
STÄRKEN DER NMR-SPEKTROSKOPIE IN DER ANALYSE VON REGIO- UND STEREOSELEKTIVITÄTEN



AK Polymeranalytik, 21.01.2021

Dr. Frank Malz
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
www.lbf.fraunhofer.de

Übersicht: Vielfalt an NMR-Methoden



Flüssigkeits-/Festkörper-NMR



Bildgebung-NMR (MRI)



Niederfeld-NMR (Time-Domain)



Benchtop NMR (Permanentmagneten)

Warum NMR?



- Großes Gerät, was
 - viel Platz braucht
 - teuer in der Anschaffung ist
 - einen Experten in der Betreuung und Auswertung komplexer Spektren benötigt

Chromatografie ist das Arbeitstier in der Polymeranalytik

man erhält viele wichtige Informationen über ein Polymer: MWD, CCD, Additive

Warum braucht man NMR?

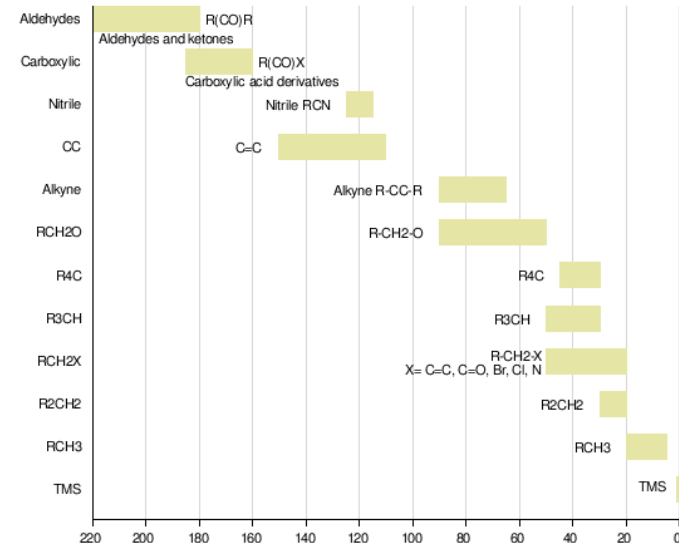
Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

- Polymere sind heterogene Systeme
 - Mittlere Molekulargewichte und MMD: LC
 - Chemische Zusammensetzung CCD: LC
 - Langkettenverzweigungen: LC
 -
 - **Regio- und Stereoselektivität: NMR**



Wie funktioniert NMR?

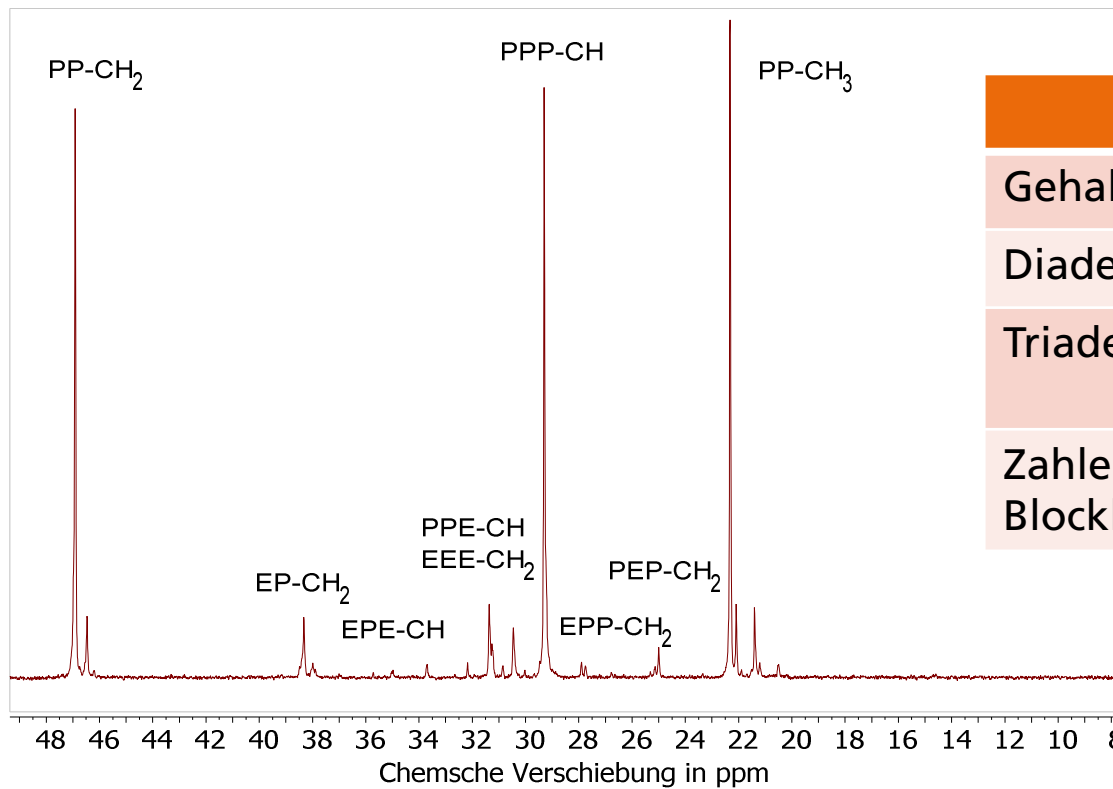
- Detektiert selektiv Messkerne: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ...
- Lage im Spektrum von chemischer Verschiebung abhängig
- Intensität eines Signals ist proportional zur Anzahl der zugehörigen Kerne: $I = k_S * N$



NMR ist eine der wichtigsten Strukturaufklärungsmethoden, qualitativ und quantitativ (ohne Kalibrierung)

Regioselektivität

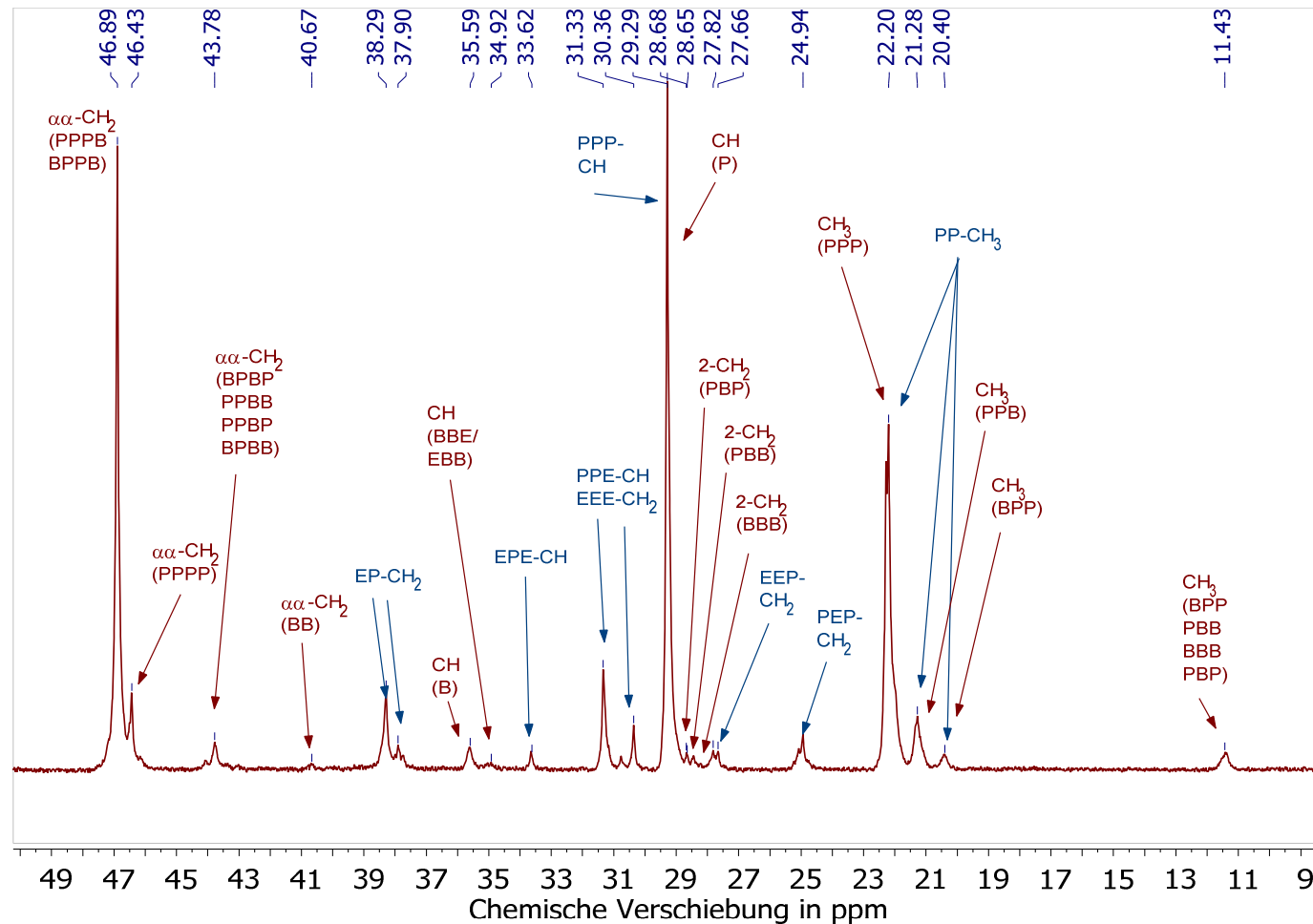
- Sequenzanalyse von Copolymeren
 - Bsp.: Ethylen-Propylen-Copolymer



Auswertung	
Gehalt	c(P), c(E)
Diaden	PP, EP, PE, EE
Triaden	PPP, PPE, EPE, PEP, EEP, EEE
Zahlenmittleren Blocklängen	L_E , L_P

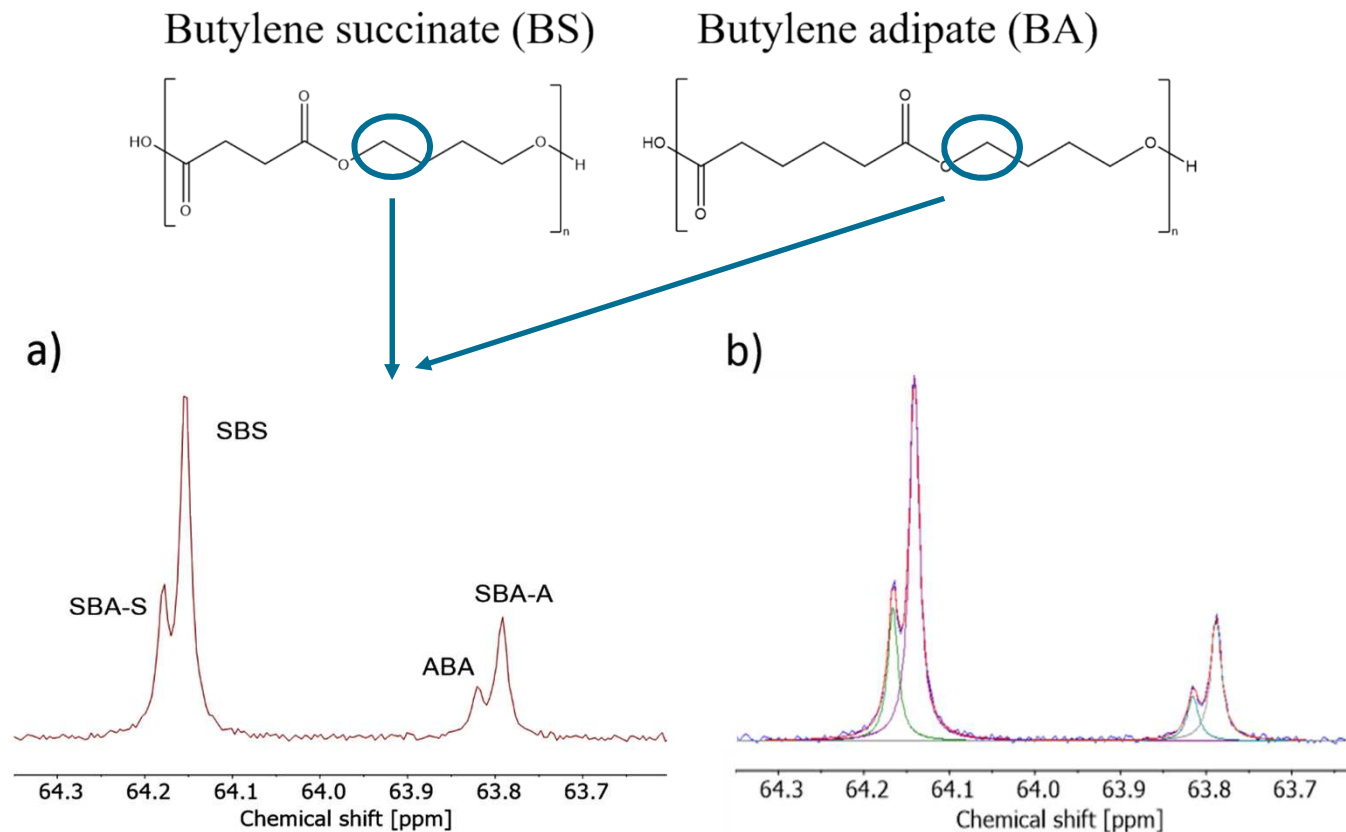
Sequenzanalyse von Terpolymeren

■ Bsp: C2-C3-C4-Terpolymer



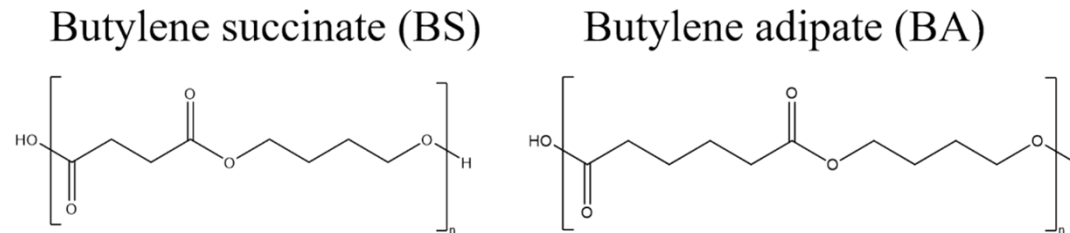
Sequenzanalyse an biobasierten Polymeren (PBSA)

- Verknüpfung 1,4-Butandiol (B) mit Succinat- (S) bzw. Adipat-Unit (A)



Sequenzanalyse an biobasierten Polymeren (PBSA)

- Verknüpfung 1,4-Butandiol (B) mit Succinat- (S) bzw. Adipat-Unit (A)

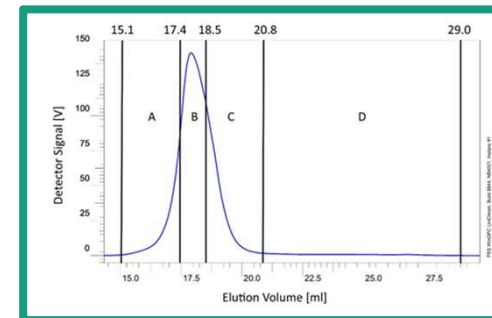
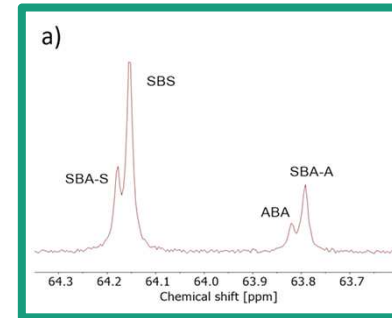


Sample	c(SBS)	c(SBA)	c(ABA)	L(BS)	L(BA)	R
Sample B	66 %	25 %	9 %	3.62	1.37	1.01
Sample C	65 %	25 %	10 %	3.61	1.39	1.00
Sample D	65 %	25 %	10 %	3.58	1.41	0.98
Sample E	66 %	24 %	9 %	3.73	1.38	0.99

Aber: Ergebnisse sind nur Mittelwerte

Vertiefte Struktur-Betrachtung

- NMR: mittlere Regioselektivität
- SEC: Molmassenverteilung MMD

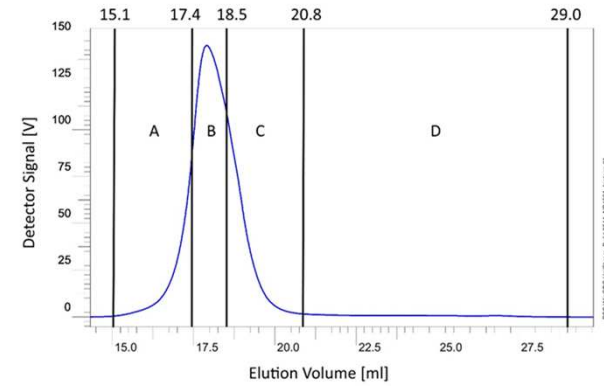


- Frage: Ist die Regioselektivität hinsichtlich Molmasse homogen verteilt?

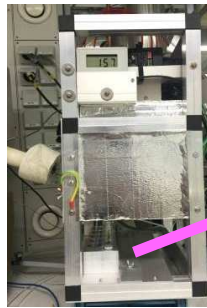
Hyphenation: Kopplung SEC mit NMR

SEC-NMR offline-Kopplung

Sample → SEC →



From SEC →



Automatic fraction collector

Temperature range 25 – 200 °C



Sample holder

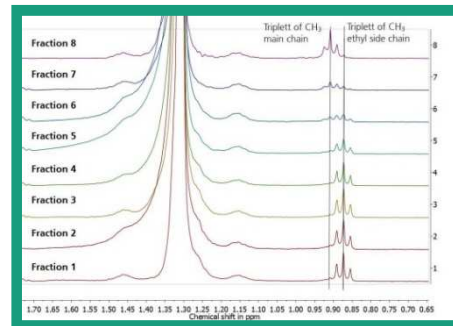


After evaporation of solvents

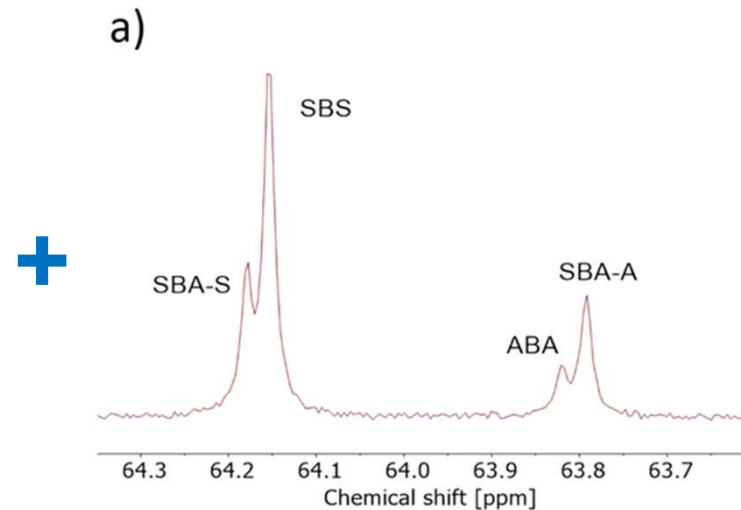
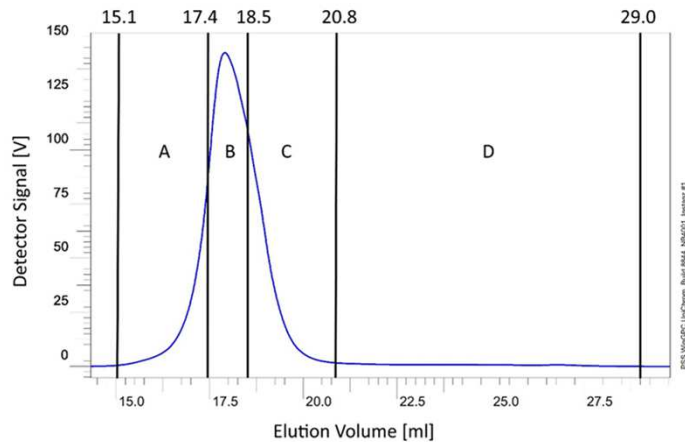


Transfer to NMR tube

NMR



SEC-NMR offline-Kopplung



	c(SBS) [wt%]	c(SBA) [wt%]	c(ABA) [wt%]	L(BS)	L(BA)	R
Sample C	65	25	10	3.61	1.39	1.00
C-SEC ₁	71	21	8	4.45	1.40	0.93
C-SEC ₂	64	25	11	3.61	1.37	0.99
C-SEC ₃	69	24	7	3.70	1.22	1.09
C-SEC ₄	72	21	7	4.42	1.31	0.99

- **Zunahme von c(SBS) und L(BS) von Fraktion 2 nach Fraktion 4, weder aus NMR noch SEC alleine erkennbar**

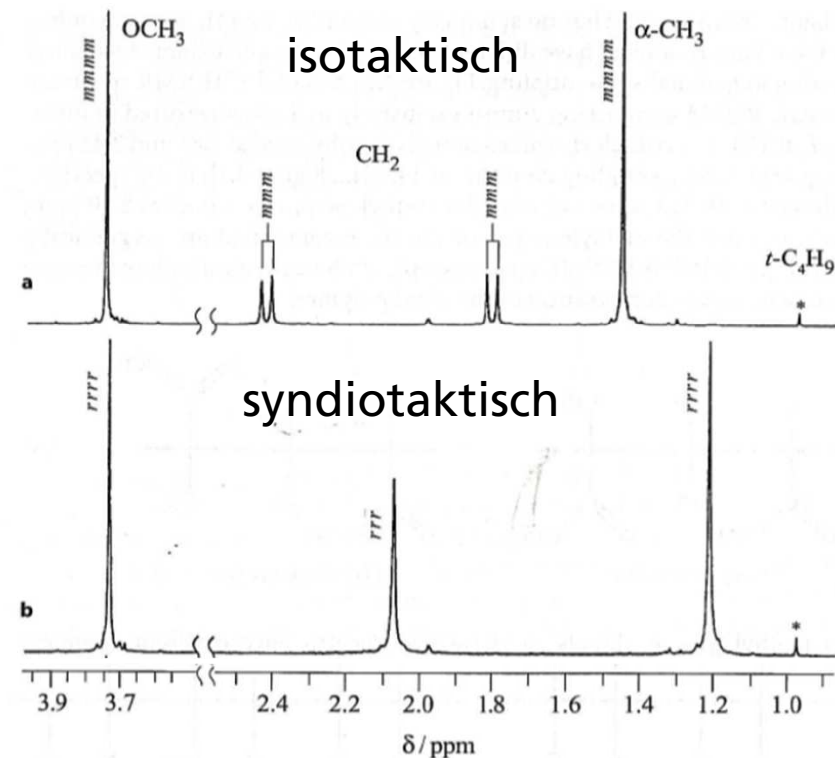
F. Malz, J.-H. Arndt, J. Balko, B. Barton, T. Büsse, D. Imhof, R. Pfaendner, K. Rode, R. Brüll, Analysis of the molecular heterogeneity of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate-co-adipate) blends by hyphenating size exclusion chromatography with nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, *Journal of Chromatography A*, Volume 1638, 2021, 461819,

Seite 12

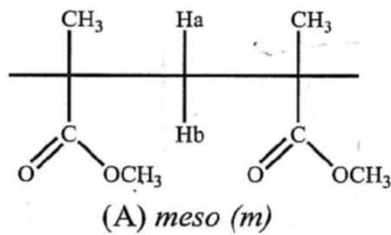
Stereoselektivität

- Taktizität von Polymeren:
 - beschreibt wiederkehrende räumliche Anordnung von Seitenketten (isotaktisch, ataktisch, syndiotaktisch)
 - Generell nur bei Polymeren mit asymmetrischen Monomer
 - Können teilweise bereits mit der ^1H NMR analysiert werden

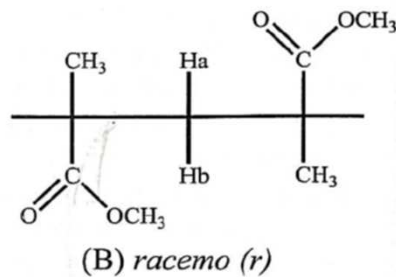
BSP: PMMA



Begründung: Taktizität von PMMA

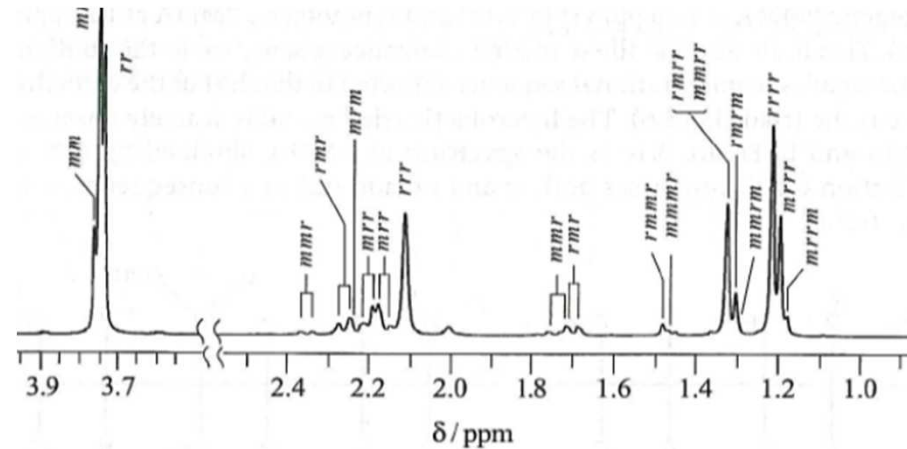


H_a und H_b sehen unterschiedliche Nachbarn, haben daher unterschiedliche Lagen im Spektrum



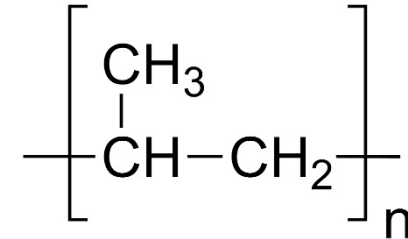
H_a und H_b sehen gleiche Nachbarn, haben daher gleiche Lagen im Spektrum

¹H-NMR von ataktischen PMMA

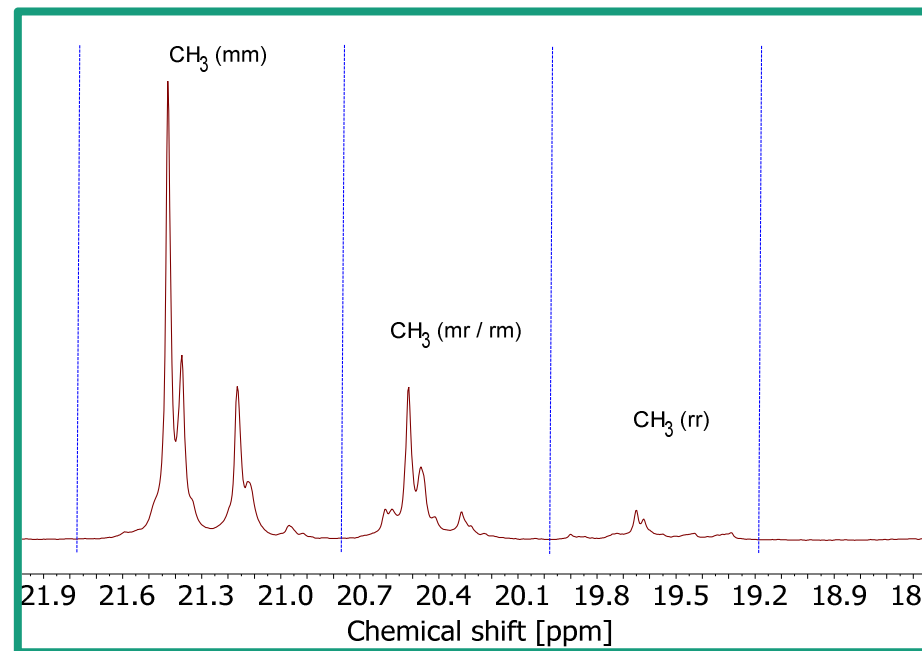


Taktizität: Polypropylen (einfaches Beispiel)

- Polypropylen: isotaktisch, ataktisch, syndiotaktisch



- ^{13}C NMR heranziehen



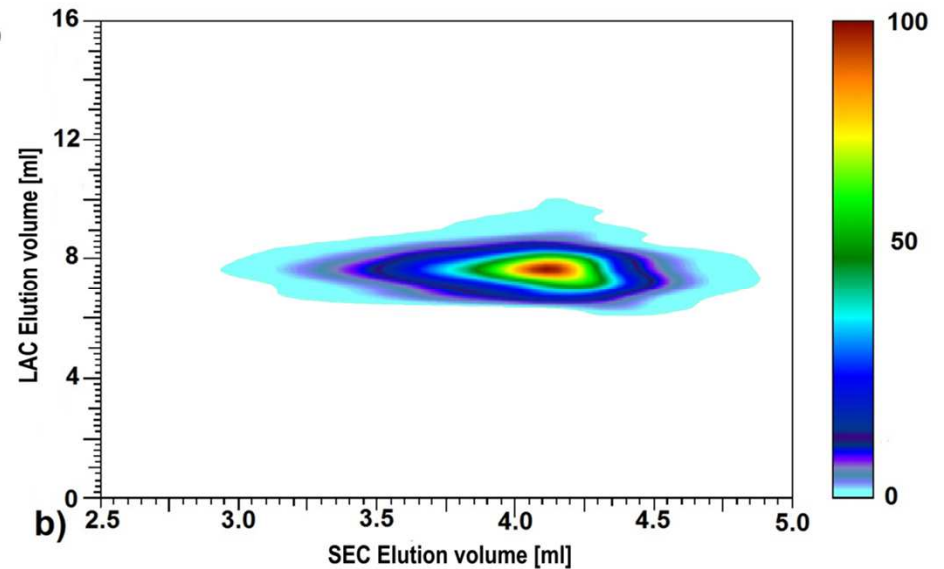
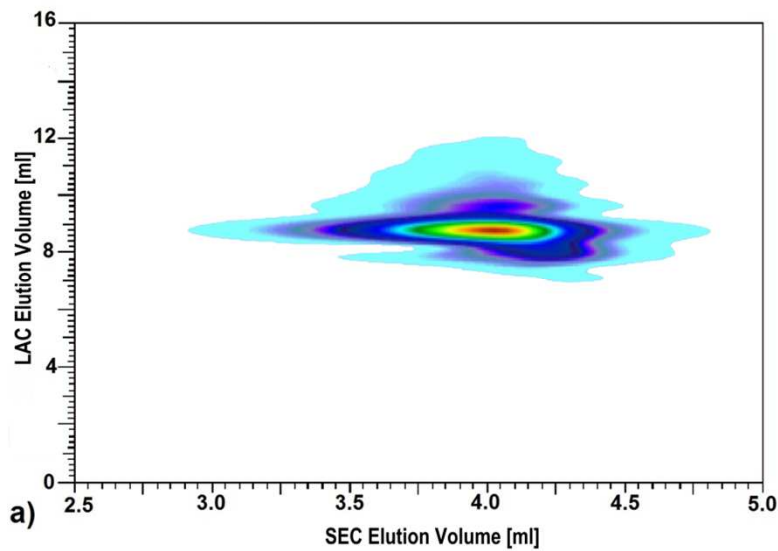
- Durch Vergleich der Integrale (Signalflächen) Taktizität einfach bestimmbar

2-dimensionale LC von Poly-1-Okten

Contour plots of

sample B

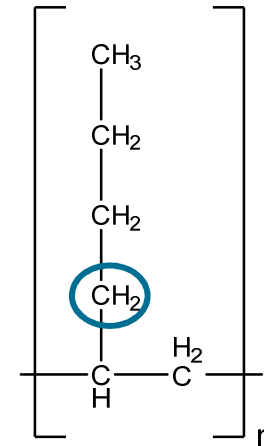
sample D



2D-LC (HPLC→SEC): Verteilung in beiden Dimension. Verteilung in LAC-Dimension weist auf Fraktionen mit unterschiedlichen Tatktizitäten hin.

Taktizität: Poly-1-Okten (komplexeres System)

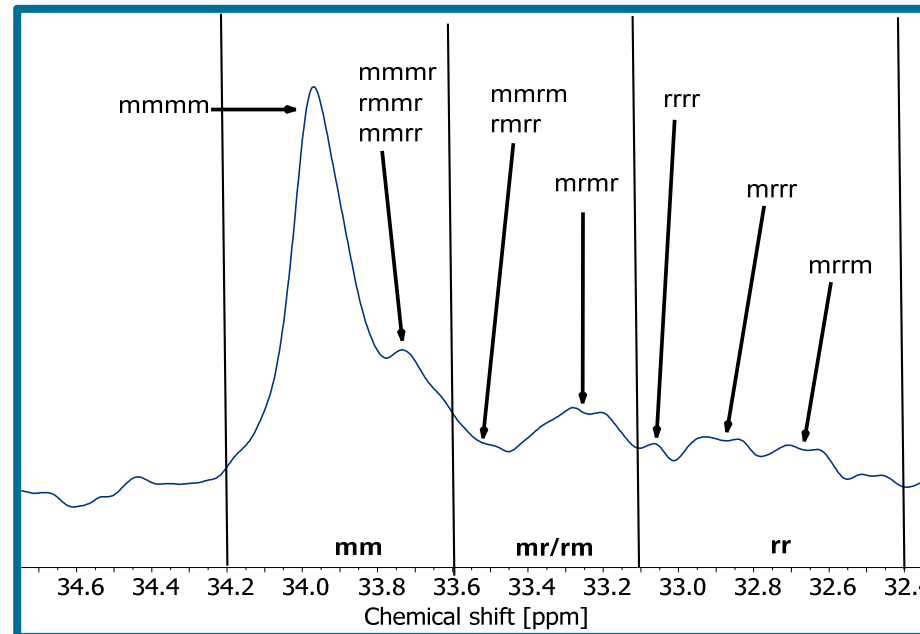
- Methylgruppe (CH₃) sieht kein Einfluss der Taktizität
- Alpha-C der Seitenkette wird herangezogen



- Triaden und Pentaden zuordnen (Galland et al.)

G.B. Galland, L.F. Da Silva, A. Nicolini, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 43 (2005) 4744

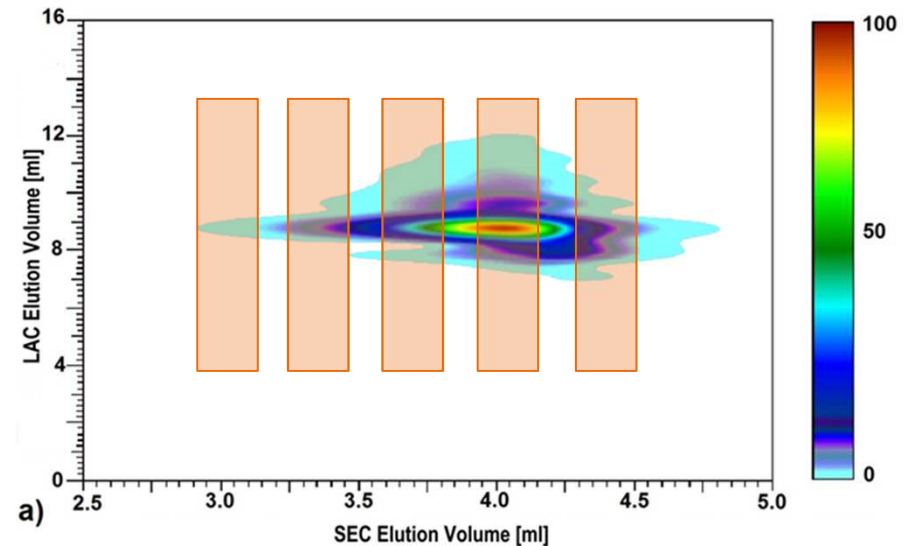
- Auswertung mittels Integration nicht möglich,
- Daher Deconvolution



Seite 17

Taktizität in Abhängigkeit von chemischer Zusammensetzung

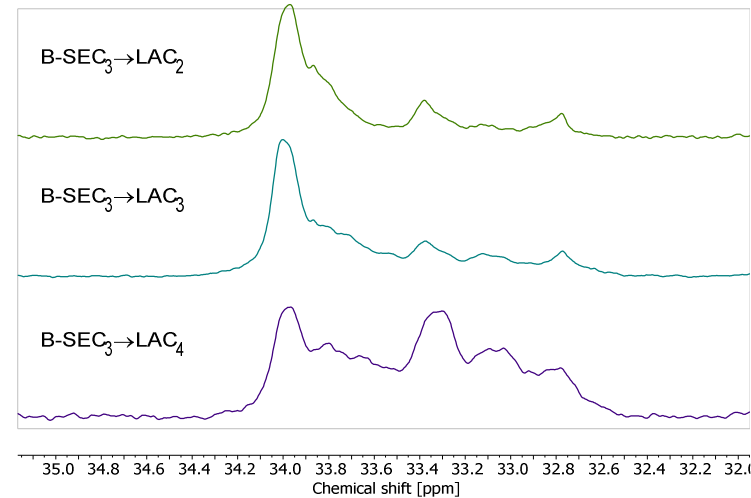
- ^{13}C -NMR liefert nur Mittelwert
- Lösung: offline LAC-NMR



- **ABER: niedermolekulares Poly-1-Okten, d.h. LAC trennt teilweise auch nach Molmasse**
- Lösung: Inverse 2D-LC, d.h. SEC x LAC, online

Taktizität Poly-1-Okten: SEC x LAC mit ^{13}C -NMR

- Taktizität ändert sich, von isotaktisch zu ataktisch

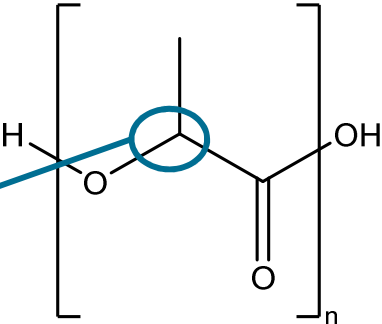


LAC fractions		mmmm [%]	mmmr rmmr mmrr [%]	mrrm rmmm [%]	mrmm [%]	rrrr [%]	mrrr [%]	mrrm [%]
Sample	SEC ₃ →LAC ₂	46	29	0.01	11	3	4	8
B	SEC ₃ →LAC ₃	42	24	5	8	4	8	10
	SEC ₃ →LAC ₄	20	21	4	13	14	16	12

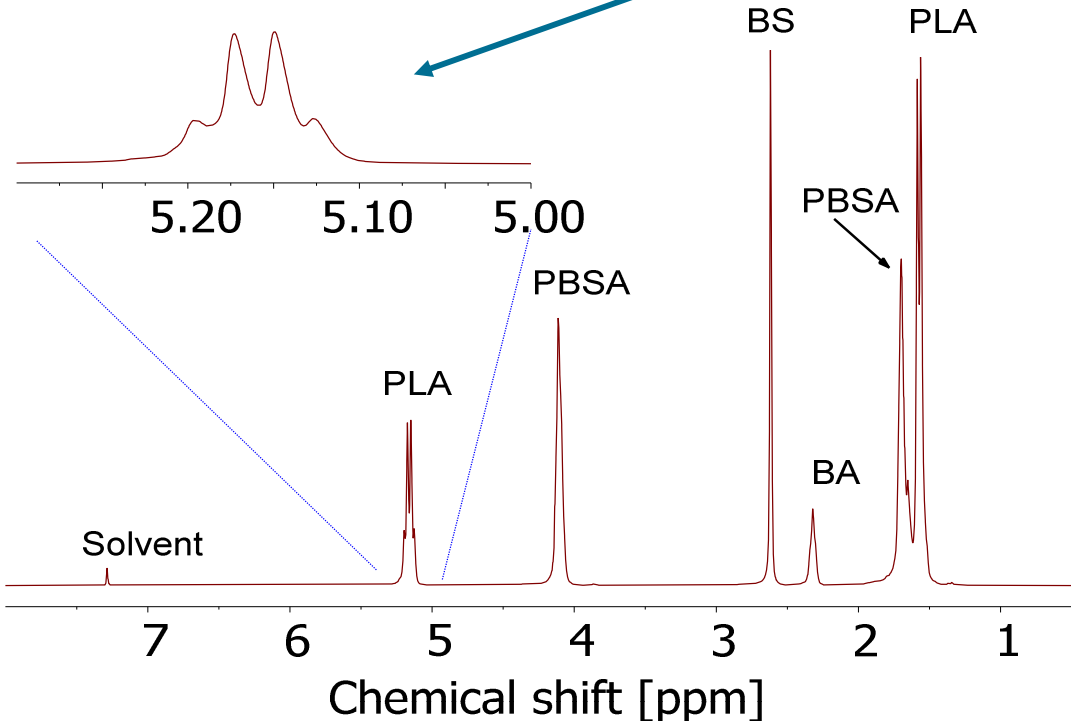
- Beweis erbracht, LAC trennt nach Taktizität

K. Rode, F. Malz, J-H. Arndt, T. Macko, G., Y. Yu, R. Brüll, Studying the bivariate tacticity distribution of poly-1-octene using two-dimensional liquid chromatography coupled with NMR, Polymer, Volume 174, 2019, Pages 77-85,

Taktizität: Biobasierte Kunststoffe PLA



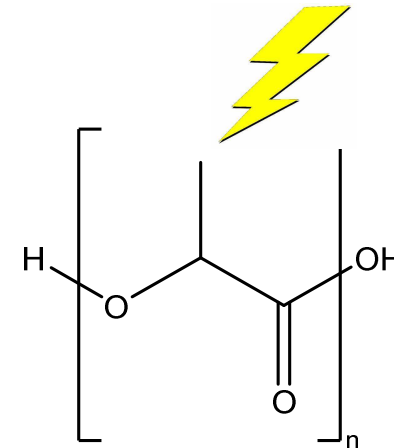
■ ¹H-NMR eines PLA / PBSA Blends:



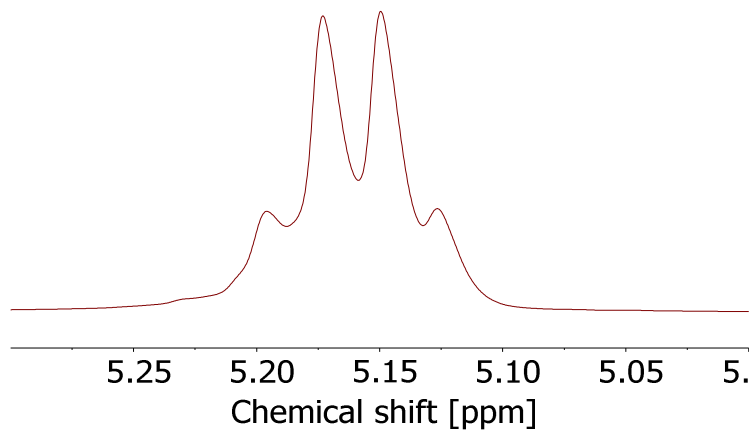
- Keine Signale, die auf unterschiedliche Taktizitäten hinweisen
- Grund: Multiplett
- Lösung: Multiplett muss zum Singulett werden

Homoentkopplung

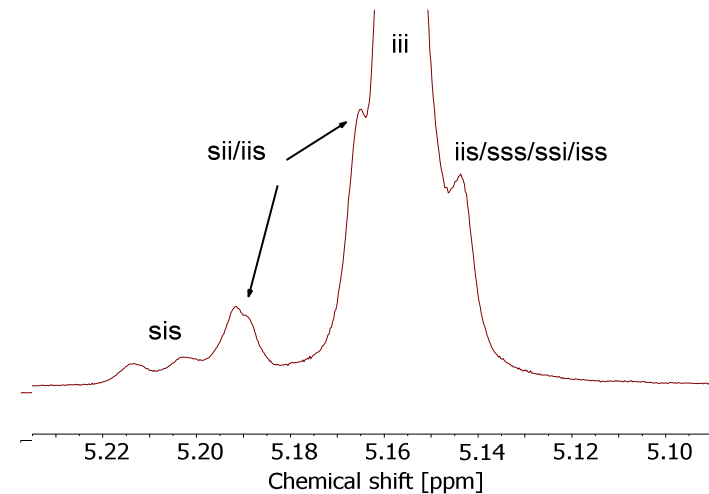
- Zerstörung der H-H-Kopplung durch Einstrahlen auf Methyl-Gruppe:
- Multiplett wird zum Singulett



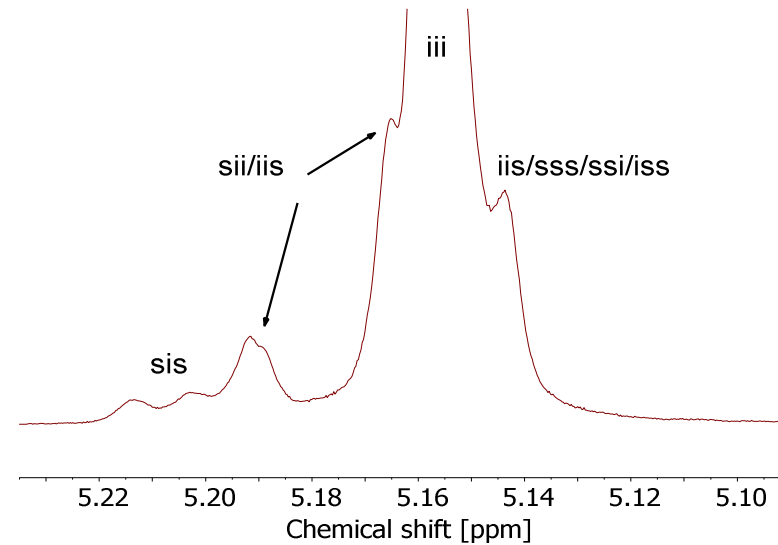
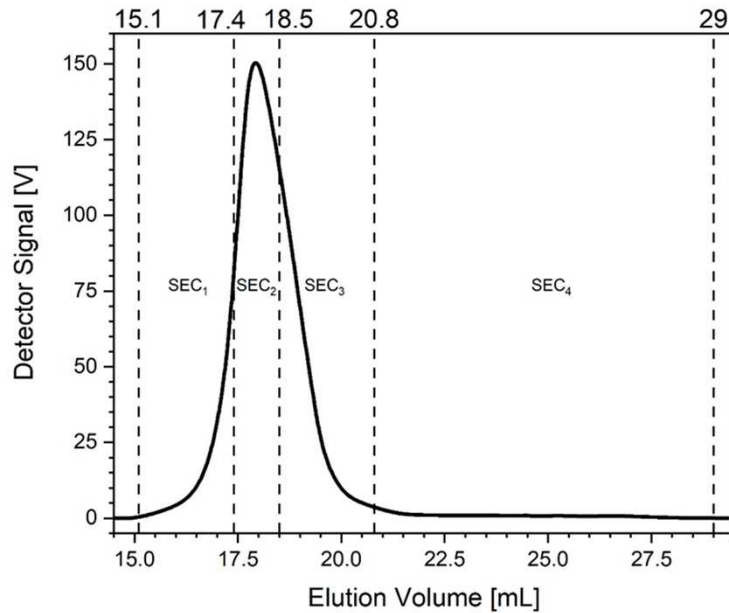
¹H-NMR



Homoentkoppeltes ¹H-NMR



Taktizität PLA: offline SEC-NMR Kopplung

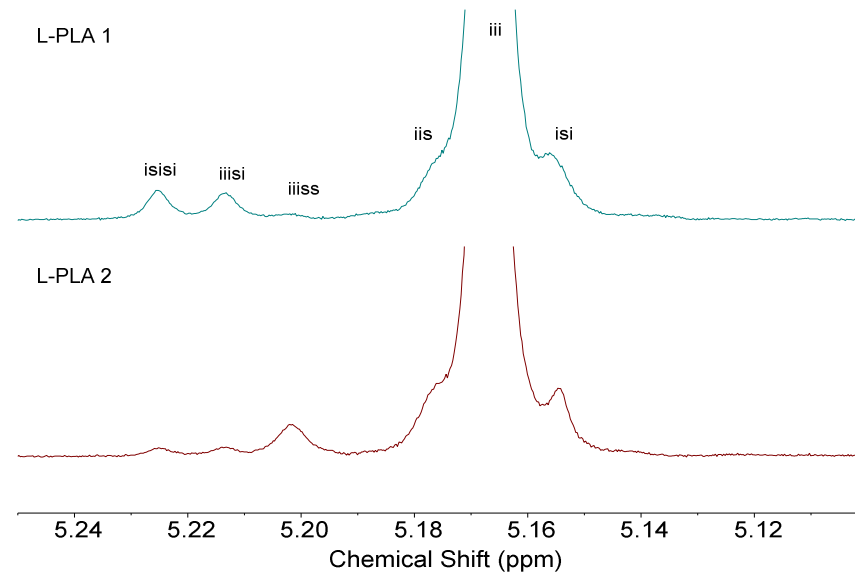


	diads [wt%]			
	sis	sii/iis	iii	isi/sss/ssi/iss
Sample C	1	4	87	8
Fraction C-SEC ₁	4	6	81	8
Fraction C-SEC ₂	1	3	88	7
Fraction C-SEC ₃	2	4	87	7
Fraction C-SEC ₄	2	4	86	6

- Hochmolekulare Fraktion SEC₁ weist abweichende Taktizität auf.

Taktizität zur Reinheitsbestimmung von L-PLA

- L-PLA enthält „Verunreinigungen an D-PLA und meso-PLA
- iii: L-PLA
- isisi / iiisi: D-PLA
- iiiss: meso-PLA
- Probe PLA 2 weist intensiveres iiiss-Signal auf



NMR kann aber nicht zwischen D- und L-PLA unterscheiden

Probe	L-Lactid [%]	D-Lactid [%]	Meso-Lactid [%]
L-PLA 1	95,8	4,0	0,2
L-PLA 2	94,5	0,7	4,8

Zusammenfassung

- NMR kann Sequenzen von Copolymeren (Regioselektivität) und Taktizitäten (Stereoselektivität) quantifizieren. Liefert wichtigen Beitrag zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.
- Vertiefte Betrachtung liefert die offline-Kopplung von LC und NMR. Man erhält Informationen über die Verteilung der Regio- und Stereoselektivitäten.