^1H -NMR-Spektroskopie
im Festkörper:
Schnelle Probenrotation und
Mehrquantenkohärenzen

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Ingo Schnell
geboren in Limburg an der Lahn

Mainz 1999

Dekan:	Prof. Dr. W. Tremel
Erster Berichterstatter:	Prof. Dr. H. W. Spiess
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Sillescu
Dritter Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Eckert

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juni 1999

Berichte aus der Chemie

Ingo Schnell

**^1H -NMR-Spektroskopie im Festkörper:
Schnelle Probenrotation und
Mehrquantenkohärenzen**

D 77 (Diss. Universität Mainz)

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Schnell, Ingo:

¹H-NMR-Spektroskopie im Festkörper: Schnelle Probenrotation und Mehrquantenkohärenzen/Ingo Schnell. - Als Ms. gedr. -

Aachen: Shaker, 1999

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Mainz, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6288-7

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6288-7

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Meinem Vater.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Einleitung	4
1 Wechselwirkungen in der NMR	7
1.1 Formale Beschreibung von Spinsystemen	8
1.1.1 Zeitliche Entwicklung	8
1.1.2 Reihenansätze	10
1.1.3 Irreduzible sphärische Tensordarstellung	11
1.2 Kernspins im Magnetfeld	14
1.2.1 Zeeman-Wechselwirkung	14
1.2.2 Chemische Verschiebung	14
1.2.3 Säkularnäherung	16
1.3 Dipolare und quadrupolare Wechselwirkung	17
1.4 Probenrotation am Magischen Winkel	21
1.4.1 Mittelung durch MAS	24
1.4.2 Homogene und inhomogene Wechselwirkungen	25
1.4.3 Rotationsseitenbandenmuster	26
1.5 Wirkung von Radiofrequenzpulsen	29
1.6 Detektion des Zeitsignals	30
2 ^1H-Eimpuls-Spektren	32
2.1 Momentenanalyse statischer Spektren	32
2.2 Zeitsignal unter MAS	37

2.2.1	Floquet-Ansatz	37
2.2.2	Störungsansatz für den Hamiltonoperator	39
2.2.3	Vollständige Faktorisierung	43
2.3	Linienverschmälerung	46
2.4	Rotationsseitenbandenmuster	49
2.4.1	Inhomogener Spinpaar-Grenzfall	49
2.4.2	Einfluß weiterer Spins	50
2.4.3	Beschränkung auf Zweispinkorrelationen	55
2.4.4	^1H -Einpuls-MAS-Spektrum von Adamantan	58
2.5	Isotrope chemische Verschiebung	61
2.6	Strukturinformationen aus den Spektren	67
3	^1H-Mehrquantenspektroskopie	71
3.1	Zweispinkorrelationen und Doppelquantenkohärenzen	72
3.1.1	Zweispinkorrelationen im Einpulsexperiment	72
3.1.2	Null- und Doppelquantenkohärenzen	74
3.2	Anregung von Doppelquantenkohärenzen	76
3.2.1	Statische Zweipuls-Anregung	76
3.2.2	Zeitumkehr und Detektion	77
3.2.3	Selektion von Kohärenzordnungen	80
3.2.4	Kurzzeitanregung unter MAS	81
3.2.5	MAS und Zeitumkehr	85
3.2.6	Langzeitanregung und Wiedereinkopplung	87
3.2.7	Chemische Verschiebung	94
3.2.7.1	Offsetabhängigkeit der DQ-Anregung	94
3.2.7.2	Kompensation von chemischer Verschiebung und Offset	96
3.2.8	Effekte endlicher Pulslängen	99
3.3	Anregung höherer Kohärenzen	101

3.3.1	Höhere Spinkorrelationen	102
3.3.2	Methylgruppe als Spin- $\frac{3}{2}$ -Fall	103
3.3.3	Doppel- und Tripelquantenköhärenzen in Methylgruppen	105
3.3.4	Pulsphasen und Wiedereinkopplung in der TQ-Anregung	108
3.4	Mehrquantenspektren und ihre Seitenbandenmuster	110
3.4.1	Rotorsynchronisierte Spektren	111
3.4.1.1	Mehrquantenköhärenzen unter internen Wechselwirkungen	111
3.4.1.2	Zweidimensionale Form der Spektren	115
3.4.1.3	Halbquantitativer Informationsgehalt	118
3.4.1.4	Proton-Proton-Abstände aus DQ-Signalintensitäten	119
3.4.2	Mechanismen der Rotormodulation	122
3.4.2.1	Rotorkodierte Rekonversion	122
3.4.2.2	Rotormodulierte Evolution	127
3.4.3	Spintopologien und Seitenbandenmuster	131
3.4.3.1	DQ-Spektren: Spinpaar plus Störspin	132
3.4.3.2	DQ-Spektren: Methylgruppe plus Störspin	142
3.4.3.3	TQ-Spektren: Methylgruppe plus Störspin	147
3.4.3.4	Acetonitril in Hydrochinon	151
3.4.3.5	Seitenbandenmuster und Langzeitanregung im Experiment	160
4	Anwendungen	166
4.1	Wasserstoffbrücken in Benzoxazinen	167
4.1.1	Polybenzoxazine und dimere Modellverbindungen	167
4.1.2	^1H -Einpulsspektren unter schnellem MAS	169
4.1.3	Rotorsynchronisierte ^1H -DQ-Spektren	173
4.1.3.1	2D-DQ-Experimente	173
4.1.3.2	Methyl-Dimer	173

4.1.3.3	Ethyl-Dimer	181
4.1.4	Struktur der Wasserstoffbrücken	184
4.2	π - π -Packungsverhalten in Hexabenzocoronenen	185
4.2.1	Hexabenzocoronene und seine Derivate	185
4.2.2	Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen	187
4.2.2.1	^1H -Einpuls-MAS-Spektren	187
4.2.2.2	Rotorsynchronisierte ^1H -DQ-MAS-Spektren	189
4.2.3	Molekulare Dynamik in der flüssigkristallinen Phase	193
4.2.3.1	^1H - ^1H -Paarkopplung in der Festkörperphase	194
4.2.3.2	^1H - ^1H -Paarkopplung in der flüssigkristallinen Phase	197
4.2.4	Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen	199
4.2.4.1	Wasserstoffbrücken und ihre Temperaturabhängigkeit	199
4.2.4.2	Kombination von π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in der Festkörperphase	204
4.2.4.3	Dynamik bei höherer Temperatur	208
4.2.5	Packung und molekulare Dynamik der Hexabenzocoronene	209
	Zusammenfassung	211
	A Definitionen zur Tensoralgebra	215
	B Rechnungen und Simulationen	218
	C Details der NMR-Experimente	223