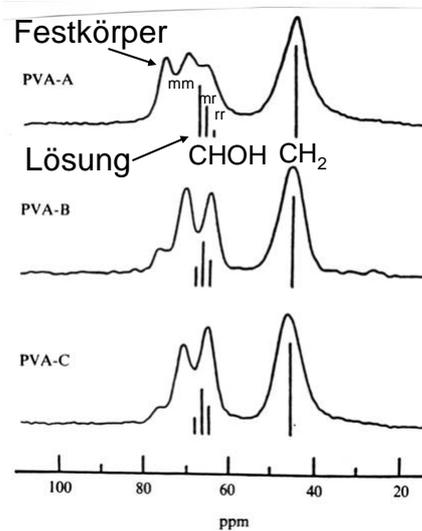
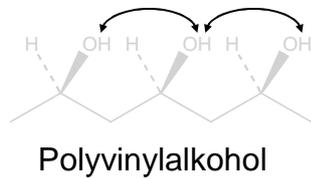


8.2 Kristallographische Effekte



^{13}C -CP/MAS-Spektrum (Alkylbereich)
von isotaktischen PP sowie schematische
Darstellung der Kettenpackung im Kristall

8.3 Taktizität

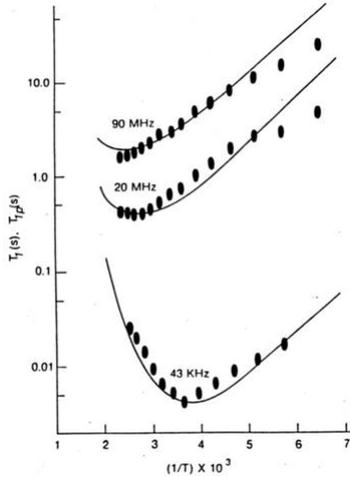
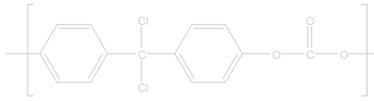


8.4 Molekulare Beweglichkeit

Fragestellung bei der Untersuchung molekularer Beweglichkeit:

1. Geometrie der Bewegung:
 - Isotrop oder anisotrop; Symmetrieachse?
 - Sprünge, Rotation, Oszillation?
2. Frequenz
3. Temperaturabhängigkeit

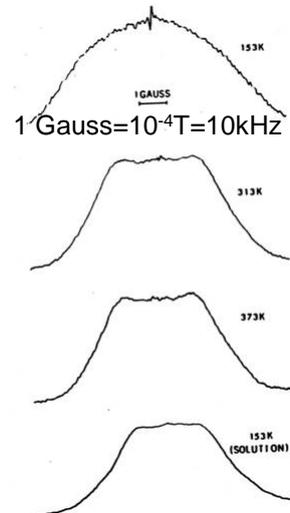
Relaxationsmessungen an Chloral-Polycarbonat



Fit nach Williams-
Watts-Theorie

Relaxation durch
Phenylringrotation
 $E_A = 50 \text{ kJ}$

^1H -Spektren bei
verschiedenen
Temperaturen
und in Lösung



8.5 Heterogene Polymersysteme

Heterogenität in Polymere durch

- Teilkristallinität
- Mischung (teilentmisch, phasensepariert)
- Phasenseparierte Block-Copolymere
- Füllstoffe

Längenskala nm - μm

NMR-Techniken zur Untersuchung
der Heterogenität:

- Relaxationsverhalten (mono/bi-exp.?)
 $T_1 \sim 20 \text{ ns}$, $T_{1\rho} \sim 2 \text{ ns}$
- Polarisationstransfer; eine Komponente voll-deutert; ^{13}C -Signale? $< 1 \text{ ns}$
- Chemische Verschiebung (z. B. bei ^1H -Brücken oder Ladungsverschieb.)
- Spin-Diffusion: Nivelierung des Magnetisierungsgradient zwischen den Phasen
1-200 nm
- 2D-Exchange-NMR

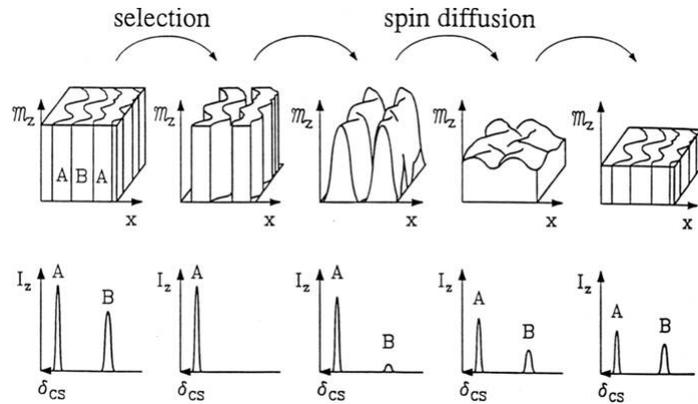
Selektion und Spin-Diffusion

Selektion einer bestimmten Kernsorte einer Verbindung (A) durch chemical shift filter oder dipolaren Filter. Nivellierung der Magnetisierungen A und B mit der Zeit durch Spin-Diffusion durch Flip-Flop-Prozesse benachbarter Spin.

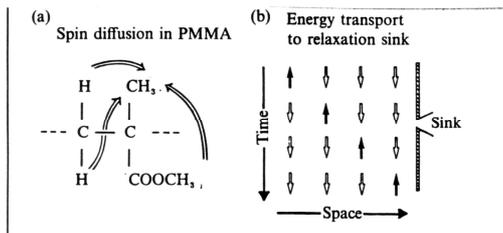
Mittlere quad. Diffusionslänge:

$$\langle r^2 \rangle = 6 \cdot D_S \cdot \tau$$

Für dichtes starres Protonensystem $D_S = 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$



$T_1(H)$ -Relaxation von PMMA-Mischung

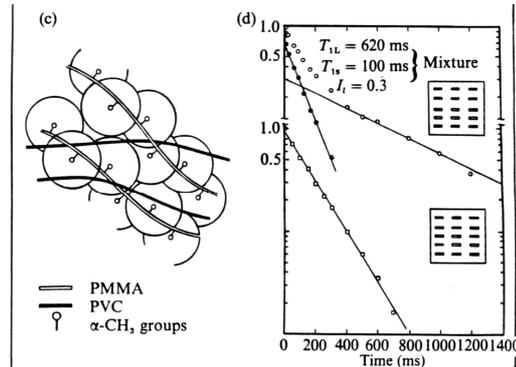


Schematisch: Spindiffusion in PMMA

$$\frac{1}{T_1} = R = \frac{N_M}{N_T} R_M^0 + \frac{N_R}{N_T} R_R^0$$

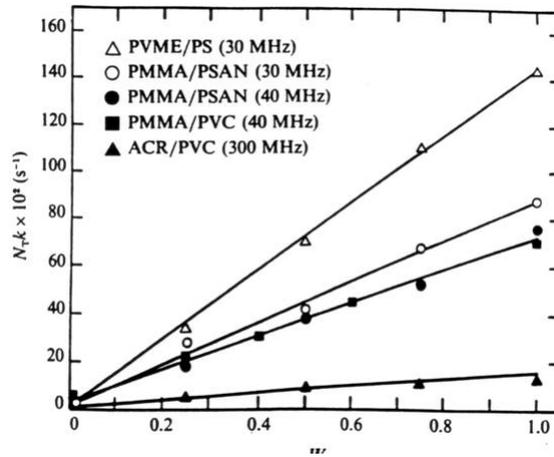
$$N_T = [N_A W / M_A + N_B (1 - W) / M_B]$$

$$N_T R = \left(\frac{3k^0 M}{M_A} - \frac{N_R k^0 r}{M_B} \right) W + \frac{N_R}{M_B} k^0 r$$



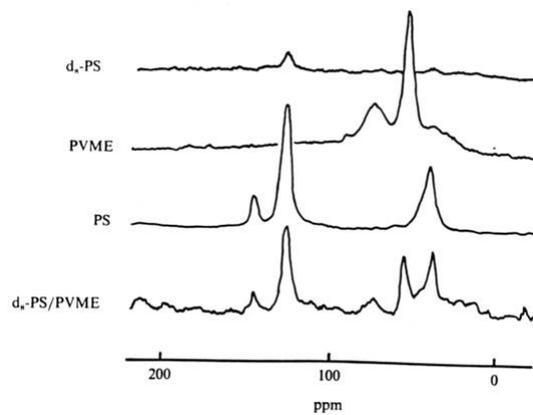
T₁-Messung einer groben Mischung und einer molekularen Mischung von PMMA und PVC

Relaxationsverhalten von Polymermischungen



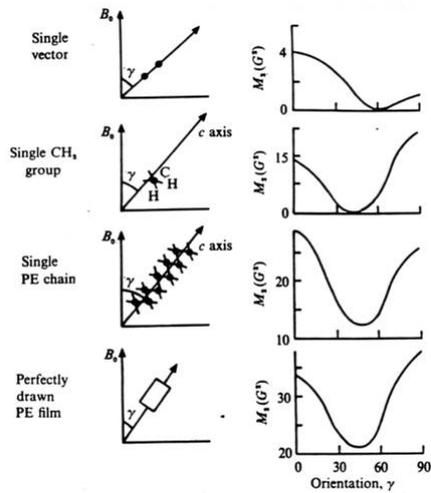
Relaxationsrate als Funktion der Zusammensetzung verschiedener Polymermischungen

Mischungen von protonierten und deuterierten Komponenten



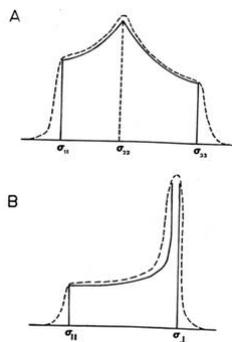
^{13}C -CP/MAS Spektren von (tw. deuteriertem) PS, PVME und seiner Mischung

Orientierungsbestimmung aus Dipolwechselwirkungen

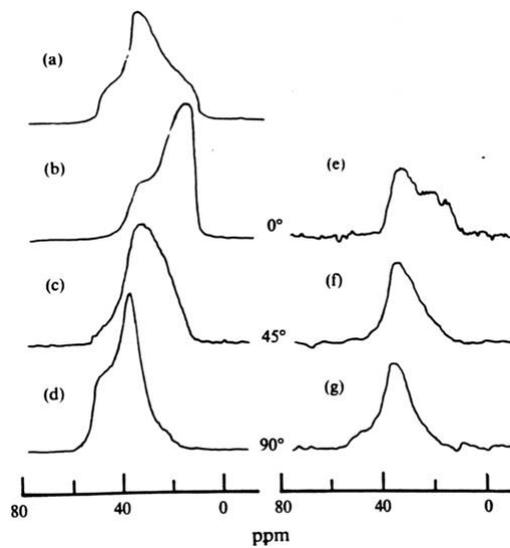


Abhängigkeit des
zweiten Moments
des Spektrums
von der Orientierung der
Spins im Magnetfeld

CSA von unverstrecktem und verstrecktem Polyethylen



- (a) PE-Pulver (isotrop)
- (b)-(g) verstreckte PE-
Probe
- (e)-(g) nicht-kristalline
Bereiche



9. Deuterium-NMR

9.1 Grundlagen

$I=1 \Rightarrow$ Quadrupolwechselwirkung!

Schneller Abfall der Magnetisierung \Rightarrow

$$H_{\text{total}} = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{quad}} + H_{\text{dipol}} + H_{\text{CSA}}$$

46 MHz; 250 kHz; 10 kHz; 1 kHz

Solid-Echo-Pulsfolge

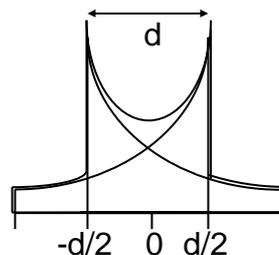
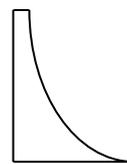
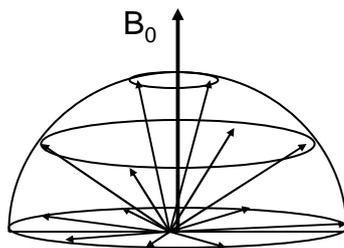
Übergangsfrequenzen:

$$\omega = \omega_0 \pm \underbrace{\delta(3\cos^2\theta - 1)}_{\text{Orientierung}} - \underbrace{\eta \cdot \sin^2\theta \cos(2\Phi)}_{\text{Bewegung}}$$

mit Quadrupolkopplungskonstante δ
und Asymmetrieparameter η

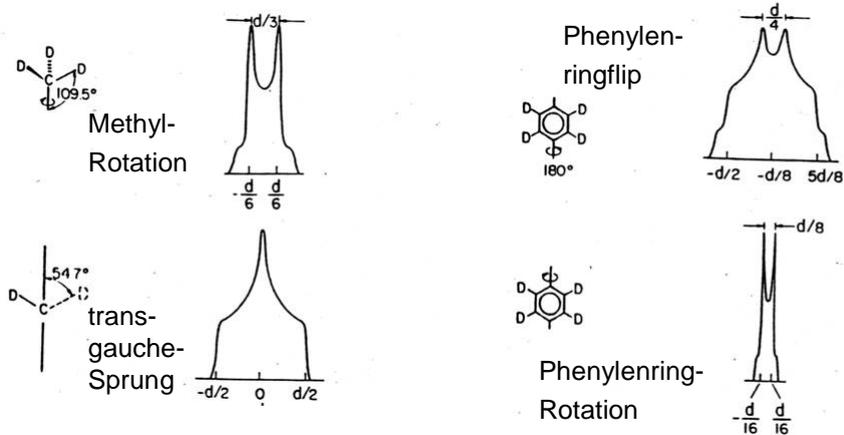
Pake-Diagramm

Isotrope Verteilung
starrer C-D-Bindungen
im Raum



$$d = 2\delta = 120-128 \text{ kHz}$$

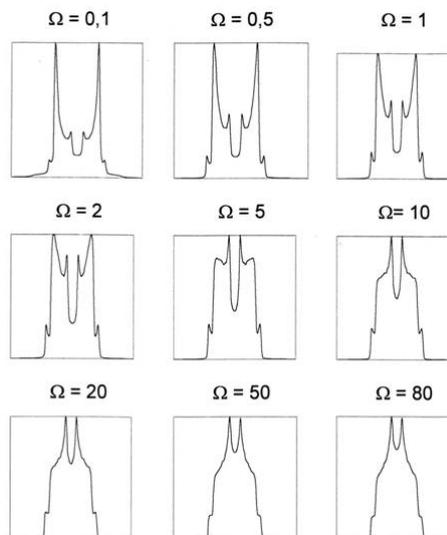
Typische ^2H -NMR Linienformen



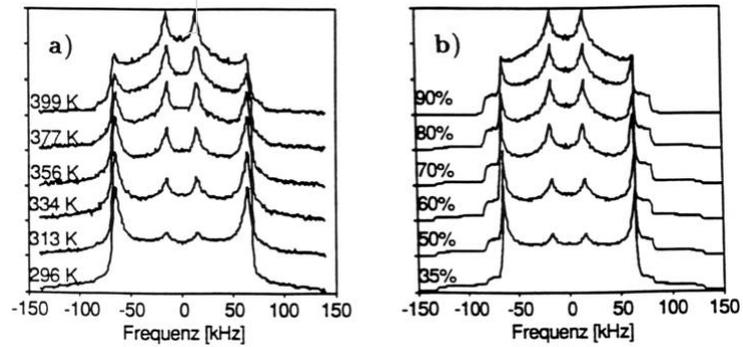
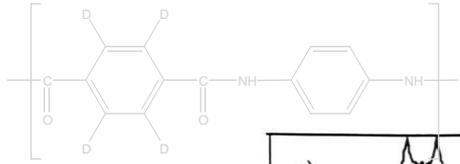
Berechnete ^2H -NMR Spektren für typische Bewegungen
im schnellen Grenzfall ($\tau < 10^{-7}$ s)

Abhängigkeit der ^2H -NMR-Linienform von der Sprungfrequenz

Berechnete ^2H -NMR-Spektren
für Phenylenringflips bei
verschiedenen Sprungfrequenzen Ω
In Einheiten von $\delta = 64$ kHz



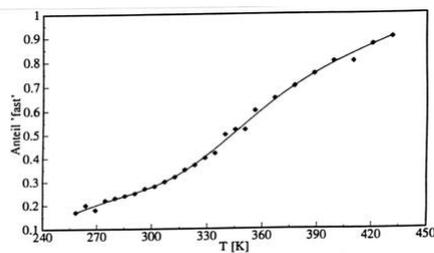
9.2 Bewegung Phenylenflips in Polyterephthalamid



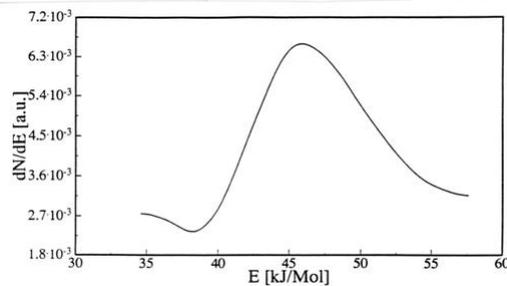
^2H -NMR-Spektren von deuteriertem Polyterephthalamid-d4
(a) exp.versch. Temp. (b) berechnet versch. Anteile

Aktivierungsenergie von Phenylringflips

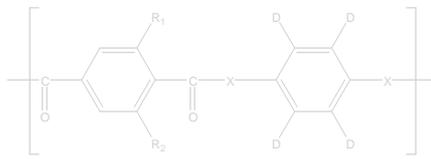
Anteile an schnell-
flippenden Phenylringen
in Polyterephthalamid
als Fkt. der Temperatur



Aktivierungsenergie-
verteilung

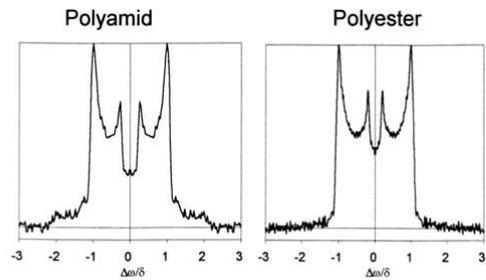


Phenylringflips in Hairy-Rod-Molekülen



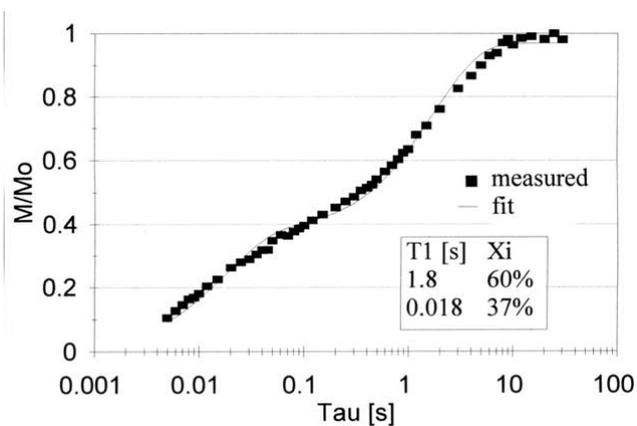
X=NH (Polyamid)
 X=O (Polyester)
 R=Thio-Hexadecyl-

1 Seitenkette



²H-NMR-Spektren von Ring-deuterierten, Hexylseitenketten substituierendem Polyamid und Polyester

²H-T₁-Relaxation



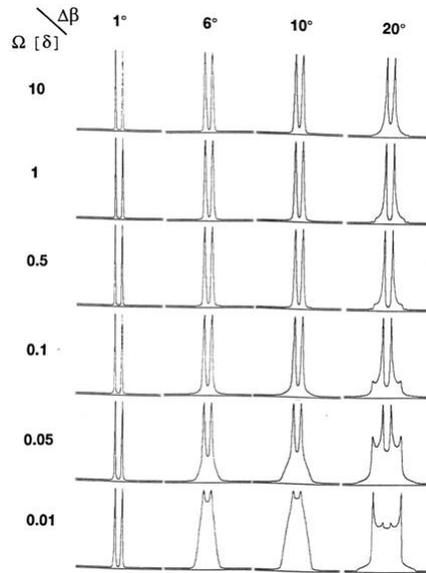
T₁-Anteile
in PET

T ₁	%
12s	50
1,6s	32
0,33s	15
0,04s	3

T₁-Relaxation von Ring-deuteriertem, Seitenketten-substituiertem Polyterephthalamid bei 20°C und durch Fit bestimmte Anteile

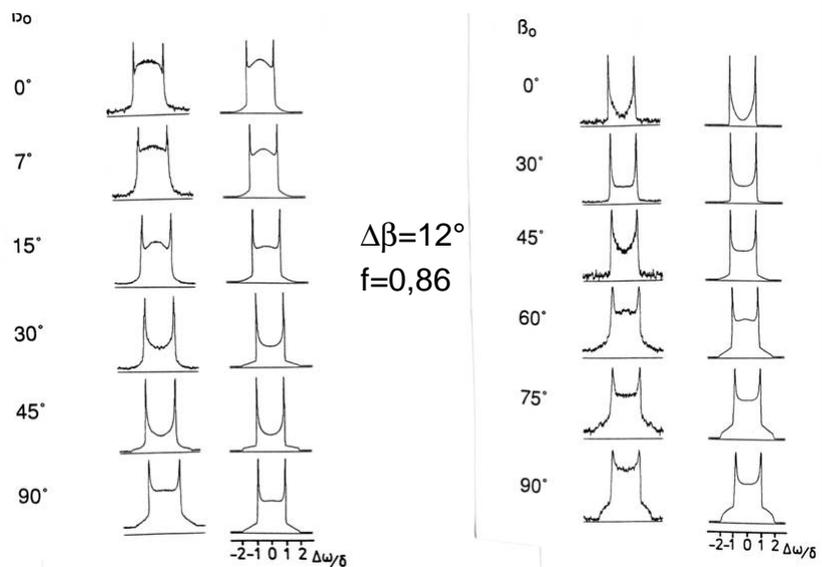
9.3 Orientierung Abhängigkeit der ^2H -NMR-Linienform von der Sprungfrequenz und Orientierung

Berechnete ^2H -NMR-Spektren für Phenylringflips bei verschiedenen Sprungfrequenzen Ω In Einheiten von $\delta=64$ kHz und verschiedene Breiten der Orientierungsverteilung $\Delta\beta$

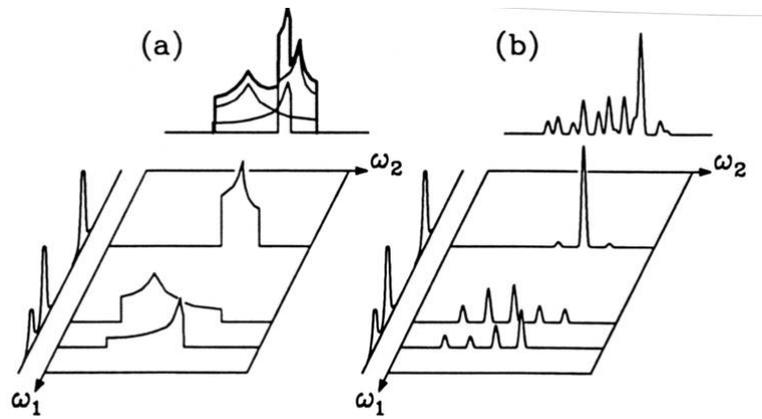


Orientierung in Faser aus deutertem PET-PHB-Copolyester

Gemessene (jew. links) und berechnete (rechts) ^2H -NMR Spektren für PET-PHB-Copo-Faser bei tiefen Temperaturen unter verschiedenen Winkeln zum Magnetfeld. Linke Seite: Terephthalat-deutert; Rechte Seite: Ethylen-glykol-deutert.



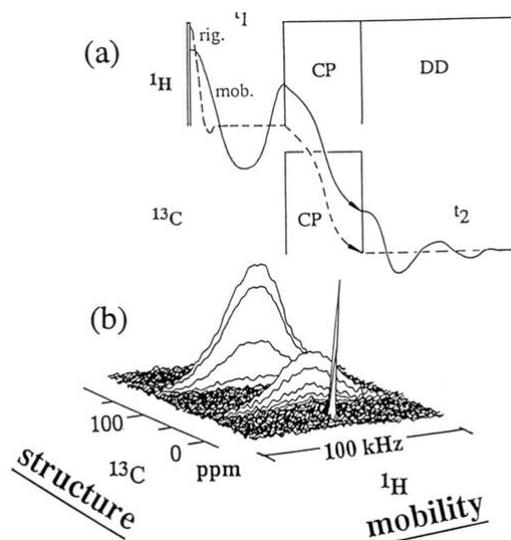
10. 2D-Festkörper-NMR 10.1 Separation



Separation der CSA (a) oder Rotationsseitenbandenspektren (b)
Nach der isotropen chemischen Verschiebung in der 2ten Dimension

2D-WISE-Spektrum

Separation der ^1H -wide-line
nach der ^{13}C -chemischen
Verschiebung



2D-WISE-Spektrum von
PS-co-PDMS

10.2 2D-Korrelation

