

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

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

Ingo Schnell

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und ersten Anwendungen neuer Methoden in der kernmagnetischen Resonanz(NMR)-Spektroskopie. An flüssigen oder gelösten Proben ist die NMR-Spektroskopie der Protonen (^1H) als aussagekräftige Routinemethode zur molekularen Substanzcharakterisierung etabliert und weit verbreitet. Die chemische Verschiebung der Resonanzlinien und ihre Aufspaltungsmuster aufgrund interner Kopplungen erlauben eine weitreichende Identifizierung molekularer Baugruppen. Im Festkörper hingegen verbreitert die dominierende dipolare Wechselwirkung die ^1H -Resonanzlinien so weit, daß die wertvollen Informationen vollständig verdeckt sind. Abhilfe im Sinne einer Verschmälerung der Resonanzlinien schafft die Technik der mechanischen Probenrotation am Magischen Winkel (MAS), die in der Festkörper-NMR-Spektroskopie prinzipiell schon lange routinemäßig eingesetzt wird, aber erst durch ihre neueste technische Fortentwicklung auf Rotationsfrequenzen von bis zu 35 kHz auch für typische starre ^1H -Systeme eine praktikable Auflösung gewährleistet, ohne jedoch an die geringen Linienbreiten flüssiger Systeme heranzukommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst der Effekt des schnellen MAS auf ein dipolar koppelndes Vielspinsystem in Theorie und Experiment dargestellt. Dabei tritt die herausragende Bedeutung dipolar korrelierter Spinpaare zu Tage, weil sie gerade das unmittelbare Abbild der dipolaren Zweiteilchen-Wechselwirkung auf ein Vielspinsystem sind und die Resonanzlinien unter MAS nicht verbreitern. Erst dipolare Korrelationen von mehr als zwei Spins führen zu Linienverbreiterungen und Auflösungsverlust, doch können gerade sie durch hohe Rotationsfrequenzen des MAS besonders effizient unterdrückt werden. Aufbauend auf dieser tragenden Rolle dipolar gekoppelter ^1H -Spinpaare stellt die Arbeit die Mehrquanten(MQ)-Spektroskopie der Protonen in Festkörpern auf eine systematische Grundlage. Insbesondere die ^1H -Doppelquanten(DQ)-Spektroskopie unter MAS erweist sich als geeignetes Instrument, um strukturelle Informationen aus dipolarer Kopplung und chemischer Verschiebung zu verbinden. Neben der experimentellen Umsetzung der spektroskopischen Methodik ist dem Informationsgehalt der MQ-Spektren breiter Raum gewidmet: In Simulationen und Experimenten ist der Ursprung der MQ-Signalintensitäten und der Rotationsseitenbandenmuster beschrieben und die Frage behandelt, inwieweit sich aus solchen Spektren geometrische Anordnungen von Spins bestimmen lassen.

Als Anwendungsbeispiele sind abschließend Untersuchungen an wasserstoffbrückenbildenden sowie an kolumnaren aromatischen Systemen vorgestellt. Im ersteren Fall können die Protonen in den Wasserstoffbrücken lokalisiert und somit die Verknüpfungsstrukturen der Moleküle im Festkörper ermittelt werden. Anhand der kolumnaren Systeme konnte erstmals im Festkörper der Effekt aromatischer π -Elektronensysteme auf ^1H -chemische Verschiebungen demonstriert und zur Identifizierung einer Packungsstruktur herangezogen werden. Darüber hinaus gestattet die DQ-Methodik die Bestimmung molekularer Dynamik – hier demonstriert an flüssigkristallinen Phasen – und kann somit bisherige NMR-Methoden ersetzen, die synthetisch aufwendige, selektive Isotopenmarkierungen erfordern.