

Von Bernhard Blümich und Hans Wolfgang Spiess*

Professor Helmut Dörfler zum 60. Geburtstag gewidmet

Die NMR-Spektroskopie ist ein leistungsfähiges Verfahren nicht nur zur Untersuchung gelöster Proben, sondern auch zur Charakterisierung von Molekülstruktur und -bewegung sowie molekularer Ordnung in amorphen und geordneten Festkörpern. Neue methodische Entwicklungen auf dem Gebiet der Festkörper-NMR-Spektroskopie führen von Untersuchungen mit modellgebundener konventioneller eindimensionaler Spektroskopie zu solchen mit zweidimensionaler Spektroskopie, die die gewünschten Informationen sehr viel genauer liefert. So können beispielsweise die Orientierungsverteilungen von Molekülsegmenten in verstreuten Polymeren bestimmt und die Mechanismen komplexer Molekülbewegungen gegeneinander abgegrenzt werden. Nach einer Einführung in die Grundlagen wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der zweidimensionalen Verfahren in der Festkörper-NMR-Spektroskopie gegeben und an ausgesuchten Beispielen demonstriert.

1. Einleitung

Kunststoffe zeichnen sich nicht nur dadurch aus, daß sie preiswert herzustellen sind und ein geringes Gewicht haben, sondern vor allem durch die enorme Bandbreite ihrer Eigenschaften. Deshalb verdrängen sie zunehmend herkömmliche Materialien und sind wesentliche Bestandteile neuer Technologien. Die außergewöhnlichen mechanischen, elektrischen, optischen und Transporteigenschaften von Polymeren erklären sich letztlich aus dem Aufbau und der Organisation der Makromoleküle.

Ein klassisches Beispiel für den Zusammenhang zwischen molekularer Organisation und makroskopischen Eigenschaften ist die Teilkristallinität von Polymeren^[1] wie Polyethylen. In den kristallinen Bereichen sind die Polymerketten hochgeordnet und unbeweglich. Diese Bereiche verleihen dem Kunststoff seine mechanische Festigkeit. In den amorphen Zwischenschichten sind die Polymerketten dagegen weitgehend ungeordnet und beweglich. Diese Bereiche ermöglichen die plastische Verformung des Materials.

Die genaue Charakterisierung von Moleküldynamik und molekularer Ordnung ist daher eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften polymerer Werkstoffe. Diese Charakterisierung ist aber außerordentlich schwierig: Die Makromoleküle in synthetischen Polymeren haben eine enorme Zahl innerer Freiheitsgrade und können daher eine Fülle von Bewegungen mit charakteristischen Zeiten von etwa 10^{-11} s bis zu Minuten ausführen^[1a]. Feste Polymere liegen häufig glasartig erstarrt vor. Aber auch in diesem amorphen Zustand kann molekulare Ordnung durch definierte Verformung, einheitliche Ausrichtung der Polymerketten oder bevorzugte Packung der Makromoleküle erzeugt werden^[1b]. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie^[2-6] eröffnet neue Mög-

lichkeiten, Moleküleigenschaften im Festkörper zu untersuchen, und hat sich in den vergangenen Jahren bereits vielfach bewährt^[7-16].

Der entscheidende Vorteil der NMR-Spektroskopie ist ihre hohe Selektivität. So sind die funktionellen Gruppen eines Makromoleküls im ^{13}C -NMR-Spektrum wegen ihrer unterschiedlichen chemischen Verschiebungen unterscheidbar. Die dazu nötige spektrale Auflösung ist in der Festkörper-NMR-Spektroskopie allerdings nur durch Rotation der Probe um den „magischen“ Winkel von 54.7° relativ zum Magnetfeld (MAS = Magic Angle Spinning^[17]) zu erreichen^[18]. Die Empfindlichkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie läßt sich darüber hinaus durch Polarisationsübertragung^[19] (CP = Cross Polarisation) erheblich steigern.

Die im CP/MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum beobachteten Signalintensitäten hängen von einer Reihe von Spin-Relaxationszeiten ab^[3,4], deren Größe die Beweglichkeit der entsprechenden funktionellen Gruppe im Festkörper widerspiegelt. Durch Ausnutzen dieser Relaxationszeitunterschiede lassen sich Molekülstruktur und -dynamik mit relativ einfachen 1D-NMR-Verfahren erfolgreich untersuchen, wie die Übersicht von R. Voelkel^[20] belegt.

Eine andere Möglichkeit, Selektivität zu erreichen, ist die Isotopenmarkierung. Hier hat sich vor allem die ^2H -NMR-Spektroskopie an selektiv deuterierten Festkörpern durchgesetzt^[13-16]. Durch Ausnutzen der Relaxationszeitunterschiede und Anwendung geeigneter Pulsfolgen lassen sich dann Molekülbewegungen über den gesamten interessierenden Zeitbereich (10^{-11} bis ca. 100 s) mit relativ einfachen 1D-NMR-Methoden verfolgen und Orientierungsverteilungen von Makromolekülen in teilgeordneten Polymeren genau bestimmen.

Eindimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie liefert bereits hochselektive Informationen und wird deshalb heute routinemäßig betrieben. Oft reicht sie jedoch noch nicht aus, um Molekülstruktur und -dynamik sowie molekulare Ordnung in festen Polymeren ausreichend charakterisieren zu können, da in die Datenanalyse Modellvorstel-

* Prof. Dr. H. W. Spiess, Priv.-Doz. Dr. B. Blümich
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-6500 Mainz

lungen eingehen und nicht immer zweifelsfrei zwischen verschiedenen Modellen unterschieden werden kann. Es ist naheliegend, die 2D-NMR-Spektroskopie^[21, 22], die bei der Strukturaufklärung von Biomolekülen in Lösung bereits ihre Leistungsfähigkeit bewiesen hat, auch zur Untersuchung von Polymeren einzusetzen.

Dieser Beitrag beschäftigt sich deshalb mit 2D-Festkörper-NMR-Spektroskopie. Sie ist zwar mit einem erheblich höheren Aufwand, aber auch mit einem beträchtlichen Informationsgewinn verbunden. So lassen sich in einem 2D-NMR-Spektrum Moleküleigenschaften oder Molekülzustände zu verschiedenen Zeiten korrelieren^[23-28] sowie Moleküleigenschaften voneinander separieren^[29-33]. In Abschnitt 2 werden zunächst die für das Verständnis der neuen Methoden notwendigen Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie erläutert. Abschnitt 3 gibt einen systematischen Überblick über 2D-NMR-Methoden zur Untersuchung von Festkörpern. Die Abschnitte 4 und 5 sind jeweils einer der für feste Polymere besonders wichtigen Grundfragen – Molekülbewegung und molekulare Ordnung – gewidmet. Hier werden neue 2D-NMR-Verfahren in größerer Ausführlichkeit behandelt. Auf diese Weise hoffen wir, sowohl dem Nicht-Fachmann das Potential der neuen Methoden zu verdeutlichen als auch dem mit moderner NMR-Spektroskopie vertrauten Leser nützliche Detailinformationen zu liefern.

2. Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie

In der festen Phase ist die Beweglichkeit von Molekülen viel geringer als in der flüssigen Phase. Deshalb spielen im Festkörper eine Reihe von anisotropen (richtungsabhängigen) Wechselwirkungen eine Rolle, die in der flüssigen Phase durch schnelle Molekülbewegungen herausgemittelt werden^[2-6]. Die drei wichtigsten Wechselwirkungen sind:

1. Die magnetische Dipol-Dipol-Kopplung (D) zweier Kerne; man unterscheidet homonukleare (zwischen gleichen Kernen, z. B. ¹H) und heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung (zwischen verschiedenen Kernen, z. B. ¹H und ¹³C). Im Falle von ¹H koppelt jeder Kern mit vielen anderen, so daß breite, strukturlose Banden im Spektrum resultieren.
2. Die elektrische Quadrupolkopplung (Q) von Kernen mit Spin $I > 1/2$; solche Kerne können ein Quadrupolmoment haben, das an den am Kernort herrschenden elektrischen Feldgradienten ankoppelt.
3. Die magnetische Abschirmung (δ) des Kerns durch die ihn umgebenden Elektronen; sie ist im Festkörper ebenfalls anisotrop. In Spektren von Flüssigkeiten wird das zeitliche Mittel dieser Wechselwirkung als chemische Verschiebung beobachtet, während Dipol-Dipol- und Quadrupolkopplung über die Molekülbewegung zu Null gemittelt werden.

Im Festkörper dominiert bei Kernen mit Spin $I > 1/2$ im allgemeinen die Quadrupolkopplung, die für ²H zwar klein ist, aber in den ²H-NMR-Spektren von Kohlenwasserstoffen zu Signalen mit einer Breite von typischerweise 250 kHz führt. Die homonukleare Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ¹H-Kernen bewirkt Signalbreiten bis zu 100 kHz und die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ¹H

und ¹³C solche bis zu 50 kHz. Diese Werte sind unabhängig von der Meßfrequenz, während die Frequenzverschiebungen infolge der Anisotropie der magnetischen Abschirmung proportional zum statischen Magnetfeld B_0 und damit proportional zur Meßfrequenz sind. Bei einer Anisotropie der chemischen Verschiebung von 200 ppm, einem für Kohlenstoffatome, die an π -Bindungen beteiligt sind, typischen Wert^[3, 4, 34], hat das ¹³C-NMR-Spektrum bei einer Feldstärke von 7 T eine Breite von 15 kHz.

Die Anisotropie der Wechselwirkungen führt dazu, daß bei Festkörpern die NMR-Frequenz von der Orientierung der Moleküle im Magnetfeld abhängt. Aus diesem Grunde wurden lange Zeit nur von Einkristallen scharfe Signale, die sich bei Drehung des Kristalls auf charakteristische Weise verschieben, erhalten. Aber auch Pulver können Spektren mit scharfen Signalen liefern, wenn die richtungsabhängigen Terme der Kernwechselwirkungen während der Messung eliminiert werden durch

1. heteronukleare Entkopplung^[2, 3, 35, 36], insbesondere von ¹H und ¹³C durch Einstrahlen der ¹H-Resonanzfrequenz
2. Rotation der Probe um den magischen Winkel^[3, 4-6, 17]
3. homonukleare Entkopplung^[2, 3, 37, 38], insbesondere für ¹H durch gepulstes Einstrahlen der ¹H-Resonanzfrequenz (Multipulsverfahren zur selektiven Mittelung).

2.1. Orientierungsabhängigkeit der NMR-Frequenz

Die in Abschnitt 2 genannten orientierungsabhängigen Kernspinwechselwirkungen werden durch Tensoren zweiter Stufe beschrieben. Die Winkelabhängigkeit der NMR-Frequenz ist dann gegeben durch Gleichung (1)^[2-4], in der

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{2} \Delta (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (1)$$

Ω_0 die Larmor-Frequenz einschließlich des Anteils der isotropen chemischen Verschiebung bezeichnet, Δ die Kopplungskonstante und η der Asymmetrieparameter ist, der die Abweichung von der Axialsymmetrie um die Hauptachse Z des Kopplungstensors angibt ($0 \leq \eta \leq 1$); die Polarkoordinaten θ und ϕ beschreiben die Orientierung des Magnetfelds B_0 im Hauptachsensystem des Tensors. Das Hauptachsensystem wird für die im allgemeinen dominierenden intramolekularen Anteile der Wechselwirkungen durch die lokale Symmetrie des Moleküls in der Umgebung des untersuchten Kerns festgelegt. Einige für die ¹³C- und ²H-NMR-Spektroskopie besonders wichtige Beispiele sind in Abbildung 1 zusammengestellt. In der Mitte ist jeweils das NMR-Spektrum für eine herausgegriffene Molekülorientierung dargestellt und rechts das Pulverspektrum, das durch Überlagerung der Spektren für alle Orientierungen entsteht.

Durch schnelle Molekülbewegungen mit Korrelationszeiten $\tau_c \ll \Delta^{-1}$ werden die anisotropen Wechselwirkungen ganz oder teilweise herausgemittelt. Dabei bleibt jedoch der tensorielle Charakter der Kopplungen, die durch Δ und η charakterisiert werden, erhalten^[4]. Für die Resonanzfrequenz gilt dann Gleichung (2), wobei θ' und ϕ' die

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{2} \bar{\Delta} (3 \cos^2 \theta' - 1 - \bar{\eta} \sin^2 \theta' \cos 2\phi') \quad (2)$$

Polarkoordinaten von B_0 im Hauptachsensystem des gemittelten Tensors sind. Dieser kann Abweichungen von

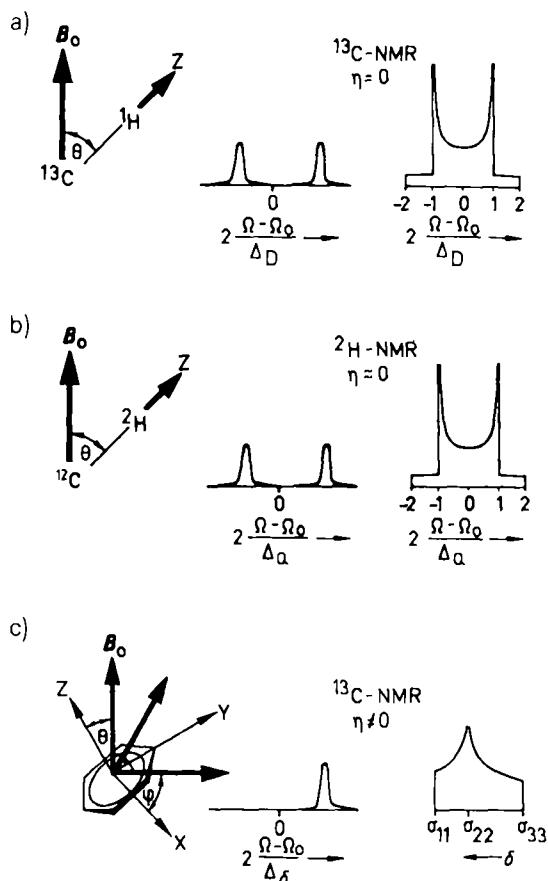


Abb. 1. Links: Anisotrope Wechselwirkung im Festkörper, die die NMR-Frequenz von der Molekülorientierung abhängig macht; rechts: Über alle Orientierungen gemitteltes Pulverspektrum. a) Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ^1H und ^{13}C . Der Gesamtspin beträgt $I=1$, so daß das ^{13}C -NMR-Spektrum aus zwei Signalen besteht, deren Abstand vom Orientierungswinkel θ abhängt. b) Quadrupolkopplung des ^2H -Kerns an den elektrischen Feldgradienten der $\text{C}-^2\text{H}$ -Bindung. Da ^2H einen Spin $I=1$ hat, ähnelt das Erscheinungsbild der NMR-Signale dem bei der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen ^1H und ^{13}C . c) Anisotrope magnetische Abschirmung der ^{13}C -Kerne. Da ^{13}C einen Spin $I=1/2$ hat, wird nur ein NMR-Signal beobachtet.

der Axialsymmetrie aufweisen, d. h. $\bar{\eta}$ kann $\neq 0$ sein, obwohl $\eta=0$ ist^[13]. Für Bewegungen mit kubischer Symmetrie, z. B. tetraedrische Sprungbewegungen wie in kristallinem Hexamethylentetramin^[39] und daher auch für isotrope Reorientierungen verschwindet die anisotrope Kopplung, so daß $\bar{\Delta}=0$ gilt.

2.2. Rotation um den magischen Winkel: MAS

Rotiert man eine Probe um eine Achse, die zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 um den Winkel Φ geneigt ist, mit der Kreisgeschwindigkeit $\Omega_R > \Delta$ (Abb. 2), dann werden die orientierungsabhängigen Kernspinwechselwirkungen mit dem Faktor $1/2(3\cos^2\Phi - 1)$ skaliert^[3, 17]. Für den magischen Winkel $\Phi = 54.7^\circ$ ist der Skalierungsfaktor Null und die anisotrope Wechselwirkung wird herausgemittelt. Dies gilt jedoch nur, wenn die Rotationsfrequenz Ω_R wesentlich größer als die Kopplungskonstante Δ ist. Diese Bedingung ist für die Anisotropie der magnetischen Abschirmung bei heute möglichen Rotationsfrequenzen Ω_R von bis zu 20 kHz einigermaßen erfüllbar. Deshalb hat sich die Rotation um den magischen Winkel in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie in Verbindung mit der Hochleistungsprotonenentkopplung

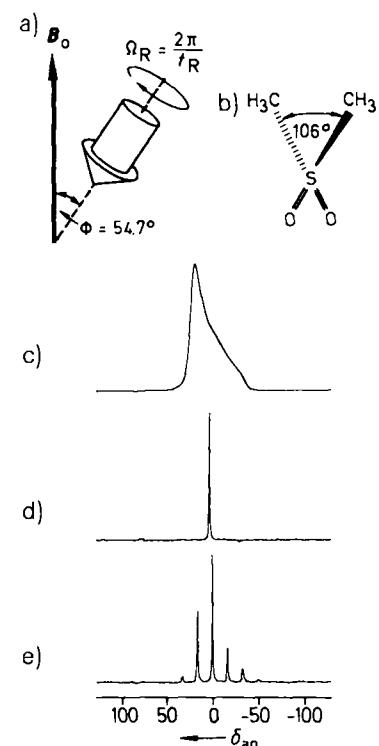


Abb. 2. a) Anordnung der Probe bei der Rotation um den magischen Winkel. c)-e) Protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren von Dimethylsulfon (b) bei Raumtemperatur: c) Statische Probe; d) schnelle Probenrotation mit $\Omega_R = 5000$ Hz; e) langsame Probenrotation mit $\Omega_R = 1000$ Hz.

zu einem Standardverfahren entwickelt, mit dem hochaufgelöste Spektren von Festkörpern erhalten werden können^[36], wie in Abbildung 2d am Beispiel von Dimethylsulfon gezeigt ist.

Durch die schnelle Probenrotation werden die ursprünglich breiten Festkörperresonanzsignale schmal (vgl. Abb. 2c und 2d). Zugleich gewinnt man erheblich an Signallintensität, so daß sich die Meßzeit von Stunden auf Minuten verkürzt. Solche MAS-NMR-Spektren entsprechen den NMR-Spektren von Flüssigkeiten, wenn auch mit geringerer Auflösung^[20]. Die Information über die anisotropen Kopplungen ist jedoch verloren und damit auch der Träger der Information über molekulare Ordnung und Molekülodynamik (siehe Abschnitte 4 und 5).

Bei langsamerer Probenrotation ($\Omega_R < \Delta$) beobachtet man hingegen Rotationsseitenbanden im Abstand $n\Omega_R$ von der Zentrallinie an der isotropen chemischen Verschiebung (Abb. 2e). Das Seitenbandenspektrum überdeckt den gleichen Frequenzbereich wie das Spektrum der ruhenden Probe (Abb. 2c), so daß die Information über die anisotropen Kopplungen weitgehend erhalten bleibt^[40, 41]. Seitenbandenspektren für ^{13}C -Kerne, die sich in der isotropen chemischen Verschiebung unterscheiden, sind gegenüber verschoben und daher auflösbar.

Sind Rotationsseitenbanden nicht erwünscht, so können sie bei isotropen Proben mit dem TOSS-Verfahren (Total Suppression of Sidebands) unterdrückt werden^[42-46] (Abb. 3). Mit 180° -Pulsen wird erreicht, daß sich die Seitenbandsignale während der Detektionsphase aufheben. Das TOSS-Verfahren ist ein Beispiel dafür, daß Mittelungsprozesse durch Manipulation der Probe nicht nur im Ortsraum (Rotation um den magischen Winkel), sondern auch

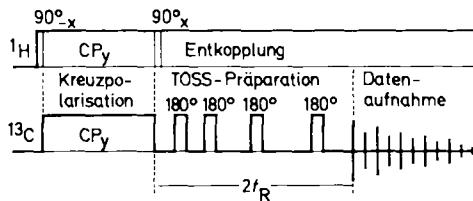


Abb. 3. Anregungsschema für TOSS und Kreuzpolarisation. Transversale Magnetisierung wird durch Kreuzpolarisation von den Protonen auf die ^{13}C -Kerne übertragen (siehe Abb. 4 und Erläuterungen dazu). Zur Verhinderung von Kreuzpolarisationseffekten während der TOSS-Pulse wird die transversale Protonenmagnetisierung zu Beginn der TOSS-Präparationszeit mit einem 90° -Puls in die z -Richtung „zurückgeklappt“ [47].

im Spinraum (Rotation der Kernmomente durch Hochfrequenzpulse, selektive Mittelung) möglich sind. Für analytische Anwendungen ist das TOSS-Verfahren problematisch^[20], da die Intensitäten der Zentrallinien verfälscht werden. Wie kürzlich gezeigt wurde, kann TOSS jedoch zur Detektion sehr langsamer Moleküldynamik eingesetzt werden^[48].

2.3. Kreuzpolarisation

Bei der Pulsspektroskopie hängt das Signal/Rausch-Verhältnis von der Spin-Gitter-Relaxationszeit^[41] und der erreichbaren Kernmagnetisierung ab. Beide Größen sind für ^{13}C -Kerne ungünstig, da die natürliche Häufigkeit des ^{13}C -Isotops nur 1% beträgt und die Relaxationszeiten im allgemeinen lang sind im Vergleich zu denen der ^1H -Ker-

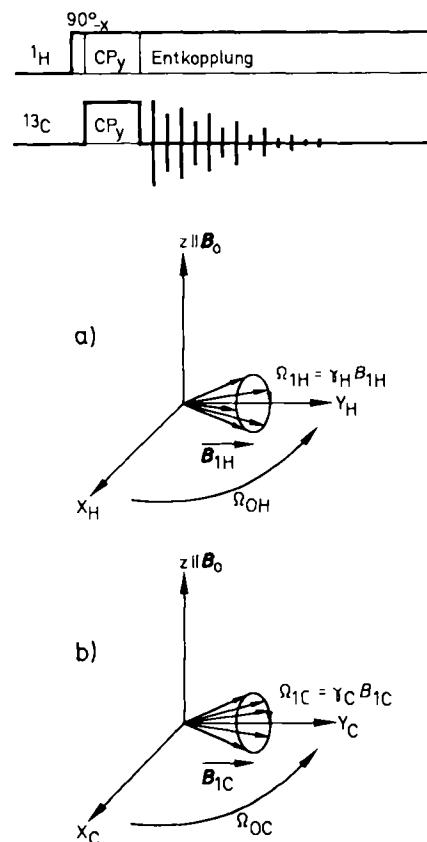


Abb. 4. Kreuzpolarisation: Übertragung von Magnetisierung von ^1H auf ^{13}C . ^1H - und ^{13}C -Kernspins präzedieren um die Richtungen ihrer jeweiligen transversalen Magnetfelder. Einzelheiten siehe im Text.

ne. Mit der in Abbildung 4 illustrierten Kreuzpolarisationstechnik können diese Nachteile umgangen werden, indem Magnetisierung von ^1H - auf ^{13}C -Kerne übertragen wird (Polarisationsübertragung)^[19, 49, 50].

Mit einem 90° -Puls wird transversale ^1H -Magnetisierung erzeugt. Nach dem Puls wird die Phase des ^1H -Senders um 90° geändert, so daß das Magnetfeld $\mathbf{B}_{1\text{H}}$ des ^1H -Senders nunmehr parallel zur transversalen ^1H -Magnetisierung ist. Deshalb präzedieren die ^1H -Kernspins in dem mit ihrer Larmor-Frequenz $\Omega_{0\text{H}}$ rotierenden Koordinatensystem um die Richtung des $\mathbf{B}_{1\text{H}}$ -Felds mit der Frequenz $\gamma_{\text{H}} \mathbf{B}_{1\text{H}} = \Omega_{1\text{H}}$ (Abb. 4a). Die ^{13}C -Kerne werden während dieser Zeit ebenfalls mit einem hochfrequenten Magnetfeld $\mathbf{B}_{1\text{C}}$ bestrahlt. Die Amplitude ist so gewählt, daß gilt $\gamma_{\text{C}} \mathbf{B}_{1\text{C}} = \Omega_{1\text{C}} = \Omega_{1\text{H}} = \gamma_{\text{H}} \mathbf{B}_{1\text{H}}$ (Hartmann-Hahn-Bedingung^[19]; Abb. 4b). In dem mit der Larmor-Frequenz $\Omega_{0\text{C}}$ rotierenden Koordinatensystem präzedieren dann die ^{13}C -Kernspins mit der gleichen Frequenz um die Richtung des $\mathbf{B}_{1\text{C}}$ -Felds wie die ^1H -Kernspins um die des $\mathbf{B}_{1\text{H}}$ -Felds. Infolge der ^1H - ^{13}C -Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann dann Magnetisierung der stark polarisierten ^1H -Kerne auf die unpolarisierten ^{13}C -Kerne übertragen werden^[19]. Durch diese Kreuzpolarisation können die ^{13}C -Kerne bis zu einem Faktor 4 höher polarisiert werden als über ihre Spin-Gitter-Relaxation. Zudem wird die Wartezeit zwischen Kreuzpolarisationsexperimenten durch die Spin-Gitter-Relaxation von ^1H bestimmt, die im allgemeinen schneller als die von ^{13}C ist.

In der Praxis werden die Phasen der Hochfrequenzfelder cyclisch variiert, um Relaxationseffekte und Verzerrungen des ^{13}C -NMR-Signals durch Pulsfehler zu reduzieren. Der Phasencyclus der Kreuzpolarisationssequenz ist in Tabelle 1 für eine feste Phasenlage des ^1H -Kreuzpolarisationsfelds (Y) zusammengefaßt. Er wird gewöhnlich durch cyclische Vertauschung auch auf die anderen Phasen erweitert.

Tabelle 1. Phasencyclus für die Kreuzpolarisation.

90° (^1H)	CP (^1H)	CP (^{13}C)	Empfänger
X	Y	X	X
X	Y	Y	Y
X	Y	-X	-X
X	Y	-Y	-Y
-X	Y	X	-X
-X	Y	Y	-Y
-X	Y	-X	X
-X	Y	-Y	Y

Zur Vereinfachung komplizierter Seitenbandenspektren kann das Kreuzpolarisationsverfahren variiert werden, so daß entweder nur „protonierte“ oder nur „unprotonierte“ Kohlenstoffatome^[*] polarisiert werden^[51, 52]. Diese Selektivität ist wegen der Unterschiede in den Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen ^1H und ^{13}C in verschiedenen Gruppen, z. B. $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$ und $-\text{COO}^\ominus$, möglich. Einige Polarisationsschemata sind in Abbildung 5 zusammengefaßt. In Abbildung 5a ist die Kreuzpolarisationszeit so lang gewählt (1–5 ms), daß alle ^{13}C -Kerne polarisiert werden. Bei kürzeren Kreuzpolarisationszeiten (50 μs),

[*] „Protoniert“ und „unprotoniert“ kennzeichnet in diesem Zusammenhang C-Atome, die an C–H-Bindungen beteiligt bzw. nicht beteiligt sind.

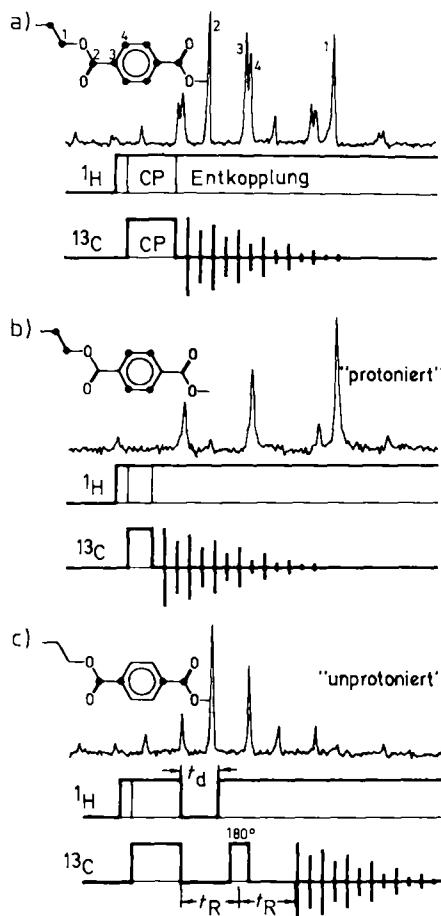


Abb. 5. Erhöhung der Selektivität der Kreuzpolarisation am Beispiel von Polyethylenterephthalat bei Raumtemperatur und einer Rotationsfrequenz von $\Omega_R/2\pi = 4090$ Hz. a) Polarisation „protonierter“ und „unprotonierter“ ^{13}C -Kerne. b) Polarisation „protonierter“ ^{13}C -Kerne. c) Polarisation „unprotonierter“ ^{13}C -Kerne.

Abb. 5b) werden nur „protonierte“ Kerne mit starken Dipol-Dipol-Kopplungen polarisiert. Das Vorgehen gemäß Abbildung 5c liefert das komplementäre Spektrum: Zunächst werden alle ^{13}C -Kerne polarisiert; anschließend wird die Protonenentkopplung während der Zeit $t_d \approx 100\ \mu\text{s}$ ausgeschaltet („gated decoupling“). Die transversale Magnetisierung der „protonierten“ ^{13}C -Kerne wird während t_d wegen der stärkeren Dipol-Dipol-Kopplung wesentlich schneller zerstört als die der „unprotonierten“, deren Signale deshalb in der Detektionszeit dominieren. Zur Vermeidung von Phasenfehlern erfolgt die Datenaufnahme erst, nachdem die verbliebene ^{13}C -Magnetisierung durch einen 180° -Puls auf den Beginn einer Rotorperiode $t_R = 2\pi/\Omega_R$ refokussiert worden ist^[32].

3. Überblick über die zweidimensionale Festkörper-NMR-Spektroskopie

3.1. Grundlagen

Das Zeitschema der zweidimensionalen Festkörper-NMR-Spektroskopie (Abb. 6) ist identisch mit dem der hochauflösenden 2D-NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten^[21-24]. Das Kernspinsystem wird zunächst während der Präparationszeit in einen definierten Ausgangszustand gebracht. Typischerweise findet während dieser Zeit Spin-Gitter-Relaxation gefolgt von einem 90° -Puls oder von

Kreuzpolarisation (Abschnitt 2.3) statt. Während der Evolutionsphase entwickelt sich das Spinsystem unter der Wirkung der verschiedenen Kernspinwechselwirkungen (Abschnitt 2.1). Bei der konventionellen 1D-NMR-Spektroskopie wird das Resonanzsignal während t_1 aufgenommen und liefert nach Fourier-Transformation das NMR-Spektrum. Bei der 2D-NMR-Spektroskopie wird der Zustand des Spinsystems nach einer definierten Zeit t_1 typischerweise durch mindestens einen weiteren Hochfrequenzpuls abrupt geändert und das Resonanzsignal erst in einer späteren Detektionsphase aufgenommen. Danach wird das gesamte Experiment mit inkrementierter Evolutionszeit t_1 wiederholt, wodurch sich der Anfangswert des Kernspinsystems in der Detektionsphase bei $t_2 = 0$ ändert. Das 2D-NMR-Spektrum entsteht durch zwei aufeinanderfolgende Fourier-Transformationen nach t_2 und t_1 .

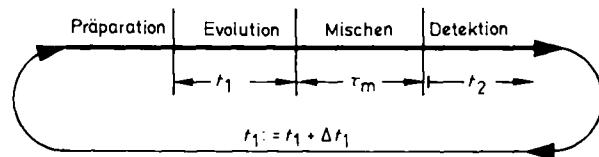


Abb. 6. Zeitschema für die zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Während der Detektionszeit t_2 wird transversale Magnetisierung gemessen, deren Vorgeschichte von der Präparation und der Evolutionszeit t_1 , sowie der festen Mischzeit t_m bestimmt wird. Die Datenaufnahme wird nach Inkrementierung der Evolutionszeit wiederholt.

Wie in Abschnitt 2 dargestellt, können die Wechselwirkungen, denen ein Kernspin in der Präparations-, der Evolutions- und der Detektionsphase unterliegt, in vielfältiger Weise beeinflußt werden, z. B. durch homo- oder heteronukleare Entkopplung, durch MAS oder Polarisationsübertragung. Schließlich kann zwischen Evolution und Detektion eine feste Mischphase der Dauer t_m geschaltet werden (Abb. 6), während die die Magnetisierung von Kernen unterschiedlicher chemischer Verschiebung gemischt wird. Dies geschieht beispielsweise in chemischen Reaktionen und beim chemischen Austausch. In Festkörpern sind die Kernspinwechselwirkungen überdies anisotrop, so daß die Molekülorientierung in alle Überlegungen einzubezogen werden muß. Korrelationen, die die Zuordnung von Wechselwirkungen zu bestimmten Kernpositionen ermöglichen oder den Austausch von Molekülgruppen oder Molekülorientierungen als Folge dynamischer Prozesse anzeigen, geben sich durch Kreuzsignale zu erkennen. Insgesamt gibt es eine Fülle von 2D-NMR-Methoden, die zum Studium von Molekülstruktur und -dynamik sowie molekularer Ordnung herangezogen werden können. In Abschnitt 3.2 werden die Möglichkeiten zur Aufnahme von 2D-Festkörper-NMR-Spektren systematisiert.

3.2. Stand der Technik

Um die Übersicht über die zahlreichen 2D-NMR-Verfahren zu erleichtern, sind sie in zwei Tabellen zusammengefaßt: Tabelle 2 bezieht sich auf die Untersuchung ruhender und Tabelle 3 auf die rotierender Proben. Die Zeilen und Spalten a-j enthalten die Kernspinwechselwirkungen, die die NMR-Frequenzen auf den beiden Achsen der 2D-NMR-Spektren bestimmen und während der Evolutions-

Tabelle 2. 2D-Festkörper-NMR-Methoden für ruhende Proben. Erläuterungen siehe Text.

		isotrop				anisotrop						
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
		SD S O DO	δ_{iso}	J	$\delta_{\text{iso}} + J$	R	$\delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{an}}$	δ_{an}	D_{II}	D_{IS}	Q	ϕ
isotrop	a	δ_{iso}										
	b	J										
	c	$\delta_{\text{iso}} + J$										
	d	R										
anisotrop	e	$\delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{an}}$										
	f	δ_{an}										
	g	D_{II}										
	h	D_{IS}										
	i	Q										
	j	ϕ										

Pulver und amorphe Proben

Literaturstellen

Kristalle und geordnete Proben	Pulver und amorphe Proben
aeS [54]	aaD [69]
ahS [55]	eeD [59, 70]
eeS [56, 57]	ehD [71]
egS [58]	iiD [72]
chS [59-63]	
eiS [64]	
giS [65]	
hiS [65, 66]	
iiS [55, 67, 68]	
eaS [73]	eeD [85-90]
geS [74]	ggD [78]
haS [55]	heD [77]
heS [75-77]	idD [91]
iiS [78-84]	iiD [24-28]

zeit t_1 und/oder der Detektionszeit t_2 wirken. Hierbei bedeutet δ_{iso} die isotrope chemische Verschiebung, J die indirekte hetero- oder homonukleare Spin-Spin-Kopplung^[2-6], R Relaxationseffekte, δ_{an} die Anisotropie der magnetischen Abschirmung (chemischen Verschiebung), D_{II} die homonukleare Dipol-Dipol-Kopplung, D_{IS} die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung, Q die Quadrupolkopplung und ϕ die Probenorientierung zu Beginn der Datenaufnahme. Das obere Dreieck bezieht sich auf Kristalle und geordnete Proben, das untere auf amorphe und pulvelförmige Proben. Die Eintragungen S, D, O geben an, ob das jeweilige Verfahren zur Untersuchung der Molekülstruktur (S), der Molekuldynamik (D) oder der molekularen Ordnung (O) geeignet ist.

Alle Experimente mit einer Mischzeit sind mit D gekennzeichnet. Hierzu gehören sowohl Austausch- als auch Spindiffusionsexperimente, wobei letztere jedoch im wesentlichen Strukturinformation liefern. Unter Austausch wird hier der Frequenzaustausch sowohl infolge chemi-

Tabelle 3. 2D-Festkörper-NMR-Methoden für rotierende Proben. Erläuterungen siehe Text.

		isotrop				anisotrop						
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	
		SD S O DO	δ_{iso}	J	$\delta_{\text{iso}} + J$	R	$\delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{an}}$	δ_{an}	D_{II}	D_{IS}	Q	ϕ
isotrop	a	δ_{iso}										
	b	J										
	c	$\delta_{\text{iso}} + J$										
	d	R										
anisotrop	e	$\delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{an}}$										
	f	δ_{an}										
	g	D_{II}										
	h	D_{IS}										
	i	Q										
	j	ϕ										

Pulver und amorphe Proben

Literaturstellen

Kristalle und geordnete Proben	Pulver und amorphe Proben
aeS [92]	ejO [30-33, 41]
aaS [93-96]	baS [97-99]
baS [97-99]	ccD [119]
eaS [100-103]	eaD [120]
faS [104]	eeD [121, 122]
geS [105]	geD [123]
haS [106, 107]	heD [124]
heS [41, 108-111]	

scher Reaktionen als auch infolge von Molekülorientierungen verstanden. Zum Nachweis von chemischem Austausch reicht die Korrelation verschiedener isotroper chemischer Verschiebungen. Für den Nachweis einer Molekülorientierung muß eine anisotrope Wechselwirkung vorliegen. Viele der mit S bezeichneten Korrelationsexperimente können prinzipiell auch zur Untersuchung der Molekuldynamik angewendet werden. Nur in Fällen, in denen solche Anwendungen bereits experimentell belegt sind, wurde das Verfahren mit D gekennzeichnet. Die Buchstaben a-j dienen zum Auffinden der zu den Methoden gehörenden Literaturzitate im unteren Teil der Tabellen.

Die Benutzung der Tabellen soll an zwei Beispielen verdeutlicht werden: Das in Abschnitt 4 beschriebene 2D-²H-Austauschexperiment zur Detektion sehr langsamer Molekülbewegungen findet man in Tabelle 2 im unteren Dreieck unter iiD, da an einer ruhenden isotropen Probe gemessen wird, die Quadrupolkopplung in Evolutions- und Detektionsphase wirkt und Dynamik detektiert wird. Das in Abschnitt 5 beschriebene MAS-Verfahren zur Bestimmung der molekularen Ordnung findet man entsprechend in Tabelle 3 unter ejO, da die Probe rotiert und geordnet

ist und die eine Frequenzachse der magnetischen Abschirmung (chemischen Verschiebung), die andere der mechanischen Rotation entspricht.

In den Tabellen ist nicht angegeben, welche speziellen Techniken für die einzelnen Experimente angewendet wurden, da dies den Rahmen dieses Beitrags sprengen würde. Für die NMR-Spezialisten seien jedoch die entsprechenden Veröffentlichungen genannt: Multipulsverfahren zur homonuklearen Entkopplung^[2, 53, 56, 60–63, 69, 71, 93, 94, 97–99, 107, 110, 111, 118, 119, 124] und zur Skalierung der chemischen Verschiebung^[97, 103, 106, 125], Multiquanten-NMR-Spektroskopie^[54, 65, 126], Veränderungen der Rotationsachse^[92, 101, 102, 107, 127], diskrete Reorientierungen der Probe^[57, 73], Rotorsynchronisation der Anregungssequenz^[30–33, 41, 101, 104, 107, 108, 121, 122, 124], dynamische Kernpolarisation^[74], Obertonanregung und -detektion^[55] und die Reduktion des effektiven Magnetfelds durch Nutation im B_1 -Feld^[55, 67, 80–83], Schalten des B_0 -Felds^[79] oder Nullfeld-NMR-Spektroskopie^[78, 84, 128].

Auf den Diagonalen der Tabellen 2 und 3 erscheinen die 2D-NMR-Methoden, bei denen eine Wechselwirkung mit sich selbst korreliert wird. Die anderen Experimente korrelieren unterschiedliche Wechselwirkungen miteinander; diese Wechselwirkungen entsprechen mit Ausnahme der Probenorientierung ϕ lokalen Feldern, die die NMR-Frequenz beeinflussen. Solche Experimente werden nach einem Vorschlag von J. S. Waugh et al. als „Separated-Local-Field“(SLF)-Experimente bezeichnet^[61]. Allerdings wird dieser Begriff häufig enger interpretiert als Korrelation von heteronuklearer Dipol-Dipol-Kopplung und anisotroper chemischer Verschiebung.

Bei einer Reihe von 2D-Festkörper-NMR-Experimenten wird auf die Information über die Anisotropie der Kernspinwechselwirkung bewußt verzichtet, z. B. wenn Proben mit extrem hoher Molekülbeweglichkeit, hochgeordnete Proben oder Kristalle untersucht werden, oder wenn die Anisotropie durch Multipuls- oder MAS-Verfahren herausgemittelt wird. Diese Versfahren sind vom Informationsgehalt her mit den 2D-NMR-Verfahren vergleichbar, die in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie flüssiger Proben bekannt sind. Sie sind in den Tabellen 2 und 3 in den mit a-d bezeichneten Zeilen und Spalten aufgeführt.

Alle 2D-NMR-Experimente, die die Anisotropien der Kernspinwechselwirkungen nutzen, sind dagegen typische Festkörperverfahren. Hierzu zählen die SLF-Experimente, mit denen das a priori nicht bekannte Hauptachsensystem eines ^{13}C -Verschiebungstensors mit C-H-Bindungsrichtungen in Beziehung gesetzt^[76] und dann zur Bestimmung von Struktur und Dynamik herangezogen werden kann, oder Experimente mit einer Mischzeit für longitudinale Magnetisierungskomponenten, über die Molekülreorientierungen verfolgt werden können^[25] (siehe Abschnitt 4).

Die methodische Entwicklung der 2D-Festkörper-NMR-Spektroskopie ist noch keinswegs abgeschlossen. Dies zeigt sich darin, daß viele der Felder in den Tabellen 2 und 3 noch offen sind. Hierfür gibt es mehrere Gründe: Festkörper-NMR-Signale sind heute meist noch zu breit, um die J -Kopplung zwischen leichten Kernen wie ^1H , ^{13}C , ^{15}N etc. aufzulösen; MAS-NMR-Spektroskopie quadrupolarer Kerne wird erst nach einer Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit auf bis zu 100 kHz^[129] in größerem Umfang betrieben werden können; noch nicht lange ist be-

kannt, daß MAS-NMR-Spektroskopie an teilgeordneten Proben nützliche Strukturinformation liefern kann^[30].

Um die Leistungsfähigkeit der 2D-NMR-Spektroskopie an Festkörpern zu demonstrieren, aber auch um zu zeigen, wie kompliziert die Methoden sein können, werden in den Abschnitten 3.3–3.7 einige repräsentative Verfahren vorgestellt.

3.3. Korrelation von Dipol-Dipol-Kopplung und chemischer Verschiebung

Bei dieser Korrelation wird auf der einen Frequenzachse des Spektrums das lokale Feld der homonuklearen Dipol-Dipol-Kopplung D_{11} bzw. D_{1S} abgebildet, die andere Achse gibt die isotrope^[55, 106, 107] (δ_{iso}) oder isotrope und anisotrope chemische Verschiebung ($\delta_{iso} + \delta_{an}$) an, über die die lokalen dipolaren Spektren der chemischen Struktur zugeordnet werden (vgl. Tabellen 2 und 3).

Zu diesem Themenkreis gibt es eine größere Zahl von Arbeiten, von denen jedoch nur wenige die homonukleare^[58, 74, 105, 123] Dipol-Dipol-Kopplung behandeln. Kristalle^[55, 58–60, 62, 63, 71] und hochorientierte Proben^[61] wurden ohne Probenrotation untersucht, da die erforderliche Auflösung der chemischen Verschiebung bereits durch die Molekülorientierung erreicht wird. Bei ungeordneten statischen Proben ist gewöhnlich eine Isotopenmarkierung erforderlich^[74, 76, 77].

Zur Illustration der dipolaren SLF-NMR-Spektroskopie zeigt Abbildung 7^[61] das ^{13}C -NMR-Spektrum von hochorientiertem Polyethylen und die zugehörige Anregungssequenz. Während der Evolutionszeit werden die Protonen mit einer Multipulssequenz homonuclear entkoppelt, so daß nur die heteronukleare Kopplung zwischen Protonen und ^{13}C wirksam ist. Aus den im 2D-NMR-Spektrum für verschiedene Molekülorientierungen gemessenen dipolaren Aufspaltungen läßt sich die Orientierung der dipolaren Kopplungstensoren und aus der Form des Spektrums die Lage des chemischen Verschiebungstensors bestimmen. Man erhält daher genaue Informationen über Bindungswinkel und Orientierungen der aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen unterscheidbaren Strukturelemente.

Nicht nur über die Molekülstruktur, sondern auch über die Molekuldynamik sind durch Linienformanalyse Aussagen möglich^[61]. Hierzu existieren jedoch nur wenige experimentelle Beispiele, da die quantitative Analyse der Linienformen in dipolaren Spektren^[77, 107, 124] aufwendige modellgebundene Simulationen erfordert. So lassen sich zum Beispiel die als Funktion der dipolaren Kopplung zwischen ^{13}C und ^1H gemessenen Pulver- ^{13}C -NMR-Spektren von Calciumformiat ohne die Annahme von Molekülbewegung nicht erklären^[77]. Genauere und weniger modellgebundene Aussagen über die Molekuldynamik sind von Methoden zu erwarten, die die lokalen Felder nach einer Mischzeit durch Austausch von Magnetisierungskomponenten korrelieren^[71] (siehe Abschnitt 4).

Bei unorientierten Proben muß zur Erhöhung der Auflösung MAS (siehe Abschnitt 2.2) eingesetzt werden^[41, 105–111, 123, 124]. Als Beispiel zeigt Abbildung 8^[106] das SLF- ^{15}N -NMR-Spektrum des Dipeptids GlyGly·HCl· H_2O mit zugehöriger Anregungssequenz. Während der Evolutionsphase werden die Protonen homonuclear entkoppelt, und die

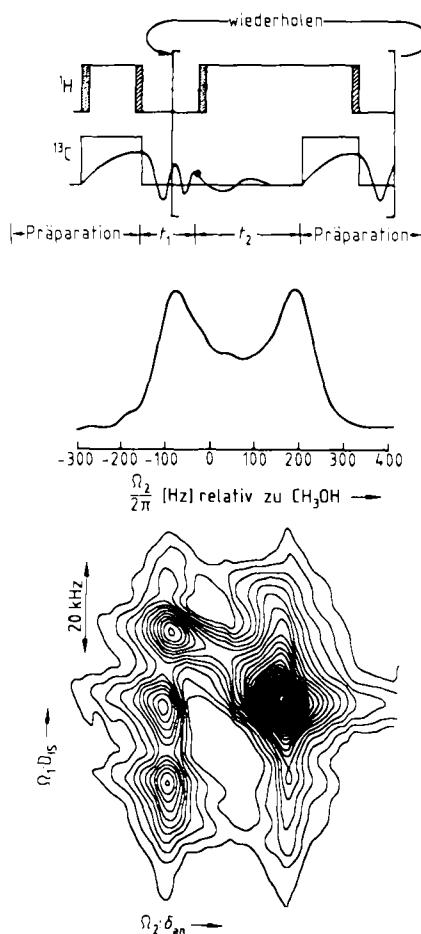


Abb. 7. Anregungssequenz (oben), 1D-¹³C- (Mitte) und experimentelles 2D-SLF-¹³C-NMR-Spektrum (unten) von hochorientiertem Polyethylen mit der Verstreckrichtung senkrecht zum Magnetfeld. Die schraffiert gezeichneten Pulse sind um 90° phasenverschobene $\pi/2$ -Pulse zum Festhalten der Protonenmagnetisierung während der Kreuzpolarisation und der Entkopplung. Während der Evolutionszeit t_1 wurden die Protonen homonuklear entkoppelt. Die Achsen des 2D-NMR-Spektrums entsprechen der anisotropen chemischen Verschiebung δ_{an} der ¹³C-Kerne (horizontal) und der heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplung D_{1s} (vertikal).

¹⁵N-Kernmagnetisierung wird anschließend mit einem 180°-Puls auf den Beginn einer Rotorperiode t_R fokussiert (vgl. auch Abb. 5c). Während t_1 dominiert die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung. Anschließend werden die ¹⁵N-Kerne bis zum Beginn der Datenaufnahme bei $t_2=0$ im Maximum des durch den 180°-Puls erzeugten Echoes vollständig von den Protonen entkoppelt. Das Echo ist deshalb durch die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung moduliert. In der Detektionsphase wird jeweils nur ein Datenpunkt pro Rotorperiode aufgenommen, um Rotationsseitenbanden zu vermeiden. Da die spektrale Breite dann aber durch die Rotorfrequenz limitiert ist, wird die chemische Verschiebung mit einer Multipulsfolge skaliert^[125].

Das Spektrum von Abbildung 8 weist parallel zur horizontalen Achse die Rotationsseitenbandenspektren der Dipol-Dipol-Kopplungen zwischen Protonen und ¹⁵N-Kernen, die auf der vertikalen Achse über die isotropen chemischen Verschiebungen der ¹⁵N- und der ¹⁵NH₃-Gruppe getrennt sind, auf. Mit diesem Verfahren können in polykristallinen und amorphen Materialien die Dipol-Dipol-Kopplungstensoren bestimmt werden. Daraus lassen sich dann die N-H- oder C-H-Abstände bestimmen. Bei be-

kannter Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung kann über die Linienformanalyse auch die Moleküldynamik untersucht werden, wie in einem verwandten Verfahren von Schaefer et al. an Polystyrol und Polycarbonat gezeigt worden ist^[124].

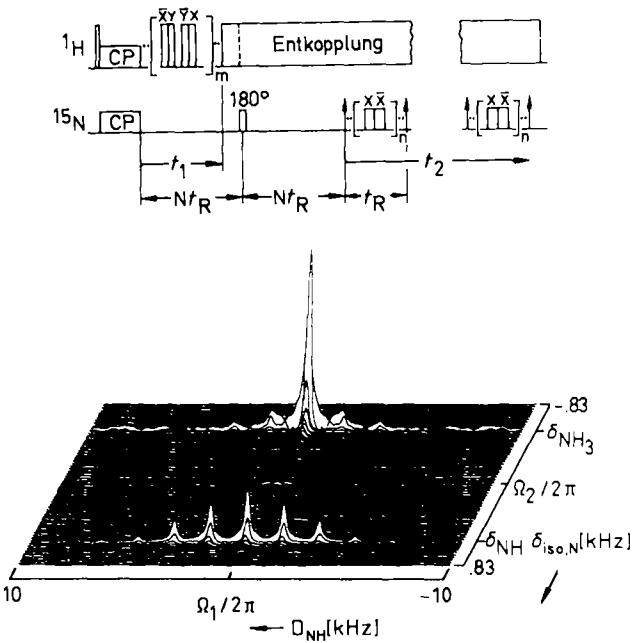


Abb. 8. Anregungssequenz und damit erhaltenes dipolares SLF-¹⁵N-NMR-Spektrum von GlyGly-HCl-H₂O. Evolutionszeit t_1 und Detektionszeit t_2 wurden mit der Rotorperiode synchronisiert. Die chemische Verschiebung wurde während der Detektionsphase um 50% reduziert.

Die Dipol-Dipol-Kopplung von „unprotonierten“ C-Atomen zu den nächstbenachbarten ¹H-Kernen ist im allgemeinen so schwach, daß keine dipolaren Rotationsseitenbanden entstehen. Zur Untersuchung so schwacher lokaler Felder eignet sich das SASS-Verfahren (Switching-Angle Sample Spinning)^[107]. Während der Evolutionszeit ist dabei die Rotorachse unter einem anderen als dem magischen Winkel zum Magnetfeld geneigt^[127]. Zwischen Evolutions- und Detektionszeit wird die Rotorachse auf den magischen Winkel zurückgedreht. Es entsteht ein in seiner Breite reduziertes Pulverspektrum, das mit der hochauflösten chemischen Verschiebung korreliert wird^[101]. Aus solchen Spektren wurden zum Beispiel Bindungslängen und -winkel von Einschlußverbindungen wie den Clathraten aus β -Chinon und Methanol sowie aus Harnstoff und *trans*-4-Octen abgeleitet^[107].

3.4. Heteronukleare Korrelationsspektroskopie

In Anlehnung an zweidimensionale Verfahren in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie in Lösung wurden für die Untersuchung von Festkörpern Verfahren entwickelt, die vergleichbare Informationen liefern. Als Beispiel sei das heteronukleare Korrelationsexperiment genannt^[56, 93, 94], mit dem die Verschiebungen einer häufigen Kernart I, z. B. ¹H, mit den Verschiebungen der damit koppelnden seltenen Kerne S, z. B. ¹³C, korreliert werden. Durch die oft höhere Auflösung für die seltenen Kerne können dann die Signale im Spektrum der häufigen Kerne einfacher der chemischen Struktur zugeordnet werden.

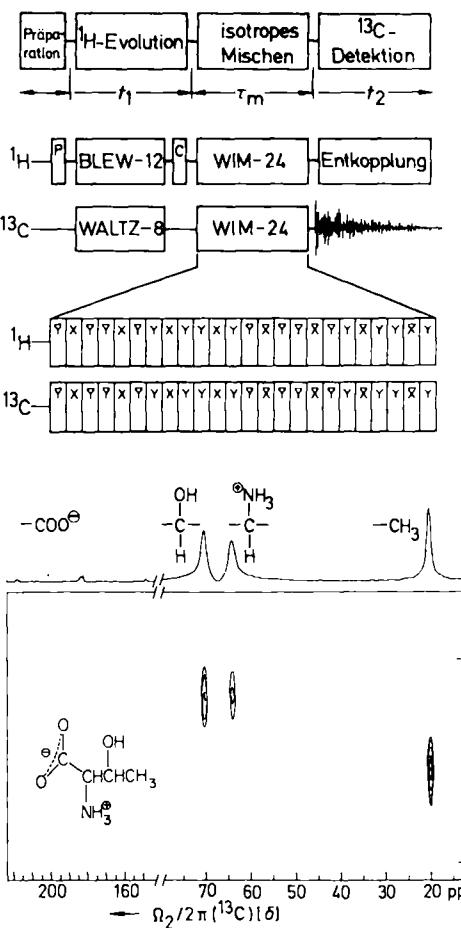


Abbildung 9. Anregungssequenz und damit erhaltenes heteronukleares Korrelationspektrum für Threonin bei Probenrotation um den magischen Winkel. BLEW-12 [130] und WALTZ-8 [131] sind Multipulssequenzen zur homoo- bzw. heteronuklearen Entkopplung. Die WIM-24-Pulsfolge (Windowless Isotopic Mixing) bewirkt eine isotrope Magnetisierungsübertragung von ^1H auf ^{13}C .

Abbildung 9^[93] zeigt das heteronukleare Korrelationspektrum von Threonin und die zugehörige Anregungssequenz. Auf den Achsen des Spektrums sind die isotropen chemischen Verschiebungen von ^{13}C und ^1H aufgetragen. Die Signale zeigen an, welche Kerne über die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung in Verbindung stehen. Damit nur Kreuzsignale zwischen benachbarten Heterokernen auftreten, wird die homonukleare Dipol-Dipol-Kopplung der Protonen mit einer Multipulssequenz (BLEW-12^[130]) während der Evolutionsphase entkoppelt. Gleichzeitig werden ^{13}C und ^1H mit einer anderen Multipulssequenz (WALTZ-8^[131]) heteronuklear entkoppelt. Während der Detektionsphase werden die ^{13}C -Kerne von den Protonen durch eine starke kontinuierliche Bestrahlung der Protonen entkoppelt. Auf diese Weise ist während der Evolutions- und der Detektionsphase jeweils eine andere Kernart isoliert. Probenrotation um den magischen Winkel reduziert die anisotropen Beiträge der Kernspinwechselwirkungen, so daß schließlich nur isotrope Verschiebungen korreliert werden.

3.5. MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Molekülreorientierung in Pulvern und amorphen Proben

Die MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie entwickelt sich zunehmend zu einem wichtigen Verfahren zur Untersuchung

von Molekülreorientierungsprozessen, da die Empfindlichkeit beim MAS-Versfahren höher ist als bei statischen Verfahren und die Proben nicht isotopenmarkiert werden müssen. Allerdings sind die resultierenden Austauschspektren aufgrund der gewöhnlich asymmetrischen Verschiebungstensoren weniger direkt zu interpretieren als bei der in Abschnitt 4 beschriebenen ^2H -Austauschspektroskopie^[24-28], bei der die Kopplungstensoren in guter Näherung axialsymmetrisch sind.

Abbildung 10^[122] zeigt Austauschspektren der kristallinen Bereiche von Polyoxymethylen für verschiedene Mischzeiten und die zugehörige Anregungssequenz. Bei kurzen Mischzeiten wird ein Diagonalspektrum erhalten (Abb. 10b), bei langen Mischzeiten führt die Drehung der Polymerkette im Festkörper zu außerdiagonalen Kreuzsignalen (Abb. 10c). Um Artefakte auszuschließen, muß die Mischzeit τ_m ein Vielfaches der Rotorperiode betragen^[122]. Aus einer Analyse des Musters der Kreuzsignale kann auf die Art des dynamischen Prozesses geschlossen werden. Im Fall von Polyoxymethylen handelt es sich um eine Drehung der Helix um $\pm 200^\circ$ in Verbindung mit einer Translation. Durch Variation der Mischzeit kann die Korrelationszeit des Prozesses, durch Temperaturvariation die Aktivierungsenergie, hier 80 kcal mol $^{-1}$, bestimmt werden^[122].

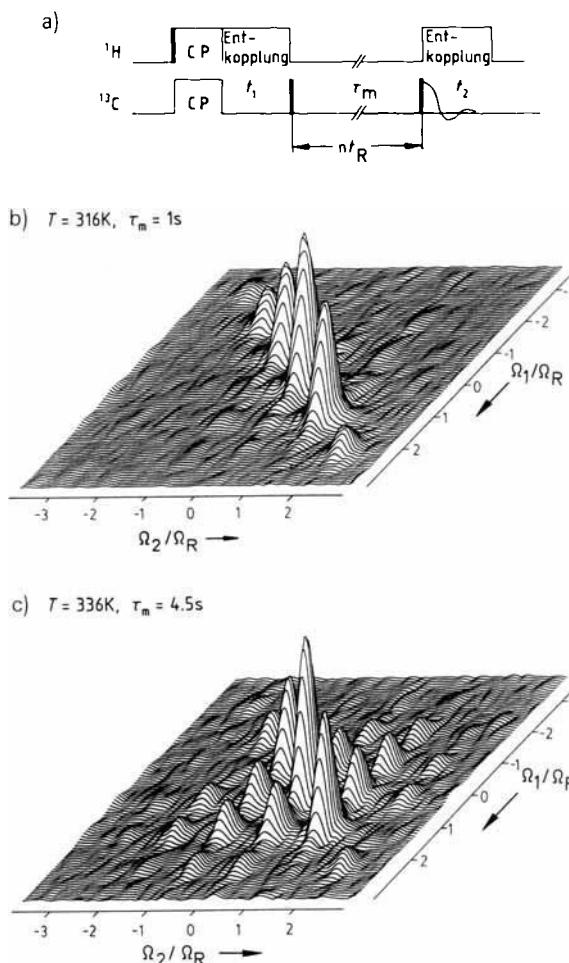


Abbildung 10. a) Anregungssequenz für die 2D-MAS-Austauschspektroskopie. Die Mischzeit τ_m beträgt ein Vielfaches der Rotorperiode t_R . b) und c) ^{13}C -Austauschspektren des kristallinen Anteils von Polyoxymethylen: b) Kein Austausch; Meßzeit 13 h. c) Kreuzsignale aufgrund einer Molekülreorientierung; Meßzeit 37 h.

3.6. Spindiffusion zur Charakterisierung von Polymermischungen

Mit dem Austauschexperiment^[23] können in Festkörpern nicht nur chemischer Austausch und Molekülreorientierung nachgewiesen werden, sondern bei längeren Mischzeiten auch Spindiffusion^[69, 70, 72, 87–89, 95, 116–118]. Spindiffusion kann als energieerhaltender Umklapp-Prozeß zwischen zwei dipolar gekoppelten Kernspins verstanden werden. Da die Dipol-Dipol-Kopplung beim MAS-Verfahren mit gängigen Rotorfrequenzen unter 10 kHz nicht vollständig gemittelt wird, tritt Spindiffusion auch bei der MAS-NMR-Spektroskopie an ungeordneten Materialien auf. Korngrenzen und Domänengrenzen behindern die Spindiffusion. Infolgedessen kann die Heterogenität von Polymermischungen und anderen amorphen Materialien mit der 2D-Diffusions-NMR-Spektroskopie unmittelbar nachgewiesen werden^[88, 95, 96, 118].

Zur Beobachtung von Diffusion zwischen ¹³C-Kernspins muß die Probe ¹³C-angereichert sein, da die Spindiffusion sonst wegen der geringen natürlichen Häufigkeit von ¹³C sehr schwach ist^[69, 89, 90, 95]. Bei Protonen hingegen ist sie stark, doch besteht hier das Problem, daß eine ausreichende Auflösung von Protonenverschiebungen nur mit hohem experimentellem Aufwand – homonukleare Entkopplung und Rotation um den magischen Winkel – erreicht werden kann.

Abbildung 11^[118] zeigt die Pulsfolge für Messungen der ¹H-Spindiffusion und experimentelle Spektren für zwei Mischungen aus Polystyrol und Polyvinylmethylether. Im 1D-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 11b) sind die Signale der aromatischen Polystyrolprotonen klar von denen der OCH₃- und OCH-Gruppen des Polyvinylmethylethers getrennt. Die aus Chloroform gefällte Mischung liefert keine Kreuzsignale zwischen den Signalen der aromatischen und der OCH₃- und OCH-Protonen (Abb. 11c). Die aus Toluol gefällte dagegen liefert die entsprechenden Kreuzsignale. Diese zeigen Spindiffusion zwischen den Komponenten der Mischung an und beweisen, daß die Makromoleküle in der aus Toluol gefällten Mischung auch auf molekularer Ebene gut durchmischt sind, während sie bei dem aus Chloroform gefällten Material auf molekularer Ebene entmischt sind.

3.7. Variation des effektiven Magnetfelds

NMR-Spektren von Kernen mit Quadrupolmomenten können bei Pulverproben wegen der Breite der Spektren mit Pulsmethoden nur schwer erhalten werden. Für Kerne mit nicht ganzzahligem Kernspin wurde daher ein 2D-Nutationsexperiment entwickelt, das hohe Auflösung und hohe Empfindlichkeit vereint^[55, 67, 80–83, 132]. Während der Evolutionsphase präzidieren die Kernspins um die Richtung des B_1 -Felds; während der Detektionsphase erfolgt der freie Induktionsabsfall im B_0 -Feld. Im resultierenden 2D-NMR-Spektrum ist dann das Spektrum der Kerne im niedrigen B_1 -Feld mit dem im hohen B_0 -Feld korreliert. Das niedrige Feld ermöglicht eine hohe Auflösung, da die Winkelabhängigkeit der anisotropen Kernspinwechselwirkung reduziert ist; das hohe Feld erhöht die Nachweisempfindlichkeit. Methodisch verwandte Verfahren sind die 2D-Zeeman-Quadrupolresonanzspektroskopie^[65] und die

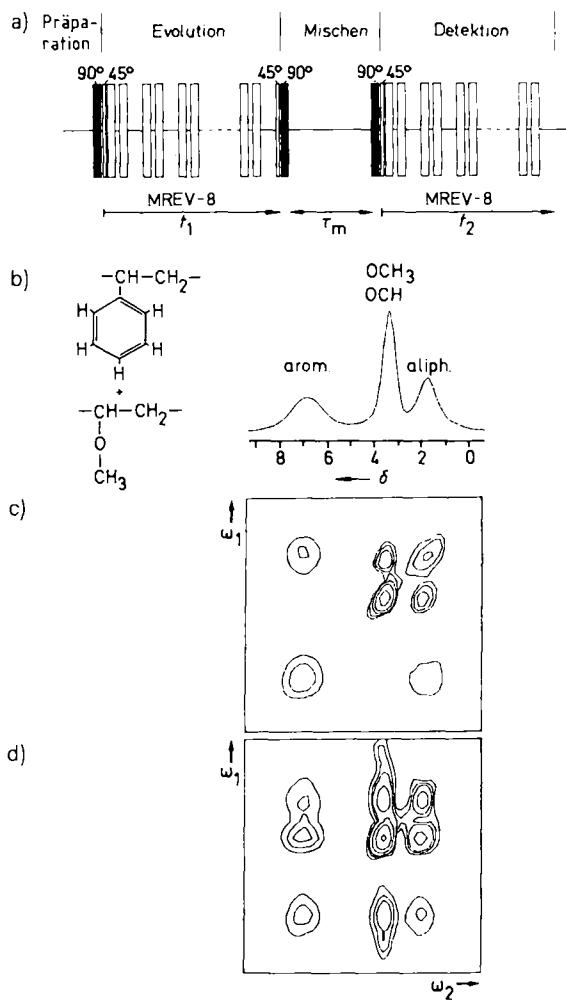


Abb. 11. a) Pulsfolge für 2D-Spindiffusionsexperimente. b)-d) Spektren von Polymermischungen aus Polystyrol und Polyvinylmethylether. Die spektrale Auflösung wird durch homonukleare Multipletsentkopplung während Evolutions- und Detektionsphase in Verbindung mit MAS erreicht. Kreuzsignale zwischen den beiden Komponenten werden nur für die aus Toluol (d), nicht aber für die aus Chloroform gefällte Mischung (c) beobachtet.

Nullfeld-NMR-Spektroskopie^[78, 84, 128, 133, 134]. Bei letzterem Verfahren erfolgt die Evolution im magnetfeldfreien Raum und die Detektion im hohen Magnetfeld B_0 . Im magnetfeldfreien Raum existiert für die Kernspins keine Vorzugsrichtung, so daß von Pulvern und amorphen Proben scharfe Signale erhalten werden. Bei der Nullfeld-NMR-Spektroskopie wird entweder die Probe zwischen dem B_0 -Feld und dem feldfreien Raum hin- und herbewegt^[133] oder das Magnetfeld selbst wird geschaltet^[134]. Mit der 2D-Nullfeld-NMR-Spektroskopie^[78, 84] hofft man, über die Dipol-Dipol-Kopplung Kernabstände in Pulvern und amorphen Materialien bestimmen zu können, ähnlich wie in flüssiger Phase mit der 2D-NOE-NMR-Spektroskopie^[21, 135], die die Grundlage der Strukturbestimmung von Proteinen in Lösung ist.

4. Molekülbewegung: 2D-Austauschspektroskopie

Mit der 2D-Austauschspektroskopie lassen sich Änderungen der Resonanzfrequenzen besonders empfindlich nachweisen, sofern sie innerhalb einer Mischzeit erfolgen, die länger als die Evolutionszeit und kürzer als die longitudinale Relaxationszeit T_1 ist. Deshalb ist das Verfahren be-

sonders zum Nachweis sehr langsamer dynamischer Prozesse im Bereich von 10^{-3} s bis ca. 100 s geeignet.

Für anisotrope Kopplungen mit Axialsymmetrie, z. B. die ^2H -Quadrupolkopplung (Abb. 1), erhält man in Pulverspektren besonders einfache Austauschsignalmuster, die unmittelbar Aussagen über Art und Geschwindigkeit des dynamischen Prozesses ermöglichen. Durch 2D- ^2H -Austauschspektroskopie können somit die Winkel, um die sich eine selektiv deuterierte Gruppe während der Mischzeit τ_m gedreht hat, modellfrei bestimmt werden^[25]. Dies ist gegenwärtig mit keiner anderen Methode möglich. Die Grundlagen dieses Verfahrens sollen deshalb hier etwas ausführlicher vorgestellt werden.

Als Vorstufe zur 2D-Festkörper-NMR-Spektroskopie hat sich die Untersuchung von Molekülreorientierungsprozessen mit dem ^2H -Alignment-Verfahren bereits etabliert^[13, 14]. In diesem Experiment wird das nach dem Zeitschema der 2D-NMR-Spektroskopie (Abb. 6) mit drei Hochfrequenzpulsen stimuliert Echo beobachtet, das einen mit dem Begriff Alignment bezeichneten quadrupolaren Ordnungszustand der ^2H -Kernspins abfragt^[16]. Bei sehr langsamer Molekülreorientierung während der Mischzeit τ_m präzidieren die beobachteten Spins während t_2 mit einer anderen Frequenz als während t_1 nach dem ersten Puls. Infolgedessen ist das Echo reduziert.

Aus der Linienform der Spektren, die man durch Fourier-Transformation des Echoabfalls erhält, ist jedoch nicht unmittelbar auf die verursachende Bewegung zu schließen. Hierzu fehlt die Information darüber, welche Molekülorientierungen während t_1 in welche anderen Orientierungen während t_2 umgewandelt worden sind. Nach Gleichung (1) werden die Molekülorientierungen θ in den Frequenzraum des NMR-Spektrums abgebildet. Um die Molekülreorientierung von einem Winkel θ_1 zur Zeit t_1 zu einem Winkel θ_2 zur Zeit t_2 zu untersuchen, muß das zum Zeitpunkt t_1 gemessene NMR-Spektrum mit dem zum Zeitpunkt t_2 gemessenen korreliert werden. Genau dies ist im 2D-Austauschspektrum der Fall, das damit eine Zwei-Zeiten-Verteilungsfunktion darstellt^[28].

4.1. Experimentelle Grundlagen

An der zur Messung sehr langsamer Molekülbewegungen besonders informativen 2D- ^2H -Austauschspektroskopie soll die Durchführung von 2D-NMR-Experimenten näher erläutert werden^[27]. In der entsprechenden Anregungssequenz (vgl. Abb. 6) sind die einzelnen Zeitabschnitte durch Hochfrequenzpulse getrennt (Abb. 12). Der

erste Puls erzeugt transversale Magnetisierung. Jede Magnetisierungskomponente baut während der anschließenden Evolutionsphase eine von ihrer Präzessionsfrequenz bestimmte Phase auf. Mit dem zweiten Puls wird longitudinale Magnetisierung oder Spin-Alignment erzeugt; deren Amplituden entsprechen dem Realteil (Cosinus) bzw. dem Imaginärteil (Sinus) der vorausgegangenen transversalen Magnetisierung. Während der Mischphase wird die verbliebene transversale Magnetisierung abgebaut, und die Quadrupolkopplung der Kernspins kann sich aufgrund von Molekülreorientierungen ändern. Nach dem dritten Puls wird die im allgemeinen viel langsamer relaxierende longitudinale Magnetisierung bzw. das Spin-Alignment wieder in meßbare transversale Magnetisierung überführt. Bei einer Molekülreorientierung während der Mischphase haben sich die Präzessionsfrequenzen der betroffenen Magnetisierungskomponenten geändert, so daß unterschiedliche Frequenzen in der Evolutions- und in der Detektionsphase miteinander korreliert werden.

Um die Totzeit des Empfängers zu umgehen, beginnt die Datenaufnahme erst nach Refokussierung durch einen vierten Puls^[136]. Um 2D-NMR-Spektren in Absorption zu erhalten, müssen Sinus- und Cosinusanteil der während der Evolutionszeit präzidierenden transversalen Magnetisierung gemessen werden^[137, 138]. Dies geschieht in getrennten Experimenten. Aus dem Sinusanteil entsteht für einen Kern mit $I=1$ das Alignment-Echo, aus dem Cosinusanteil das stimuliert Echo. Unter der Voraussetzung, daß die Trägerfrequenz exakt der Mitte des ^2H -NMR-Spektrums entspricht, erhält man bei Vernachlässigung von Relaxation die Meßsignale (3a) und (3b). Hierbei bezeichnen Ω_1

$$\text{stimuliertes Echo: } \langle \cos(\Omega_1 t_1) \cos(\Omega_2 t_2) \rangle \quad (3a)$$

$$\text{Alignment-Echo: } \langle \sin(\Omega_1 t_1) \sin(\Omega_2 t_2) \rangle \quad (3b)$$

und Ω_2 die Resonanzfrequenzen des betrachteten Kerns in der Evolutions- bzw. in der Detektionszeit, und $\langle \rangle$ symbolisiert die Summation über alle Magnetisierungskomponenten. Bei Berücksichtigung der Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen [Gl. (1)] definieren die Gleichungen (3a) und (3b) zwei Korrelationsfunktionen der Molekülorientierungen θ_1 und θ_2 , in denen nur gerade Potenzen der Winkelfunktionen korreliert werden.

Beide Funktionen werden mit der in Abbildung 12 gezeigten Pulsfolge gemessen, jedoch mit unterschiedlichen Phasen. Die bei diesem Experiment minimal erforderlichen Phasencyclen zur Eliminierung von Artefakten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Der vollständige Phasency-

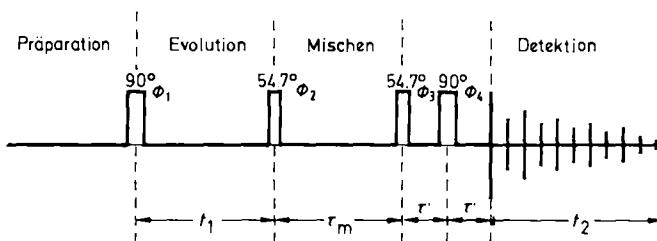


Abb. 12. Pulsfolge zur 2D- ^2H -Austauschspektroskopie. Die Pulslängen sind so gewählt, daß in Abwesenheit longitudinaler Relaxationsprozesse trotz unterschiedlicher Spinzustände während der Mischphase gleiche Intensität für das stimuliert und das Alignment-Echo resultiert [27]. t' = Refokussierungszeit.

Tabelle 4. Phasencyclen für die Cosinus- und die Sinuskorrelationsfunktion. Zur Definition von ϕ_1 – ϕ_4 siehe Abbildung 12.

Cosinus: Stimuliertes Echo				Sinus: Alignment-Echo					
ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	Empfänger	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	Empfänger
+Y	+Y	+Y	+X	+X	+Y	+X	+X	+X	+X
+Y	+Y	+Y	-X	+X	+Y	+X	+X	-X	+X
+Y	-Y	+Y	+X	-X	+Y	-X	+X	+X	-X
+Y	-Y	+Y	-X	-X	+Y	-X	+X	-X	-X

clus ergibt sich, wenn die Phasen ϕ_1 und ϕ_3 unabhängig voneinander variiert werden. Die Gesamtmeßzeit beträgt typischerweise einen Tag.

Die Matrizen der Zeitdaten und das resultierende 2D-NMR-Spektrum sollten wegen der Äquivalenz von Evolutions- und Detektionszeit symmetrisch zur Hauptdiagonalen sein. Pulsbreiteneffekte führen jedoch im allgemeinen zu unsymmetrischen Meßdaten, so daß die Stützpunkte der zweidimensionalen Zeitfunktion vor der 2D-Fourier-Transformation auf symmetrische Zeitwerte interpoliert werden müssen. Die erforderlichen Interpolationsroutinen sind in kommerzieller Spektrometer-Software derzeit noch nicht enthalten, so daß die Daten zweckmäßigerweise auf einem externen Rechner verarbeitet werden^[27].

In der ¹³C-Austauschspektroskopie werden Experiment und Datenverarbeitung entsprechend durchgeführt. Im Unterschied zu ²H mit $I=1$ hat ¹³C einen Spin $I=1/2$, so daß nur ein spektroskopischer Übergang beobachtet wird. Infolgedessen existiert kein Alignment-Zustand und Sinus- wie Cosinuskorrelationsfunktion werden mit dem stimulierten Echo gemessen [Gl. (3c) und (3d)]. Pulsfolge und

$$\langle \cos(\Omega_1 t_1) \exp[i\Omega_2 t_2] \rangle \quad (3c)$$

$$\langle \sin(\Omega_1 t_1) \exp[i\Omega_2 t_2] \rangle \quad (3d)$$

Phasencyclus entsprechen Abbildung 12 bzw. Tabelle 4, allerdings werden die 54.7°-Pulse durch 90°-Pulse ersetzt und der vierte Puls ist ein 180°-Puls. Der erste Puls wird zur Erhöhung der ¹³C-Polarisation meist durch eine Kreuzpolarisationssequenz ersetzt.

4.2. Theorie

Statt der in 2D-Austauschspektren von Flüssigkeiten und Kristallen auftretenden Kreuzsignale findet man in den 2D-NMR-Spektren von Pulvern für die Austauschsignale breite Spektren, die sich über den vollen Frequenzbereich des Pulverspektrums erstrecken können. Sprunghafte Molekülreorientierungen um einen bestimmten Winkel θ_s , der z. B. durch die Molekülstruktur festgelegt sein kann, ergeben Singularitäten, die definierte geometrische Muster bilden. Für aliphatisch gebundene ²H mit einem Asymmetrieparameter $\eta \approx 0$ sind dies Geraden parallel zu den Frequenzachsen (dickere Linien in Abb. 13) und je eine Ellipse für jeden spektroskopischen Übergang^[25]. Für

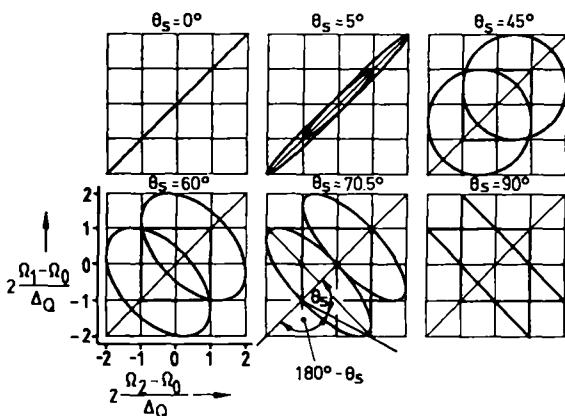


Abb. 13. Austauschsingularitäten in ²H-Pulverspektren unter Annahme eines axialsymmetrischen Quadrupolkopplungstensors bei verschiedenen Reorientierungswinkeln θ_s . Bei $\theta_s=70.5^\circ$ ist der Sprungwinkel zur Veranschaulichung eingetragen.

die Ausdehnung der Geraden gilt: $-1 \leq 2(\Omega_{1,2} - \Omega_0)/\Delta \leq 3 \sin^2 \theta_s - 1$. Die Ellipsen werden für alle Anfangsorientierungen θ der Magnetisierungskomponenten beschrieben durch die Gleichungen (4). Diese sind die Parameterdarstellungen von zwei Ellipsen, die an den Koordinaten

$$\Omega_1 - \Omega_0 = \pm \frac{1}{2} \Delta (3 \cos^2 \theta - 1) = \pm \frac{1}{4} \Delta (1 + 3 \cos 2\theta) \quad (4a)$$

$$\Omega_2 - \Omega_0 = \pm \frac{1}{2} \Delta (3 \cos^2 (\theta \pm \theta_s) - 1) = \pm \frac{1}{4} \Delta (1 + 3 \cos 2(\theta \pm \theta_s)) \quad (4b)$$

naten $\Omega_{1,2} - \Omega_0 = \pm 1/2\Delta$ zentriert sind. Der Reorientierungswinkel θ_s erscheint als Phasendifferenz $2\theta_s$ in den Koordinaten der Singularitäten, deren Muster an Lissajous-Figuren erinnern.

Das Verhältnis der Halbachsen b und a einer Ellipse ergibt den Reorientierungswinkel θ_s gemäß Gleichung (5). Dadurch, daß in Gleichung (5) nur der Betrag der Tan-

$$b/a = |\tan \theta_s| \quad (5)$$

gensfunktion eingeht, führen die Sprungwinkel θ_s und $180^\circ - \theta_s$ zu identischen Ellipsen.

Sind an einer Bewegung mehrere Sprungwinkel beteiligt, so weist das ²H-Austauschspektrum mehrere Ellipsen auf. Die Austauschspektren für Diffusionsbewegungen können als Überlagerung der Spektren für unendlich viele Sprungwinkel verstanden werden^[28]. Entsprechend treten im 2D-Austauschspektrum keine scharfen Konturen mehr auf.

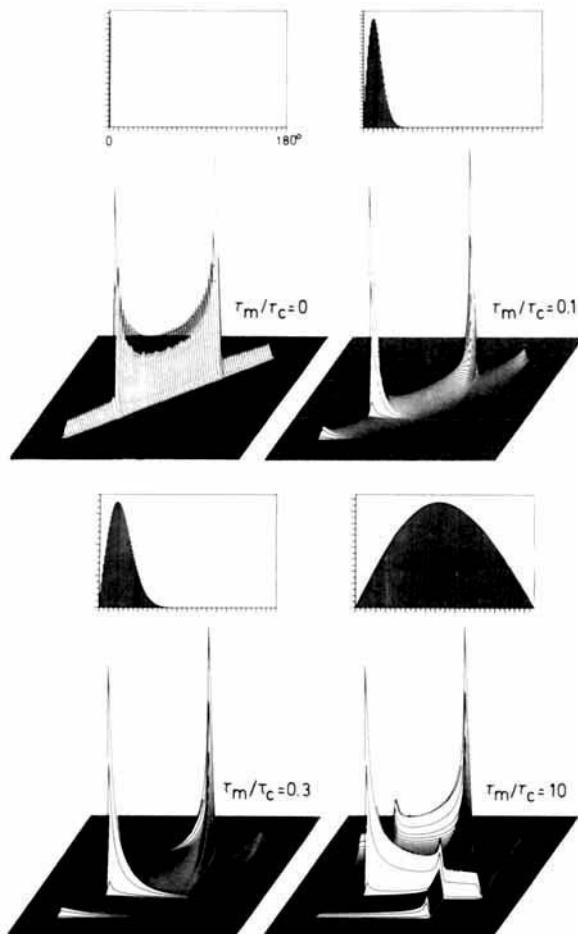


Abb. 14. Berechnete ²H-Austauschspektren für isotrope Rotationsdiffusion mit einer Korrelationszeit τ_c und verschiedene Mischzeiten τ_m im 2D-NMR-Experiment. Die Form des 2D-NMR-Spektrums reflektiert unmittelbar die Entwicklung der Winkelverteilung einer beliebigen Molekülrichtung (über den Spektren angegeben).

Für eine isotrope Rotationsdiffusion zeigt Abbildung 14 die für mehrere Verhältnisse von Mischzeit τ_m zu Korrelationszeit τ_c berechneten Austauschspektren. Über jedem Spektrum ist die Winkelverteilung einer beliebigen Molekülrichtung, wie man sie als Lösung der isotropen Rotationsdiffusionsgleichung erhält, mit abgebildet. Ist die Mischzeit $\tau_m = 0$, kann keine Reorientierung stattfinden. Die Winkelverteilung ist scharf, und das Austauschspektrum entspricht entlang der Diagonalen dem konventionellen 1D- ^2H -NMR-Spektrum. Mit zunehmender Mischzeit „zerfließen“ die Winkelverteilung und das Signal entlang der Diagonalen des Austauschspektrums. Im Endzustand ($\tau_m/\tau_c > 10$) liegt eine isotrope Winkelverteilung vor und das 2D-NMR-Spektrum erstreckt sich über die gesamte Frequenzebene. Als Singularitäten werden jetzt nur noch scharfe Grate parallel zu den Frequenzachsen beobachtet; sie gehen von den 1D-Singularitäten des Diagonalspektrums aus und haben die Form eines 1D-Pulverspektrums für einen Übergang. Diese Singularitäten treten auch bei sprunghafter Reorientierung auf und können bei Meßdaten geringer Qualität als Hinweis auf Molekülbewegungen dienen. An den Schnittpunkten der Austauschsingularitäten treten wegen der Signalüberlagerung scheinbare Kreuzsignale auf.

4.3. Anwendungsbeispiele

Als Beispiel für eine Molekülreorientierung durch diskrete Sprünge zeigt Abbildung 15^[25] das 2D- ^2H -Austauschspektrum von deuteriertem Dimethylsulfon bei 310 K. Die Mischzeit betrug 3 ms und war damit länger als die Korrelationszeit der Bewegung, $\tau_c \approx 1$ ms. Evolutions- und Detektionsphase wurden in je 256 Schritten im Abstand von 1 μs abgetastet. Die Refokussierungszeit τ' betrug 25 μs . Die Methylgruppen rotieren bei der Meßtemperatur so schnell um ihre jeweiligen C_3 -Achsen, daß für die Deuteronen ein axialsymmetrischer Quadrupolkopplungstensor resultiert, dessen Hauptachse mit der S-C-Bindungsachse zusammenfällt. Aus der Form der elliptischen Austauschsingularitäten kann der Sprungwinkel direkt zu 106° abgelesen werden. Die negativen Signale auf der Nebendiagonalen lassen sich durch unterschiedliche Relaxation von longitudinalem Magnetisierungs- und Alignment-Zustand während der Mischzeit erklären.

Während der Sprungwinkel aus der Ellipse direkt mit einem Winkelmesser abgelesen werden kann (vgl. Abb. 13), ist für Bewegungsprozesse mit Diffusionsanteilen eine numerische Analyse der Linienform nötig. Abbildung 16^[28] zeigt das experimentelle und das angepaßte berechnete Spektrum der Kettenbewegung von Polystyrol sowie die Winkelverteilung. Das experimentelle Spektrum (Abb. 16a) wurde etwa 25 K oberhalb der Glastemperatur mit einer Mischzeit von 12 ms gemessen. Das verbreiterte Signal im Bereich der Diagonalen zeigt diffusive Kettenbewegung an (vgl. Abb. 14). Das Spektrum konnte unter Annahme eines schnellen und eines langsamen Diffusionsprozesses simuliert werden (Abb. 16b).

Die beiden Beispiele (Abb. 15 und 16) machen deutlich, daß in 2D- ^2H -Austauschspektren Reorientierungssprünge um wohldefinierte Winkel von Rotationsdiffusionen klar unterschieden werden können. Aus den Austauschspek-

tren aliphatischer Deuteronen kann der Sprungwinkel ohne Modellannahmen unmittelbar aus der Exzentrizität der elliptischen Austauschsingularitäten abgelesen werden [Gl. (5)].

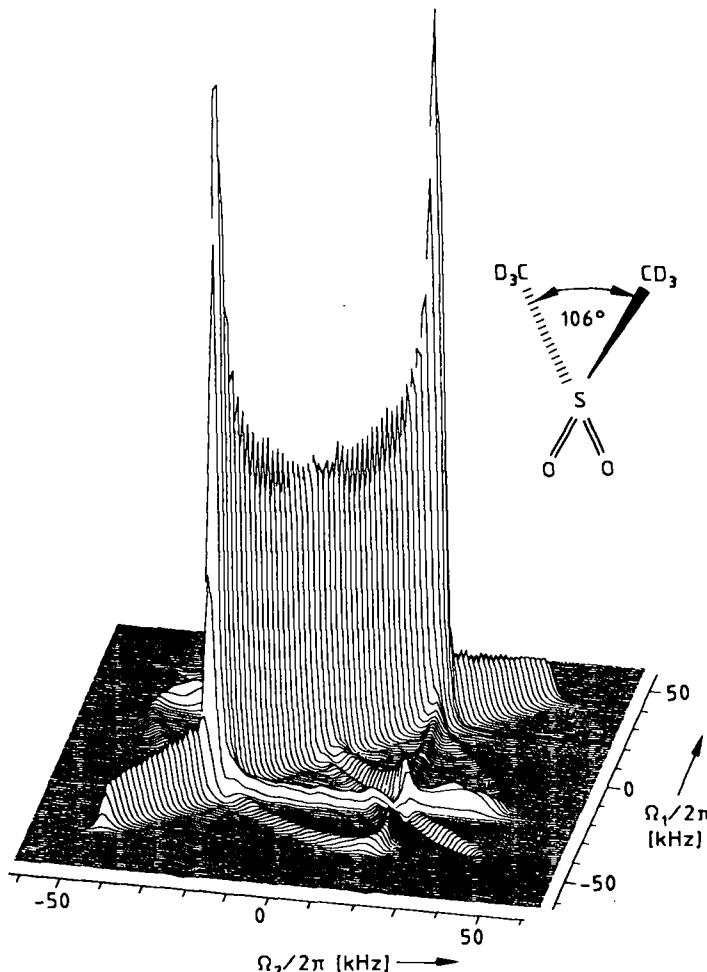


Abb. 15. ^2H -Austauschspektrum von Dimethylsulfon.

Bei einem asymmetrischen Kopplungstensor wie dem der anisotropen magnetischen Abschirmung in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wird das Aussehen der Austauschsingularitäten vom Asymmetrieparameter η beeinflußt^[76, 85]. Die ^{13}C -Austauschspektroskopie wurde kürzlich angewendet, um die vorgeschlagene^[139] kollektive Bewegung von Phenyl- und Carbonatgruppen in Bisphenol-A-Polykarbonat nachzuweisen^[90, 140]. An einer an der Carbonatgruppe zu 99% mit ^{13}C angereicherten Probe konnte bei Raumtemperatur selbst bei einer Mischzeit von $\tau_m = 10$ ms kein Austausch nachgewiesen werden. Merkliche Linienformänderungen ergaben sich erst bei einer Mischzeit $\tau_m = 2$ s (Abb. 17^[90]). Das experimentelle Spektrum zeigt eine Verbreiterung, die auf einen Diffusionsprozeß hinweist^[90]. Die vergleichsweise lange Mischzeit und die Temperaturunabhängigkeit des Austauschprozesses lassen sich mit Spindiffusion erklären. In der Tat kann die gemessene Linienform allein unter Berücksichtigung von Spindiffusion simuliert werden^[90, 141] (Abb. 17b). Eine signifikante Reorientierung der Polymerkette kann deshalb selbst innerhalb einer Mischzeit von 2 s nicht stattfinden.

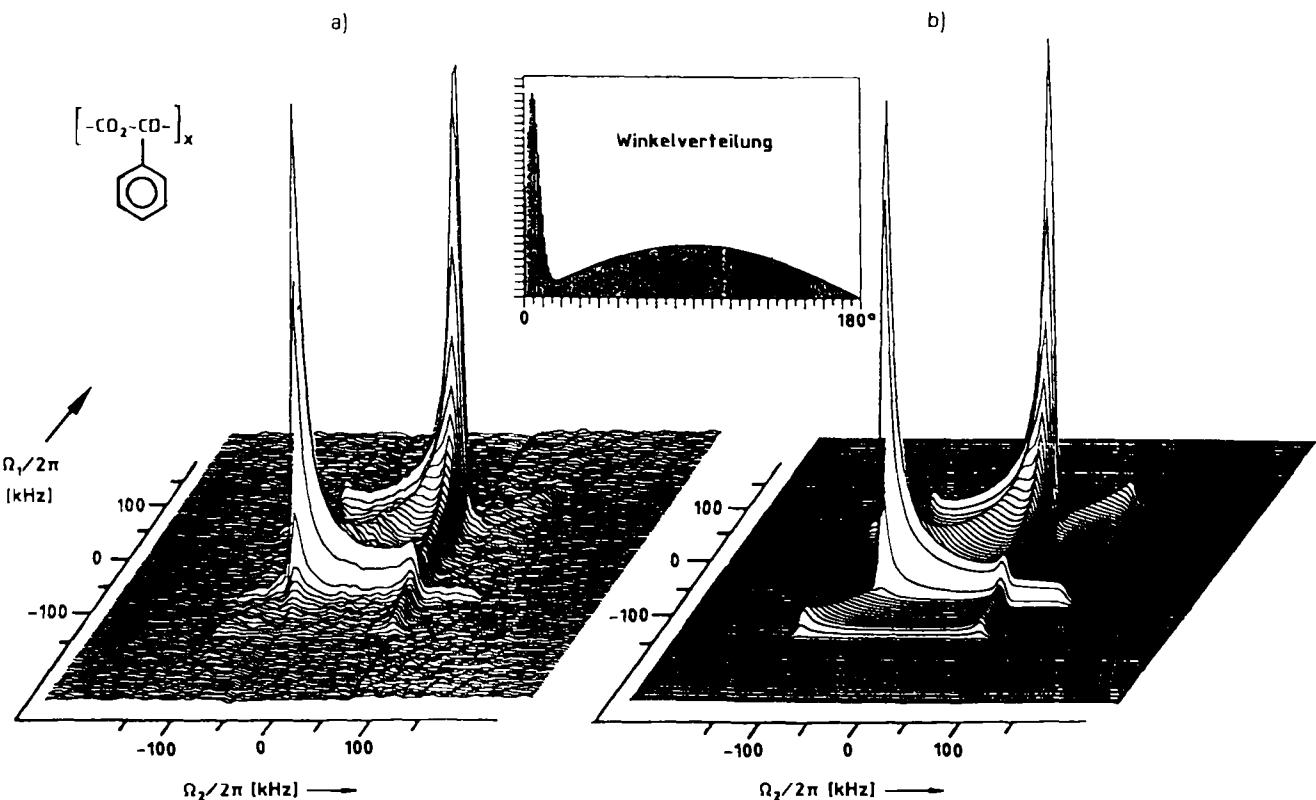


Abb. 16. ^2H -Austauschspektren von kettendeuteriertem Polystyrol. Aus der Analyse (b) der Meßdaten (a) folgt, daß ein schneller und ein langsamer Diffusionsprozeß vorliegen.

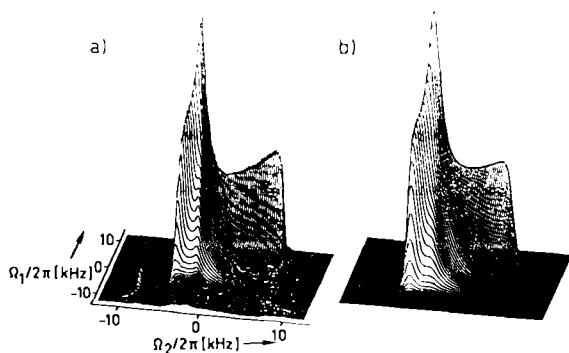


Abb. 17. a) 2D- ^{13}C -Austauschspektrum von Bisphenol-A-Polycarbonat, $\tau_m = 2$ s, $T = 298$ K. b) Das für Spindiffusion und eine Korrelationszeit von $\tau_c = \tau_m$ berechnete Spektrum.

5. Molekulare Ordnung: MAS-NMR-Spektroskopie mit Rotorsynchronisation

Zur Bestimmung der Orientierungsverteilung in Polymeren gibt es mehrere Methoden. Aus Messungen der Doppelbrechung oder des IR-Dichroismus folgt nur das zweite Moment der Orientierungsverteilung ohne Unterscheidung von Molekülstrukturelementen. Die vollständige Orientierungsverteilung ist hingegen aus Röntgen- und Neutronenstreudaten sowie mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie zu erhalten^[142, 143]. Die Selektivität der NMR-Spektroskopie ermöglicht darüber hinaus die Bestimmung der Orientierungsverteilungen mehrerer funktioneller Grup-

pen der Monomereinheit. Damit können bei teilgeordneten Polymeren sowohl die Ausrichtung der Ketten als auch die im geordneten Zustand vorliegende Konformation studiert werden. Besonders attraktiv ist hier die MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie, mit der praktisch alle synthetischen Polymere und Biopolymere untersucht werden können. Das im folgenden beschriebene 2D-NMR-Verfahren zur Bestimmung der molekularen Ordnung ist deshalb für Routineuntersuchungen gut geeignet^[30, 31].

5.1. Experimentelle Grundlagen

Eine makroskopisch orientierte Probe wird derart in einen Rotor plaziert, daß ihre Vorzugsrichtung nicht parallel zur Rotorachse ist. Flüssigkristalline Polymere können oft im Rotor magnetisch orientiert und für die Messung unter ihren Glaspunkt abgekühlt werden. Fasern werden parallel zu Schichten zusammengeklebt und im Rotor gestapelt. Verbleibende Hohlräume werden zum Auswuchten des Rotors mit einer Mischung aus KBr und Talk, die annähernd die gleiche Dichte wie die Probe hat, gefüllt.

Bei einer orientierten Probe hängt das MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum wegen der Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz [Gl. (1)] von der Rotorposition zu Beginn der Messung ab^[41]. Der Orientierungsgrad der Probe wird dadurch abgefragt, daß Messungen für mehrere Rotorphasen durchgeführt werden^[30, 31]. Abbildung 18^[30] zeigt den zeitlichen Ablauf einer Messung. Die Rotorstellung wird über das Signal, das bei kommerziellen Spektrometern zur Zählung der Rotorfrequenz erzeugt wird, bestimmt. Über die Software des Pulsprogramms wird die negative Flanke des

Rotorsignals als Startsignal für die Messung abgefragt. Nach einer festen Zeitverzögerung t_0 , die die Phase in Ω_1 -Richtung festlegt, folgt die Evolutionszeit t_1 , die von Experiment zu Experiment in 16 äquidistanten Schritten über die Rotorperiode variiert wird. Nach der Evolutionszeit folgen Kreuzpolarisation und Detektion des ^{13}C -NMR-Signals.

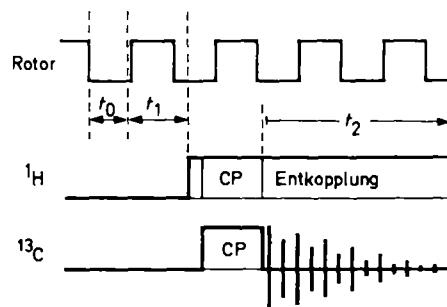


Abb. 18. Zeitschema der rotorsynchronisierten 2D-MAS-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung molekulärer Ordnung.

Die Seitenbanden in Ω_1 -Richtung werden mit $\pm M$, die in Ω_2 -Richtung mit $\pm N$ gekennzeichnet. Die Intensitäten I der Seitenbanden gehorchen der einfachen Symmetriebeziehung (6), die zur Kontrolle der Meßergebnisse benutzt werden kann^[31].

$$I_{M,N} = I_{-M,-N} \quad (6)$$

Abbildung 19^[32] zeigt die signifikanten Zeilen des 2D-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrums eines flüssigkristallinen Polyacrylates in der eingefrorenen smektischen Phase, wobei 1 die Signale des kettennahen Acrylkohlenstoffatoms, 2 die des Spacers und 3 die der mesogenen Gruppe bezeichnet (vgl. Abb. 20 für die Molekülstruktur). Das Spektrum in der mit $M=0$ bezeichneten Zeile ist das Zentralbandenspektrum. Es wird auch beobachtet, wenn die Probe makroskopisch unorientiert ist. Die Zeilen mit $M \neq 0$ enthalten dagegen nur Signale, wenn die Probe makroskopisch geordnet ist. Je höher die Ordnung ist, um so höher ist der Wert von M , für den noch signifikante Signale im entsprechenden Seitenbandenspektrum beobachtet werden. Aus den Seitenbandenintensitäten können die Orientierungsverteilungen für alle magnetisch unterscheidbaren Strukturelemente gewonnen werden. Im allgemeinen gilt, daß in die Berechnung des Seitenbandenspektrums der Ordnung $\pm M$ mindestens noch das M -te Moment der Orientierungsverteilungsfunktion^[142-147] eingeht^[31], wobei ungerade Momente jedoch nicht zugänglich sind. Nach Abbildung 19 ist demnach in der Orientierungsverteilung der mesogenen Gruppe 3 noch mindestens das vierte Moment signifikant (siehe folgenden Abschnitt).

5.2. Bestimmung der Orientierungsverteilung aus 2D-MAS-NMR-Spektren

Die Analyse von MAS-Seitenbandenspektren erfordert einen numerischen Aufwand^[40]. Dies gilt besonders bei

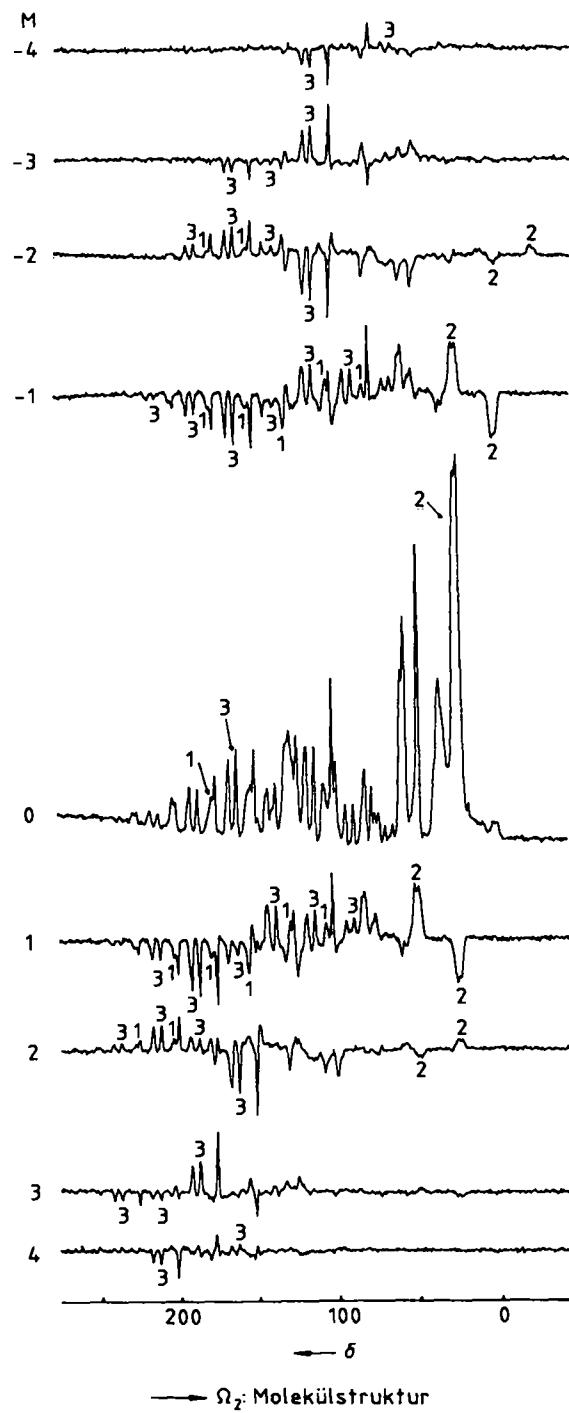


Abb. 19. 2D-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum eines flüssigkristallinen Polyacrylates (Molekülstruktur in Abb. 20). Die Signale jeweils eines Kohlenstoffatoms der Acrylgruppe (1), des Spacers (2) und der mesogenen Gruppe (3) sind gekennzeichnet. Im Spektrum mit $M=0$ sind nur die isotropen chemischen Verschiebungen markiert.

2D-MAS-Seitenbandenspektren. Die gewünschte Information über die Ausrichtung der Molekülsegmente läßt sich aber durch den Einsatz von leistungsfähigen Laborechnern gewinnen. Die Grundlage des dazu entwickelten Verfahrens^[31] wird deshalb im folgenden skizziert.

Der Einfachheit halber werden nur mikroskopisch uniaxial geordnete Proben, die sich durch eine eindimensionale Orientierungsverteilung charakterisieren lassen, betrachtet. Die Orientierungsverteilung wird nach Legendre-Polynomen $P_l(\cos\beta)$ als Reihe entwickelt [Gl. (7)]^[143, 144], wobei $P_{l,00}$ die Momente der Orientierungsverteilung sind

$$P(\beta) = \sum_{i=0}^{\infty} P_{100} P_i (\cos \beta) \quad (7)$$

und β der Winkel zwischen der Molekülachse und der Ordnungsrichtung der Probe ist. Die Werte P_{100} sind über die Mittelwerte $\langle P_i \rangle$ der Legendre-Polynome definiert [Gl. (8)]. Der Mittelwert über P_2 ist der Ordnungsparameter S

$$\langle P_i \rangle = \langle P_i (\cos \beta) \rangle = \frac{8 \pi^2}{2i+1} P_{100} \quad (8)$$

von Saupe et al.^[145] [Gl. (9)]. Hierbei bedeutet $\langle \rangle$ die Mittelung über die Orientierungsverteilung.

$$\langle P_2 \rangle = S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (9)$$

Der Reihenentwicklung der Orientierungsverteilung angepaßt, wird das zweidimensionale MAS-NMR-Spektrum $S(\Omega_1, \Omega_2)$ nach 2D-Subspektren $S_i(\Omega_1, \Omega_2)$ entwickelt, aus denen sich über Gleichung (10) die Momente der Verteilungsfunktion P_{100} [Gl. (8)] unmittelbar ergeben. Die Subspektren $S_i(\Omega_1, \Omega_2)$ müssen für jede ^{13}C -Position nur einmal berechnet werden. Die Datenanpassung zur Bestimmung der $\langle P_i \rangle$ -Werte erfordert praktisch keinen numerischen Aufwand mehr^[31]. Das Verfahren läßt sich ohne prinzipielle Probleme auf makroskopisch und auf mikroskopisch biaxiale Proben^[141] erweitern^[31].

$$S(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{i=0}^{\infty} \langle P_i \rangle S_i(\Omega_1, \Omega_2) \quad (10)$$

lungsfunktion P_{100} [Gl. (8)] unmittelbar ergeben. Die Subspektren $S_i(\Omega_1, \Omega_2)$ müssen für jede ^{13}C -Position nur einmal berechnet werden. Die Datenanpassung zur Bestimmung der $\langle P_i \rangle$ -Werte erfordert praktisch keinen numerischen Aufwand mehr^[31]. Das Verfahren läßt sich ohne prinzipielle Probleme auf makroskopisch und auf mikroskopisch biaxiale Proben^[141] erweitern^[31].

5.3. Anwendungsbeispiele

Das 2D-MAS- ^{13}C -NMR-Experiment wurde an hochorientiertem Polyethylen erstmals getestet^[30], inzwischen aber auch auf andere orientierte Polymere angewendet. An verstrechtem Polycarbonat wurde beispielsweise der Ordnungsparameter S [Gl. (9)] als Funktion des Verstreckungsgrades gemessen. Das Ergebnis stimmt gut mit röntgenographischen Befunden^[147] überein. Dies zeigt, daß dieses NMR-Verfahren geeignet ist, auch kleine Ordnungsgrade ($\langle P_2 \rangle < 0.2$) nachzuweisen. An kommerziellen Polyethylen-terephthalat-Fasern konnte mikroskopische Biaxialität nachgewiesen werden^[31].

Die Anwendung des Verfahrens auf flüssigkristalline Polymere, die in der Mesophase eingefroren wurden, ist besonders reizvoll, da Orientierungsverteilungen unterschiedlicher Breite für die verschiedenen Strukturelemente beobachtet werden können. Abbildung 20^[32] zeigt das Ergebnis einer Auswertung der in Abbildung 19 zusammengestellten Seitenbandenspektren eines flüssigkristallinen Seitengruppenpolymers. Für die Kohlenstoffatome 1 (Acrylgruppe), 2 (Spacer) und 3 (mesogene Gruppe) wurden jeweils die Orientierungsverteilungsfunktionen durch Subspektrenanalyse erhalten. Die C-Atome der Polymerkette selbst zeigen keine Vorzugsorientierung, die Seitengruppe dagegen ist merklich orientiert. Dabei nimmt die Orientierung am Spacer zu, ohne daß jedoch ein Ordnungsgradient über seine CH_2 -Gruppen beobachtet wird,

und ist für die mesogene Gruppe am größten. Die Analyse der Seitenbandenspektren in Abbildung 19 erforderte für das Kohlenstoffatom 3 noch die Berücksichtigung des 8. Moments der Orientierungsverteilung.

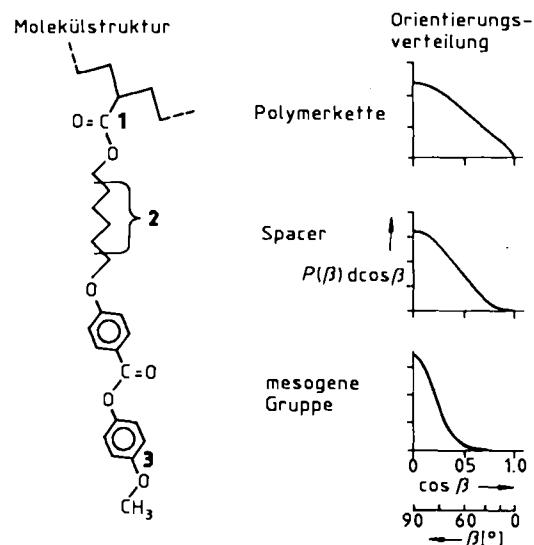


Abb. 20. Orientierungsverteilungsfunktionen verschiedener Strukturelemente von Polyacrylat. Zur Definition von $P(\beta)$ siehe Gleichung (7).

Dieses Beispiel zeigt, daß selbst komplizierte Spektren mit dem 2D-MAS- ^{13}C -NMR-Verfahren handhabbar sind. Solche Spektren können auch mit den in Abbildung 5 gezeigten Pulssequenzen vereinfacht werden, indem die Signale der „protonierten“ oder der „unprotonierten“ ^{13}C -Kerne unterdrückt werden. Gegenüber der ^2H -NMR-Spektroskopie entfällt bei 2D-MAS- ^{13}C -NMR-Verfahren die Isotopenmarkierung. Die Messung selbst dauert nur 16mal so lange wie die Aufnahme eines konventionellen Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrums, da in der zusätzlichen Dimension wegen der beschränkten Zahl möglicher Seitenbanden typischerweise nur 16 Zeilen erforderlich sind. Diese Merkmale machen die Methode besonders für Anwendungen bei kommerziellen Produkten interessant.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie unterscheidet sich wesentlich von der hochauflösenden NMR-Spektroskopie in flüssiger Phase. Der Grund liegt in der Mannigfaltigkeit der orientierungsabhängigen Spinwechselwirkungen, die das NMR-Spektrum von Festkörpern beeinflussen. Die Stärke der Wechselwirkungen und die daraus resultierende Breite der Spektren erfordern eine leistungsfähigere apparative Ausstattung und ein methodisch aufwendigeres Vorgehen. Routinemäßig wird deshalb zur Zeit nur das einfache eindimensionale MAS-Verfahren eingesetzt.

Für die Untersuchung fester Polymere sind die ^2H -NMR-Spektroskopie^[13, 14] und die MAS- ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[6-12] besonders wichtig. Die ^2H -NMR-Spektroskopie hat sich wegen der quantitativen Auswertbarkeit der Meßergebnisse bezüglich Bewegungsmodellen, Geschwindigkeiten dynamischer Prozesse und Orientierungs-

verteilungen bewährt. Die MAS-¹³C-NMR-Spektroskopie erfordert keine Isotopenmarkierung wie die ²H-NMR-Spektroskopie, und dank des weiten Bereichs der chemischen Verschiebung können mehrere Strukturelemente in ein und derselben Messung erfaßt werden. Dabei können sowohl aus der anisotropen magnetischen Abschirmung (chemischen Verschiebung) als auch aus der Dipol-Dipol-Kopplung zu den Protonen Informationen über die molekulare Ordnung und die Moleküldynamik abgeleitet werden. Durch das MAS-Verfahren wird die Empfindlichkeit der ¹³C-NMR-Spektroskopie beträchtlich gesteigert, da die spektrale Intensität nicht auf ein breites Pulverspektrum verteilt, sondern in schmalen Rotationsseitenbanden konzentriert ist.

Mit der 2D-NMR-Spektroskopie erhält man Informationen über Molekülstruktur und -dynamik sowie molekulare Ordnung in Festkörpern. Bei Polymeren ist die Untersuchung der Molekülstruktur durch Festkörper-NMR-Spektroskopie vor allem dann von Interesse, wenn die Stoffe nicht löslich sind, denn andernfalls kann sie an den gelösten Substanzen besser bestimmt werden. Größeres Gewicht haben die Fragen nach Art und Geschwindigkeit von Molekülbewegungen und nach der molekularen Ordnung. Bei der Beantwortung dieser Fragen ist die 2D-Festkörper-NMR-Spektroskopie leistungsfähiger als experimentell einfachere 1D-NMR-Verfahren. Während zur Untersuchung dynamischer Prozesse bereits heute eine Vielzahl von 2D-NMR-Verfahren zur Verfügung steht, gibt es zur Untersuchung der molekularen Ordnung bisher nur ein derartiges Verfahren^[30-33], das auf der rotorsynchronisierten Aufnahme von MAS-¹³C-NMR-Spektren beruht.

Die bisher bekannten 2D-NMR-Verfahren korrelieren entweder Molekülstruktur und -dynamik oder Molekülstruktur und molekulare Ordnung. Mehrdimensionale Verfahren, die molekulare Ordnung und Moleküldynamik korrelieren, fehlen noch. Einen Ansatz bietet das TOSS-Experiment in Kombination mit einer Mischphase^[48, 148].

Für die Praxis sind vor allem solche 2D-NMR-Methoden von Interesse, die sich erstens durch einfache Probenpräparation, zweitens Übersichtlichkeit im Experiment und drittens Quantifizierbarkeit der Meßergebnisse auszeichnen. Für die Anwendung auf organische Festkörper steht deshalb die ¹³C-NMR-Spektroskopie an erster Stelle. Als Maß für die Übersichtlichkeit eines Experiments kann die Zahl der erforderlichen Hochfrequenzimpulse herangezogen werden. In diesem Sinne sind das Austauschexperiment und das 2D-MAS-Experiment mit Rotorsynchronisation einfache Experimente. Darüber hinaus lassen sich aus den entsprechenden 2D-NMR-Spektren quantitative Aussagen gewinnen, die in einem hohen Maß modellunabhängig sind. Das Spindiffusionsexperiment zur Untersuchung der Mischbarkeit von Makromolekülen in Polymermischungen liefert für den Polymerchemiker hochinteressante Informationen, doch erfordert es sowohl Multipulsanregung als auch die Rotation der Probe um den magischen Winkel^[118]. Diese Technik wird bisher nur von wenigen Laboratorien beherrscht.

Mit den bisher erwähnten 2D-NMR-Verfahren werden molekulare Größen untereinander korreliert. Es können mit der 2D-NMR-Spektroskopie aber auch makroskopische Eigenschaften der Probe direkt mit NMR-Spektren korreliert werden. Hier eröffnen sich völlig neue Möglich-

keiten, um die fundamentalen Fragen der Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Materialeigenschaften in Polymeren anzugehen. So kann die Probe z. B. während der Mischphase einem Sprung in Temperatur^[149], Spannung oder Druck, einer mechanischen Rotation oder elektrischen Feldern ausgesetzt und ihre Relaxation in den neuen Gleichgewichtszustand NMR-spektroskopisch auf molekularer Ebene verfolgt werden. Am Beispiel der Rotationsviskosität flüssigkristalliner Polymere konnte dies bereits demonstriert werden^[150].

An den in den Abschnitten 4 und 5 vorgestellten Arbeiten zur 2D-NMR-Spektroskopie waren eine Reihe von Mitarbeitern der NMR-Gruppe am Max-Planck-Institut für Polymerforschung wesentlich beteiligt. Besonders danken möchten wir Dr. C. Bößel, Dr. G. Harbison, Herrn S. Kaufmann, Dr. C. Schmidt und Herrn S. Wefing. Ebenso sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die langjährige Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 27. November 1987,
veränderte Fassung am 28. April 1988 [A 700]

- [1] a) J. D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Ausgabe, Wiley, New York 1980; N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams: *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, New York 1967; b) I. M. Ward: *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Applied Science, London 1975; *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, New York 1971.
- [2] U. Haeberlen: *High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging (Adv. Magn. Reson. Suppl. 1)*, Academic Press, New York 1976.
- [3] M. Mehring: *High Resolution NMR in Solids*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1983.
- [4] H. W. Spiess, *NMR Basic Principles and Progress* 15 (1978) 55.
- [5] C. A. Fyfe: *Solid State NMR for Chemists*, CFC Press, Guelph, Ontario, Canada 1983.
- [6] B. C. Gerstein, C. Dybowski: *Transient Techniques in NMR of Solids*, Academic Press, New York 1985.
- [7] J. Schaefer, E. O. Stejskal, *Top. Carbon-13 NMR Spectrosc.* 3 (1979) 283.
- [8] V. J. McBrierty, D. C. Douglass, *Macromol. Revs.* 16 (1981) 295.
- [9] D. E. Axelson, K. E. Russel, *Prog. Polym. Sci.* 11 (1985) 221.
- [10] M. Möller, *Adv. Polym. Sci.* 66 (1985) 59.
- [11] F. A. Bovey, L. W. Jelinski, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 571.
- [12] R. A. Komorowski: *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, VCH Publishers, New York 1986.
- [13] H. W. Spiess, *Colloid Polym. Sci.* 261 (1984) 193.
- [14] H. W. Spiess, *Adv. Polym. Sci.* 66 (1985) 23; L. W. Jelinski, *Adv. Mater. Sci.* 15 (1975) 359; K. Müller, P. Meier, G. Kotthe, *Progr. NMR Spectrosc.* 17 (1985) 211.
- [15] R. Hentschel, J. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* 35 (1979) 157; H. W. Spiess, H. Sillescu, *ibid.* 42 (1981) 381.
- [16] H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6755; M. Lausch, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* 54 (1983) 466.
- [17] E. R. Andrew, R. G. Eades, *Proc. R. Soc. London A* 216 (1953) 398; I. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 285; E. R. Andrew, *Prog. NMR Spectrosc.* 8 (1971) 1.
- [18] C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201; B. C. Gerstein, *Adv. Colloid Interface Sci.* 23 (1985) 45.
- [19] S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042.
- [20] R. Voelkel, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1468.
- [21] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, University Press, Oxford 1987.
- [22] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 490.
- [23] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229.
- [24] J. Jeener, B. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546; B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6441.
- [25] C. Schmidt, S. Wefing, B. Blümich, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* 130 (1986) 84.
- [26] C. Schmidt, B. Blümich, S. Wefing, S. Kaufmann, H. W. Spiess, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 1141.

- [27] C. Schmidt, B. Blümich, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* 79 (1988) 269.
- [28] S. Wefing, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1219; S. Wefing, S. Kaufmann, H. W. Spiess, *ibid.* 89 (1988) 1234.
- [29] W. P. Aue, J. Karhan, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 4226.
- [30] G. S. Harbison, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 128.
- [31] G. S. Harbison, V.-D. Vogt, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1206.
- [32] B. Blümich, C. Bößel, G. S. Harbison, Y. Yang, H. W. Spiess, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 1100.
- [33] C. Bößel, H. W. Spiess in C. B. McArdle (Hrsg.): *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie & Son, Glasgow 1988, Kapitel 8.
- [34] W. S. Veeman, *Prog. NMR Spectrosc.* 16 (1984) 193.
- [35] L. R. Sarles, R. M. Cotts, *Phys. Rev. 111* (1958) 853.
- [36] J. Schaefer, E. O. Stejskal, J. Buchdahl, *Macromolecules* 10 (1977) 384.
- [37] J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haeberlen, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 180.
- [38] U. Haeberlen, *Magn. Reson. Rev.* 10 (1985) 81.
- [39] U. Pschorr, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* 39 (1980) 217.
- [40] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6021.
- [41] M. Maricq, J. S. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* 47 (1977) 327; J. S. Waugh, M. M. Maricq, R. Cantor, *J. Magn. Reson.* 29 (1978) 183; M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3300.
- [42] W. T. Dixon, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 220.
- [43] W. T. Dixon, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1800.
- [44] Y. Yarim-Agaev, P. N. Tutunjian, J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* 47 (1982) 51.
- [45] E. T. Olejniczak, S. Vega, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 4804; E. T. Olejniczak, J. E. Roberts, S. Vega, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 56 (1984) 156.
- [46] D. P. Raleigh, E. T. Olejniczak, S. Vega, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 72 (1987) 238.
- [47] P. DuBois Murphy, *J. Magn. Reson.* 49 (1982) 368.
- [48] Y. Yang, M. Schuster, B. Blümich, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987) 239.
- [49] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1776; *ibid.* 59 (1973) 569; *Chem. Phys. Lett.* 15 (1972) 373; A. Pines, J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* 8 (1972) 354.
- [50] M. H. Levitt, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4243.
- [51] M. Alla, E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.* 37 (1976) 260.
- [52] S. J. Opella, M. H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5854.
- [53] M. G. Munowitz, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2848.
- [54] E. M. Menger, S. Vega, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 56 (1984) 338.
- [55] R. Tycko, S. J. Opella, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1761.
- [56] P. Caravatti, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 363.
- [57] C. M. Carter, D. W. Alderman, D. M. Grant, *J. Magn. Reson.* 73 (1987) 114; *ibid.* 65 (1985) 183.
- [58] N. Schuff, U. Haeberlen, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 267.
- [59] A. Naito, P. B. Barker, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1583.
- [60] J. S. Waugh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 (1976) 1394; R. K. Hester, J. L. Ackerman, B. L. Neff, J. S. Waugh, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 1081.
- [61] S. J. Opella, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4919.
- [62] E. F. Rybacyewski, B. L. Neff, J. S. Waugh, J. S. Sherfinski, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1231.
- [63] T. A. Cross, P. Tsang, J. S. Opella, *Biochemistry* 22 (1983) 721.
- [64] V. W. Miner, P. M. Tyrell, J. H. Prestegard, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 438.
- [65] R. Ramachandran, A. C. Kunwar, H. S. Gutowsky, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* 60 (1984) 352.
- [66] G. Bodenhausen, R. E. Stark, D. J. Ruben, R. G. Griffin, *Chem. Phys. Lett.* 67 (1979) 425.
- [67] A. Trokiner, P. P. Man, H. Thevenau, P. Papon, *Solid State Commun.* 55 (1985) 929.
- [68] H. Schlemmer, U. Haeberlen, *J. Magn. Reson.* 70 (1986) 436.
- [69] P. M. Henrichs, M. Linder, J. M. Hewitt, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 7077.
- [70] T. A. Cross, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7471.
- [71] K. Takegoshi, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6077.
- [72] D. Suter, R. R. Ernst, *Phys. Rev. B5* (1982) 6038.
- [73] A. Bax, N. M. Szeverenyi, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 147.
- [74] M. J. Duijvestijn, A. Manenshijn, J. Smidt, R. A. Wind, *J. Magn. Reson.* 64 (1985) 461.
- [75] R. K. Hester, J. L. Ackerman, V. R. Cross, J. S. Waugh, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1975) 993; R. K. Hester, J. L. Ackerman, V. R. Cross, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 3603.
- [76] M. Lindner, A. Höhener, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4959.
- [77] M. E. Stoll, A. J. Vega, R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 4093.
- [78] A. M. Thayer, A. Pines, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 47.
- [79] R. Ramachandran, E. Oldfield, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 674.
- [80] P. P. Man, H. Thevenau, P. Papon, *J. Magn. Reson.* 64 (1985) 271.
- [81] F. M. M. Geurts, A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* 120 (1985) 206.
- [82] P. P. Man, *J. Magn. Reson.* 67 (1986) 78.
- [83] A. P. M. Kentgens, J. J. M. Lemmens, F. M. M. Geurts, W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.* 71 (1987) 62.
- [84] A. M. Thayer, J. M. Milar, A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* 129 (1986) 55.
- [85] H. T. Edzes, J. P. C. Bernards, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1515.
- [86] E. Rössler, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 330.
- [87] P. Caravatti, J. A. Deli, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5506.
- [88] C. E. Brønniman, N. M. Szeverenyi, G. E. Maciel, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3694.
- [89] P. M. Henrichs, M. Linder, *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 458.
- [90] D. R. Theimer, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1987.
- [91] L. Müller, S. I. Chan, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4341.
- [92] G. E. Maciel, N. Szeverenyi, M. Sardashti, *J. Magn. Reson.* 64 (1985) 365.
- [93] P. Caravatti, L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 305.
- [94] J. E. Roberts, S. Vega, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2506.
- [95] M. Linder, P. M. Henrichs, J. M. Hewitt, D. J. Massa, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1585.
- [96] N. J. Clayden, *J. Magn. Reson.* 68 (1986) 360.
- [97] C. L. Mayne, R. J. Pugmire, D. L. Grant, *J. Magn. Reson.* 56 (1984) 151.
- [98] H. Miura, T. Terao, A. Saika, *J. Magn. Reson.* 68 (1986) 593.
- [99] A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, J. van Bree, *Macromolecules* 20 (1987) 1234.
- [100] W. P. Aue, D. J. Ruben, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 427.
- [101] A. Bax, N. Szeverenyi, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 55 (1983) 494.
- [102] T. Terao, T. Fujii, T. Ondera, A. Saika, *Chem. Phys. Lett.* 107 (1984) 145.
- [103] W. P. Aue, D. J. Ruben, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1729.
- [104] A. Bax, N. M. Szeverenyi, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 51 (1983) 400.
- [105] N. Zumbulyadis, *Phys. Rev. B33* (1986) 6495.
- [106] M. G. Munowitz, W. P. Aue, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1686.
- [107] T. Terao, H. Miura, A. Saika, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3816.
- [108] M. G. Munowitz, R. G. Griffin, G. Bodenhausen, T. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2533; M. G. Munowitz, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 613.
- [109] A. Bax, T. A. Early, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 35.
- [110] M. G. Munowitz, T. H. Huang, C. M. Dobson, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 56.
- [111] J. Herzfeld, J. E. Roberts, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 597.
- [112] N. M. Szeverenyi, M. J. Sullivan, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 47 (1982) 462.
- [113] N. M. Szeverenyi, A. Bax, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2579.
- [114] M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4942.
- [115] B. H. Meier, C. B. Storm, W. L. Earl, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6072.
- [116] N. Zumbulyadis, P. M. Roberts, W. T. Ferrar, *J. Magn. Reson.* 72 (1987) 388.
- [117] K. M. Morden, S. J. Opella, *J. Magn. Reson.* 70 (1986) 476.
- [118] P. Caravatti, P. Neuenschwander, R. R. Ernst, *Macromolecules* 18 (1985) 119.
- [119] K. Takegoshi, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 2084.
- [120] G. S. Harbison, D. P. Raleigh, J. Herzfeld, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 64 (1985) 284.
- [121] A. F. de Jong, A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 337; A. P. M. Kentgens, A. F. de Jong, E. de Boer, W. S. Veeman, *Macromolecules* 18 (1985) 1045.
- [122] A. P. M. Kentgens, E. de Boer, W. S. Veeman, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6859.
- [123] J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Macromolecules* 14 (1981) 280.
- [124] J. Schaefer, R. A. McKay, E. O. Stejskal, W. T. Dixon, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 123; J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *ibid.* 57 (1984) 85; J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. A. McKay, W. T. Dixon, *Macromolecules* 17 (1984) 1479; J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, W. T. Dixon, R. E. Cais, *ibid.* 17 (1984) 1107.
- [125] W. P. Aue, D. J. Ruben, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 354.
- [126] Y.-S. Yen, A. Pines, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 3579; J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garraway, A. Pines, *ibid.* 83 (1985) 2015; S. Emid, *Physica B+C (Amsterdam)* 128 (1985) 79.
- [127] E. M. Menger, D. P. Raleigh, R. G. Griffin, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 579.

- [128] D. P. Weitekamp, A. Bielecki, D. Zax, A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1807; D. B. Zax, A. Bielecki, K. W. Zilm, A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **106** (1984) 550; J. W. Hennel, A. Berczynski, S. F. Sagnowski, M. Stachurowa, *Z. Phys. B* **56** (1984) 133; *ibid.* **60** (1985) 49; J. M. Millar, A. M. Thayer, A. Bielecki, D. B. Zax, A. Pines, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 934; D. B. Zax, A. Bielecki, K. W. Zilm, A. Pines, D. P. Weitekamp, *ibid.* **83** (1985) 4877; R. Kreis, D. Suter, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **118** (1985) 120; P. Jonson, M. Luzar, A. Pines, M. Mehring, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 4873.
- [129] R. A. Wind, S. F. Dec, G. E. Maciel, *28th Exp. NMR Conf. 1987* (Asilomar, CA, USA).
- [130] D. P. Burum, M. Linder, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **44** (1981) 173.
- [131] A. J. Shaka, J. Keeler, T. Frenkel, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **52** (1983) 335.
- [132] A. Samoson, E. Lippmaa, *Chem. Phys. Lett.* **100** (1983) 205; *Phys. Rev. B* **28** (1983) 6567.
- [133] A. Bielecki, D. B. Zax, K. W. Zilm, A. Pines, *Rev. Sci. Instrum.* **57** (1986) 393.
- [134] F. Noack, *Prog. NMR Spectrosc.* **18** (1986) 171; G. Schauer, W. Nusser, M. Blanz, R. Kimmich, *J. Phys. E* **20** (1987) 43.
- [135] A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **95** (1980) 1.
- [136] K. R. Jeffrey, *Bull. Magn. Reson.* **3** (1981) 60.
- [137] D. Marion, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **113** (1983) 967; K. Nagayama, *J. Magn. Reson.* **66** (1986) 240; J. Keeler, D. Neuhäus, *ibid.* **63** (1985) 454.
- [138] D. J. States, R. A. Haberkorn, D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 286.
- [139] A. A. Jones, *Macromolecules* **18** (1985) 902.
- [140] P. M. Hentrichs, M. Linder, J. M. Hewitt, D. Massa, H. V. Isaacson, *Macromolecules* **17** (1984) 2412.
- [141] D. Suter, R. R. Ernst, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 6038.
- [142] I. M. Ward (Hrsg.): *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Applied Science, London 1975.
- [143] H. W. Spiess in I. M. Ward (Hrsg.): *Developments in Oriented Polymers I*, Applied Science, New York 1982.
- [144] R. Hentschel, H. Sillescu, H. W. Spiess, *Polymer* **22** (1981) 1516.
- [145] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **13** (1958) 564; *ibid.* **14** (1959) 882; *ibid.* **15** (1960) 287.
- [146] V. J. McBrierty, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 872.
- [147] M. Pietralla, H. R. Schubach, M. Dettenmaier, B. Heise, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **71** (1985) 125.
- [148] A. Hagemeyer, Y. Yang, B. Blümich, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **150** (1988) 1.
- [149] T. Gullion, M. S. Conradi, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1133.
- [150] B. Blümich, C. Böffel, R. Bost, Y. Yang, H. W. Spiess, *8th Colloq. Ampère Liq. Cryst. Polym.* (Lissabon, Portugal) 1987.