Spectroscopia de Rezonanta Magnetica Nucleara: fundamente generale si aplicatii la polimeri

Prefata

Acest curs este destinat cercetatorilor institutului, in special celor tineri. Este compus din doua parti: prima parte se refera relativ succint la fenomenele de baza si tehnicile spectroscopiei RMN, in timp ce in partea a doua sunt prezentate aplicatii la studiul polimerilor in ceea ce priveste structura si microstructura, cinetici de polimerizare si modificare, morfologie, reticulare si interactii. Se acorda o extindere semnificativa utilitatii spectrelor obtinute pe probe solide, considerand ca acestea vor deveni necesare, cel putin pentru tratarea polimerilor ca materiale.

Cursul este adresat atat sintezistilor, cat si celor interesati de aprofundarea microstructurii, morfologiei, proceselor care implica compusi macromoleculari, dar nu numai. Prin acest curs incercam sa-i ajutam pe cei care s-ar afla in situatia (i) ca au obtinut spectre RMN, inregistrate de ei sau de grupul de la RMN, dar trebuie sa le interpreteze corect pentru rezolvarea unor probleme concrete sau (ii) isi proiecteaza studii in care spectroscopia RMN este indispensabila. Speram sa fie util si pentru generarea de idei. Nu-si propune, cel putin in aceasta etapa, sa prezinte detalii experimentale, cum ar fi realizarea probelor sau conducerea de tehnici speciale, de exemplu, experiente de RMN multipla.

Pentru eficienta, cursul se va desfasura dupa cum urmeaza:
(1) In prima etapa, notele de curs, intr-o forma mai mult sau mai putin explicativa, pot fi vizionate pe pagina institutului, in folderul Files (www.icmpp.ro/files.html). In cursul lunii mai a. c. se asteapta de la toti cei interesati, indiferent de nivelul de cunoastere a domeniului, propuneri de subiecte care sa fie tratate in expunerea audio-vizuala a cursului.
(2) Expunerea audio-vizuala va fi in luna iunie a. c.. In cadrul acesteia sau dupa , functie de subiectele propuse, care pot fi chiar rezolvari de probleme concrete, s-ar putea organiza si sedinte de seminar/workshop.

Consideram ca prin aceasta modalitate de desfasurare a cursului se poate realiza (i) auto-introducerea in domeniu a celor care sunt mai putin sau deloc initiati si (ii) se da posibilitate de participare, de dorit interactiva, celor interesati, inclusiv celor foarte ocupati in urmatoarele saptamani.

Aprilie 2015 Dr. Virgil Barboiu

Cuprins

Partea I-a: Fundamente si tehnici ale spectroscopiei si imagisticii RMN

1. Fenomenul RMN (p. 5)
1.1. Conditionarea fenomenului RMN
1.2. Magnetismul nucleelor
    1.2.1. Spinii nucleelor: reguli empirice
    1.2.2. Compozitia nucleelor, particule constituiente
    1.2.3. Despre particulele elementare (fundamentale)
1.3. Nuclee magnetice in aplicatii ale RMN

2. Descoperiri, pionierat, etape de dezvoltare (p. 8)
2.1. Descoperiri si experiente de pionierat
2.2. Etape de dezvoltare si aplicatii

3. Organizarea expunerii privind explicarea, calcularea si obtinerea spectrelor RMN (nuclee cu spin 1/2) (p. 9)
3.1. Explicarea fenomenologica a spectrelor RMN, de la simplu la complex
3.2. Modalitati de explicarea semnalelor RMN si calcularea spectrelor
3.3. Metode si tehnici experimentale de obtinere a spectrelor RMN

4. Explicarea fenomenologica a semnalelor si spectrelor RMN (p. 10)
4.1. Cazul unui nucleu dezvelit de electroni (bare nucleus):
    4.1.1. Rezonanta magnetica elementara (p. 10)
4.2. Cazul unui ansamblu statistic de nuclee dezvelite de electroni: (p. 11)
    4.2.1.Intensitatea semnalului RMN
4.3. Nucleu intr-un atom izolat: (p. 11)
    4.3.1. Ecranare diamagnetica, deplasare chimica
    4.3.2. Spectre de inalta rezolutie
4.4. Nuclee diferite chimic apartinand unei molecule izolate: solutii diluate, starea de gaz (p. 13)
    4.4.1. Deplasarea chimica: (p. 13)
        4.4.1.1. Domenii de deplasari chimice pentru semnalele de hidrogen-1 si reguli empirice de estimare
        4.4.1.2. Domenii de deplasari chimice pentru semnalele de carbon-13 si reguli empirice de estimare
        4.4.1.3. Factori care determina/influenteaza deplasarea chimica
    4.4.2. Forma semnalelor datorata cuplajelor magnetice internucleare scalare (p. 16)
        4.4.2.1. Cuplajul internuclear spin-spin sau scalar
        4.4.2.2. Echivalenta magnetica
        4.4.2.3. Explicarea cuplajului spin-spin internuclear
    4.4.3. Intensitatea relativa a semnalelor (p. 18)
4.5. Nuclee diferite chimic in sisteme multimoleculare: interactii intra si intermoleculare (p. 19)
4.6. Comparatie intre spectrele de hidrogen-1 si carbon-13 (p. 20)
4.7. Cateva exemple de utilizare a spectrelor RMN (p. 21)

5. Aparatura si probe (p. 22)
5.1. Probe studiate
5.2. Aparatura (p. 22)
    5.2.1. Cerinte necesare pentru orice tip de aparatura
    5.2.2. Aparatura cu excitare prin baleierea conditiei de rezonanta (excitare cu unda continua)
    5.2.3. Aparatura cu excitare cu impulsuri de r.f. si analiza Fourier a raspunsului probei

6. Modelul vectorial al miscarii "clasice" a spinilor in camp magnetic (p. 24)

7. Spectre de RMN multipla (p. 25)
7.1. Spectre de Dubla RMN, variante 1D: Transfer de populatii: $\gamma B_2 < 1/T_2$; Tikling: $\gamma B_2 > 1/T_2$; n Indor: $\gamma B_2 \approx 1/T_2 \pm \varepsilon$; Decuplaj de spin: $\gamma B_2 >> \Sigma J_i$; Exemplificari pe un sistem AX
7.2. Spectre de Dubla RMN, tehnici 2D
7.2.1. Sisteme homonucleare: COSY; TOCSY; NOESY
7.2.2. Sisteme heteronucleare: DEPT; COSY {H – C}; HMQC }; HSQC; HETCOR
8. Principiile imagisticii de RMN (MRI) (p. 27)

9. RMN de inalta rezolutie pe solide (SS-NMR) (p.28)

Partea a II-a. Utilizarea metodelor RMN in domeniul polimerilor

1. Aspecte de stiinta polimerilor (p. 30)
1.1. Inceputurile stiintei polimerilor
1.2. Observatii RMN la mijlocul anilor ‘960
1.3. Structura moleculara (chimica) a polimerilor (p. 31)
1.4. Masa moleculara (p. 33)
1.5. Structuri supramoleculare (p. 34)
1.6. Morfologia starii solide (structura fizica) (p. 35)
1.7. Proprietati pentru prelucrare
1.8. Proprietati de utilizare
1.9. Utilitatea metodelor RMN in domeniul polimerilor

2. Spectroscopie RMN pe polimeri in solutie (p. 36)
2.1. Identificari de structura chimica si determinari de masa moleculara: homopolimeri, copolimeri bloc, copolimeri statistici (9. 36)
2.2. Studii de cinetica: polimerizarea radicalica, reactii pe polimeri (p. 38)
2.3. Microstructura homopolimerilor liniari: (p. 44)
2.3.1. Tacticitatea: diverse aspecte si definitii
2.3.2. Modele de aditie si probabilitati de formarea secventelor (p. 45)
2.3.3. Izomeria de pozitie
2.3.4. Izomeria structurala sau geometrica (p. 47)
2.3.5. Defecte in polimeri
2.3.6. Efectele intercatiilor electrice asupra scindarii semnalelor (p. 48)
2.4. Microstructura copolimerilor liniari: (p. 49)
2.4.1. Diverse asspecte si definitii
2.4.2. Cinetica copolimerizarii si parametrii modelului terminal (p. 50)
2.4.3. Secventare din spectre RMN (p. 52)
2.4.4. Rapoarte de reactivitate si lungimi medii de secvente
2.5. Determinarea constantei de asocieere cu ajutorul sp[ectyrelor RMN (p. 54)
2.5.1. Cum se reflecta interactiile moleculare in spectrele partenerilor
2.5.2. Interactii donor-acceptor in copolimeri (p. 55)
2.5.3. Interactii electrostatice in amestecuri (p. 56)

3. Spectroscopie RMN pe polimeri in stare solida (p. 57)
3.1. Inceputurile si motivarea spectroscopiei SS-NMR la polimeri
3.2. Experiente de pionierat pe polietilena (p. 58)
3.3. Identificari structura chimica
3.4. Aplicatii diverse: (p. 61)
- Mobilitatea moleculara si rezoluti spectrelor SS-NMR
- Informatii despre polietilena din spectre de carbon: cristalinitate, morfologie bifazica, efectele temperaturii asupra deplasarilor chimice si largimii semnalelor
- Informatii despre polipropilena
- Informatii despre poli(etilen tereftalat)
- Amestecuri de polimeri si miscibilitate

- Polimeri reticulati
- Polimeri electroconductori
- Polimeri siliconici
- Informatii asupra tacticitatii poli(vinil alcoolului): scindarea semnalului carbonului metin, efecte de solvent, hidratare si alungire
- Morfologia PTFE

Mentiune: O parte din exemplele din capitolul II. 3 au fost preluate din cartea lui **Isao Ando** si **Tetsuo Asakura "Solid State NMR of Polymers**" (Elsevieer 1998), **care se gaseste la biblioteca institutului**.

Partea I-a: Fundamente si tehnici ale spectroscopiei si imagisticii RMN

Dependenta frecventei, intensitatii si relaxarii semnalului de absorbtie de RMN de mediul din jurul nucleelor

1. Fenomenul RMN

1.1. Conditionarea fenomenului RMN

RMN necesita interactie intre nucleu si campul magnetic, ***B***.

O astfel de interactie are loc daca nucleul este magnetic, adica poseda moment magnetic, μ_n.

Momentul magnetic nuclear este o consecinta a momentului cinetic de spin nuclear, $I \cdot \hbar$, factorul γ din relatia $\mu_n = \gamma \cdot I \cdot \hbar$ fiind raportul giromagnetic, o caracteristica a nucleului respectiv, impreuna cu I, numarul de spin nuclear.

Vectorul spin nuclear, $I \cdot \hbar$, poate avea $2I+1$ directii fata de un camp magnetic, proiectiile fiind $m \cdot \hbar$ unde m, numarul cuantic azimutal, ia valori de la $-I$ **la** $+I$.

Corespunzator, energia de interactie magnetica, care este produsul scalar $\mu_n B = m \gamma \hbar B$, poseda $2I+1$ nivele egal distantate cu $\Delta E_m = \gamma \hbar B$

Conditia de RMN: Excitarea nivelelor cu fotoni $h \upsilon = \gamma \hbar B$, deci cu frecventa

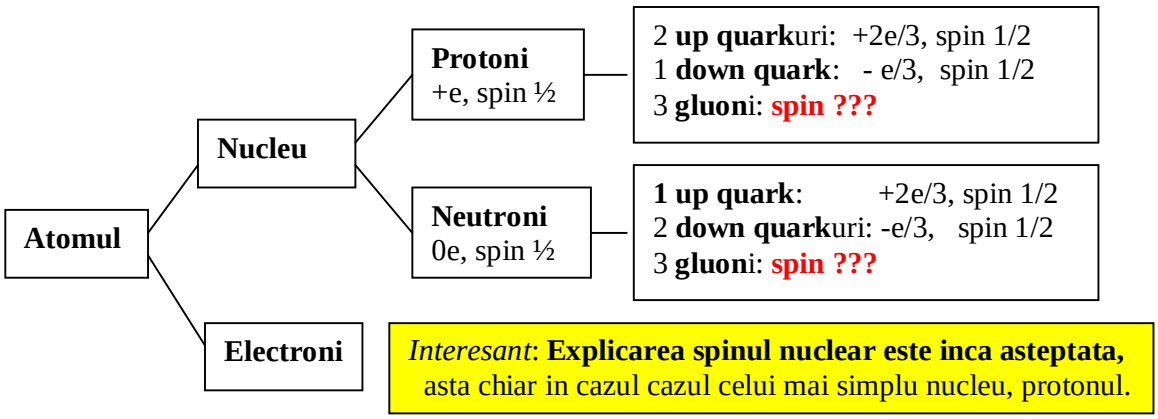
$\upsilon = \gamma B / 2\pi$ sau $\omega = \gamma B$

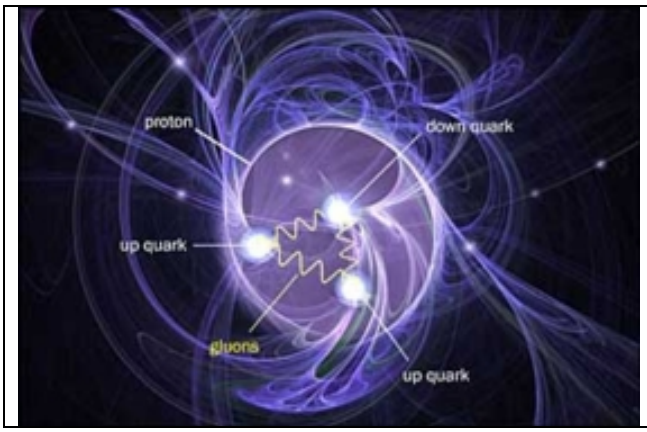
1.2. Magnetismul nucleelor

1.2.1.Spinii nucleelor: reguli empirice

Numar de protoni	Numar de neutroni	Numarul de spin, I	Exemple	
par	**par**	zero	I=0: $^{4}He_{2}$, $^{12}C_{6}$, $^{16}O_{8}$	
par	**impar**	semiintreg	I=1/2: $^{13}C_{6}$, $^{29}Si_{14}$	$^{9}Be_{4}$ (3/2), $^{17}O_{8}$ (5/2)
impar	**par**	semiintreg	I=1/2: $^{1}H_{1}$, $^{3}H_{1,}$ $^{15}N_{7}$, $^{19}F_{9}$, $^{31}P_{15}$	$^{7}Li_{3}$ (3/2), $^{11}B_{5}$ (3/2), $^{23}Na_{11}$ (3/2)
impar	**impar**	intreg	I=1: $^{2}H_{1}$, $^{14}N_{7}$	$^{10}B_{5}$ (3)

1.2.2. Compozitia nucleelor, particule constituiente





Proton Spin Mystery Gains a New Clue

Physicists long assumed a proton's spin came from its three constituent quarks. New measurements suggest particles called gluons make a significant contribution

Protons have a constant spin that is an intrinsic particle property like mass or charge. Yet where this spin comes from is such a mystery it's dubbed the "proton spin crisis."

1.2.3. Despre particulele elementare (fundamentale)

Fermionii - spin semi-intreg: **1/2**, 3/2, 5/2 - poarta sarcina electrica - principiul excluziunii a lui Pauli - asociati **materiei**	**Quark**-urile, **q**, spin 1/2 **Leptonii**, spin 1/2 **Electronul**, **e**, spin 1/2 Nu se cunosc fermioni cu spin diferit de 1/2

Bozonii - spin intreg: 0, **1**, 2, .. - nu poarta sarcina electrica - statistica Bose-Einstein - asociati **interactiilor**	**Foton**ul, spin 1 **Gluon**ii, spin 1, interactii tari **Bozon**ii W si Z, spin 1, interactii slabe Bozonul Higgs, spin 0, particula lui Dumnezeu, 2013 Nu se cunosc bozoni cu spin mai mare decat 1. Spinul bozonilor este o proprietate intrinseca, nu poate fi asociat unei miscari de sarcina electrica.

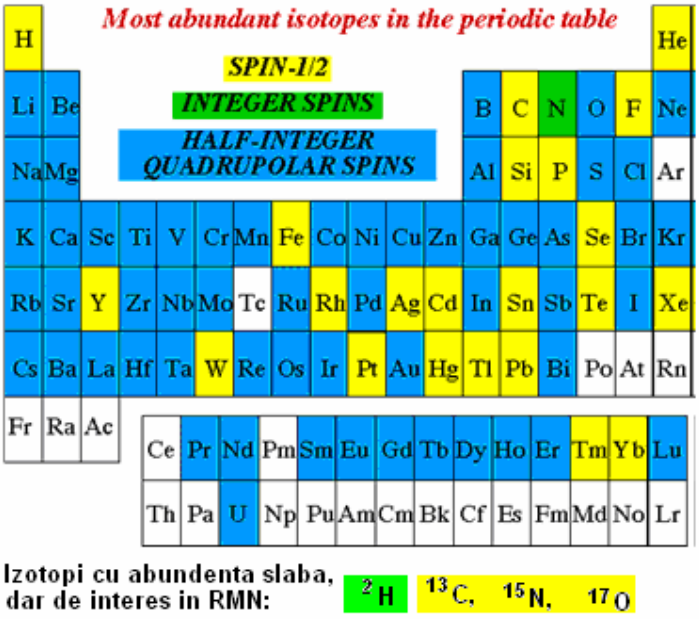
Dilema: **Particulele elementare nu au structura interna**. Cu exceptia electronilor, **particulele eleementare nu se gasesc ca atare, ci numai in compozitia particulelor complexe.**

1.3. Nuclee magnetice in aplicatii ale RMN

Particula	Spinul I in ħ	Momentul magnetic μ_n*	$\nu/B^{\#}$ MHz/T	Abundenta naturala (%)	Sensibilitatea relativa	
Electronul, e	1/2	-1836	28 025			
Protonul, p, ^{1}H	1/2	+2.793	42.5781	99.98	1.00	**1**
Deuteronul, ^{2}H	1	+0.857	6.5357	0.015	0.0096	
Neutronul	-1/2	-1.913	29.1667			
^{14}N	1	0.403	3.076	99.63	0.0010	
^{15}N	1/2	-0.283	4.315	0.365	0.0010	
^{13}C	1/2	0.702	10.71	1.108	0.0159	**5**
^{17}O	5/2	-1.893	5.772	0.037	0.0291	6
^{19}F	1/2	2.627	40.08	100	0.833	2
^{23}Na	3/2	2.216	11.2618	100	0.0925	
^{29}Si	1/2	-0.555	8.458	4.70	0.0784	3
^{31}P	1/2	1.130	17.2349	100	0.0663	4

* μ_n in unitati de magneton nuclear $\mu_N = 5.05078 \cdot 10^{-27}$ JT^{-1}

$^{\#}$ ν/B (MHz/T) = 10^{-6} γ (rad T^{-1} sec^{-1})/2π



.

2. Descoperriri, pionierat, etape de dezvoltare

2.1. Descoperiri si experiente de pionierat

1924 - primele indicii privind momentul magnetic nuclear prin evidentierea structurii hiperfine a spectrelor electronice (ipoteza **Pauli**),

1933 – masuratori de moment magnetic nuclear pe fascicole moleculare de hydrogen (**Stern** si Gerlach),

1937 – observarea semnalului RMN pe fascicole moleculare de LiCl (**Rabi**),

1945 – observarea primelor semnale RMN pe molecule in stare normala:
Purcell, Torey si Pound la parafina, si
Bloch, Hansen si Packard la apa,

1949-50 – deplasarea chimica la metale (Knight), azot-14 (Proctor si Yu), proton (Linstrom si Thomas),

1951 – primul spectru de inalta rezolutie (Arnold si al, la etanol); cuplajul spin-spin (Proctor si Yu).

1966 – cresterea importanta a sensibilitatii prin tehnoca excitarii cu pulsuri scurte dar puternice de r.f. (**Ernst** cu echipa de la Varian)

1980-90 – tehnici pentru structuri 3D la biopolimeri (**Wuthrich**)
- imagistica prin RMN (**Lauterbur** si **Mansfield**)

2.2. Etape de dezvoltare si aplicatii

anii 1950: RMN de i. r. pe lichide pentru structura moleculara la molecule relativ mici; RMN de banda larga pe probe solide

anii 1960: perfectionarea aparaturii, frecventa pt RMNH-1 crescand de la 40 la 100 MHz, primele spectre RMNC-13

anii 1970: continua perfectionarea aparaturii: excitarea cu monopulsuri si analiza FT; criomagnetii; fundamentele excitarii multipuls; microstructura polimerilor

anii 1980: spectre RMN de i.r. pe solide (MAS); spectre 2D si 3D; imagistica RMN; spectre localizate

anii 1990: cresterea frecventei la 400-600 MHz si chiar la 800-900 MHz

J. D. Roberts (Caltech), Chem. Rev., 1991, p.1305

The appropriate theme for magnetic resonance spectroscopy is “Die Moldau”. Springing from the first simple, but elegant, experiments of Bloch and Purcell, gaining strength and momentum from applications to structural chemistry, and becoming an enormous and powerful river of knowledge and power through its enlarged scope by introduction of superconducting magnets, Fourier transforms, and multipulse excitations, today NMR is the only viable method for determining conformations of complex molecules in solutions. It has wrought a revolution in medicine through magnetic resonance imaging and will do so again as the result of the emerging noninvasive and selective magnetic resonance spectroscopic analysis of living humans. The major role of Richard Ernst in the latter stages of this revolution has been recognized by the 1991 Nobel Prize in Chemistry. Further, there is clearly much, much more to come.

3. Organizarea expunerii privind explicarea, calcularea si obtinerea spectrelor RMN
(referire numai la spectrele nucleelor cu spin 1/2)

3.1. Explicarea fenomenologica a spectrelor RMN, de la simplu la complex

1 – Nucleu dezvelit de electroni (bare nucleus), cazul nucleului singular (fenomenul virtual)

2 – Ansamblu de nuclee dezvelite de electroni (fascicole moleculare, intensitatea semnalului)

3 – Nucleu intr-un atom izolat (ecranarea diamagnetica -> deplasarea chimica)

4 – Nuclee diferite chimic apartinand unei molecule izolate (cuplaje internucleare, forma si intensitatea relativa a semnalelor, spectre cvasireale)

5 - Sisteme multimoleculare (spectre reale, interactii intermoleculare, ...)

3.2. Modalitati de explicarea semnalelor RMN si calcularea spectrelor

1 – Tratarea cuato-mecanica a proceselor la scara atomo-moleculara: nivele de energie magnetica, populatii si tranzitii

2 – Tratarea vectoriala: miscarea neperturbata si perturbata a vectorului magnetizare nucleara: modalitate utila in special pentru excitarea cu pulsuri

3 – Simularea spectrelor cu metoda hamiltonianului de spin

3.3. Metode si tehnici experimentale de obtinere a spectrelor RMN

1 – Metoda “continuous wave excitation”: baleierea succesiva a semnalelor: la un moment dat este exitata rezonanta unui singur tip de nuclee

2 – Tehnica raspunsului tranzitoriu pentru masuratori de timp de relaxare spin-retea

3 – Metoda excitarii repetitive cu monopulsuri si transformarea Fourier a raspunsului dupa fiecare puls: excitarea cvasisimultana a intregului spectru

4 – Tehnici de excitare cu multipulsuri pentru obtinerea de efecte de rezonanta multipla, spectre 2D si 3D de diverse tipuri, etc

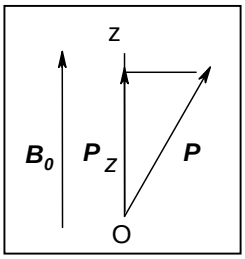
4. Explicarea fenomenologica a semnalelor si spectrelor RMN
(referire numai la nucleele cu spin 1/2)

4.1. Cazul unui singur nucleu dezvelit de electroni (bare nucleus):

4.1.1. Rezonanta magnetica elementara

Se refera la orice particula care poseda moment de spin nenul.

Fie o particla de spin ***P***



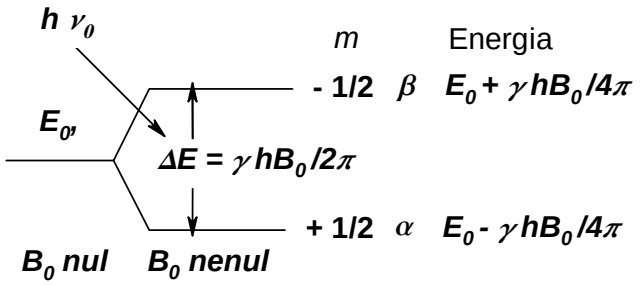
Modulul vectorului spin: $P = \hbar [R (R+1)]^{1/2}$
unde R este numarul cuantic de spin
$R = s = ½$ pentru electron, si
$R = I$ pentru nucleu

Proiectia $P_z = \hbar m$
unde m este numarul cuantic azimutal (magnetic)
ale carui valori sunt $R, R-1, R-2, \ldots -R+1, -R$, in general, si
$I, I-1, I-2, \ldots -I+1, -I$ pentru nuclee

Cand $B_0 \neq 0$

Energia magnetica are expresia $E_m = - \mu_z \cdot B_0$ unde $\mu_z = \gamma P_z = \gamma m \hbar$ deci $E_m = - \gamma m \hbar B_0$

In cazul nucleelor cu spin I = 1/2, cum sunt ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, etc, $m_1 = +1/2$ si $m_2 = -1/2$
deci nucleul se poate gasi in una din urmatoarele 2 stari energetice:
$E_\alpha = E_0 - \gamma \hbar B_0 /2$ sau $E_\beta = E_0 + \gamma \hbar B_0 /2$



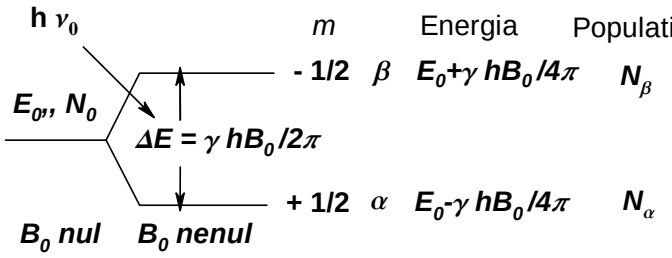
Conditia de absorbtie RMN: $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$

Rezulta: - pozitia (in frecventa) a semnalului RMN: $\upsilon_0 = \gamma B_0 / 2\pi$

4.2. Cazul unui ansamblu statistic de nuclee dezvelite de electroni:

4.2.1. Intensitatea semnalului RMN

Consideram un ansamblu format din N_0 nuclee identice



Relatii intre populatii:

$N_\beta = N_\alpha \exp(-\Delta E/kT)$ conform statisticii Boltzmann

Cum $\Delta E/kT = 10^{-6} << 1$ rezulta $N_\alpha = N_0/(2 - \Delta E/kT)$

$N_\beta = N_0 (1 - \Delta E/kT)/(2 - \Delta E/kT)$

si $\Delta N = N_\alpha - N_\beta = N_0 \Delta E/kT$

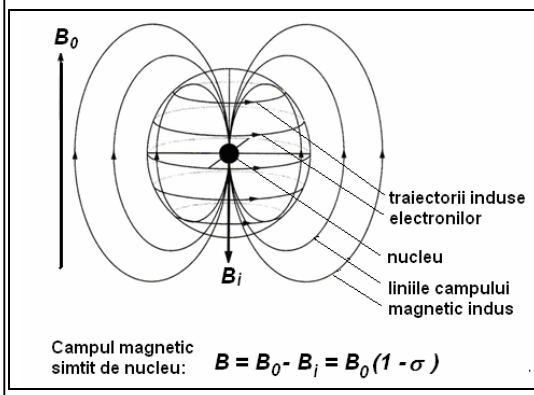
Rezulta pentru semnalul RMN:

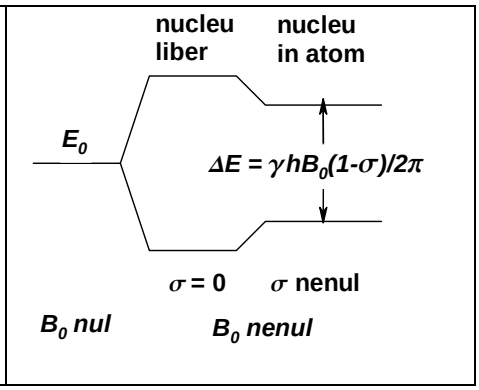
- intensitatea proportionala cu: ΔN **adica cu** $N_0 \gamma B_0$ **ca tensiune**

$h \upsilon_0 \Delta N$ **adica cu** $N_0 \gamma^2 B_0^2$ **ca putere**

4.3. Nucleu intr-un atom izolat

4.3.1. Ecranare diamagnetica, deplasare chimica





Rezulta: - **pozitia (in frecventa) a semnalului RMN:** $\upsilon = \upsilon_0 (1 - \sigma)$

unde $\upsilon_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ **iar** σ **este constanta de ecranare diamagnetica**

Deplasarea chimica: $\delta(ppm) = 10^6 (\upsilon - \upsilon_{ref})/\upsilon_{ref}$ **unde** $\upsilon_{ref} = \upsilon_0(1 - \sigma_{ref})$

Important: **Un acelasi nucleu da semnale la pozitii diferite datorita ecranarilor electronice diferite, fapt ce explica desfasurarea sub forma de spectru.**

4.3.2. Spectre de inalta rezolutie

Spectrul RMN (al unei molecule) = totalitatea semnalelor datorate unui acelasi tip de nucleu (nuclid), de exemplu proton (^{1}H) sau carbon-13, apartinand insa la grupe chimice diferite sau avand vecinatati diferite.

Diferentele foarte mari dintre frecventele RMN si largimile domeniilor de frecventa cauzate de ecranarile electronice fac ca, d.p.d.v. instrumental, un spectru sa poata fi obtinut numai de la un sigur nuclid

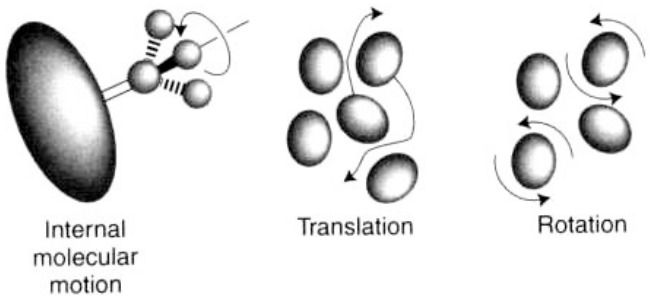
Spectre RMN de inalta rezolutie (i. r.): spectrele in care semnalele sunt bine separate dupa ecranarea electronica, deci unde deplasarile chimice sunt masurabile. Initial se considera ca numai probele lichide dau astfel de spectre. Ulterior s-au pus la punct tenhici care permit obtinerea de spectre de i.r. chiar de la probe solide daca sunt diamagnetice,amorfe si cu nuclee magnetice rare.

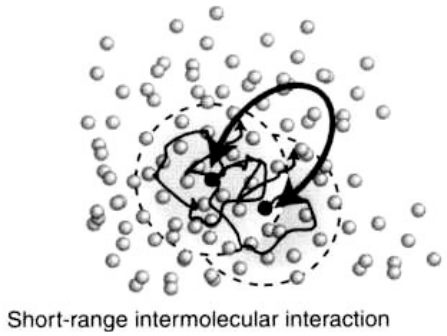
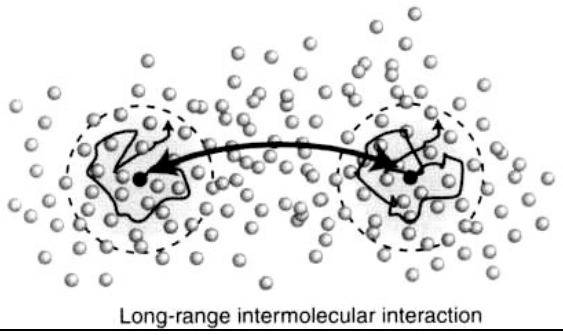
Cuplajul dipolar magnetic internuclear constituie principala interactie care anihileaza separarea semnalelor datorata ecranarii electronice, atat prin scindarea cat si prin largirea semnalelor, ultima asociata cu relaxari spin-spin rapide.

Medierea la zero al acestei interactii, deci spectre de i.r., se poate realiza astfel:

- prin miscarea de agitatie termica (rotatii si translatii) in cazul **probelor lichide**, si
- prin rotirea rapida dupa o axa care face unghiul magic (α_{MAS}) cu campul magnetic aplicat, in **cazul solidelor** diamagnetice.

$$3\cos^2\alpha_{MAS} - 1 = 0$$



Difuzia	
 Short-range intermolecular interaction	 Long-range intermolecular interaction
Mediere foarte buna la zero	**Nu se mediaza la zero, dar e foarte mica**

4.4. Nuclee diferite chimic apartinand unei molecule izolate: solutii diluate, starea de gaz

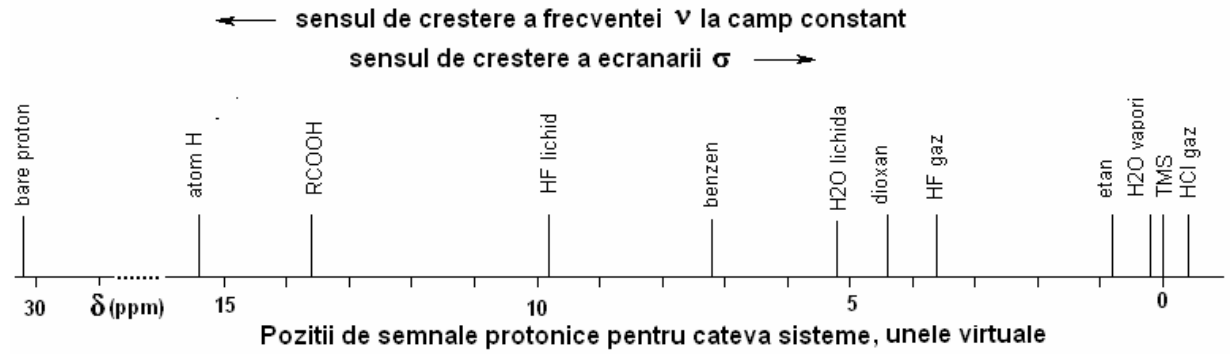
Acestea sunt sisteme reale, dar simplificate in sensul ca sunt neglijate efecte datorate:

- interactiilor intra- si intermoleculare,
- solventului,
- temperaturii, ...

Caracteristici spectrale:

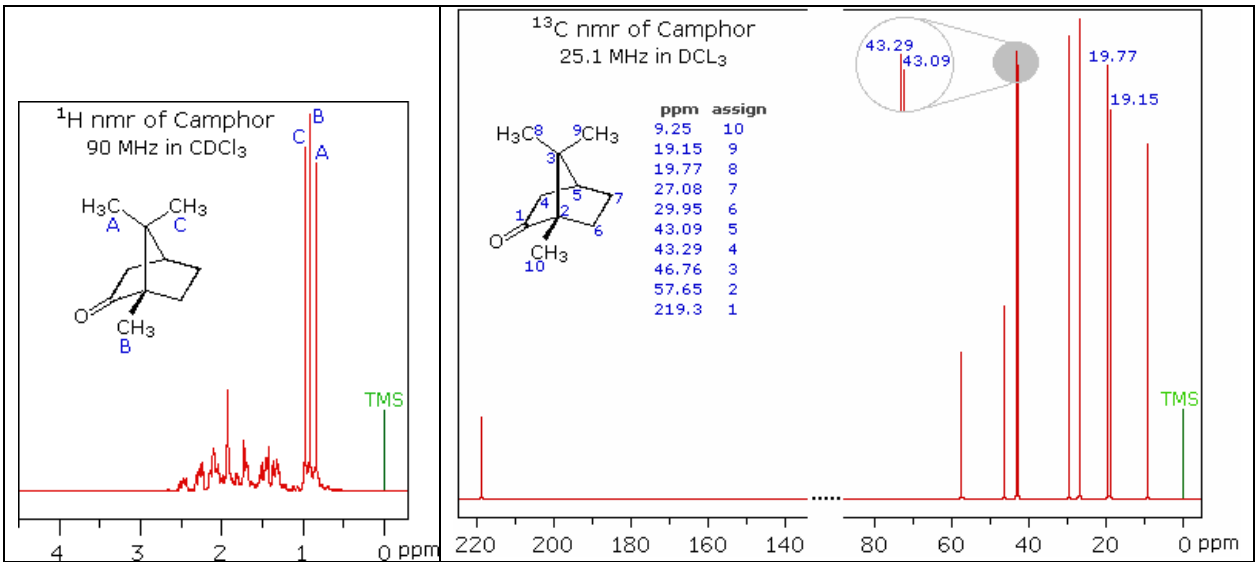
1 - **separarea semnalelor** ca efect al diferentelor de ecranare electronica,
2 - **forma semnalelor** datorata cuplajelor magnetice internucleare scalare, si
3 - **intensitatea relativa** masurata prin arie, care este proportionala cu numarul de nuclee care genereaza semnalul respectiv.

4.4.1. Deplasarea chimica: Separarea semnalelor produsa de ecranarea electronica

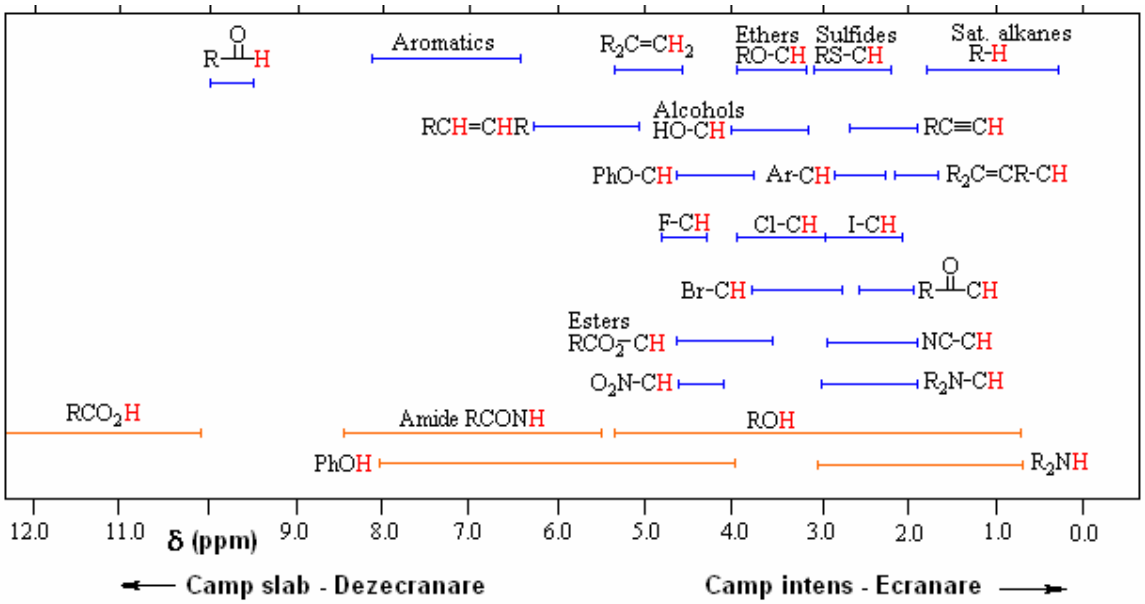


Pozitii de semnale protonice pentru cateva sisteme, unele virtuale

- Deosebiri intre spectrele de hidrogen-1 si carbon-13 ilustrate pe molecula de camfor dizolvata in CDCl3.



4.4.1.1. Domenii de deplasari chimice pentru semnalele de hidrogen-1 si reguli empirice



Reguli semiempirice pentru estimarea deplasarilor chimice pentru proton:

- Regulile Shoolery pentru

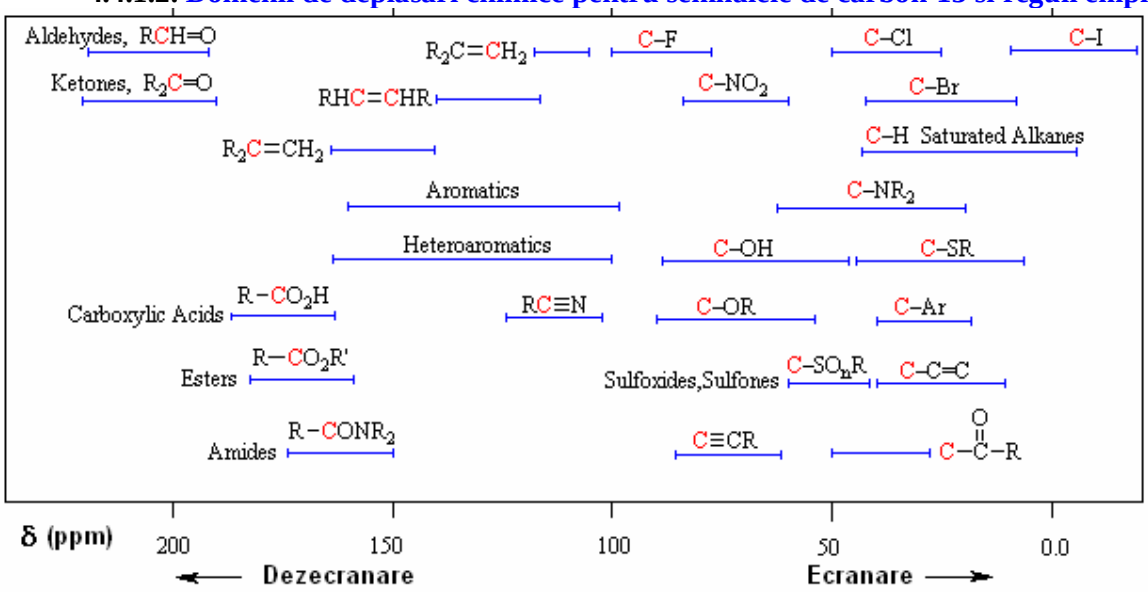
- grupe metil CH_3-X: δ (ppm) = **0.23** + $\mathbf{S_x}$
- grupe metilen CH_2-XY: δ (ppm) = **0.23 + Sx + Sy**
- grupe metin CHXYZ: δ (ppm) = **0.23 + Sx + Sy + Sz**
- compusi etilenici mono si disubstituiti H_2C=CHX, Y-HC=CH-X, H_2C=CXY
- compusi benzenici monosubstituiti C_6H_5:

$$\delta \text{ (ppm)} = 7.27 + \Sigma S_i$$

Substituent	S_{ortho}	S_{meta}	S_{para}
CH_3	−0.17	−0.09	−0.18
CH_2CH_3	−0.15	−0.06	−0.18
NO_2	0.95	0.17	0.33
Cl	0.02	−0.06	−0.04
Br	0.22	−0.13	−0.03
I	0.40	−0.26	−0.03
CHO	0.58	0.21	0.27
OH	−0.50	−0.14	−0.40
NH_2	−0.75	−0.24	−0.63
CN	0.27	0.11	0.30
CO_2H	0.80	0.14	0.20
CO_2CH_3	0.74	0.07	0.20
$COCH_3$	0.64	0.09	0.30
OCH_3	−0.43	−0.09	−0.37
$OCOCH_3$	−0.21	−0.02	−0.13
$N(CH_3)_2$	−0.60	−0.10	−0.62
SCH_3	0.37	0.20	0.10

- Experienta spectroscopistului

4.4.1.2. Domenii de deplasari chimice pentru semnalele de carbon-13 si reguli empirice



Reguli semiempirice diverse pentru estimarea deplasarilor chimice pentru carbon-13

- **Regulile Grant-Paul pentru alcani nesubstituiti**

$$\delta_i \text{ (ppm)} = -2.3 + \Sigma A_k n_k + S_{i\alpha}$$

cu incrementii $A\alpha = +9.1$; $A\beta = +9.4$; $A\gamma = -2.5$; $A\delta = +0.3$; $A\varepsilon = +0.2$
si factorii sterici de corectie $Si\alpha$ din tabelul:

C_i (atomul observat)		$-CH_3$	$-CH_2-$	-CH-	-C-
primar	$-CH_3$	0	0	-1.1	-3.4
secondar	$-CH_2-$	0	0	-2.5	-7.5
tertiar	-CH-	0	-3.7	-9.5	(-15.0)
quartenar	-C-	-1.5	-8.4	(-15.0)	(-25.0)

Metode utilizate in general:

- **Tabele de valori pe grupe de compusi organici**

- **Programe ACD/NMR** pentru prezicere de spectre, deplasari chimice si constante de cuplaj

With ACD/NMR Predictors, you can predict complete NMR spectra directly from a chemical structure. Simply input a structure from a file or the included ACD/ChemSketch interface, and receive full NMR spectra, chemical shifts, and coupling constants in seconds. Predicted spectra can also be directly compared with experimental data for more efficient structure verification.

4.4.1.3. Factori care determina/influenteaza deplasarea chimica

Ecranarea $\sigma \uparrow \rightarrow$ Deplasarea chimica δ Factori care $\downarrow$

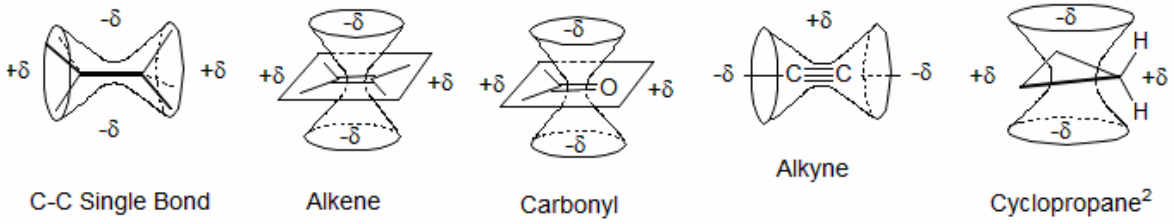
Formula Lamb: $\sigma = (\mu_o e^2/3\ me) \int r\ \rho(r)\ dr$

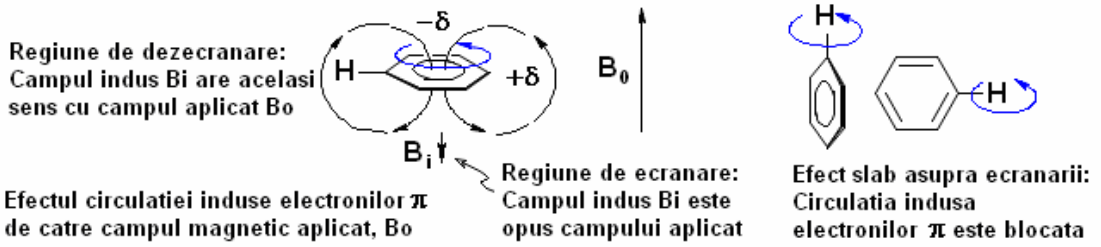
Componente principale: $\sigma = \sigma_{dia} + \sigma para + \sigma^{ani} + \sigma^{interactii}$

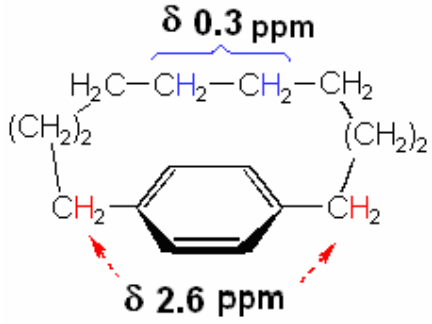
σ^{dia}	σ^{para}	σ^{ani}
componenta **diamagnetica**, **ecranare**, orbitalii s, **majora la ^{1}H,** sensibila la efectele inductive si mezomeric	componenta **paramagnetica**, **dezecranare**, orbitalii p si legaturi chimice, **majora la ^{13}C si atomi grei**	Componenta **anizotropica**, **+/- ecranare**, majora pentru **specificitatea semnalelor in toate cazurile**

Componenta **$\sigma^{interactii}$** este importanta in cazul **grupelor care dau asocieri intra si intermoleculare**. Va fi discutata in cazul sistemelor multimoleculare.

Efecte ale distributiei anizotrope a electronilor in molecula





	Efecte datorate circulatiei electronilor π pentru bicyclo(8.2.2)tetradeca-10,12,13-triene

4.4.2. Forma semnalelor datorata cuplajelor magnetice internucleare scalare

4.4.2.1. Despre cuplajul internuclear spin-spin sau scalar

Cuplajul internuclear spin-spin sau scalar este un parametru spectral important. Poate fi:

- **homonuclear, intre nuclee de acelasi tip, de exemplu interprotonic, si**
- **heteronuclear, intre nuclee de specii diferite, de exemplu proton-carbon.**

Se deosebeste de cuplajul magnetic dipolar prin

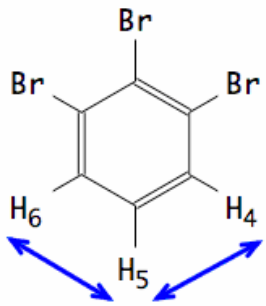
- **marimea mult mai redusa, si**
- **foarte important, pentru ca nu este afectat de miscarea aleatorie de agitatie termica, fapt pentru care are atributul de "scalar".**

4.4.2.2. Echivalenta magnetica

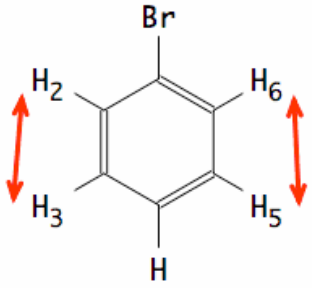
Nucleele echivalente magnetic sunt

- **nucleele echivalente chimic care cupleaza identic cu oricare alt nucleu din molecula.**

Semnalul nucleelor echivalente magnetic nu este scindat de cuplajul spin-spin dintre acestea.



H4 si H6 sunt echivalente magnetic



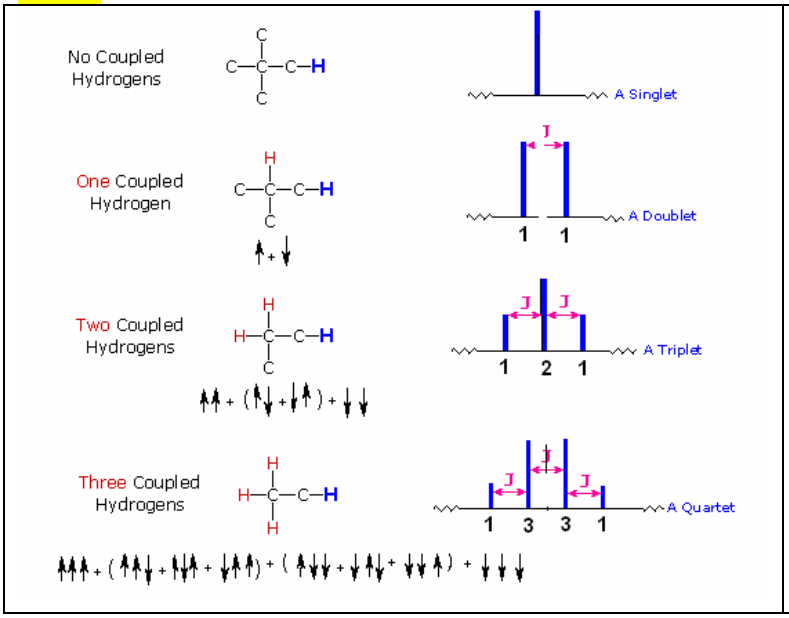
H2 si H6 nu sunt echivalente magnetic

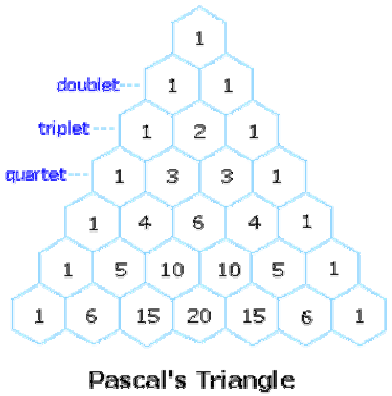
Echivalenta magnetica poate fi produsa de

- **geometria moleculei si/sau prin**
- **rotatia libera in jurul legaturilor chimice, de exemplu pentru grupe alchil din alcani**

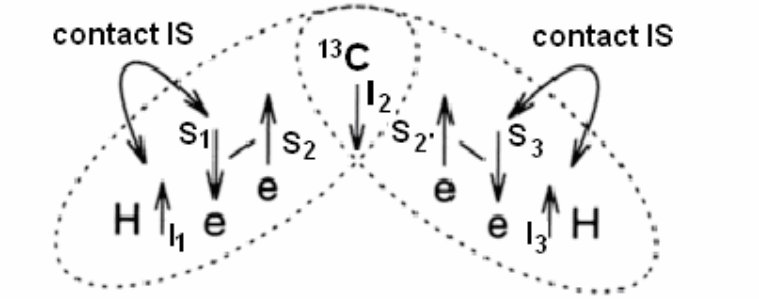
4.4.2.3. Explicarea cuplajului spin-spin internuclear

Intuitiv, se poate spune ca, de exemplu, un nucleu magnetic vecin, sa zicem de spin 1/2, avand doua orientari posibile fata de campul magnetic aplicat, paralel si antiparalel cu acesta, face ca nucleul observat sa simta doua valori egal probabile ale campului magnetic local, B+b si B-b, deci sa rezoneze la doua frecvente, deci semnalul lui sa fie un dublet. In cazul a *n* vecini, acestia ar avea *n+1* stari de orientare reciproca, ceea ce ar face ca semnalul observat sa aiba tot atatea componente. Intensitatile relative ale componentelor sunt in raportul coeficientilor **binomului Newton, $(1 + x)^n$,** adica conform **triunghiului Pascal**.





In realitate, cuplajul spin-spin scalar se datoreaza **interactiilor Fermi, interactii de contact spin-spin dintre nucleele si electronii legaturilor interatomice** din molecula, fapt ce face sa nu depinda de orientarea moleculei.



Cuplaje spin-spin internucleare peste 1 si 2 legaturi:
Orientarile spinilor S_2 si S_2' respecta regulile Hunt

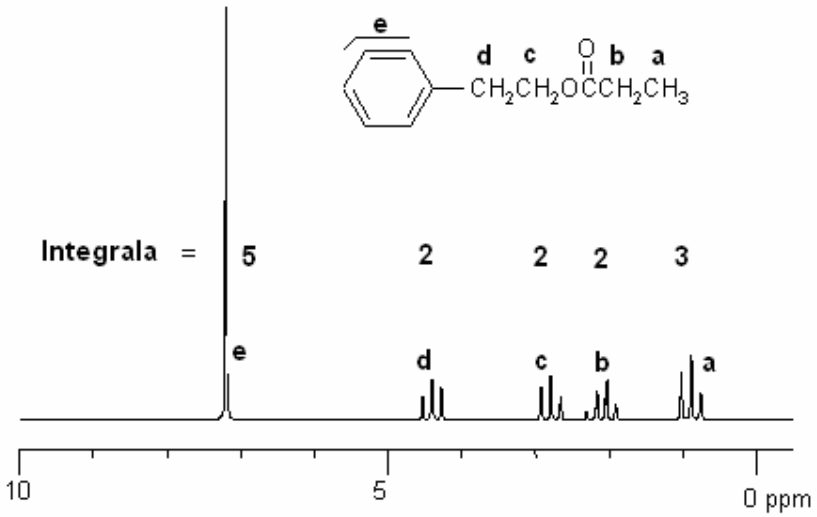
4.4.3. Intensitatea relativa a semnalelor.

Semnalul caracterizeaza un nucleu sau un grup de nuclee echivalente magnetic:

Poate fi un singlet sau un multiplet.
Intensitatea semnalului este aria multipletului.
Este vorba de intensitati relative, iar ariile sunt masurate prin integrare electronica.

Pentru un ansamblu de N_0 nuclee identice s-a gasit anterior ca intensitatea semnalului este proportionala cu $N_0 \gamma B_0$, ca tensiune, si cu $N_0 \gamma^2 B_0^2$, ca putere. Se intelege ca:

- **semnalele spectrului unei molecule care contine grupe de N_1, N_2, ...N_n nuclee echivalente vor avea intensitati (relative) proportionale cu N_1, N_2, ...N_n, iar**
- **in cazul unui amestec bimolecular, continand k_1 si k_2 moli din cele doua specii, intensitatile relative ale semnalelor sunt proportionale cu k_1N_1, k_1N_2,..., respectiv cu k_2M_1, k_2M_2,... unde N_i si M_i ar fi numerele de nuclee echivalente din cele 2 specii moleculare, caracteristica ce poate fi generalizata la amestecuri multimoleculare.**



Spectrul RMN^{1}H al propionatului de etilbenzen

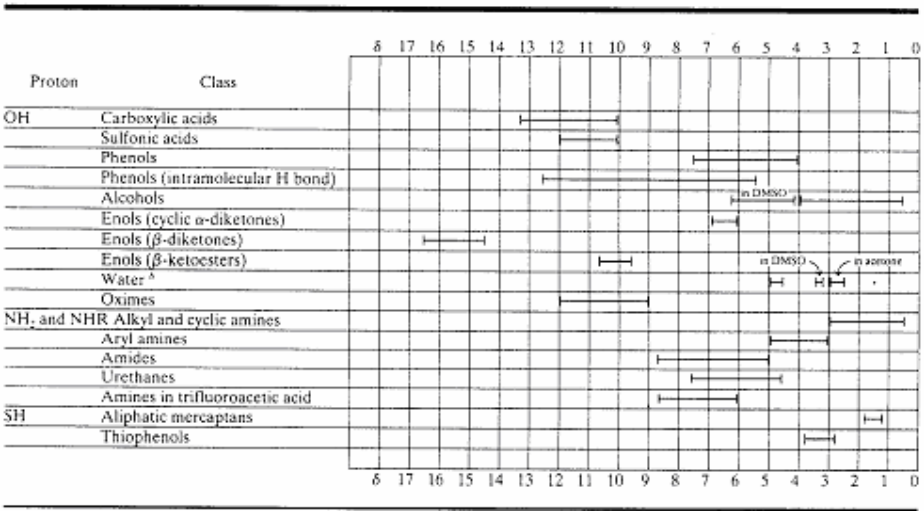
4.5. Nuclee diferite chimic in sisteme multimoleculare: interactii intra si intermoleculare

Acestea sunt cazuri reale: pozitia si chiar forma semnalelor sunt influentate de interactiile moleculeculare:

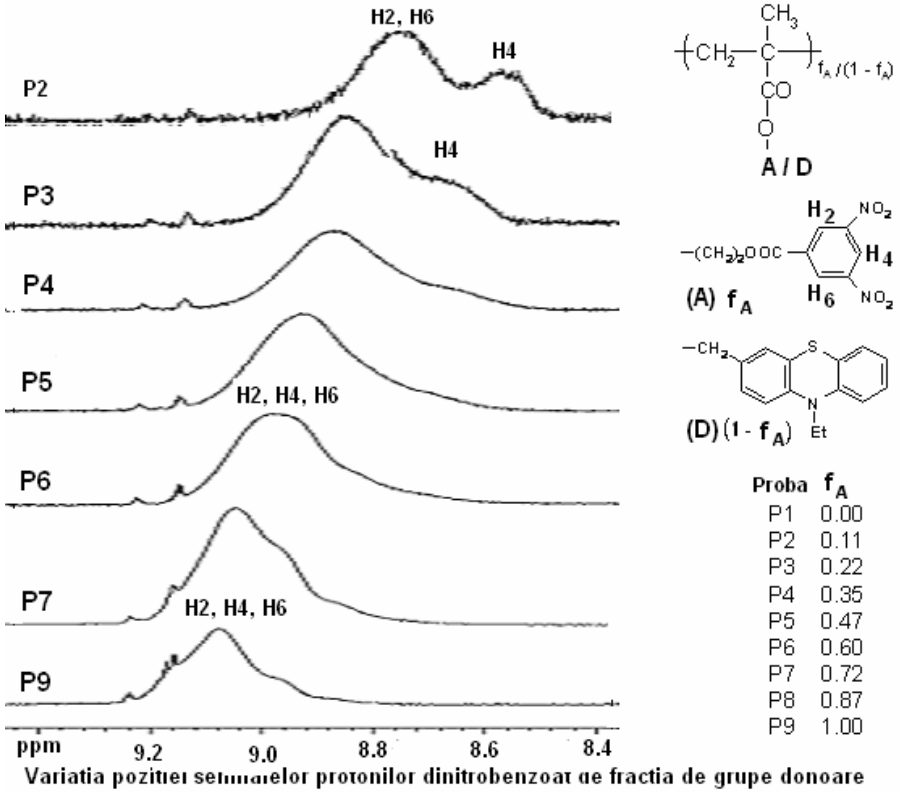
- legaturi de hidrogen,
- interactii de tip donor-acceptor,
- forte Van der Waals

Vice-versa, spectrele pot furniza informatii despre astfel de interactii.

- Efecte ale legaturii de hidrogen



- Influenta densitatii de interactii donor-acceptor



Proba	f_A
P1	0.00
P2	0.11
P3	0.22
P4	0.35
P5	0.47
P6	0.60
P7	0.72
P8	0.87
P9	1.00

Variatia pozitiei semnalelor protonilor dinitrobenzoat de fractia de grupe donoare

4.6. Comparatie intre spectrele de hydrogen-1 si carbon-13

1- Semnalele de carbon sunt de aproximativ 1400 de ori mai slabe decat cele de hidrogen pentru o aceiasi intensitate de camp magnetic aplicat, intrucat

$$\textbf{intensitatea semnalului} \sim N_0 \gamma^2 B_0^{\ 2},$$ intrucat

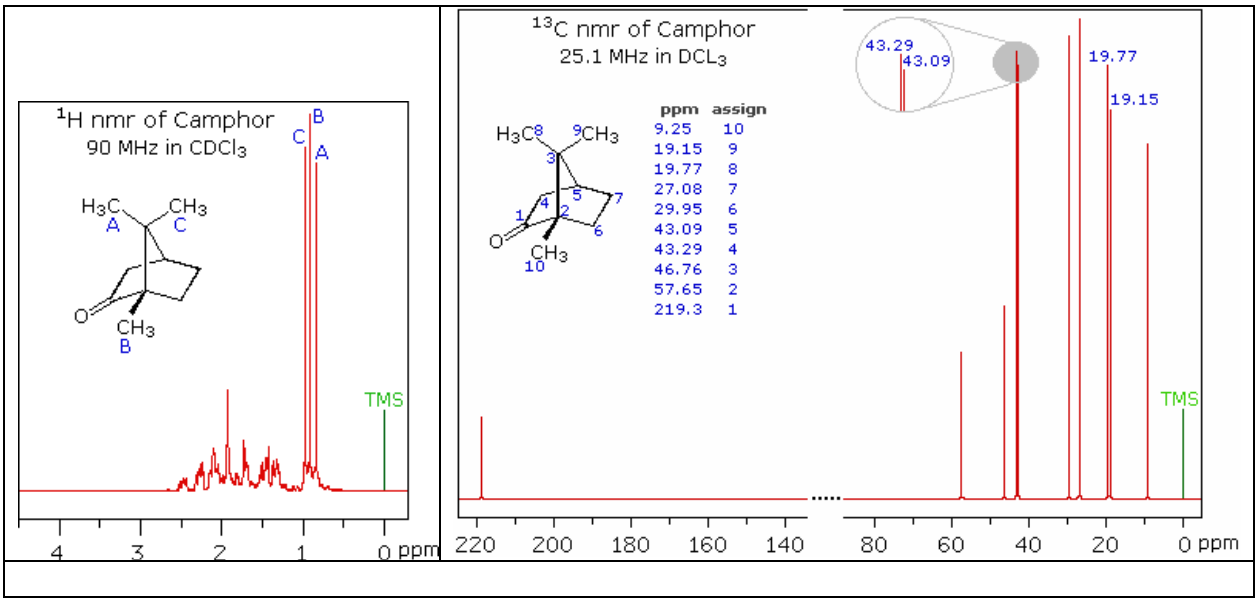
- frecventele de rezonanta sunt de aproximativ 4 ori mai mici, raportul fiind γ_H / γ_C, iar
- abundenta naturala a izotopului ^{13}C este 90.9 ori mai mica.

2 – Pe de alta parte, **semnalele nucleelor de carbon sunt mult mai bine separate de ecranarea electronica decat semnalele protonilor**, ceea ce determina

- spectre cu mai bine rezolvate, deci mai sensibile la structura chimica, si
- corelatii mult mai clare intre deplasarile chimice si structura moleculara,

calitati extrem de necesare pentru caracterizarea moleculelor complexe, cum sunt polimerii sintetici sau naturali, dar in special structurile biologice.

- Ilustrarea avantajelor spectrelor de carbon fata de spectrele de hidrogen pe molecula de camfor dizolvata in CDCl3.



3 – Pentru a deveni metoda curenta de studiu, spectroscopia de RMN pe carbon a necesitat **cresterea importanta a intensitatii campului magnetic, ceea ce a fost posibil datorita magnetilor cu bobina supraconductoare.**

4 – O a doua dezvoltare instrumentala a fost excitarea in impulsuri asociata cu transformarea Fourier a raspunsului probei la impuls, asa zisa FT-NMR. Aceasta tehnica, pe langa cresterea extraordinara a raportului S/N, a condus la tehnici de excitare multipuls, rezultand spectre multidimensionale si .....

5 – Un alt avantaj al semnalelor RMN pe carbon provine tocmai din densitatea foarte redusa a acestor nuclee, ceea diminueaza foarte mult efectele interactiilor magnetice dipolare* si, prin aceasta, a dat posibilitatea obtinerii de spectre inalta rezolutie de la probe solide.

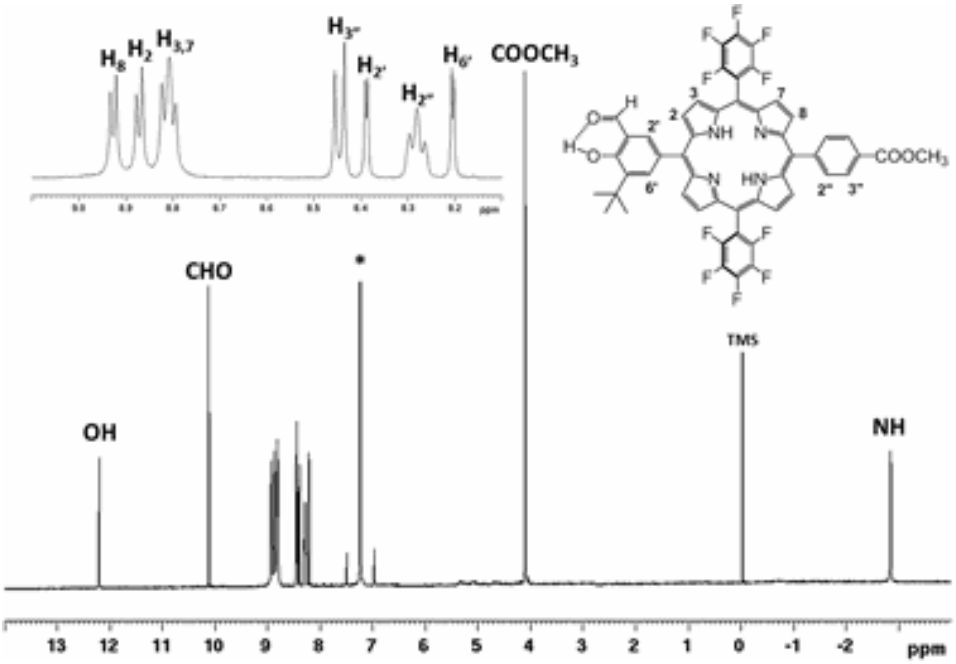
*** Distantele dintre doua nuclee de carbon-13 sunt foarte mari.**

6 – Exista insa si unele avantaje ale spectrelor de hidrogen fata de cele de carbon:

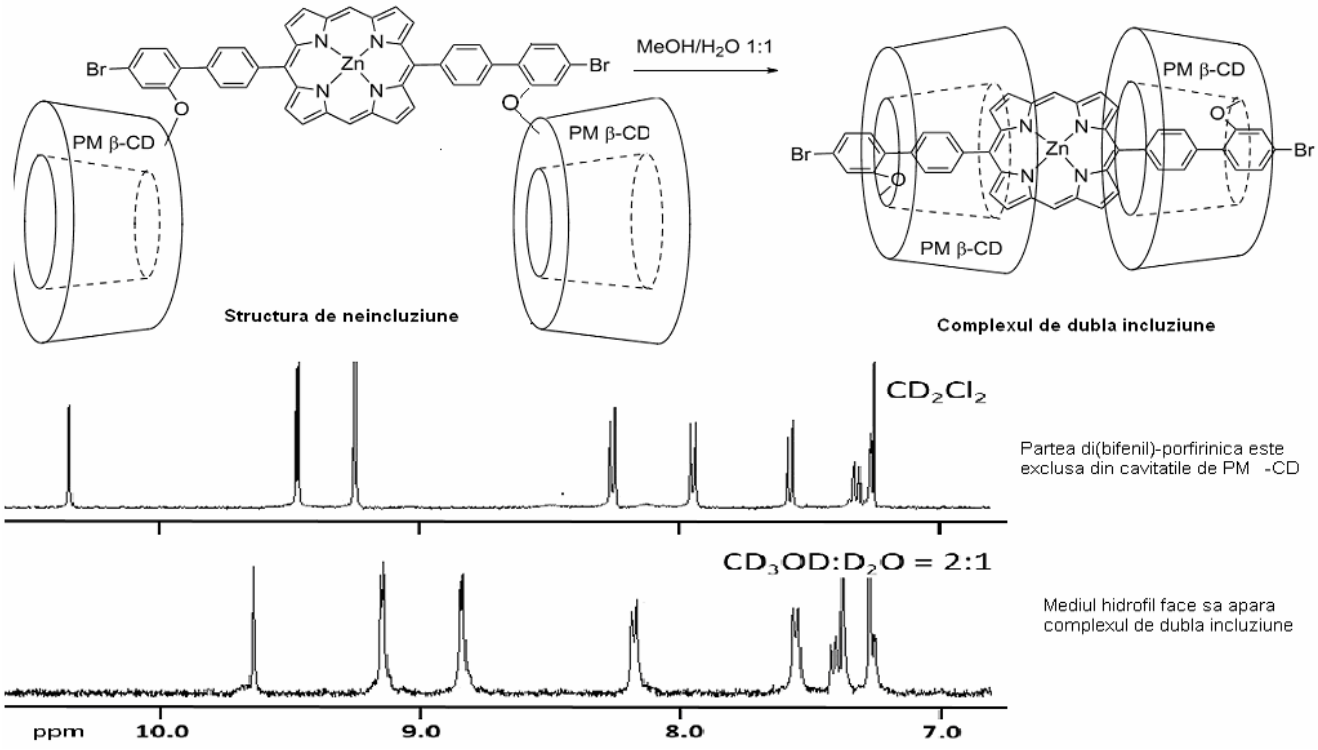
- **contin informatii despre cuplajele spin-spin;**
- **ariile semnalelor pot fi masurate mult mai precis**

4.7.Cateva exemple de utilizare a spectrelor RMN

Confirmari de structura chimica: Spectrul protonilor unei porfirine substituite



Arhitectura moleculara: Evidentierea complexarii prin incluziune



Alte utilizari tipice:

- compozitia amestecurilor
- mecanisme si cinetici chimice
- chimie medicala

5. Aparatura si probe

5.1. Probe studiate

Probe lichide

- solventi deuterati; de obicei continand o substanta pentru semnalul de referinta
- concentratii, in raport de problema de rezolvat
- filtrarea si dezaerarea, tuburi RMN

Probe solide izotrope

- solide amorfe (pulberi, batoane cu geometrie speciala)
- retele rigide si geluri umede
- incapsularea pentru rotire la unghi magic (MAS)

Probe solide anizotrope

- probe orientate monoaxial
- monocristale

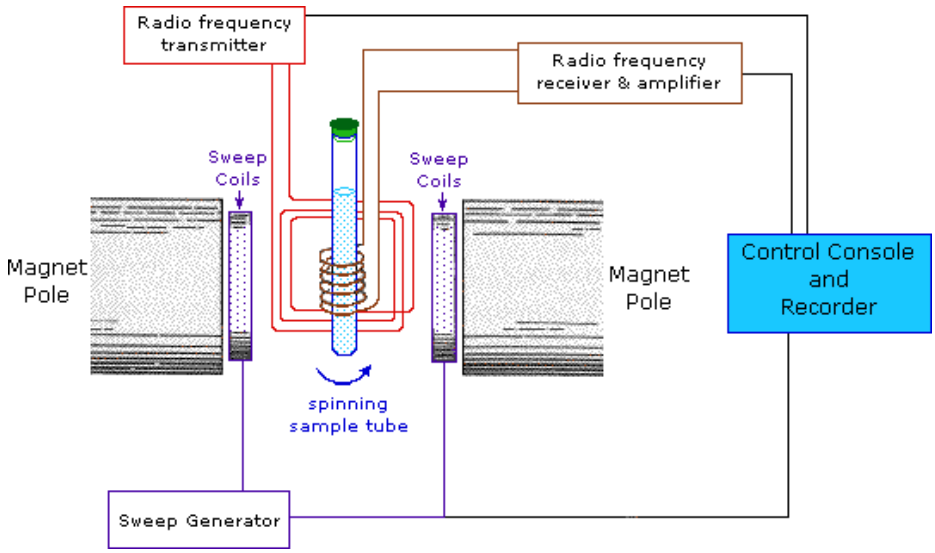
5.2. Aparatura

5.2.1. Cerinte necesare pentru orice tip de aparat:

- omogenitate foarte buna a campului magnetic pe volumul probei, precum si
- stabilitate foarte buna a campului magnetic si a frecventei de excitare:

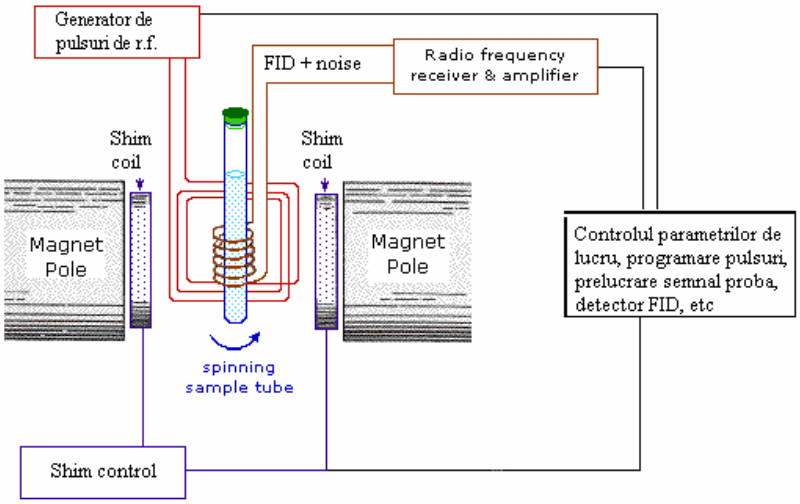
$$\Delta B \leq B/10^9 ; \quad dB/dt \leq 10^{-9}B/ora ; \quad d\nu/dt \leq 10^{-9}\nu_0/ora$$

5.2.2. Aparatura cu excitare prin baleierea conditiei de rezonanta (excitare cu unda continua)

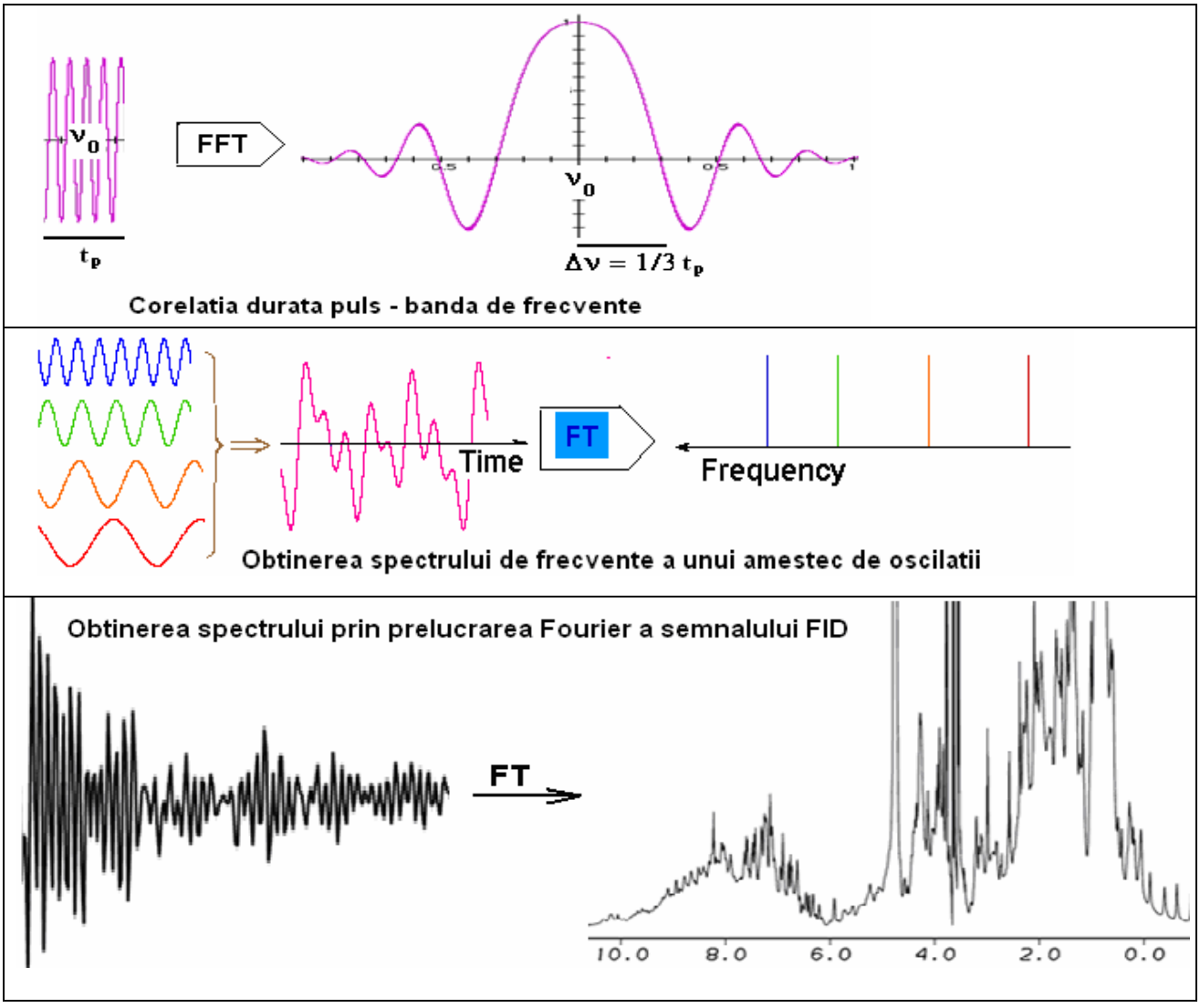


- baleiajul campului magnetic si/sau baleiajul frecventei
- bobine separate de generare si receptie a campului de r.f. sau
- metoda unei singure bobine introdusa intr-o punte TT de r.f.
- detectie de faza
- domenii de baleiaj specifice speciei nucleare: max. 15 ppm pentru protoni, dar sute de ppm pentru nuclee “grele”
- electromagneti sau magneti permanenti (max. 100 MHz pentru protoni)

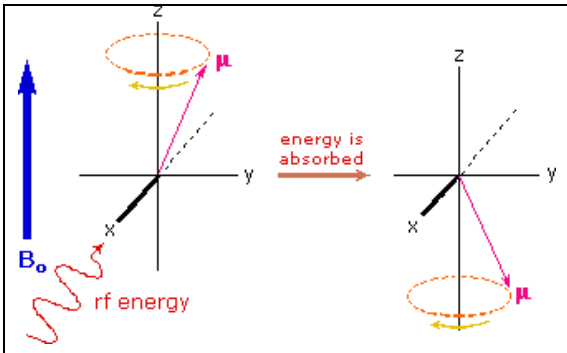
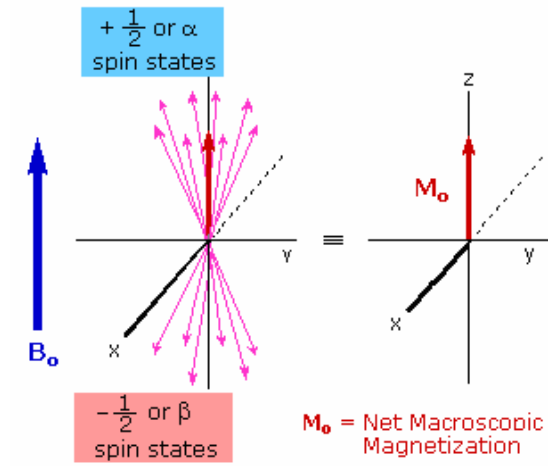
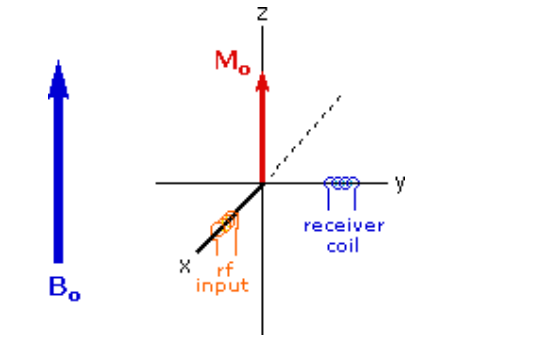
5.2.3. Aparatura cu excitare cu impulsuri de r.f. si analiza Fourier a raspunsului probei



Explicarea excitarii cu impulsuri de r.f., banda de frecventa asociata, generarea spectrului in frecventa prin transformarea Fourier a semnalului de respuns al probei (FID).



6. Modelul vectorial (clasic) al miscarii spinilor in camp magnetic

	Miscarea de precesie cu frecventa $\omega = \gamma B_0$ a unui spin in campul
	Cele 2 stari de orientare, α si β, corespunzatoare numerelor de proiectie +1/2 si –1/2, ale unui sistem de spini in camp magnetic. Situatia este echivalenta si este reprezentata in excitarea cu impulsuri prin vectorul magnetizare neta $\mathbf{M_0}$.
	Excitarea in campul de r.f. face ca vectorul M_0 sa formeze un unghi diferit de 0 cu vectorul camp B_0. In figura este prezentata revenirea prin relaxare la paralelism, dupa incetarea campului de r.f..

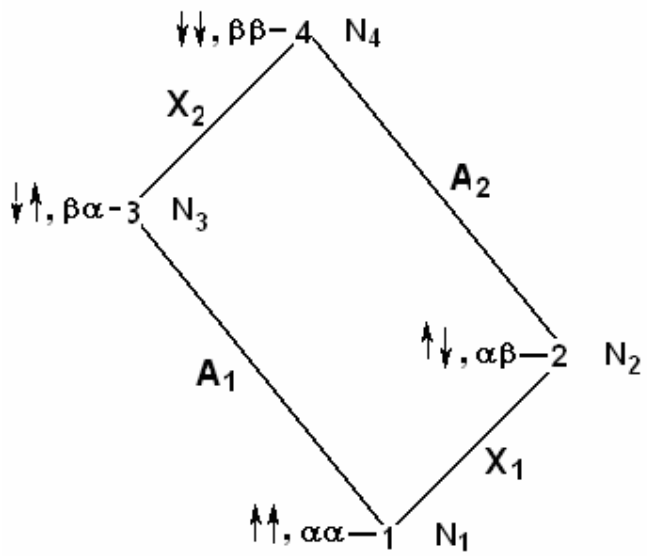
7. Spectre de RMN multipla

B_2 – Intensitatea campului de r.f. pt iradierea secundara

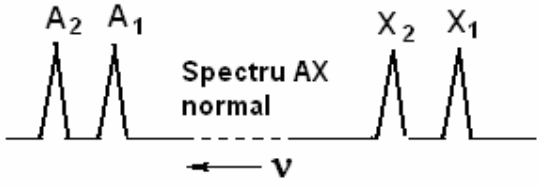
7.1. Spectre de Dubla RMN, variante 1D: Transfer de populatii: $\gamma B_2 < 1/T_2$; Tikling: $\gamma B_2 > 1/T_2$;
Indor: $\gamma B_2 \approx 1/T_2 \pm \varepsilon$; Decuplaj de spin: $\gamma B_2 >> \Sigma J_i$

Exemplificari pe un sistem de 2 spini cuplati, AX

Diagrama de nivele energetice si spectrul normal:



m	+1/2	-1/2
Simbol	↑	↓
Notatie	α	β



Starile de spin, nivele energetice, populatiile

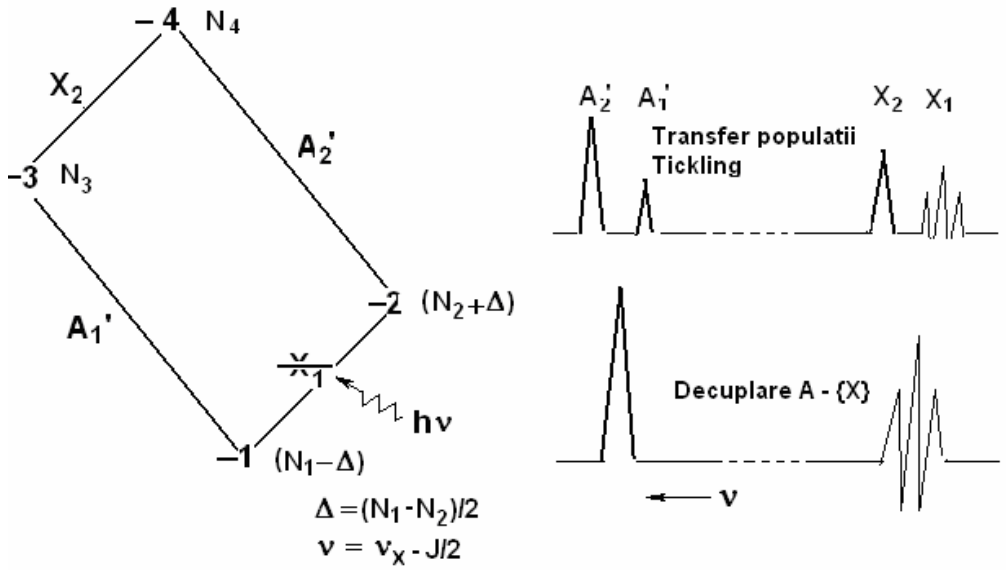
Nivel	Stari de spin Σm_i	Notatii stare	Energia (frecventa)	Populatia normala	Populatia cu X_1 irad.
1	+1/2 +1/2 = +1	αα	$-\nu_A/2 - \nu_X/2 + J/4$	N_1	$N_1 - \Delta$
2	+1/2 -1/2 = 0	αβ	$-\nu_A/2 + \nu_X/2 - J/4$	N_2	$N_2 + \Delta$
3	-1/2 +1/2 = 0	βα	$+\nu_A/2 - \nu_X/2 - J/4$	N_3	N_3
4	-1/2 -1/2 = -1	ββ	$+\nu_A/2 + \nu_X/2 + J/4$	N_4	N_4

$$\nu_i = -m_A \nu_A - m_X \nu_X + m_A m_X J \qquad \Delta = (N_1 - N_2)/2$$

Tranzitii, frecvente, intensitati

Nivele implicate	Notatii tranzitii	Frecvente tranzitii	Intensitati normale	Intensitati cu X_1 saturata	
1-2	X1	$\nu_X - J/2$	$N_1 - N_2$	$N_1 - N_2 - 2\Delta = 0$,	anulata
3-4	X2	$\nu_X + J/2$	$N_3 - N_4$	$N_3 - N_4$,	neschimbata
1-3	A1	$\nu_A - J/2$	$N_1 - N_3$	$N_1 - \Delta - N_3 < N_1 - N_3$,	micsorata
2-4	A2	$\nu_A - J/2$	$N_2 - N_4$	$N_2 + \Delta - N_4 > N_2 - N_4$,	crescuta

Spectre cu tranzitia X_1 iradiata

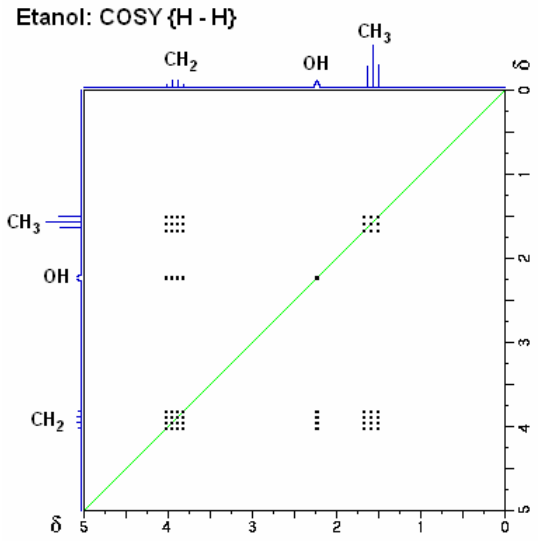


Spectre NOE

Efectul Overhauser Nuclear este caracteristic sistemelor de nuclee cuplate dipolar, de dorit fiind ca cuplajele scalare sa fie complet absente.

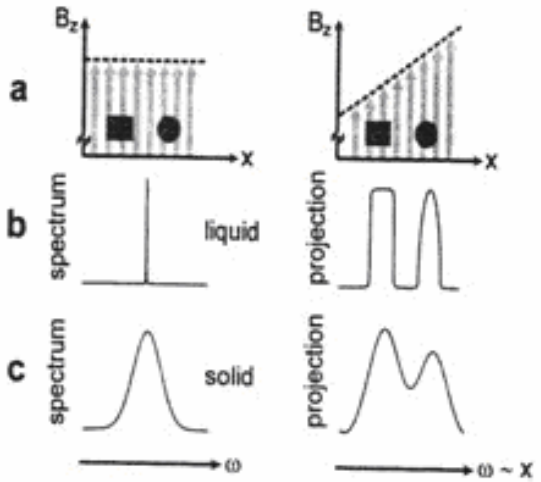
7.2. Spectre de Dubla RMN, tehnici 2D

7.2.1. Sisteme homonucleare: COSY { Correlation Spectry, H – H}; **TOCSY** { Correlation Spectry, H – H}; **NOESY** {Relaxare H – H}



7.2.2. Sisteme heteronucleare: **DEPT** { **D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer H – C}; **COSY** {H – C}; **HMQC** { Heteronuclear Multiple Quantum Correlation, C – H}; **HSQC** { Heteronuclear Single Quantum Correlation, C – H}; **HETCOR** Heteronuclear Corr.

8. Principiile imagisticii RMN (MRI)



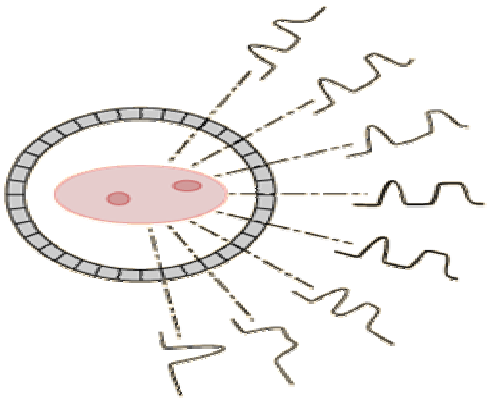
Efectul gradientului campului magnetic aplicat asupra semnalului RMN la lichide si solide.

Proba contine doua impuritati cu pozitii fixe, una dreptunghiulara, celalalta rotunda (a).
Se prezinta forma semnalului RMN pentru proba lichida (b) si solida (c) in cazul campurilor omogen si cu gradient dupa axa Oz.

Mentiuni:
- Pozitiile impuritatilor in medii lichide nu sunt stabile decat rareori (cazul plutirii).
- Fixarea 3D a "impuritatilor" necesita gradienti dupa toate cele trei axe.

Aplicatia **MRI (Magnetic Resonance Imaging)**
- se bazeaza pe semnalele RMN generate de protonii din proba,
- cu avantajul ca hidrogenul este in concentratie mare, atat in tesuturi vii (in jur de 80% din atomi), cat si in lumea plantelor si in materiale organice.

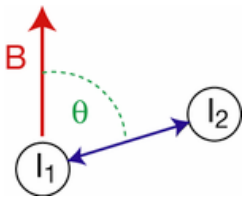
- In fapt imaginea este reprezentarea tridimensionala a intensitatii semnalului RMN, deci a concentratiei atomilor de hidrogen, in proba, dar
- tehnici actuale iau in considerare si timpul de relaxare spin-retea.



In afara aspectelor instrumentale,
- principalul aspect fiind realizarea de campuri magnetice de volum mare si relativ intense,
- trebuia facuta localizarea semnalelor, ceea ce
- s-a realizat prin aplicarea repetata a unui camp magnetic de gradient slab.

- Secventele de gradient sunt asociate cu straturi din proba, permitand descompunerea imaginii 3D in imagini 2D sucesive.
- Un alt avantaj al semnalelor protonilor este ca acestea sunt foarte sensibile la schimbarile de camp magnetic, ceea ce face ca panta gradientilor sa fie rezonabila.

9. RMN de inalta rezolutie pe solide (SS-NMR)



$$J_{dip} = \frac{\mu_1 \mu_2 (1 - 3\cos^2\beta_{12})}{d^3}$$

Perechea de nuclee	Inter-distanta	Constanta de cuplaj
H – H	10 Å	120 kHz
H – C	1 Å	30 kHz
H – C	2 Å	3,8 kHz

Probele solide nu prezinta in mod normal spectre de inalta rezolutie deoarece lipsa mobilitatii moleculeculare face ca efectele interactiilor anizotrope sa nu se medieze la zero:

- **Anizotropia ecranarii electronice sau de deplasare chimica este o caracteristica locala a fiecarui nucleu. Provine din campurile magnetice create de miscarea indusa de campul exterior electronilor din orbitalii moleculari.**

- **Cuplajul magnetic dipolar internuclear. Este o interactie dependenta de momentele magnetice de dipol, de distanta dintre nuclee si de directia axei internucleare fata de campul exterior.**
  - cuplajele magnetice dipolare sunt mult mai mari decat separarea semnalelor probelor lichide:

    $J_{dipolar} >> \Delta\delta$

  - semnalele sunt foarte largi datorita relaxarii rapide spin retea prin interactiile dipolare;

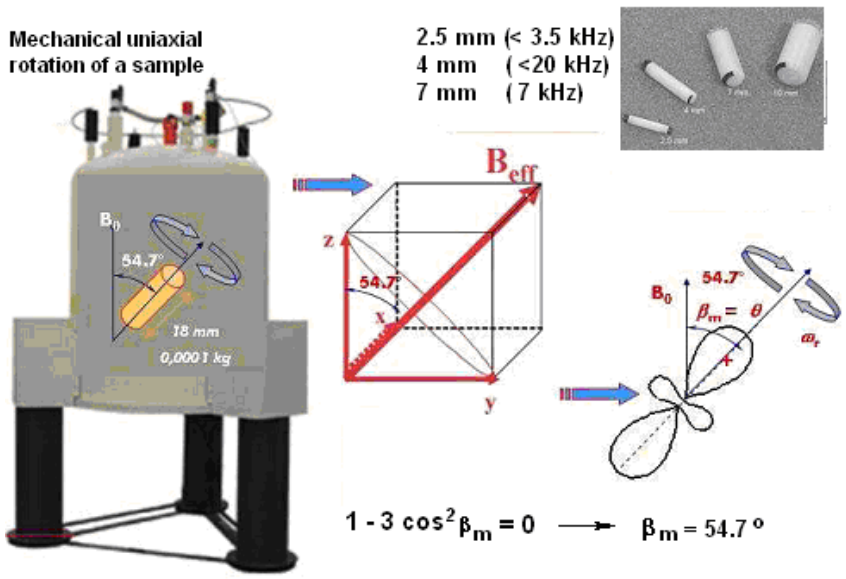
    $T_{1dipolar} < 10^{-4}$ **s,** ceea ce inseamna largimi de 10^4 Hz >> $\Delta\delta$

- **Cuplajul indirect spin-spin sau scalar**, care, insa, este mult mai mic decat cel dipolar sau direct.

- **Cuplajul cuadrupolar: caracteristic nucleelor cu I > ½** care sunt inconjurati de distributii nesferice de electroni. Mult mai putin studiate, au putut fi obtinute spectre de HR de astfel de nuclee prin tehnicile recente: MQMAS (Multiple Quantum MAS) si STMAS (Satellite Transition MAS)

Tehnici de "anulare" a efectelor interactiilor anizotrope

(1) Tehnica MAS (Magic Angle Spinning): rotirea rapida a probei dupa o axa care face asa-numitul unghi magic cu campul magnetic aplicat.



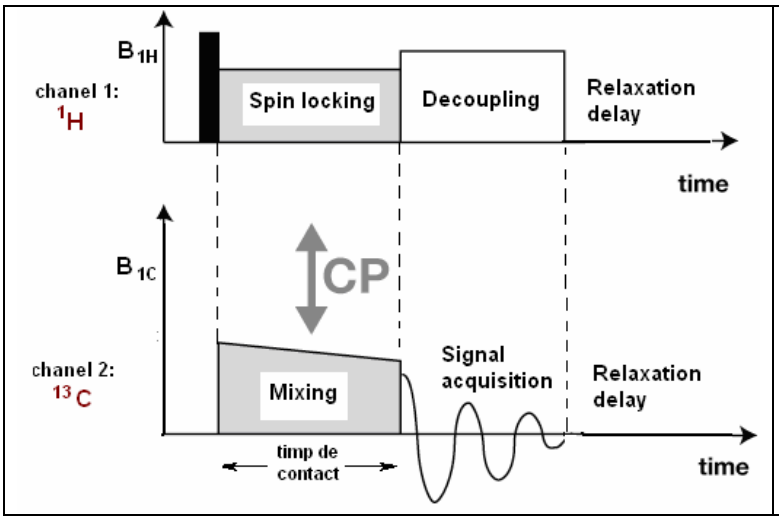
MAS indeparteaza efectele, in speciale ale anizotropiei ecranarii electronice , dar si ale cuplajului dipolar, intrucat in ambele cazuri intensitatea efectelor contine factorul **$(1 - 3\cos^2\beta_{ij})$.** Se mai poate spune ca **tehnica MAS realizeaza decuplarea de cuplajele dipolare.**

Efecte MAS nedorite: Prezenta de sateliti daca viteza MAS, ω, nu este mult mai mare decat latimea spectrului observat, ω_R, adica $\omega >> \omega_R$.

(2) Tehnica Cross-polarization (CP) sau transferul de polarizare prin care se realizeaza transferul de polarizare (alinierea spinilor dupa campul magnetic aplicat) de la nuclee cu raport giromagnetic mare (^{1}H, ^{19}F) la nuclee cu raport giromagnetic mic (^{13}C, ^{15}N).

Parametri experimentali importanti: **B_{1H}** si **B_{1C}**, precum si timpul de contact.

Cresterea maxima de semnal pt nucleele cu γ mic: γ_{mare} / γ_{mic}



Conditia Hartmann-Hahn

- Probe statice:

$\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$

B_{1H} si B_{1C} – campuri de RF

- Metoda **CPMAS:**

$\gamma_H B_{1H} - \gamma_C B_{1C} = n \omega_{MAS}$

ω_{MAS} – frecv. ungh. MAS

n = 0, ±1, ±2, ...

B_{1H} si B_{1C} – campuri RF

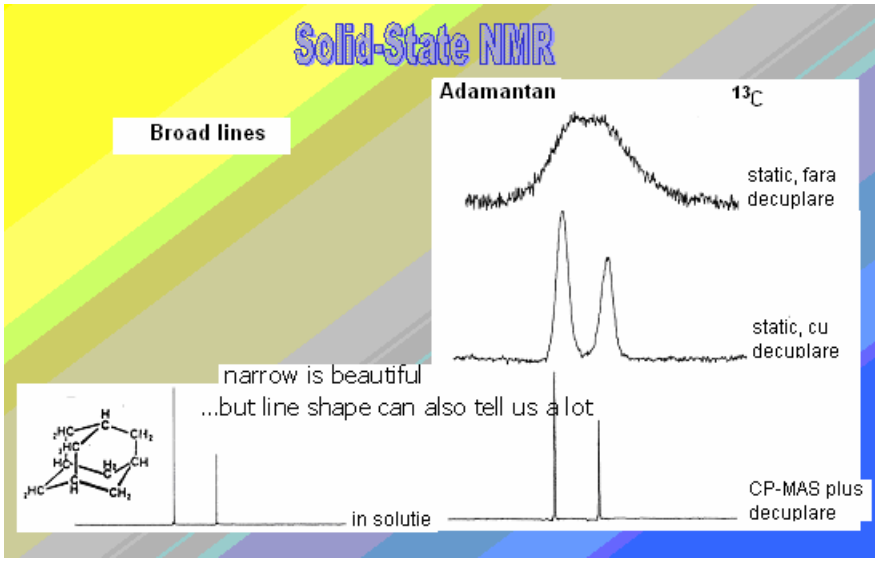
(3) Tehnica decuplarii (cu pulsuri de RF)**:**

- mai eficienta decat MAS pentru indepartarea cuplajelor dipolare heteronucleare.

SS-NMR a fost in special utilizata pentru carbon-13, unde exista avantajul interactiilor dipolare C–C foarte slabe datorita rarefierii naturale (1.1%).

Ulterior s-au obtinut spectre SS si de la nucleele de hidrogen:

- **crescand viteza MAS, dar diminuand diametrul probei,**
- **diluand proba prin deuterare si/sau amestecare cu pulberi nemagnetice,**
- **elaborand programe de indepartare a satelitilor MAS., etc**



Partea a II-a. Utilizarea metodelor RMN in domeniul polimerilor

1. Introducere

1.1. Inceputul stiintei polimerilor

Un **polimer** este o molecula foarte mare continand sute sau mii de atomi, formata prin inlantuirea repetitiva de unitati structurale sau secvente ale acestora in structuri liniare sau retele.

In majoritatea cazurilor, astfel de molecule au forma de **lanturi foarte lungi** constituite din atomi, cei mai multi fiind atomi de carbon, conectati de regula prin legaturi simple. Unitatile structurale sunt denumite **meri**. **Monomeru**l este molecula cu un singur mer.

"Materialele polimere", precum fibrele naturale si latexurile, sunt utilizate din preistorie, dar conceptul de "**polimer**" a fost una din marile idei abia ale secolului XX. A fost propus si argumentat in 1920 de catre Hermann Staudinger (Premiul Nobel in 1953). Extinderea notiunii de polimer in domenii diferite ale stiintei si tehnologiei a condus la conceptul de "**macromolecula**", care intr-un anume sens este mai larg decat cel de polimer.

Biologia moleculara a descoperit ca proteinele si acizii nucleici poseda structuri macromoleculare, iar studierea unor materiale naturale organice a dus la biopolimeri precum polizaharidele, asa cum sunt celuloza, amidonul, chitosanul, dextranul si pullulanul, ca sa numim numai cativa dintr-o lista cu aproape suta de pozitii de produse ale lumii vegetale. Dar nu putini sunt si produsii macromoleculari separati din biomasa animaliera.

Industria chimica a dezvoltat tehnologii pentru sinteza de polimeri si pentru modificarea polimerilor naturali, rezultand materialele plastice, fibrele sintetice, fibrele artificiale, cauciucurile, lacurile si adezivii, ca sa enuntam numai cateva din materialele pe baza de polimeri.

Stiinta polimerilor a introdus si dezvoltat **notiunea de structura chimica**, de fapt de **structura moleculara**. Pe de alta parte, **tehnologia prelucrarii si utilizarii polimerilor** se bazeaza pe **morfologia starii solide**, adica pe structura fizica.

Spectroscopia de RMN a solutionat la inceput problemele de structura chimica, facand aceasta cu excelenta si in prezent, dupa mai bine de o jumatate de secol**.** In plus, in ultimele 2-3 decenii, au fost elaborate tehnici RMN cu care se obtin informatii despre structura starii solide. Dupa cum se va vedea, informatiile si datele furnizate de aceasta metoda sunt in buna parte unice, iar unde este in concurenta cu alte metode, este mai rapida, mai ieftina si cu o doza mare de certitudine.

1.2. Observatii RMN la mijlocul anilor '960,

la 10 ani dupa aparitia spectrometrelor comerciale

Spectrele polimerilor sunt asemanatoare cu spectrele modelelor lor mic moleculare, dar semnalele sunt mai largi, deci spectrele mai dificil de interpretat.

In afara de dispersia moleculara, o cauza importanta a largirii semnalelor polimerilor este medierea imperfecta la zero a interactiilor magnetice dipolare datorita mobilitatii moleculare mai reduse decat in cazul moleculelor mici. Din fericire, in cazul solutiilor de polimeri, efectul acestei cauze a putut fi semnificativ redus prin

- *cresterea temperaturii si*
- *diminuarea concentratiei probei.*

Mai trebuie precizat ca semnalele carbonului-13 sunt mult mai putin afectate de mobilitatea moleculara redusa decat semnalele protonilor.

Spectrele polimerilor obtinute in acei ani au dezvaluit continutul, la inceput potential, in informatii unice privind structura lor moleculara – un fapt care a motivat perfectionari in aparatura si metoda.

In cazul homopolimerilor, desi contin un singur tip de unitati structurale, spectrele pot furniza informatii unice privind dispunerea acestora in si fata de lantul principal, anume:

- structuri anormale cap-cap si coada-coada,
- stereoregularitate sau tacticitate, in cazul polimerilor cu centre asimetrice pe lant (vinilici),
- ramificatii,
- modul de incatenare a monomerilor dienici, iar

in cazul copolimerilor:

- cosecventare,
- cotacticitate,
- mecanisme de copolimerizare, etc.

Pentru biopolimeri, deja se incerca identificarea aminoacizilor din proteine prin analiza capetelor rezultate in urma degradarii termice controlate.

Realizarile ale anilor ‘960 au fost motivate de interesul pentru rezolvarea problemelor polimerilor sintetici si naturali, dar in special ale biopolimerilor. Principale au fost:

- perfectionarea aparaturii prin cresterea intensitatii campului magnetic aplicat, frecventa pentru protoni crescand de la 40 la 60 MHz si chiar 100 MHz, utilizand electromagneti,
- programele de simulare bazate pe metoda hamiltonianului de spin,
- elaborarea de tabele si formule de estimare a deplasarilor chimice,
- cuplarea on-line cu calculatorul pentru cresterea raportului S/N, urmarind obtinerea de spectre de carbon, la inceput prin acumulare lenta in modul de excitate clasica, dar
- reusindu-se la sfarsitul perioadei obtinerea primelor spectre de i. r. prin tehnica excitarii cu impulsuri de r.f., completata de transformarea Fourier rapida a raspunsului probei.

Ultimele realizari au motivat cresterea frecventei la 200-220 MHz, fapt posibil prin utilizarea criomagnetilor.

Excitarea in impulsuri de r.f. si utilizarea criomagnetilor a constituit saltul major in aparatura RMN care, pe langa detalierea aspectelor de structura moleculara si supramoleculara, a facut posibile spectroscopia pe solide si tomografia de RMN.

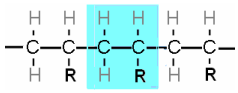
1.3. Structura moleculara (chimica) a polimerilor

Polimerii in istorie

Polimeri naturali		
- lemnul - bumbacul	- pielea - cauciucul	- lana - matasea

Reprezentarea structurii chimice la pol;imeri si exemple

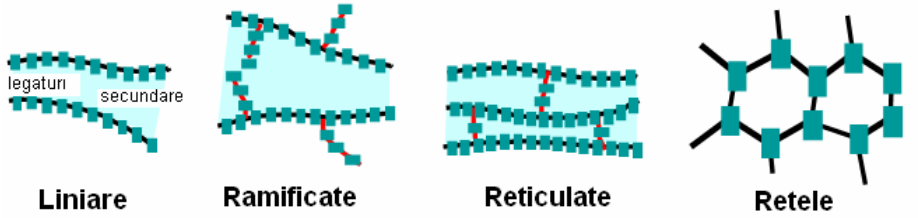
poli **mer**
multe unitati care se repeata



R = H	poli(etilena)
R = CH_3	poli(propilena)
R = C_6H_5	poli(stiren)
R = Cl	poli(clorura de vinil)
R = $COOCH_3$	poli(acrilatul de metil)

Forme de structuri moleculare (Homopolimerii)

Tipuri de lanturi macromoleculare

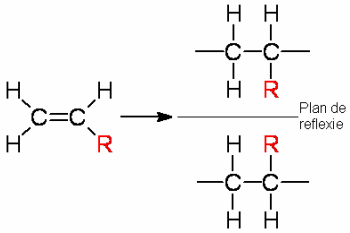


Modificarea formei lanturilor liniare

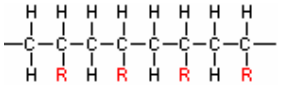
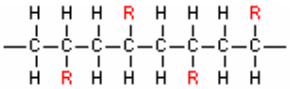
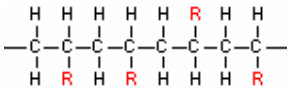
***Conformatia* : S**chimbarea se realizeaza prin rotirea in jurul legaturilor (simple)

***Configuratia* :** Schimbarea configuratiei necesita ruperi de legaturi

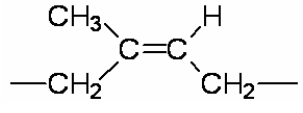
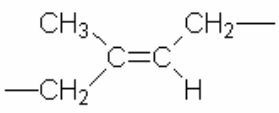
Stereoizomerism



Tacticitate **:** Stereoregularitatea lantului

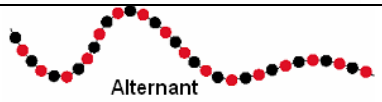
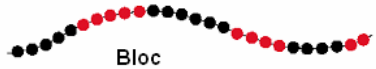
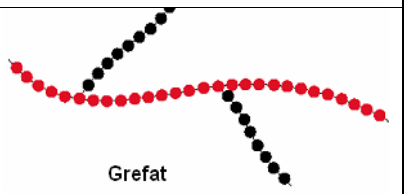
Izotacticitate	Grupele **R** dispuse de aceiasi parte a lantului	
Sindiotacticitate	Grupele **R** alterneaza	
Atacticitate	Grupele **R** dispuse la intamplare	

Izomerie cis/trans : Polimerii dienici

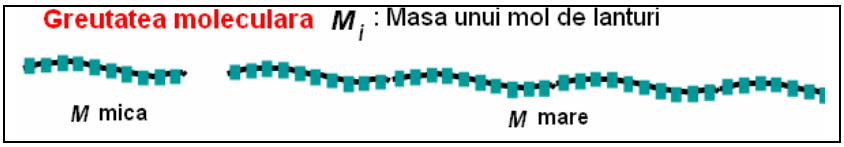
	
cis	***trans***

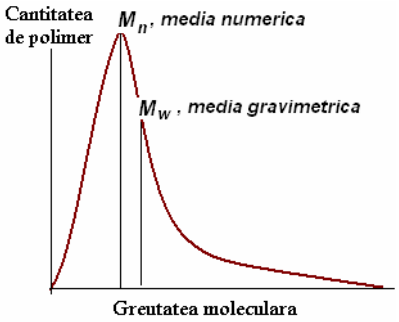
Copolimerii : *doi monomeri (A si B) sau mai multi polimerizati impreuna*

Secventarea

Random	A si B dispusi la intamplare	
Random	A si B alterneaza	
Bloc	A si B formeaza blocuri mari	
Grefat	lanturi B grefate pe scheletul A	

1.4. Masa moleculara



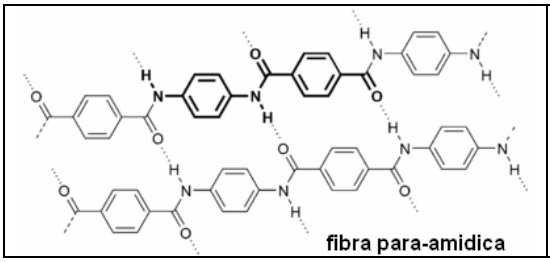
Mase moleculare medii		
$\overline{M}_n = \frac{\text{total wt of polymer}}{\text{total \#of molecules}}$		$x_i = n_i / N$ fractia numerica de molecule cu masa M_i
$\overline{M}_n = \sum x_i M_i$ $\overline{M}_w = \sum w_i M_i$ Polidispersitatea: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$		$w_i = n_i M_i / M$ fractia gravimetrica de molecule cu masa M_i

Gradul de polimerizare mediu
$n_n = M_n / m$ si $n_m = M_w / m$ cu m – masa moleculara a unitatii structurale

1.5. Structuri supramoleculare

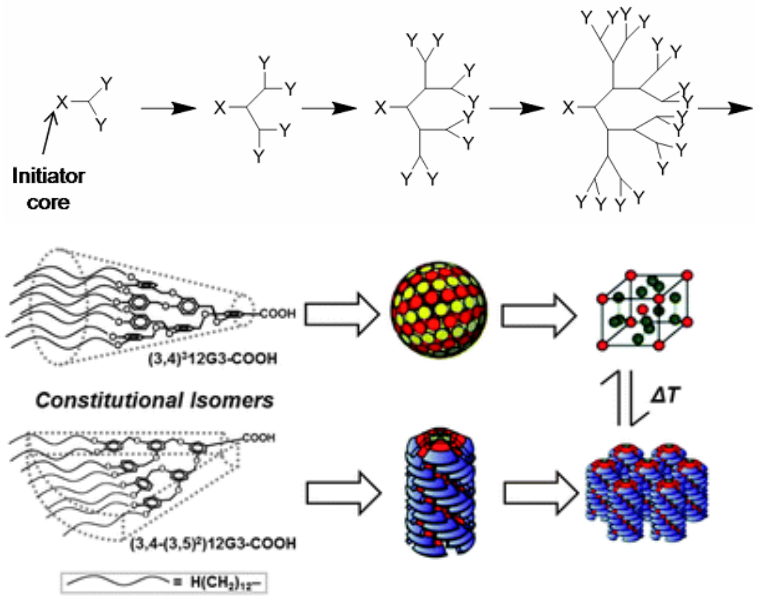
Polimeri cu lanturi auto-asociate

prin interactii ne-covalente (coordinatie, π-π, H-bond)

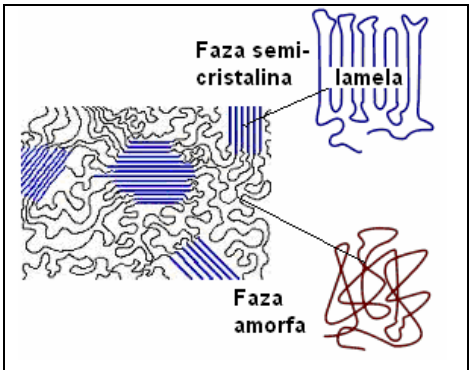


Alti polimeri:
nylon-urile
matasea
DNA
celuloza

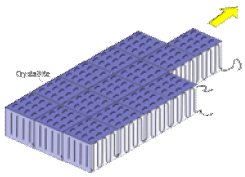
Dendrimerii si asamblarea acestora



1.6. Morfologia starii solide (structura fizica)

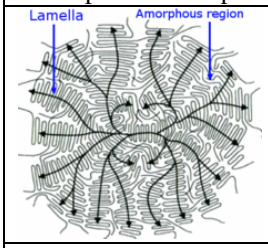
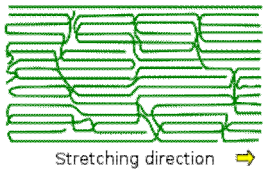
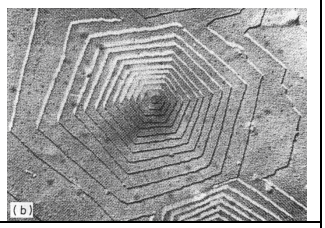


Nucleatia – cresterea lamei



Cristalinitatea

Forme de crestere a lamelelor

Topitura izotropa	Topitura anizotropa	Solutie diluata
		
Sferulite	**Fire/filme orientate**	**Monocristale**

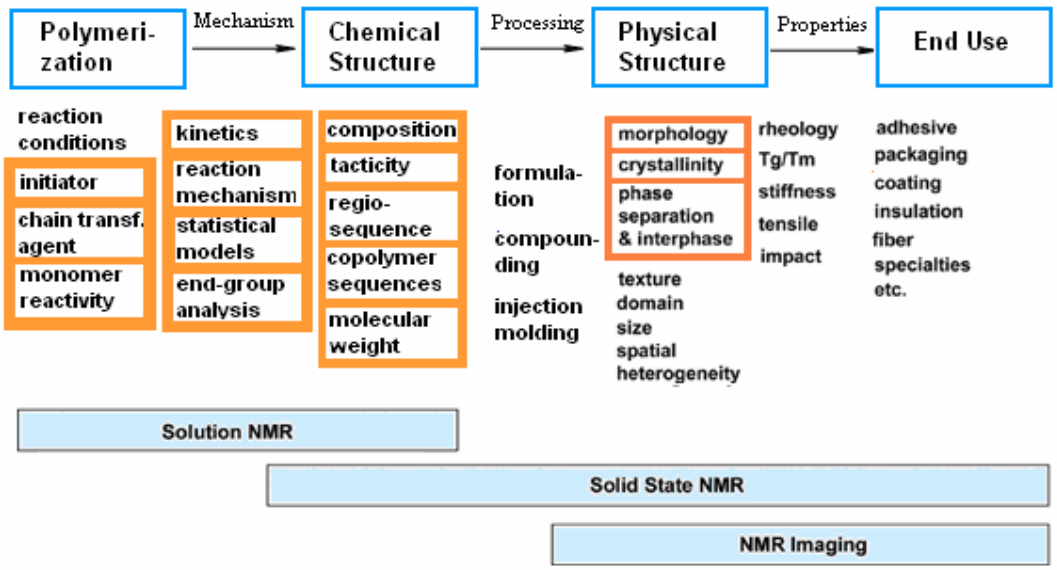
1.7. Proprietati pentru prelucrare

(1) Solubilitatea	(1) $T_g < T_{prelucrare}$ (2) $T_{prelucrare} < T_{degradare}$
- depunerea de filme/pelicule din solutie - filarea din solutie	- injectia din topitura - extruderea

1.8. Proprietati de utilizare

Mecanice: modulul Young, alungirea la rupere, forta specifica de rupere, compresibilitatea, duritatea, ...
Termice: Tg, Tdegradare, temperatura de inmuiere, coeficientul de Dilatare, ...
Electrice: proprietati dielectrice (constanta, pierderile, rigiditatea)....
Optice: transparenta (daca e cazul)
Altele: rezistenta chimica si la solventi, compatiibilitatea, ...

1.9. Utilitatea metodelor RMN in domeniul polimerilor



Tehnici RMN pe lichide, solide si de vizualizare pot fi folosite in mai toate etapele, de la polimerizare si pana la comportarea la utilizare.

Se vor face referi **in special** la aspectele incadrate.

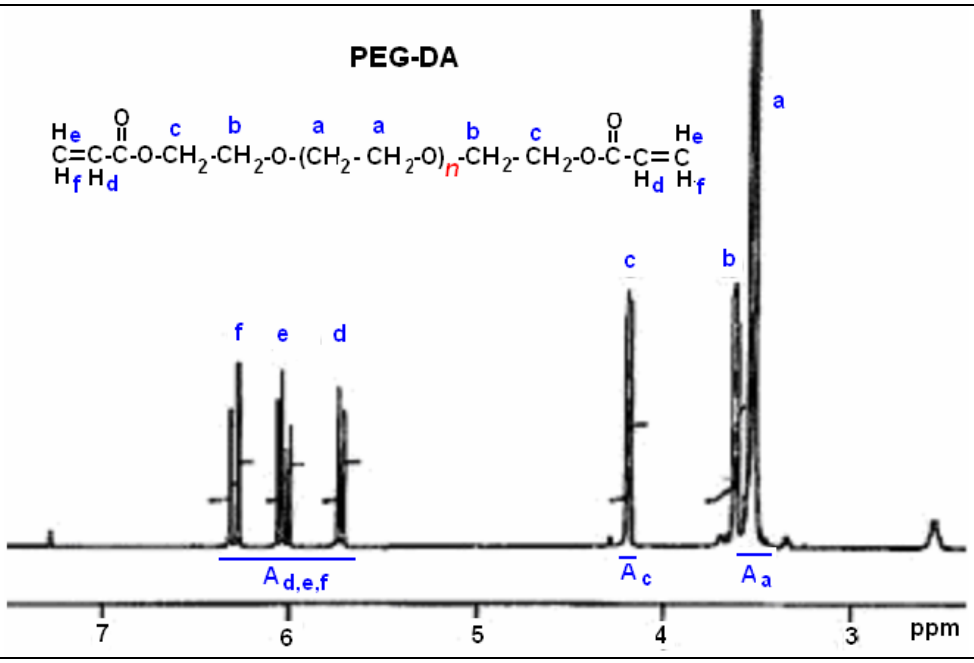
2. Spectroscopie RMN pe polimeri in solutie

2.1. Identificari de structura chimica si determinari de masa moleculara

2.1.1. Cazul homopolimerilor
2.1.2. Cazul copolimerilor bloc
2.1.3. Cazul copolimerilor statistici

2.1.1. Cazul homopolimerilor

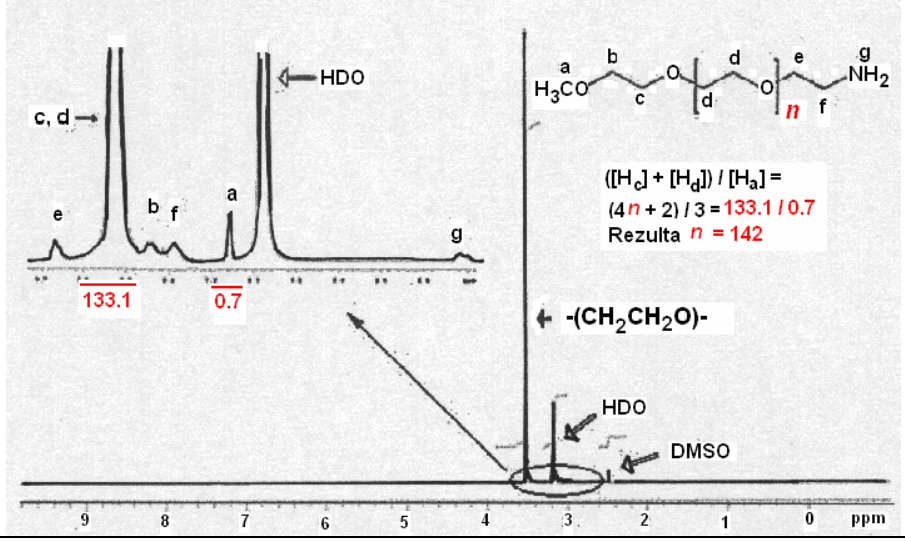
Poli(etilenglicoldiacrilat)



- Confirmarea structurii chimice rezulta atribuirea semnalelor.
- Relatii pentru calcularea gradului de polimerizare **GP** utilizand ariile semnalelor caracteriatice lantului si capetelor:

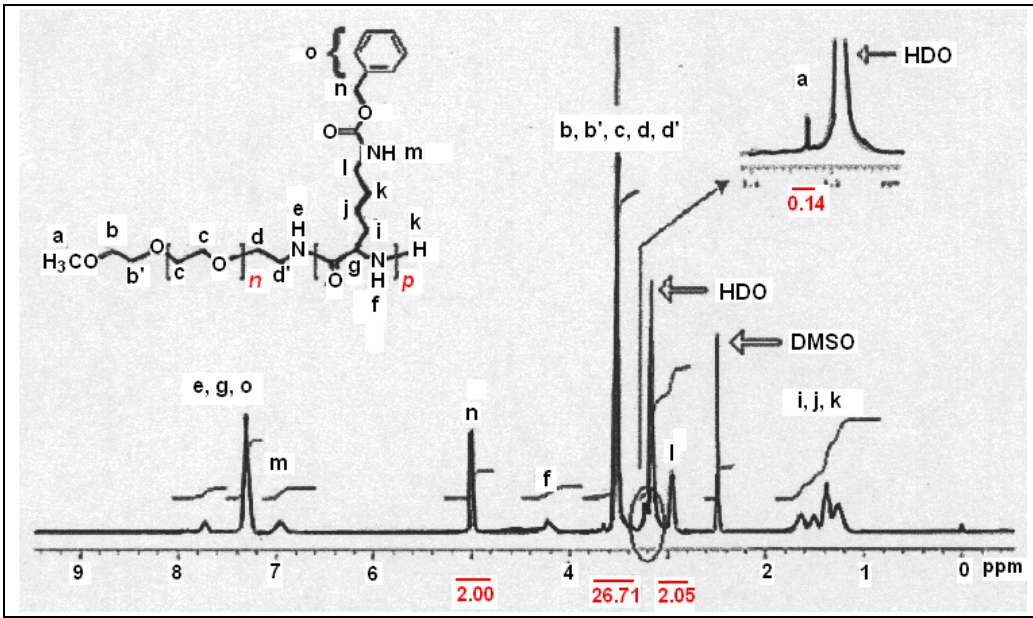
$$A_a / 4n = A_c / 4 = A_{d,e,f} / 6 \quad \text{unde} \quad n = GP - 2$$

α-Metoxi-ω-amino-poli(etilenglicol)



2.1.2. Cazul copolimerilor bloc

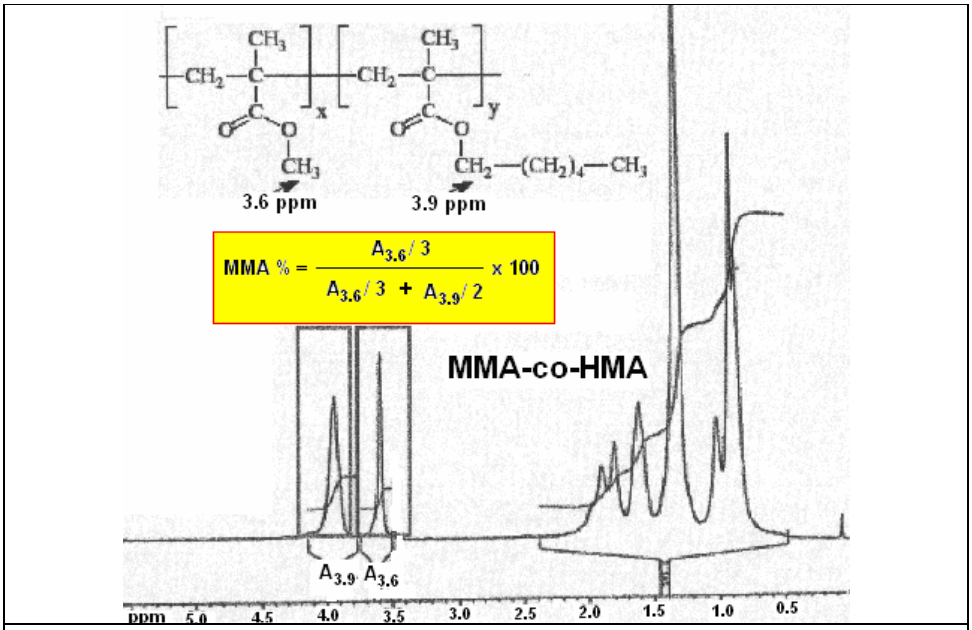
α-Metoxi-poli(etilenglicol)-bloc-co-poli-ε-benziloxicarbonil-L-lisina
obtinut plecand de la **α-metoxi-ω-amino-poli(etilenglicol),** care are **n = 142**



- Confirmarea structurii rezulta din atribuirea semnalelor.
- Calculul gardului de polimerizare pentru blocul de polilisina cunoscand ***n* = 142**:
  [**H**n] / ([**H**b] + [**H**c] + [**H**d]) = 2 ***p*** / (4 + 4 ***n*** + 4) = 2.0 / 26.71 = 1 / 13.3
  Cum n = 142, rezulta ***p* = 21.5**

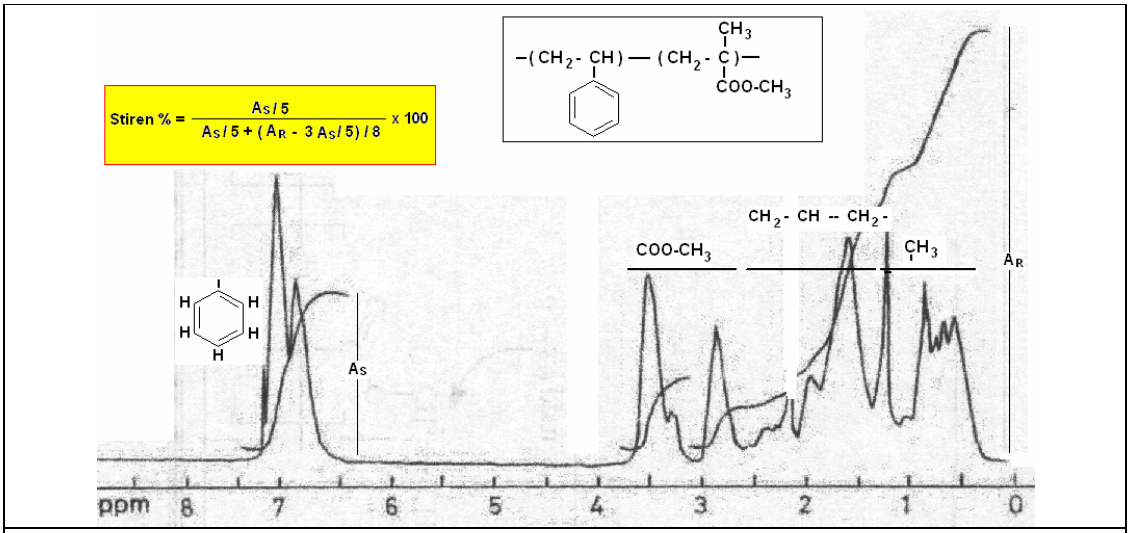
2.1.3. Cazul copolimerilor statistici (spectre de hidrogen)

Poli(metil metacrilat-co-hexilmetacrilat)



- Confirmarea structurii rezulta din atribuirea semnalelor.
- Formula din chenar procentul de moli de MMA.

Poli(metil metacrilat-co-stiren)



- Caz mai dificil: numai unul dintre monomeri prezinta semnal masurabil.
- Aria relativa pentru celalalt se obtine din aria totala comuna prin scadere.

2.2. Studii de cinetica

2.2.1. Cinetica polimerizarii radicalice (FRP - Free Radical Polymerization)

(i) Reactii, ecuatii si expresii

Initierea:

- Generarea radicalilor:

$$I \xrightarrow{k_d} 2\,R^{\bullet}$$ process lent de ordinul I

- Initierea propriu-zisa:

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} M_1^{\bullet}$$

process rapid care se desfasoara cu viteza $\mathbf{R_i = d[M^{\cdot}] / dt = 2\,f\,k_d\,[I]}$ (1)

Propagarea:

$$M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} M_2^{\bullet}$$
$$\vdots$$
$$M_i^{\bullet} + M \longrightarrow M_{i+1}^{\bullet}$$

proces rapid de crestere a lantului cu viteza $\mathbf{R_p = k_p\,[M]\,[M^{\cdot}]}$ (2)

Terminarea:

$$M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_t} M$$

prin recombinare si disproportionare cu viteza globala $\mathbf{R_t = 2\,k_t\,[M^{\cdot}]^2}$ (3)

Cazul starii stationare, cand $\mathbf{R_i = R_t}$ (4)

rezultand viteza globala de polimerizare

$$\mathbf{R_p = -\,d[M]/dt = k_p\,[M]\,[M^{\cdot}] = k_p\,[M]\,(f\,k_d\,[I] / k_t)^{1/2}}$$ (5)

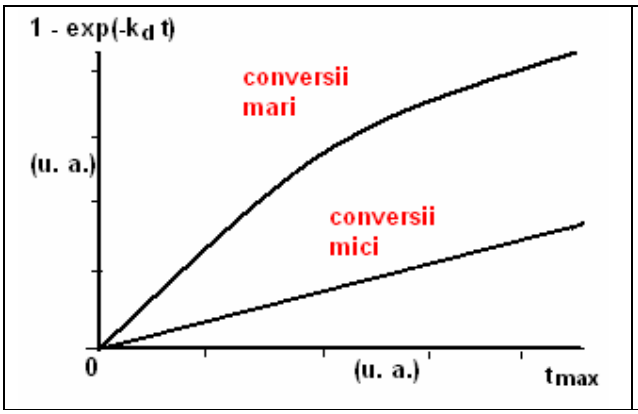
Ecuatii diferentiale si solutii integrale:

- Descompunere intiator: $- d[I]/dt = k_d [I]$ cu solutia $[I] = [I_0] \exp(- k_d t)$ (6)

- Propagarea in **ss**. are ecuatia $- d[M]/dt = k_p [M] (f k_d [I]/k_t)^{1/2}$ (7)

cu solutia $\ln ([M[_0 / [M]) = 2 k_p (f [I_0] / k_d k_t)^{1/2} (1 – \exp(-k_d t/2))$ (8)

unde $[M]_0$ este concentratia initiala de monomer.



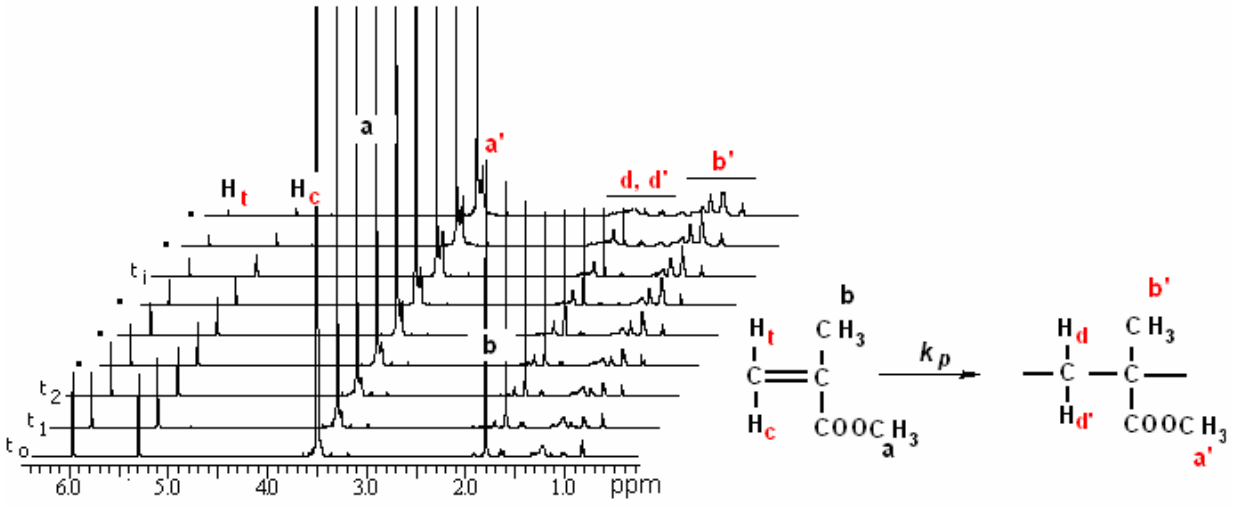
Reprezentarea factorului **1– exp(-k_d t)** pentru **conversii mari,** $t_{max} \approx 1/k_d$, si **conversii mici,** cand $t_{max} << 1/k_d$.

Lungimea lantului kinetic in starea stationara descreste cu $[I]^{1/2}$, **f,** k_d si k_t, deci cu **temperature**:

$$\nu = R_p / R_i = 0.5 k_p [M] / (f k_d k_t [I])^{1/2} \quad (9)$$

Efectul Trommsdorff: autoaccelerare, deoarece un macroradical, $M_n^{\cdot}$, difuzeaza mai lent decat o molecula de monomer, **M**

(ii) Monitorizarea polimerizarii cu ajutorul spectroscopiei RMN

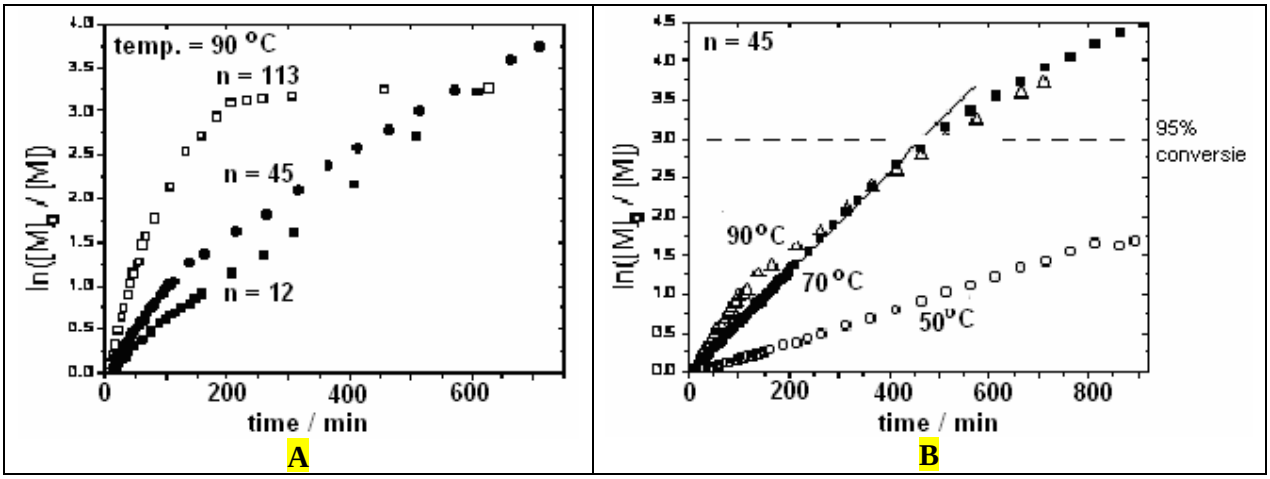


Spectre RMN-^{1}H inregistrate in-situ la diversi timpi de reactie la polimerizarea MMA.

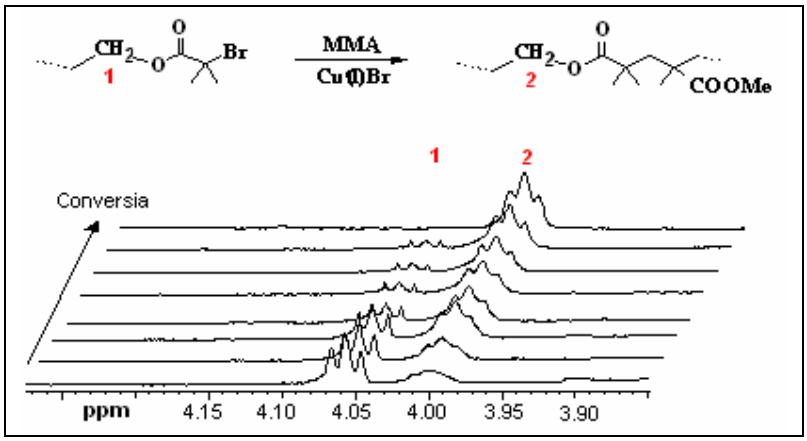
Determinarea raportului $[M]_0$ / [M] din spectre RMN-^{1}H inregistrate *in-situ*
la diversi timpi de reactie, (pentru polimerizarea MMA) necesita:

- cel putin cate un semnal bine separat, atat pentru monomer, cat si pentru unitatea structurala a polimerului;
- cu unele exceptii (vezi mai tarziu un exemplu), determinarea constantei k_d este posibila off-line, urmarind evolutia spectrului initiatorului intr-un mediu asemanator, dar care contine o componenta cu rolul de a trapa eficient radicalii;
- pentru simplitate este indicata utilizarea spectrelor la conversii mici

Valorile raportul $[M_0]$ / [M] pot fi obtinute si prin alte metode, dar **Spectroscopia RMN in-situ este cea mai precisa si comoda.**



Reprezentari conform ecuatiei (8) pentru polimerizarea radicalica vie (LFRP) a MMA: (**A**) la aceiasi temperatura (90 °C) cu macroinitiatori de lungimi diferite: **CH_3O-PEG_n** cu n = 12, 45 si 113, si (**B**) cu acelasi macroinitiator (n = 45) dar temperaturi diferite (90, 70 si 50 °C).



Monitorizarea conversiei macroinitiatorului **CH_3O-PEG_n** prin aditie de monomer MMA, fapt ce permite determinarea constantei vitezei de descompunere, $\mathbf{k_d}$. Desfacerea legaturii C-Br este catalizata de prezenta unei sari de Cu(I) care formeaza un complex cu atomul de brom.

2.2.2. Reactii pe polimeri

Cale interesanta spre polimeri noi

Modificarea structurii chimice la nivel de unitate structurala a unui polimer cunoscut, eventual disponibil comercial, constituie o cale facila si mai ieftina pentru obtinerea de polimeri cu proprietati noi, chimice si/sau fizice, comparativ cu succesiunea cunoscuta a operatiilor de sinteza si polimerizare de noi monomeri.

Sunt cunoscute diverse reactii chimice de modificarea polimerilor, cum ar fi, de exemplu:

- modificarea chimica a grupelor laterale fara modificarea semnificativa a lungimii acestora,
- grefarea de lanturi polimere laterale,
- alungirea, de regula heterogena, a lanturilor polimere,
- reticularea de diverse grade.

Spectroscopia RMN, incluzand si tehnicile neconventionale, permite caracterizarea structurala a polimerilor rezultati, inclusiv a celor reticulati dens (insolubili), atat calitativ, cat si cantitativ, fiind cea mai versatila si precisa in obtinerea de parametri structurali precum:

- gradul de transformare a unitatilor structurale,
- densitatea si lungimea grefelor,
- compozitia de copolimer rezultata in urma reactiilor de alungirea lantului,
- structura si densitatea reticularilor.

Aplicatiile spectroscopiei de RMN in studii de modificare chimica a grupelor laterale sunt

- cele mai numeroase si avand diverse obiective,
- cele mai interesante privind mecanismele si cinetica proceselor.

Referitor la cinetica proceselor,

- acestea pot fi considerate in prima aproximatie ca fiind de ordinul 2,
- dar au fost constatate si complicatii majore, precum:
  - reactii paralele si reactii intermediare,
  - dar, chiar in absenta acestora, au fost observate abateri care au fost explicate prin 3 constante de viteza asociate starilor unitatilor vecine:
    - ambele nereactionate,
    - numai una reactionata, si
    - ambele reactionate,

    constatandu-se atat efecte de incetinire, cat si efecte de accelerare.

Studiile pe sisteme cu 3 constante de viteza sunt complicate chiar prin spetroscopie RMN fiind posibile atunci cand starea vecinatatilor separa semnalele monitorizate cantitativ in componente.

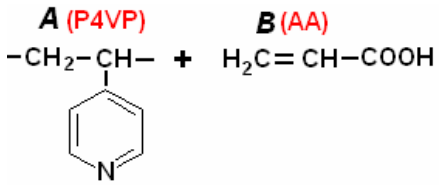
Alternativ, exista metoda elaborarii de modele cinetice teoretice si testarea acestora cu masuratorile experimentale, dand diverse valori constantelor de viteza.

Cinetica unei reactii pe polimer

Pentru ilustrare va fi prezentat cazul unui sistem in care

- **influenta starii vecinatatii nu este semnificativa**, dar
- **modificarea chimica finala este precedata de formarea unui produs intermediar**.

Obtinerea betainei dintre P4VP si AA

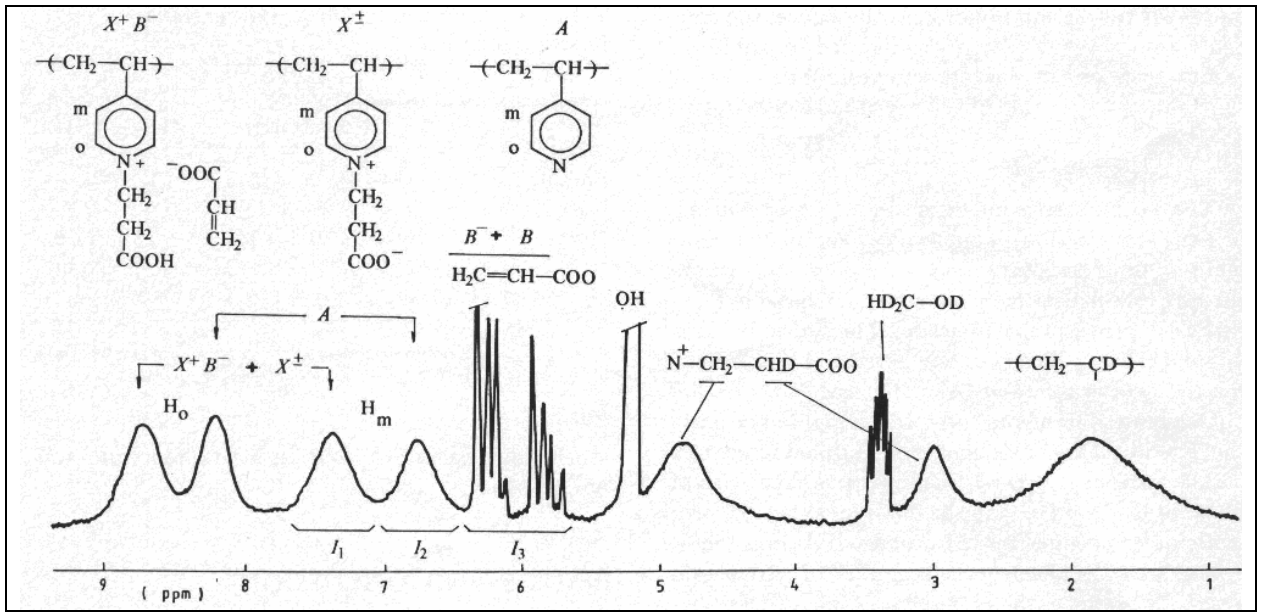


Notatii si determinari de concentratii

$\mathbf{B^-}$ anionul carboxilat (al acidului)
$\mathbf{X^+}$ cationul cuaternar de amoniu rezultat prin aditia la acid
$\mathbf{X^\pm}$ unitatea zwitterionica sau betainica

Concentratii initiale absolute	Concentratii momentane normalizate	Determinari concentratii relative din spectre
$\mathbf{[A]_0 = a}$ $\mathbf{[B]_0 = b}$ $\mathbf{r = b/a}$	$\mathbf{x_1^* = [X^+ B^-]/a}$ $\mathbf{x_2^* = [X^\pm]/a}$ $\mathbf{x^* = x_1^* + x_2^*}$	$\mathbf{[A]_0 = (}\boldsymbol{I_1} \mathbf{+} \boldsymbol{I_2}\mathbf{)/2}$ $\mathbf{[A] =} \boldsymbol{I_2}\mathbf{/2}$ $\mathbf{[X^+ B^-] =} \boldsymbol{I_3}\mathbf{/3}$ $\mathbf{[X^\pm] + [X^+ B^-] =} \boldsymbol{I_1}\mathbf{/2}$

Spectrul de hidrogen al unei poli(4-vinilpiridinei) reactionate cu acid acrilic



Dificultate la determinarea in-situ de concentratii:

- intr-un polimer purificat pot determinate concentratiile relative de unitati **A, $\mathbf{X^+B^-}$ si $\mathbf{X^\pm}$,** dar
- in mediul de reactie pot fi determinate numai concentratiile **[A]** si suma **($\mathbf{[X^\pm] + [X^+ B^-]}$),** cel putin din spectrele de hidrogen, unde semnalele pentru **B** si $\mathbf{B^-}$ coincid.

Reactiile care pot avea loc pentru formarea structurii zwitterionice:

$$A + B \underset{k_{-n}}{\overset{k_n}{\rightleftarrows}} A^+ + B^- \quad (1)$$

$$A + 2B \xrightarrow{k_a} X^+ + B^- \quad (2)$$

$$X^+ + B^- \underset{k_{-e}}{\overset{k_e}{\rightleftarrows}} X^{\pm} + B \quad (3)$$

Ecuatiile cinetice si solutia integrala a acestora contin 3 parametri:

- constanta reactiei de aditie, k_a si
- doua rapoarte de echilibru, $K_n = k_n / k_{-n}$ si $K_e = k_e / k_{-e}$

In mediu de metanol, unde reactia de neutralizare este neglijabila fata de reactia de aditie, adica $k_a >> k_n$, solutia contine 2 parametri, k_a si K_e,

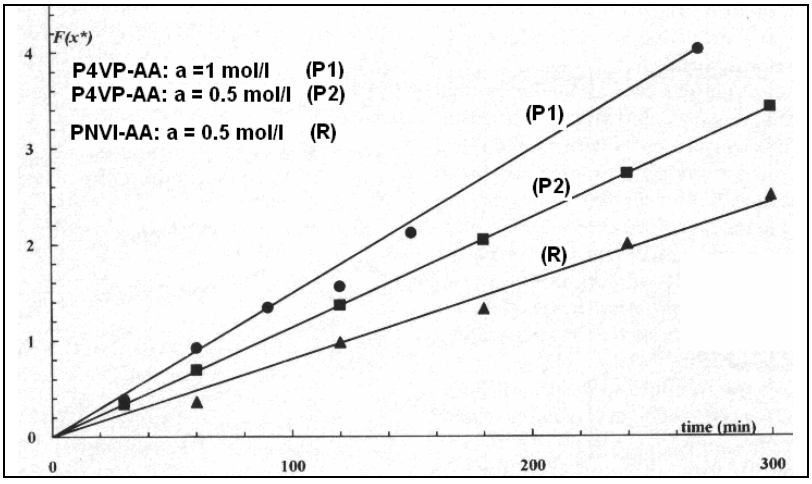
$$\ln\frac{[1 + 2K_e - (2 + K_e)r^{-1}x^*]}{[1 + 2K_e - (1 + K_e)x^*]} + \frac{(2 + K_e)[2 + K_e - (1 + K_e)r]x^*}{r(1 + K_e)[(1 + 2K_e)r - (2 + K_e)x^*]}$$
$$= k_a a^2 \left(2 - r - \frac{K_e}{1 + K_e}\right)^2 t$$

Chiar si in acest caz, din spectre se poate determina numai un singur parametru, anume suma $\mathbf{x^* = x_1^* + x_2^*}$.

Problema s-a putut totusi rezolva dupa cum urmeaza:
- observand ca la rapoarte initiale $\mathbf{r = [B]_0 / [A]_0}$ **aproape de valoarea 2 sau mai mari**, reactia de trecere a perechii de ioni $\mathbf{X^+B^-}$ in zwitterionul $\mathbf{X^{\pm}}$ este nesemnificativa, adica $k_e << k_{-e}$, ramanand semnificativa numai reactia (2), iar
- **solutia in acest caz a ecuatiei cinetice corespunzatoare are pentru r = 2 forma simpla**

$$\mathbf{(1 - x_1^*)^{-2} - 1 = 8\, k_a\, a^2\, t}$$

cu ajutorul se poate determina constanta vitezei de aditie, k_a, din panta reprezentarii membrului intai functie de timpul de reactie.



Valorile k_a gasite au fost: $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ mol^{-2} l^2 min^{-1} pentru **P4VP** si
$(5.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ mol^{-2} l^2 min^{-1} pentru **PNVI**

Ulterior, constanta de echilibru $K_e = k_e/k_{-e}$ a fost determinata cautand valoarea pentru care reprezentarile functiei cinetice pentru valoarea k_a gasita la raportul **r** = 2 devin liniare.

Pentru sistemul 4MP-AA la $[A]_0$ = 1 mol/l s-a gasit ca

K_e are valori intre 0.05 si 0.55 cand raportul r scade de la 1.9 la 0.8

2.3. Microstructura homopolimerilor liniari

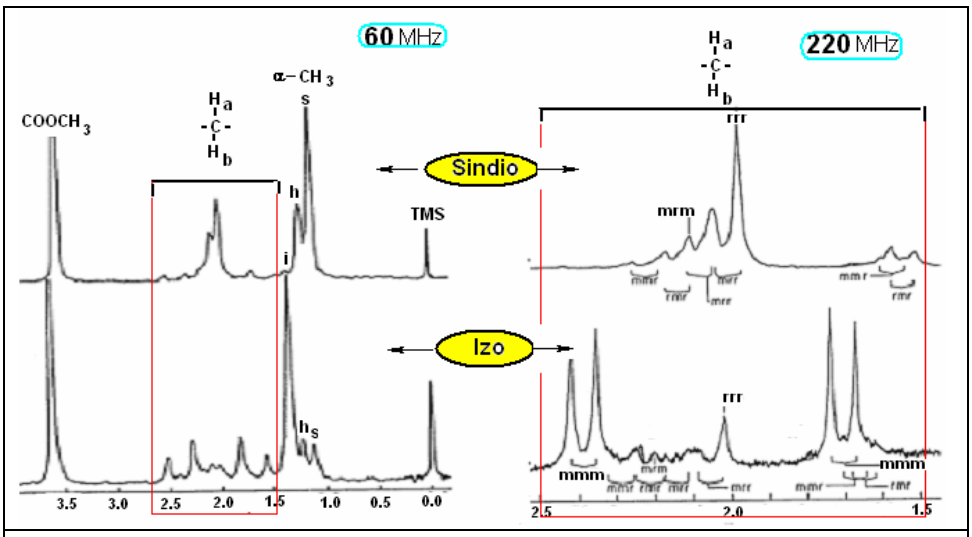
2.3.1. Tacticitatea: diverse aspecte si definitii

Primele observatii RMN privind tacticitatea

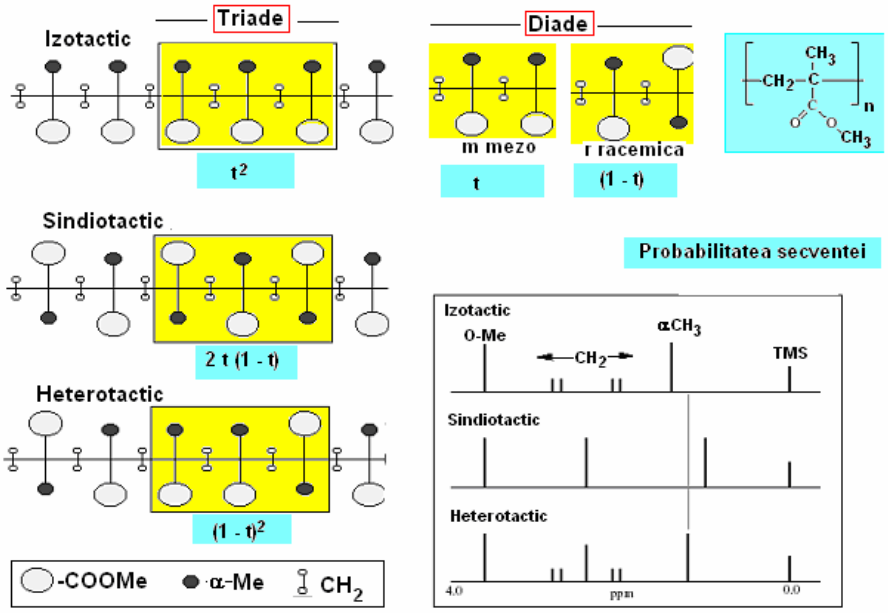
Stereoizomeria sau tacticitatea este o caracteristica a lanturilor macromoleculara care contin **atomi chirali**.

Tacticitatea cea mai simpla apartine **polimerilor vinilici** (de la etilena monosubstituita), iar forme mai complexe apar la unele forme de polimeri dienici (forme 1,2 si 3,4).

Primele observatii au fost facute in spectrele de hidrogen ale **PMMA**, explicand scindarile semnalelor metilen si α-metil (**Bovey si Tiers, 1960**).



Spectrele RMN^{1}H a doi polimeri PMMA:
predominant Sindiotactic si predominant Izotactic
Stanga: Spectrul complet.la 60 MHz.
Dreapta: Regiunea 2.5-2.5 ppm la 220 MHz: semnalul protonilor metilen



Reprezentari de secvente de diade si triade si atribuirea semnalelor CH_2 si α-CH_3 pe tipuri de triade.

2.3.2. Modele de stereo-aditie si probabilitati de formare a secventelor

Modelul terminal sau Bernoullian sau cu efect ultim (al ultimului mer).

Stereoaditia moleculei de monomer la capatul lantului in crestere depinde de un sigur parametru: probabilitatea aditiei mezo, notata cu **t** in tabel. In acest caz, se demonstreaza ca propagarea se face dupa statistica Bernoulli.

Acest model poate fi confirmat prin analiza de semnale scindate cel putin la nivel de triade.

Modelul penultim sau cu efect al stereoizomeriei ultimei perechi de meri din lantul in crestere.

Propagarea depinde de 2 parametri:

u – probabilitatea ca la o diada terminala **m** sa aiba loc o aditie racemica, **r**, si

v – probabilitatea ca la o diada terminala **r** sa aiba loc o aditie mezo, **m.**

Se respecta statistica Marcov de ordinul I.

Acest model poate fi confirmat prin analiza de semnale scindate cel putin la nivel de tetrade.

Modelul antepenultim considera efectul ultimei triade.

Propagarea depinde de 4 parametri, **α**, **β**, **γ**, si **δ.**

Se respecta statistica Marcov de ordinul II.

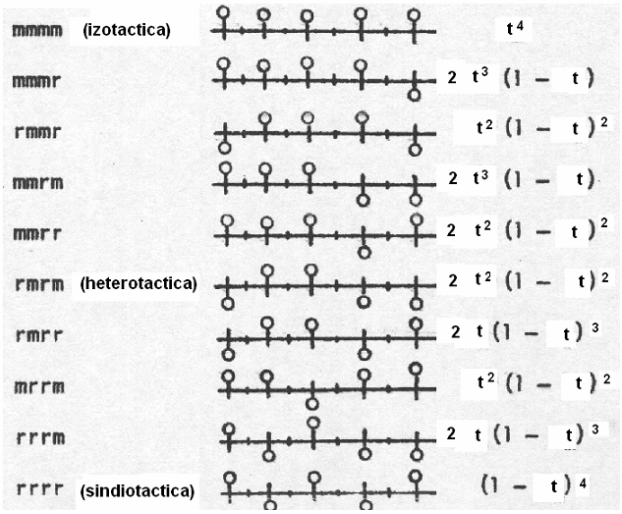
Modelul Coleman-Fox, in care sunt presupuse doua specii diferite in propagare.

Secvente de configuratie si probabilitati

Tipul	Nomina-lizarea	Proiectia	Probabilitatea Bernoulliana	Probabilitatea Markov ord. 1
Diada	mezo, m		t	$v / (u + v)$
	racemica, r		$(1 - t)$	$u / (u + v)$
Triada	izotactica, mm		t^2	$(1 - u)\, v / (u + v)$
	heterotactica, mr		$2\, t\, (1 - t)$	$2\, u\, v / (u + v)$
	sindiotactica, rr		$(1 - t)^2$	$u\, (1 - v) / (u + v)$
Tetrada	mmm		t^3	$(1 - u)^2\, v / (u + v)$
	mmr		$2\, t^2 (1 - t)$	$2\, u\, v\, (1 - u) / (u + v)$
	rmr		$t\, (1 - t)^2$	$u\, v^2 / (u + v)$
	mrm		$t^2 (1 - t)$	$2\, u\, v\, (1 - v) / (u + v)$
	rrm		$2\, t\, (1 - t)^2$	$u^2\, v / (u + v)$
	rrr		$(1 - t)^3$	$u\, (1 - v)^2 / (u + v)$

t – probabilitatea de aditie mezo

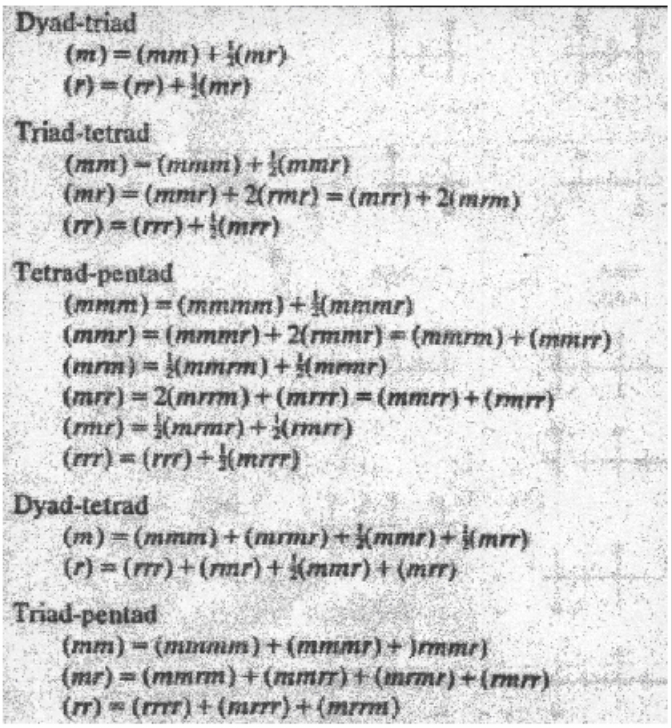
Pentade



Tipul de scindare a semnalelor functie de pozitia grupei generatoare pe lant

Grupele laterale: **triade, pentade**, ...
Grupele de pe lant: **diade, tetrade**, ...

Relatii intre intensitatile componentelor unui acelasi semnal scindat la diverse nivele



Dyad-triad

$(m) = (mm) + \frac{1}{2}(mr)$

$(r) = (rr) + \frac{1}{2}(mr)$

Triad-tetrad

$(mm) = (mmm) + \frac{1}{2}(mmr)$

$(mr) = (mmr) + 2(rmr) = (mrr) + 2(mrm)$

$(rr) = (rrr) + \frac{1}{2}(mrr)$

Tetrad-pentad

$(mmm) = (mmmm) + \frac{1}{2}(mmmr)$

$(mmr) = (mmmr) + 2(rmmr) = (mmrm) + (mmrr)$

$(mrm) = \frac{1}{2}(mmrm) + \frac{1}{2}(mrmr)$

$(mrr) = 2(mrrm) + (mrrr) = (mmrr) + (rmrr)$

$(rmr) = \frac{1}{2}(mrmr) + \frac{1}{2}(rmrr)$

$(rrr) = (rrr) + \frac{1}{2}(mrrr)$

Dyad-tetrad

$(m) = (mmm) + (mrmr) + \frac{1}{2}(mmr) + \frac{1}{2}(mrr)$

$(r) = (rrr) + (rmr) + \frac{1}{2}(mmr) + (mrr)$

Triad-pentad

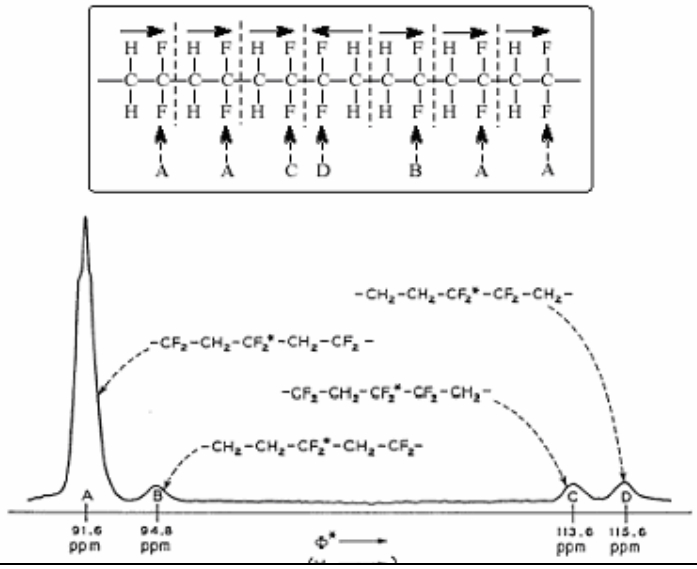
$(mm) = (mmmm) + (mmmr) +)rmmr)$

$(mr) = (mmrm) + (mmrr) + (mrmr) + (rmrr)$

$(rr) = (rrrr) + (mrrr) + (mrrm)$

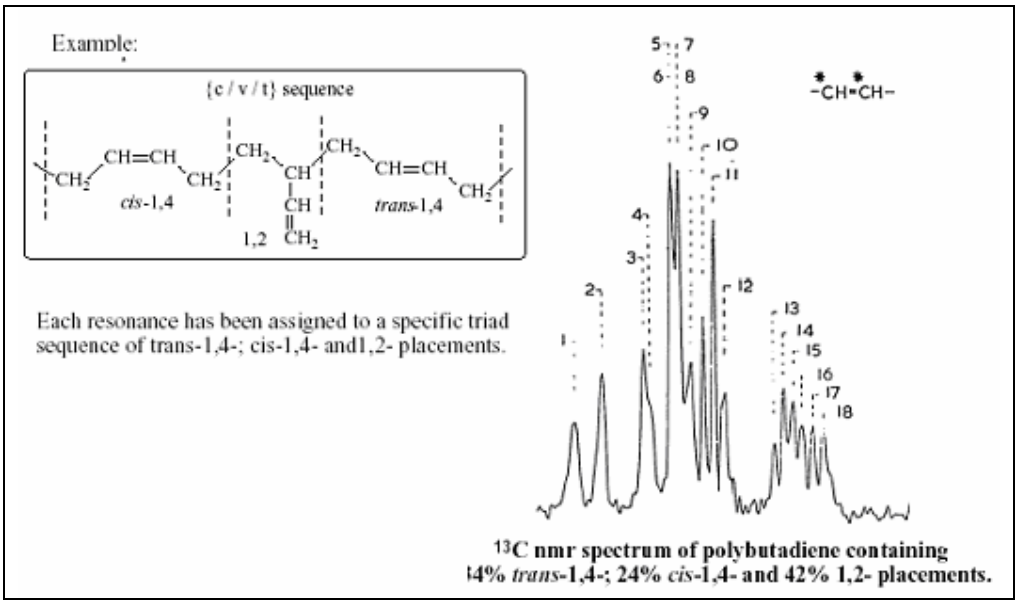
2.3.3. Izomerie de pozitie

Incatenari **cap-coada**, **cap-cap** si **coada-coada**.

	Spectrul RMN1^{9}F pentru poli(florura de viniliden): A - secventa, **cap-coada**, B - seventa s**eminormala**, C si D – secventa **cap-cap**

2.3.4. Izomerie structurala sau geometrica

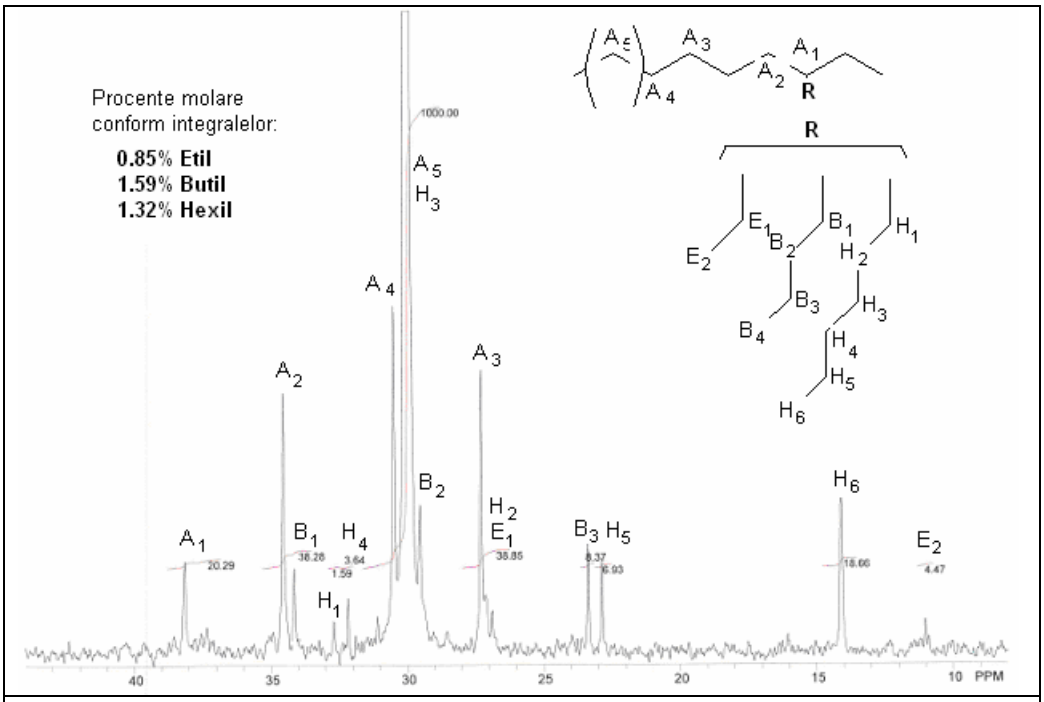
Specifica polimerizarii dienelor.



^{13}C nmr spectrum of polybutadiene containing 14% *trans*-1,4-; 24% *cis*-1,4- and 42% 1,2- placements.

2.3.5. Defecte in polimeri

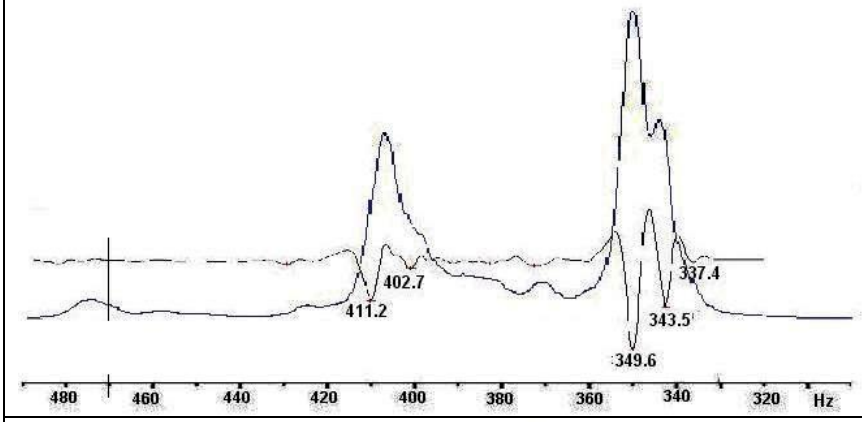
Ramificatii in polietilena de joasa densitate



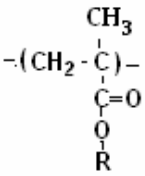
Spectrul de carbon-13 al Pej.d. cu atribuirea semnalelor pentru ramificatii:
E – etil, B- butil si H – hexil.

2.3.6. Efectul interactiilor electrice asupra scindarii semnalelor

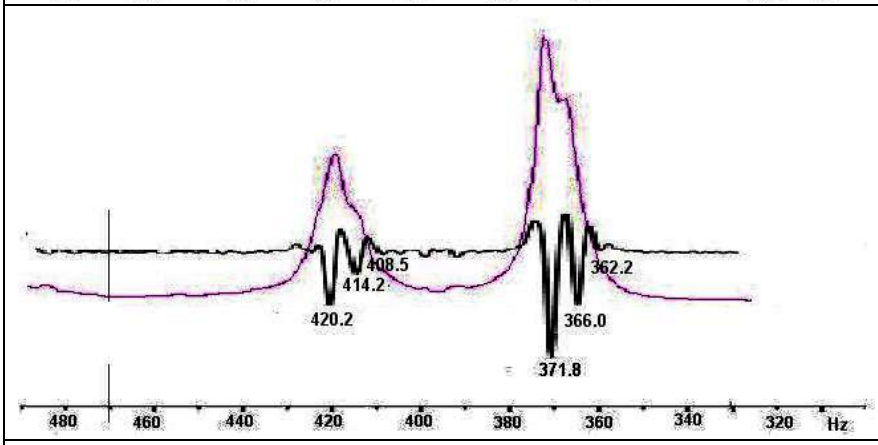
Cazul unui polimer metacrilic modificat



PMMA



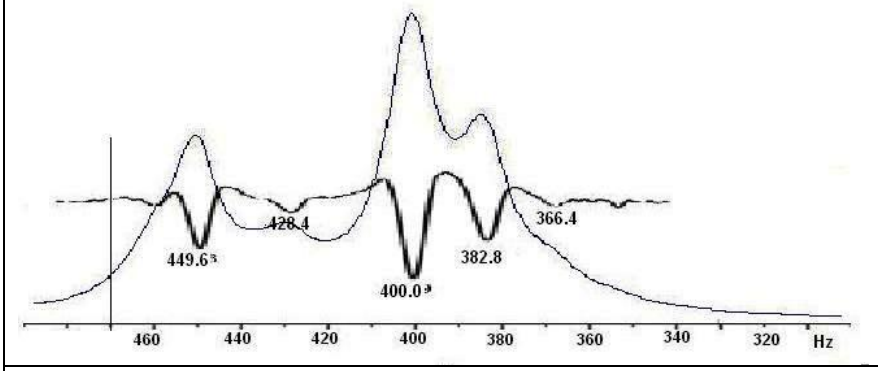
R = CH_3



PDMAEMA

R = $-CH_2CH_2N(CH_3)_2$

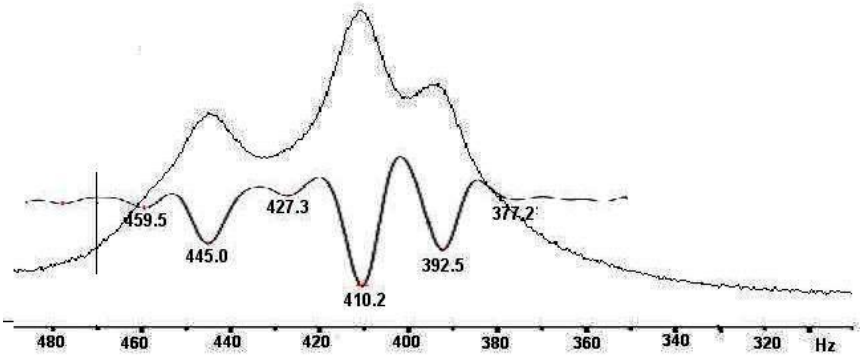
t = 0.24



PDMAEMA:ICH3

R = $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3\,I^-$

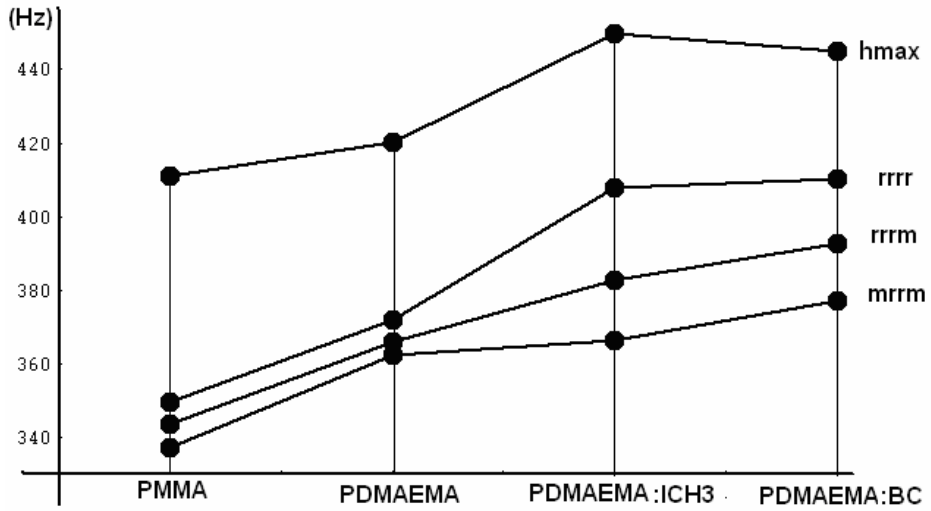
t = 0.24



PDMAEMA:BC

R = $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_2\,Cl^-$
$CH_2C_6H_5$

t = 0.24



2.4. Microstructura copolimerilor liniari

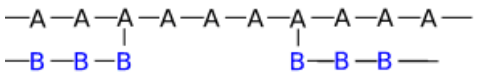
2.4.1. Diverse aspecte si definitii

Tipuri de copolimeri
- copolimeri binari, marea mjoritate, cel mai mult studiati si utilizati,

—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B— copolimer alternant

—A—B—B—B—A—B—A—B—A—A— copolimer random

—B—B—B—B—B—A—A—A—A—A— copolimer bloc



polimer grefat

- copolimeri ternary, chiar cuaternari, sisteme putine, cativa cu utilizari practice,
- forme de polimeri grefati: dendrimeri stea, pieptene si perie

Principalele reactii de incatenare:
- polimerizare radicalica -> cele 3 tipuri de copolimeri, toti interesanti ca stereoizomerie
- polimerizare ionica -----> cele 3 tipuri de copolimeri, toti interesanti ca stereoizomerie
- policondensare ----------> copolimeri alternanti, de regula fara stereoizomerie de interes

Modele de copolimerizare radicalica (mai rar ionica):
- modelul terminal: statistica Bernoulli, 2 parametri cinetici, modelul cel mai studiat
- modelul cu efect penultim: statistica Markov de ord. 1, 4 parametri cinetici, putin studiat

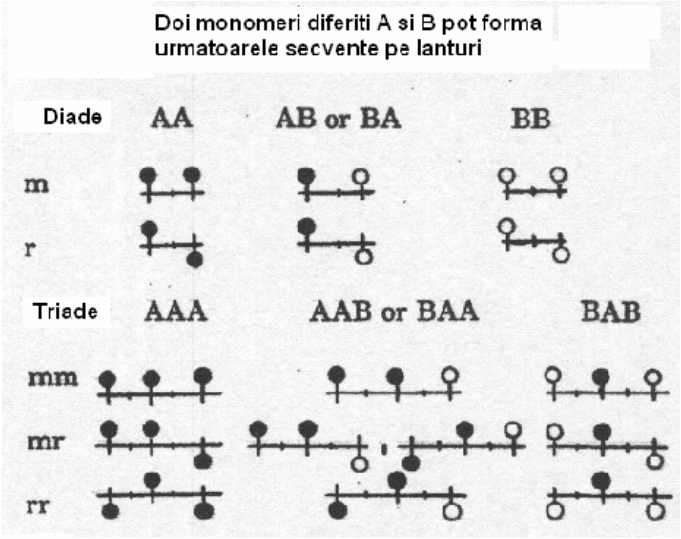
Secventarea sau distributia co-unitatilor structurale:
- a determinat clasificarea de mai sus,
- care cantitativ este determinata de lungimea medie a secventelor AAA.. si BBB…, estimate prin expresiile:

$$L_A = 1 + r_1 [M_1] / [M_2] \quad \text{si} \quad L_B = 1 + r_2 [M_2] / [M_1]$$

unde $[M_i]$ si r_i sunt concentratiile la alimentare si raportul de reactivitate pentru monomerul M_i.

Stereoizomeria:
- tacticitatea este de interes la copolimerii bloc, tacticitatile blocurilor fiind similare cu cele ale homopolimerilor corespunzatori, si

- cotacticitatea care este de interes in special la copolimerii alternanti
unde chiar conduce la studii interesante



Alte 10 triade devin vizibile schimband intre ele cercurile pline cu cele goale.

2.4.2. Cinetica copolimerizarii si parametrii modelului terminal

Ecuatiile modelului terminal pentru reactii radicalice si ionice

$$\sim M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1 M_1^*$$

$$\sim M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1 M_2^*$$

$$\sim M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2 M_2^*$$

$$\sim M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2 M_1^*$$

conduc la **ecuatia copolimerizarii (Mayo-Lewis)**

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]\left(r_1[M_1] + [M_2]\right)}{[M_2]\left([M_1] + r_2[M_2]\right)}$$

unde r_1 si r_2 sunt rapoatele de reactivitate definite prin relatiile:

$r_1 = k_{11} / k_{12}$ si $r_2 = k_{22} / k_{21}$

Variante de copolimeri functie de rapoartele de reactivitate:

$r_1 >> 1$ si $r_2 >> 1$: amestec de copolimeri bloc si homopolimeri

$r_1 << 1$ si $r_2 << 1$: copolimeri alternanti

r_1 si $r_2 \approx 1$: copolimeri random

Determinarea rapoartelor de reactivitate r_1 si r_2

Ecuatia copolimerizarii poate fi pusa sub diverse forme, Mayo-Lewis, Fineman-Ross, Kellen-Tudos, … fiecare generand un procedeu de obtinere a celor doua rapoarte.

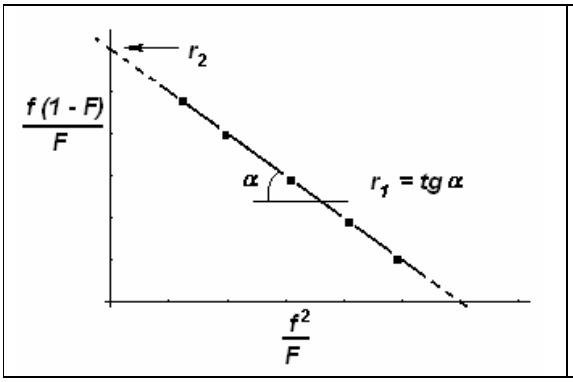
Procedeul Fineman-Ross:

Ecuatia copolimerizarii ia forma

$$f\,(1 - F) / F = - r_1\,(f^2/F) + r_2$$

unde $f = [M_1] / [M_2]$ si $F = d[M_1] / d[M_2]$ sunt rapoartele molare ale comonomerilor in mediul de reactie si in copolimer, respectiv.

Procedeul Fineman-Ross consta in reprezentarea membrului stang, $f\,(1 - F) / F$, functie de raportul f^2/F, cu valori f si F determinate la mai multe compozitii ale mediului de reactie.

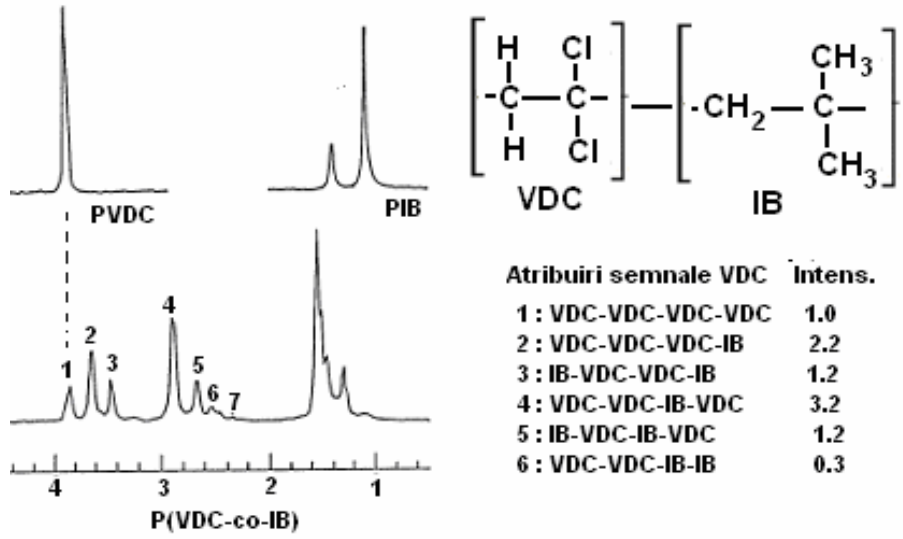


Ilustrarea procedeului F-R

2.4.3. Secventarea din spectre RMN

Poli(clorura de viniliden – co – izobutilena)

Caracteristici: - nu poseda atomi chirali, deci
- nu prezinta stereoizomerie (tacticitate), deci
- scindarile se datoreaza numai secventarii



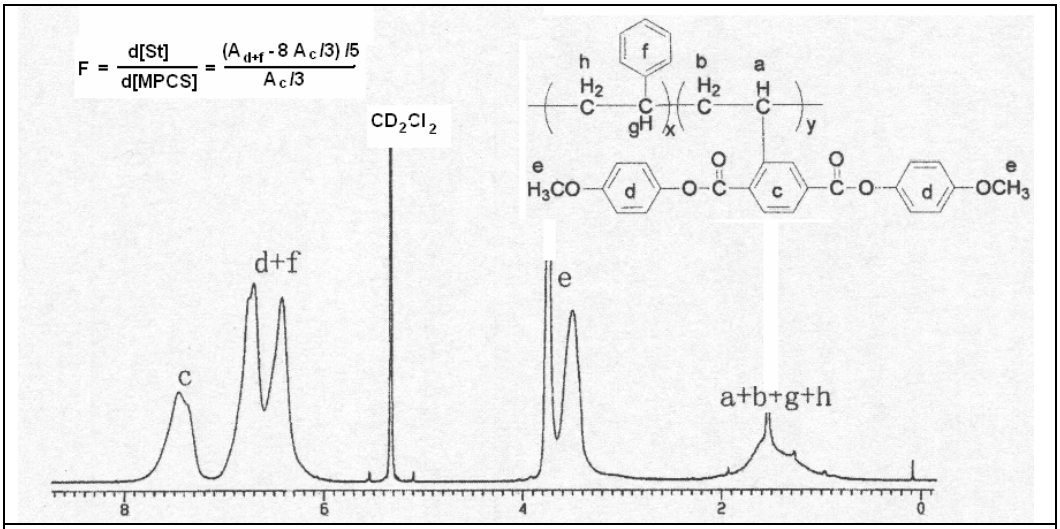
Spectrul de hidrogen si atribuirea semnalelor din VDC

Calcularea lungimii medii a secventelor de VDC:

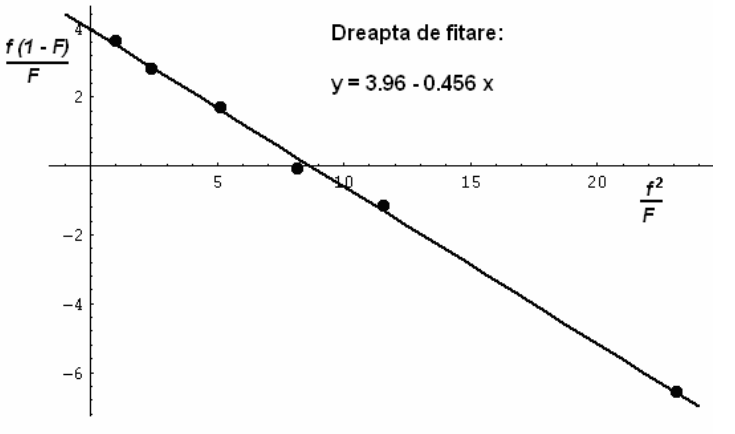
$\Sigma\ n_i\ A_i\ /\ \Sigma\ n_i = 25.6\ /\ 8.5 = 3.0$

2.4.4. Rapoarte de reactivitate si secvente medii

Poli(MPCS-co-St) unde ***MPCS*** = 2-bis[(4-metoxifenil)oxi-carbonil]stiren
St = stiren



Spectrul de hidrogen al poli(MPCS-co-St)



Reprezentarea F-R, rezultand $r_1 = 3.96$ si $r_2 = 0.46$

Tabel de date* utilizate la reprezentarea de mai sus, si valori medii ale lungimii homosecventelor** functie de raportul monomerilor la alimentare

f	F	f^2 / F	$f\,(1-F) / F$	$Lst = 1 + r_1 f$	$L_{MPCS} = 1 + r_2 / f$	Conversia %
9.10	3.587	23.1	-6.56	**33.4**	**1.05**	1.0
4.02	1.404	11.54	-1.16	**15.3**	**1.11**	1.1
2.31	1.041	8.13	-0.09	**9.2**	**1.20**	1.2
1.56	0.475	5.10	1.72	**6.5**	**1.29**	1.3
0.675	0.192	2.37	2.84	**3.3**	**1.67**	1.7
0.431	0.090	2.09	4.41	**2.7**	**2.06**	2.1
0.248	0.064	0.961	3.63	**1.9**	**2.82**	2.8

* Datele corespund conversiilor mici, cand concentratiile comonomerilor pot fi considerate constante.

** Homosecventele pot fi tratate ca miniblocuri iar marimeile lor confirma faptul ca stirenul homopolimerizeaza mult mai probabil decat partenerul mult mai voluminos, MPCS.

2.5. Determinarea constantei de asociere cu ajutorul spectrelor RMN

2.5.1. Cum se poate reflecta interactiile moleculare in spectrele RMN ale partenerilor.

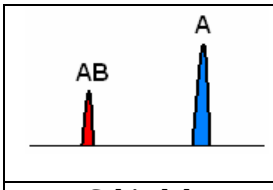
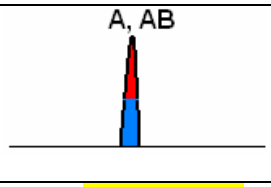
Fie interactia dintre doua specii moleculare, A si D, deci o reactie de ordinul 2.

$$A + D \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} AD$$

Functie de concentratiile speciilor, constanta de echilibru $K_a = k_+/k_-$ are expresia

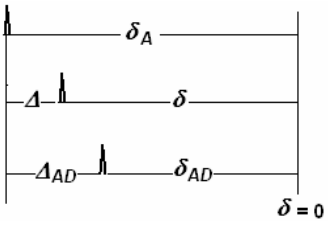
$$K_a = [AD] / [([A]_0 - [AD])([D]_0 - [AD])]$$

Masuratorile obisnuite de concentratii fiind dificile, uneori imposibile, se pune problema daca pot fi substituite prin masuratori *in-situ* de parametri din spectrul RMN al mediului de reactie.
Se pot intalni 3 forme ale unui semnal al moleculelor, sa zicem A, functie de viteza de schimb dintre starile complexata si necomplexata:

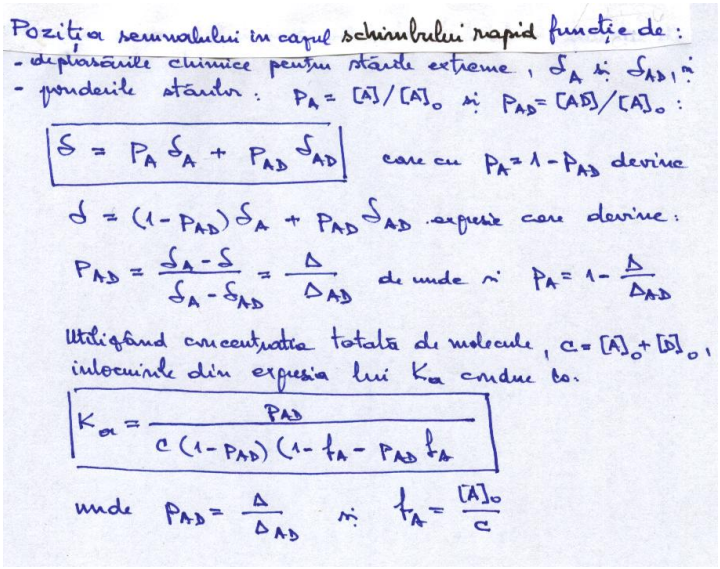
		
Schimb lent	**Schimb rapid**	**Situatie intermediara**
Concentratiile speciilor rezulta din integrale	Pozitie medie. Problema se rezolva din deplasari chimice	Se reduce temperatura pana la separarea semnalelor, apoi se utilizeaza ec. Van't Hoff

Sa consideram **cazul schimbului rapid**, cand suprapunerea are loc pe o pozitie intermediara fata de spectrul schimbului lent.

Dependenta deplasarii chimice de ponderea starii moleculelor in interactie.



Alaturat sunt prezentate pozitiile unui semnal al moleculelor A cand toate grupele sunt necomplexate (δ_A) sau toate complexate (δ_{AD}) sau numai o fractie din acestea sunt complexate (δ). Diferentele de deplasari chimice sunt notate cu $\Delta = \delta_A - \delta$ si $\Delta_{AD} = \delta_A - \delta_{AD}$.



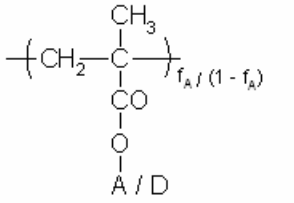
Prin urmare, cu ajutorul expresiei

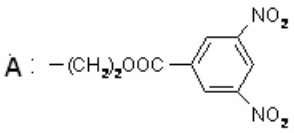
$$K_a = (\Delta / \Delta_{AD}) / [c\,(1 - (\Delta / \Delta_{AD}))\,(1 - f_A - n\,f_A\,(\Delta / \Delta_{AD}))]$$

cunoscand c si f_A, si masurand diferentele de deplasari chimice Δ si Δ_{AD} se poate afla valoarea constantei de asociere K_a in starea de echilibru a sistemului. De notat factorul n care este legat de tipul complexului: n = 1 pentru complex 1:1 si n = 2 pentru complex 1:2.

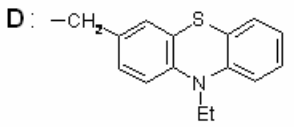
2.5.2. Interactiile donor-acceptor in copolimeri

Fie grupul de copolimeri cu grupe laterale dinitrobenzoat (acceptoare de electroni) si N-etil fenotiazinice (donoare de electroni) de diverse compozitii.





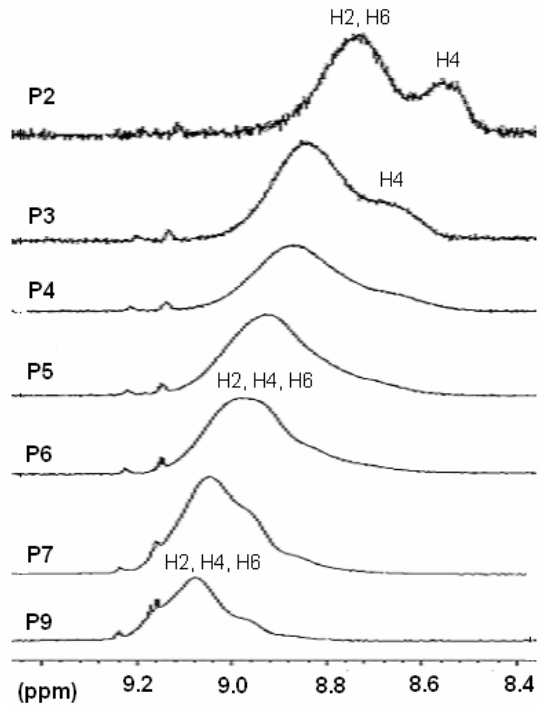
f_A



$(1 - f_A)$

f_A	Proba
0.00	P1
0.11	P2
0.22	P3
0.35	P4
0.47	P5
0.60	P6
0.72	P7
0.87	P8
1.00	P9

Semnalele protonilor din grupa dinitrobenzoat, in speta H2, H6 si H4, isi schimba pozitiile dupa cum se observa.



Spectrele au fost facute la temperatura camerei., pe solutii de CDCl3, toate probele la o concentratie molara totala de 3.1 mol/l.

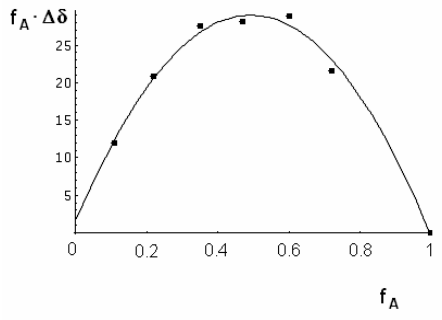
Pozitia semnalului protonilor echivalenti
H2 si H6 poate fi cel mai bine masurata la toate compozitiile.

Deplasarile chimice la diversele compozitii (valori ale fractiei f_A de unitati cu grupe acceptoare), precum si ale parametrilor din expresia constantei de echibru K_a sunt date in tabelul urmator.

O clarificare necesara a fost sa se demonstreze faptul ca complexul este de tip 1:1, caz in care factorul ***n*** din expresia constantei de asociere are valoarea 1. Acest lucru a fost confirmat de reprezentarea produsului $f_A \cdot \Delta$ functie de f_A care prezinta maxim la $f_A = 0.5$. In cazul uni complex 1:2 maximul ar fi la $f_A = 1/3$.

Valoarea medie rezultata pentru K_a este de **1.3 ± 0.3** M^{-1}, o valoare aproapiata de valoarea 1 pentru care cele doua stari au probabilitati egale. Deci este vorba de un complex DA slab.

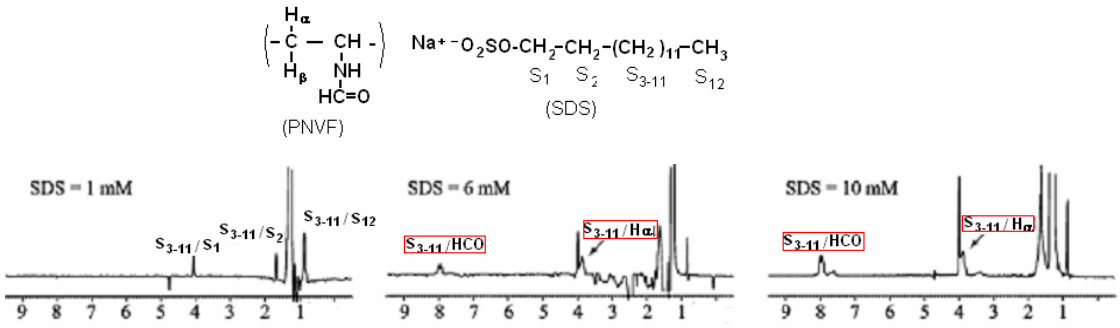
Sample	P9	P7	P6	P5	P4	P3	P2	DA complex
f_A	1.0	0.72	0.60	0.47	0.35	0.22	0.11	
δ (Hz)	712 (δ_A)	682	664	652	633	625	615	δ_{DA} = 590.5
Δ (Hz)	0	30	48	60	79	87	97	Δ_{DA}= 122
$f_A \cdot \Delta$	0	21.6	28.8	28.2	27.6	19.1	10.7	0
Δ / Δ_{DA}	0	0.246	0.393	0.492	0.647	0.715	0.793	
K_a (M^{-1})		1.06	1.28	1.15	1.21	1.34	1.59	



Reprezentarea produsului $f_A \cdot \Delta\delta$ din tabel pentrustabilirea tipului de complex.

2.5.3. Interactii electrostatice in amestecuri

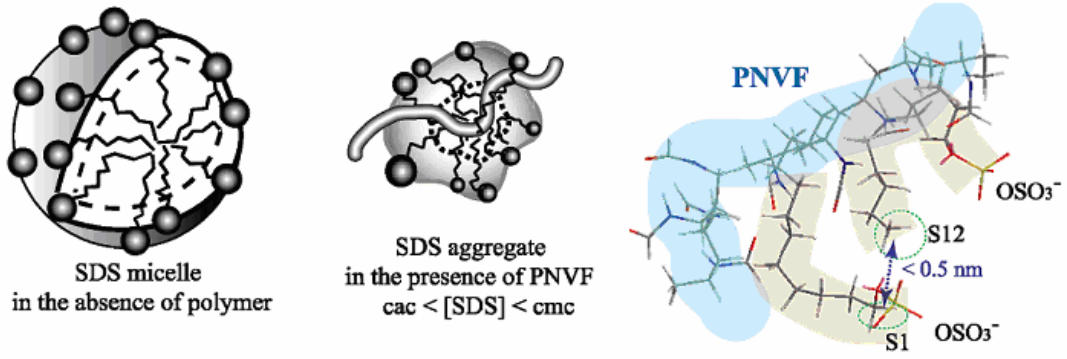
Poli(N-vinilformamida) – Dodecilsulfat de sodium
(*Macromolecules* **2008,** *41,* 1281-1288)



Din spectre de fluorescenta cu piren ca fluorofor s-a gasit ca in prezenta PNVF moleculele de SDS incep sa formeze agregate, dar fara a putea preciza implicarea moleculelor de polimer.

Cu ajutorul efectelor NOE s-a demonstrat ca agregatele de SDS sunt legate de lanturile de PNVF:
In figura sunt prezentate experimentele NOE la 3 concentratii de surfactant, concentratia polimerului fiind de 5 g/l, in conditiile iradierii semnalului aproximativ singlet al protonilor S3-11.

Se observa absenta unor efecte NOE semnificative la [SDS] = 1 mM, dar efecte care cresc cu concentratia de SDS la 6 si 10 mM, ceea ce confirma apropieri de ordinul 0.5 nm intre grupele polimerului si surfactantului.



3. Spectroscopia RMN pe probe solide de polimeri

3.1. Inceputurile si motivarea spectroscopiei RMN pe polimeri in stare solida

Spectroscopia RMN pe probe solide (**SS-NMR** – solid state NMR) s-a dezvoltat la inceput in paralel cu spectroscopia RMN pe probe lichide. Astfel, prin anii 950, in timp ce chimistii puneau la punct aplicatiile fenomenului de RMN pentru identificarea structurii moleculelor organice pe baza spectrelor de inalta rezolutie, fizicienii erau interesati de aplicatii de cristalografie la materiale diamagnetice, in special la substante anorganice. Astfel a aparut cristalografia RMN.

Treptat, cristalografia RMN a devenit interesanta pentru caracterizarea morfologiei, deci a asamblarii moleculelor, si mobilitatii moleculare la compusii organici. Specific acestei metode, spre deosebire de metodele de difractie (raze X, electroni, neutroni), este ca ofera informatii asupra morfologiei la nivel local, devenind utila in special in cazul materialelor microcristaline si amorfe. Desi dezavantajata de durata lunga de timp si de costuri mai mari decat metoda difractiei de raze X, aparatura pentru SS-NMR s-a perfectionat oarecum in paralel cu cea utilizata in spectroscopia pe lichide, beneficiind de versatilitatea tehnicii de excitare in implusuri si de cresterea de sensibilitate datorata campurilor magnetice puternice create cu magnetii supraconductori.

Numeroase aplicatii de SS-NMR au fost facute pe polimeri, fiind dedicate in special morfologiei amorfo-cristaline, dar si asamblarii supramoleculare.

Primele spectre au fost obtinute la temperatura camerei (RT) pe polimeri cu T_g < RT, deci aflati in starea cauciucoasa (rubbery state), la care mobilitatea moleculara face ca semnalele sa fie mai inguste decat in starile rigide. Exemple de astfel de polimeri: PE, PP, PIB, PVDF, PVF, diversi elastomeri (PB, PI, PU).

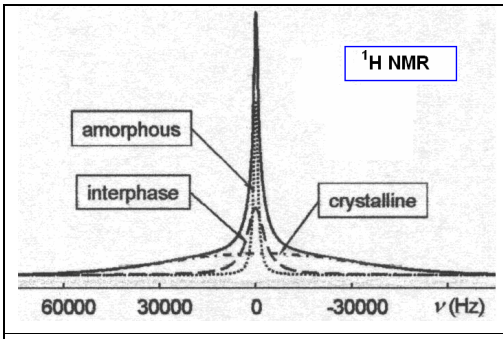
3.2. Experiente de pionierat: SS-NMR pe polietilena.

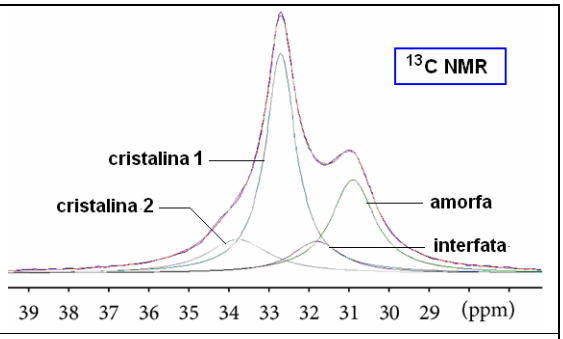
Primul spectru SS-NMR de polimer a fost **spectrul protonilor din polietilena (PE**), un polimer cu structura simpla la care spectrul de i.r. consta dintr-un singur semnal, atat pentru hidrogen, cat si pentru carbon. Spectrul PE in stare solida prezinta insa caracteriastici interesante:

- Spectrul de hidrogen prezinta doua semnale suprapuse (la aceiasi frecventa), ambele largi, dar de largimi diferite, in timp ce
- spectrul de carbon prezinta semnale nesuprapuse: 3 vizibile si 4 rezultate prin deconvolutie.

Coroborate cu difractogramele de raze X, semnalele RMN au fost atribuite fazelor cristalina, amorfa si de interfata, deci care se deosebesc prin viteza mobilitatii moleculare.

- Interesant este faptul ca in spectrul de hidrogen semnalul mai larg apartine fazei rigide, deci care include zonele cristaline, in timp semnalelor de carbon nu sunt semnificativ diferite ca largime.
- Foarte interesant: Spectrul ^{13}C SS-NMR arata 2 structuri cristaline, ceea ce difractogramele obisnuite de raze X prezinta o singura structura cristalina. Din difractograme ulterioare, mai performante, cele doua structuri cristaline au fost identificate:
  - **orto-rombica**, cea mai concentrata, si
  - **monoclinica**.

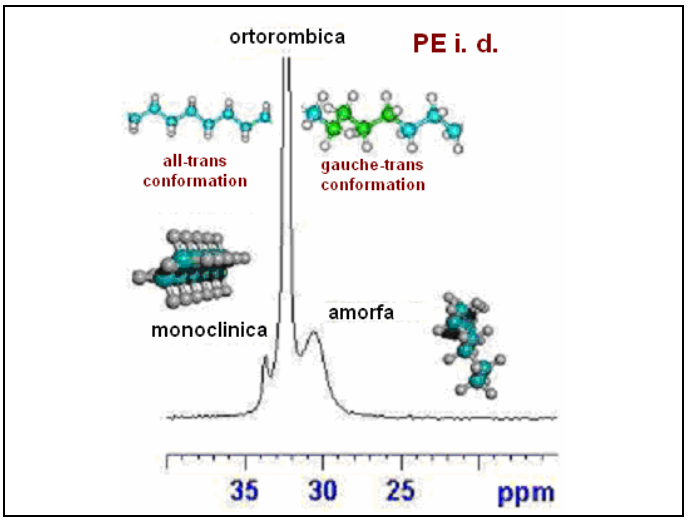




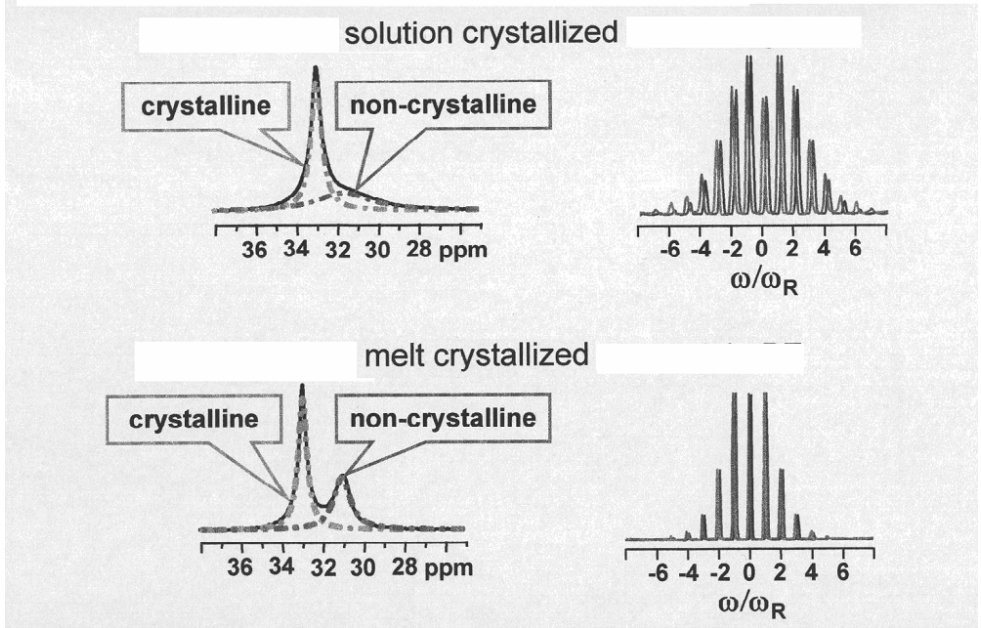
Spectrele RMN de hidogen si carbon pentru polietilena (i.d.) la temperatura camerei.
Mentiune: Primele spectre de hidrogen de la PE au fost obtinute prin tehnica clasica, de unda continua.

Alte observatii din spectre SS-NMR de la polietilena

Conformatie si retele cristaline din spectre ^{13}C SS-NMR



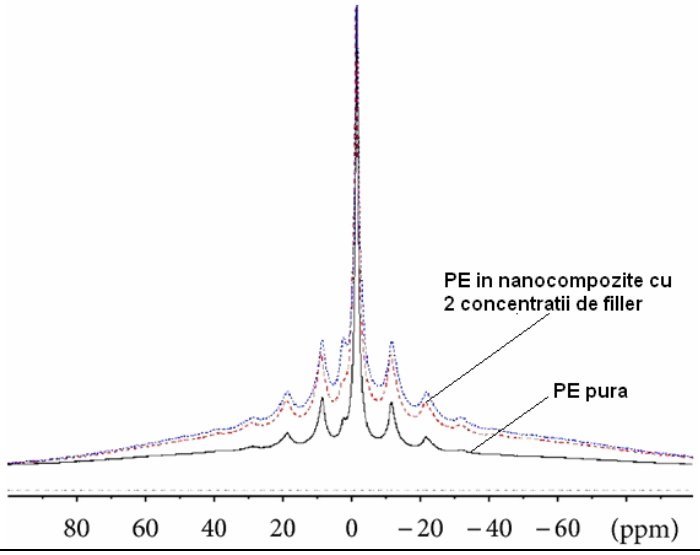
Morfologie determinata de procedeul de cristalizare: faza cristalina este mai favorizata de cristalizarea din solutie, comparativ cu cristalizarea din topitura.



Spectre ^{13}C NMR de la PE i.d. cristalizata din solutie (sus) si din topitura (jos) obtinute prin tehnica CP (dreapta) si CP-MAS (stanga).

Mentiune: ω_R este marimea interactiei anizotrope (largimea domeniului spectral). Se observa ca cu cat viteza MAS este mai mare decat ω_R cu atat satelitii sunt mai redusi in intensitate.

Efectele prezentei unui material de natura diferita



Spectre 1H/MAS la RT pentru PE ca atare si nanocompozite de PE de diverse dimennsiuni. Se observa urmatoarele:
- satelitii de rotatie MAS, si
- cresterea fazei amorfe datorita prezentei umpluturii.

3.3. Identificarea structurii chimice

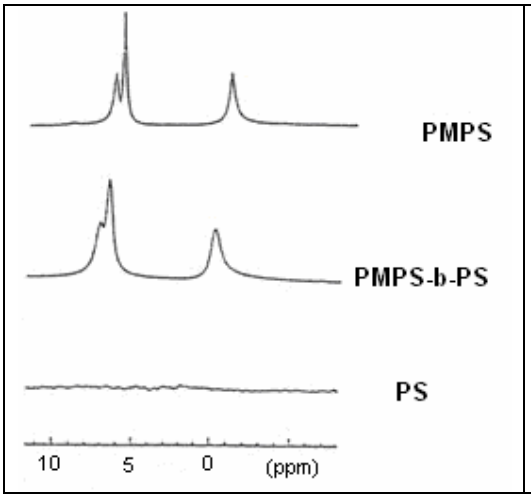
Utilizarea SS-NMR pentru caracterizarea structurii chimice a polimerilor se justifica in special atunci cand *obtinerea spectrelor pe solutii nu este posibila*, de exemplu pentru

- polimeri inalt cristalini si infuzibili,
- copolimeri cu blocuri la care nu se gaseste un solvent comun,
- polimeri reticulati si
- retele,

dar si atunci *cand intereseaza structuri care sunt afectate de dizolvare*, de exemplu asocierile intra si intermoleculare sau asamblarile supramoleculare.

Totusi, trebuie mentionat ca spectrele SS, chiar cu procedeele cele mai performante de ingustare a semnalelor (MAS, CP, decuplare), nu au atins intrutotul performantele spectrelor pe lichide: rezolutia, cel putin in cazul protonilor, si sensibilitatea.

3.4. Aplicatii diverse ale SS-NMR pe polimeri

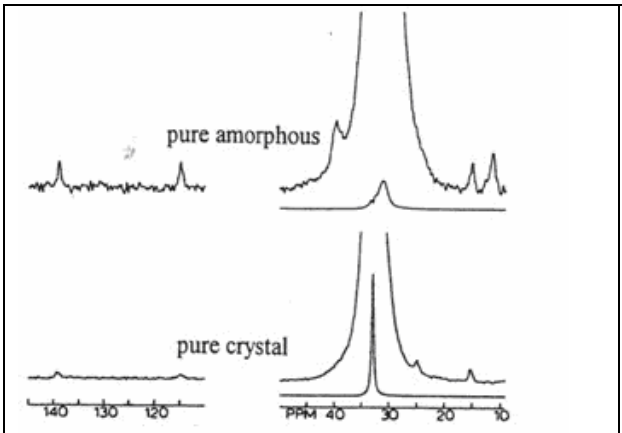


MOBILITATEA MOLECULARA SI REZOLUTIA SPECTRELOR SS-RMN

Spectrele de hidrogen ale poli(metil fenil siloxanului) (PMPS), poli(stirenului) (PS) si al unui copolimer bloc PMPS-b-PS.

Miscarea moleculelor PMPS, chiar a unora de copolimer PMPS-b-PS, este destul de rapida pentru a atenua largirea dipolara si anizotropia de ecranare. Nu si a moleculelor PS.

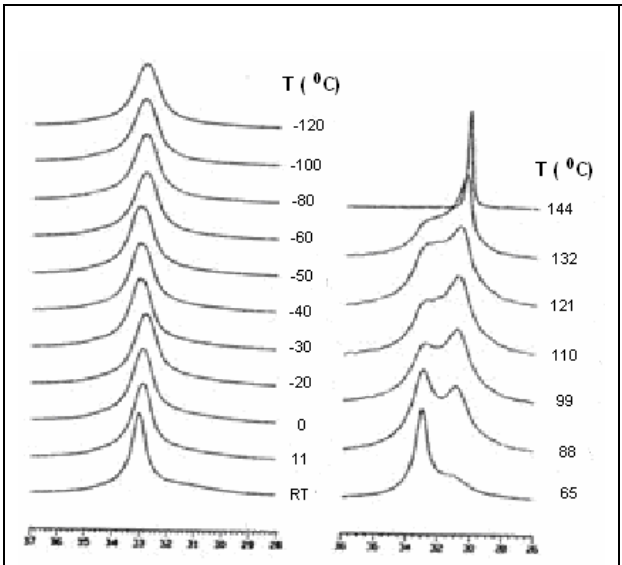
Studii pe polietilena



POLIETILENA: Fazele AMORFA SI CRISTALINA

Spectrele MAS de carbon de la polietilena in fazele amorfa
si cristalina.

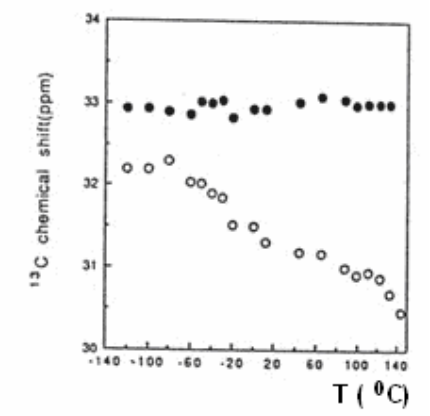
Semnalul fazei cristaline este mult mai ingust decat al fazei
amorfe desi mobilitatea moleculelor este practica nula in primul caz.



MORFOLOGIA BIFAZICA A POLIETILENEI IN SPECTRELE INREGISTRATE LA DIVERSE TEMPERATURI

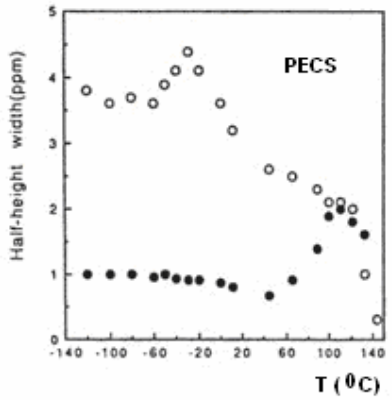
Spectrul SS CP-MAS de carbon inregistrat la diverse temperaturi, de la -120 ^{0}C la 144 ^{0}C, pentru polietilena cristalizata din solutie, PECS.

Mentiuni:
- Cristalinitatea PECS este > 90%, mult mai mare decat a
PE cristalizata din topitura.
- Spectrele SS de carbon pt PE prezinta semnale distincte pentru cele doua faze, cristalina si amorfa.
- Temperaturi: T_g < -25 ^{0}C, T_m > 115 ^{0}C.



POLIETILENA in SS:

Dependenta deplasarilor chimice de temperatura pentru nucleele de carbon-13 din fazele cristalina (•) si amorfa (o) din PECS.

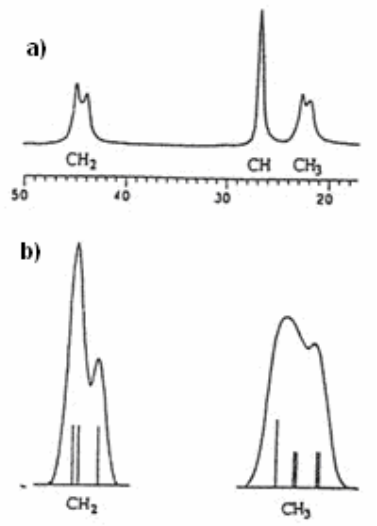
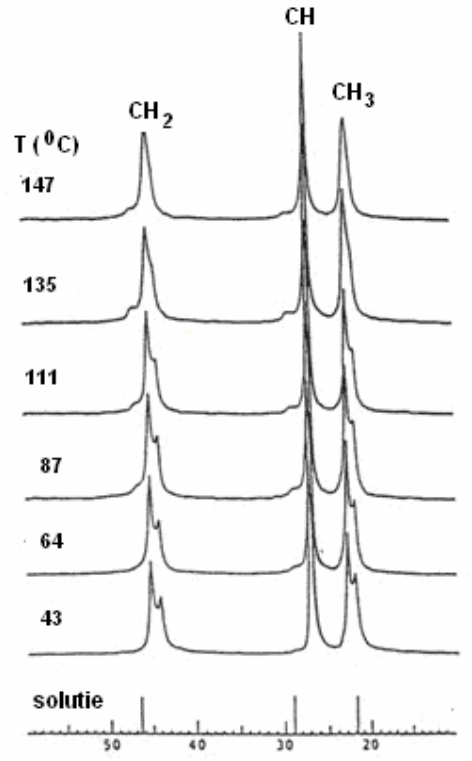


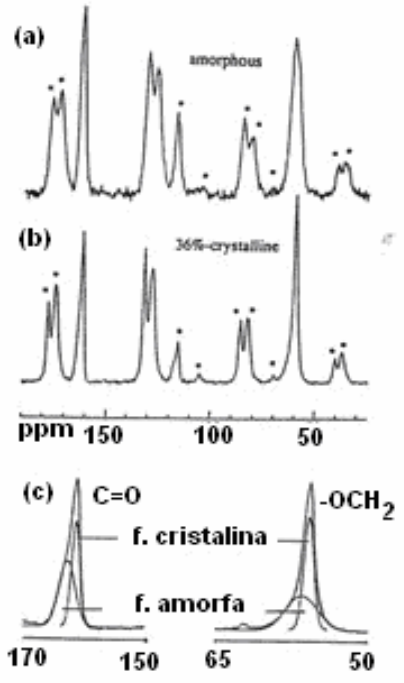
POLIETILENA in SS:

Dependenta de temperatura a largimii semnalelor nucleele de carbon-13 pentru semnalele fazelor cristalina (•) si amorfa (o):

$$\Delta\nu_{1/2} = 1 / (\pi\ T_2^*)$$

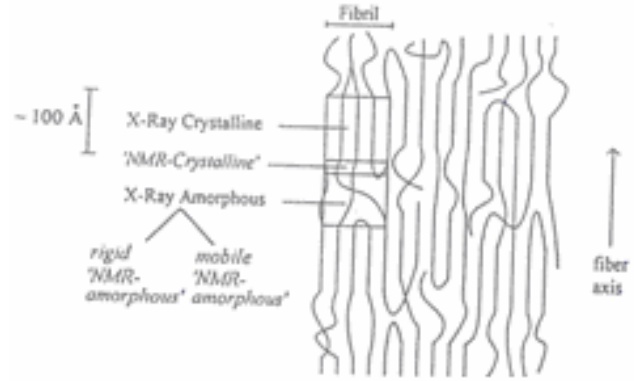
T_2^* - timpul de relaxare spin-spin sau transversala (T_2) + contributia largirii datorate neomogenitatii magnetice;
- determinat de miscarea moleculara de frecventa Larmor si/sau de frecvente joase (10^2-10^3 Hz);
- invers proportional cu timpul de corelatie, τ_c, al campurilor fluctuante produse de vecinii magnetici, deci $\Delta\nu_{1/2}$ creste cu M.
τ_c este timpul dupa care se pierde coherenta miscarii spinilor nucleari ion jurul campului magnetic. τ_c (solutie) >> τ_c (solid).

	**POLIPROPILENA izotactica** Spectrul ^{13}C CP-MAS NMR pentru forma α (a) si semnalele simulate pe baza deplasarilor chimice calculate pentru grupele metilen si metil.
	**POLIPROPILENA izotactica** Spectre ^{13}C CP-MAS NMR la diverse temperaturi si spectrul de bare corespunzator solutiei izotrope.



POLI (ETILEN TEREFTALAT)

Spectre ^{13}C CP-MAS de la fibre de PET amorfe (a) si partial cristaline (b). Partea (c) prezinta deconvolutia semnalelor C=O si -OCH2.



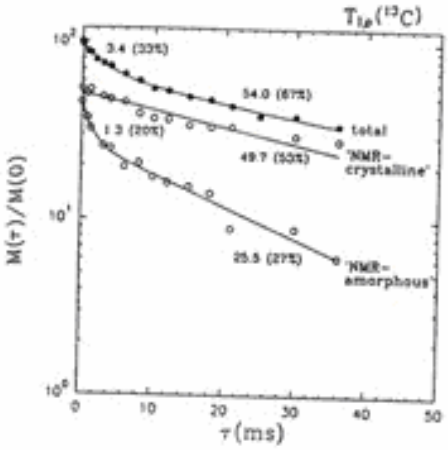


Fig. 14.2. $T_{1\rho}$ ^{13}C relaxation behavior of the total ethylene resonance and of the NMR crystalline and NMR amorphous components. $T_{1\rho}$ ^{13}C parameters (in ms) with fractions (in brackets) are given for each slope.

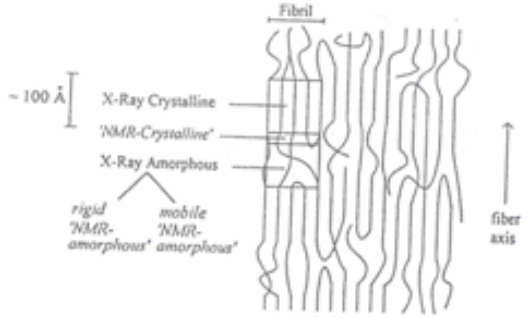
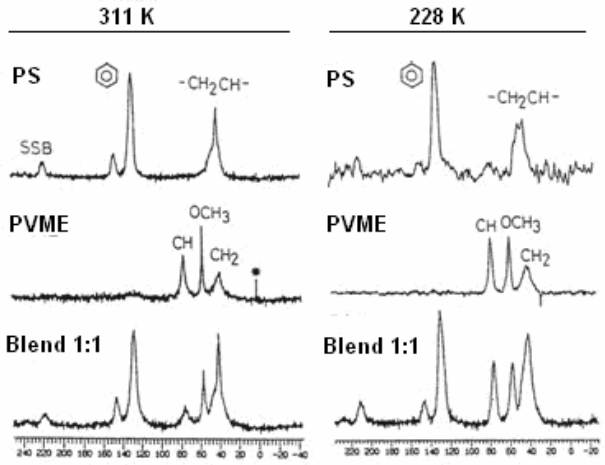


Fig. 14.3. Schematic representation of the physical structure of semicrystalline PET yarns.

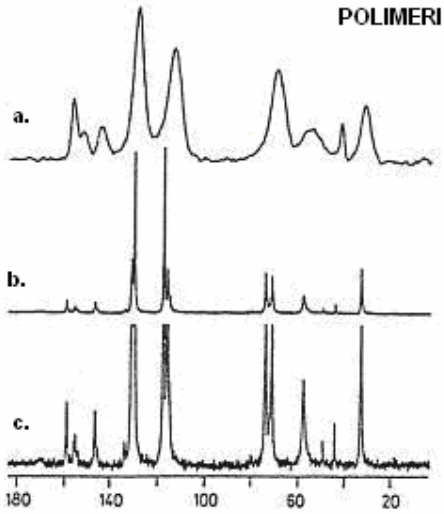


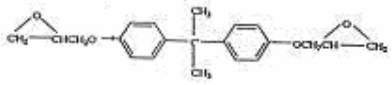
AMESTECURI DE POLIMERI SI MISCIBILITATE

Spectrele 13C CP-MAS ale polistirenului (PS), polivinil-metileterului (PVME) si amestecului lor 1:1 la 311 K si 228 K. Semnalele (*) apartin la impuritati.

T_g (PS) = 90-100 ^{0}C = 363-373 K
T_g (PVME) = -34 ^{0}C = 240 K

POLIMERI RETICULATI

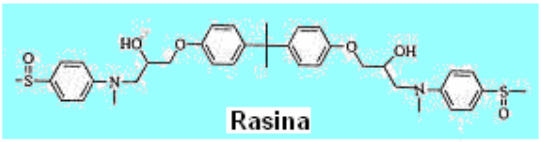




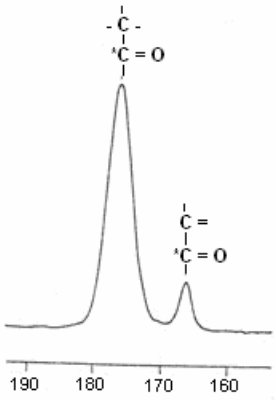
DGEBA

\+

DDS

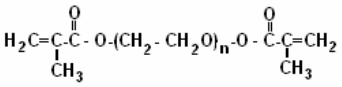


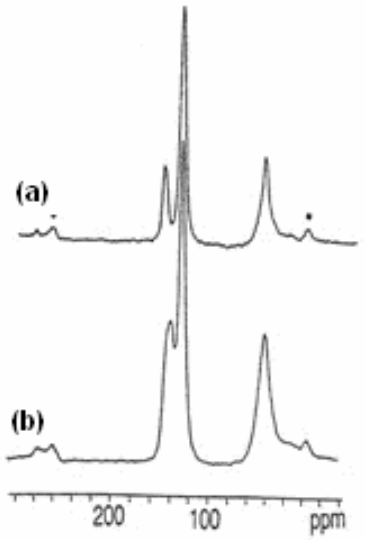
Spectre MAS de carbon al rasinii DGEBA-DDS cu stoichiometrie 1:1: spectrul CP-MAS la 23^{0}C (a), spectrul MAS (fara CP) la 290^{0}C (b), si idem (b), dar amplificat (c).



POLIMERI RETICULATI

Semnalele carbonil din spectrul ^{13}C CP-MAS al poli(etilen glicol dimetacrilat)ului, din care se poate calcula continutul de legaturi duble C=C nereactionate.



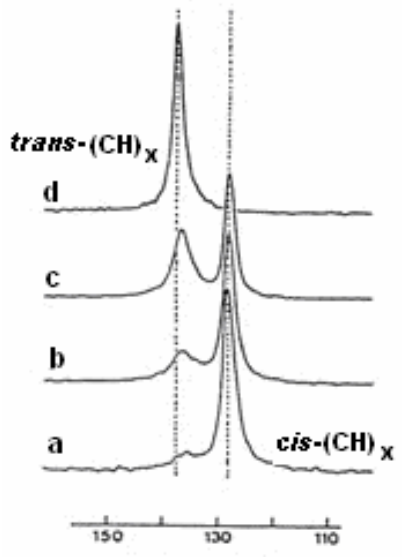


POLIMERI RETICULATI

Spectre ^{13}C CP-MAS ale polistirenului reticulat slab (cu 0.3% DVB) (a) si reticulat puternic (b).

Spectroscopia SS-NMR pe nuclee 13C si ^{15}N prin tehnica CP-MAS constituie singura metodologie de caracterizarea sistemelor de polimeri reticulati d.p.d.v. al structurii. De regula aceasta este singura cale posibila de intelegere a acestor sissteme foarte complexe.

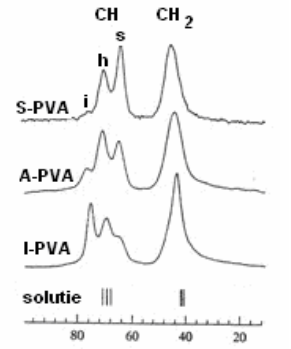
Unele studii au fost efectuate pe compusi cu elementele ^{13}C si ^{14}N, o cale costisitoare si de durata, dar cu beneficii foarte pretioase. Totusi si metodologia CP-MAS pe sisteme normale este destul de puternica, justificand perfectionarile de aparatura si programare.



POLIMERI ELECTRO-CONDUCTORI

Spectre ^{13}C CP-MAS de la poliacetilena partial izomerizata: policetilena *cis* (a), poliacetilena *cis* partial izomerizata (b si c), si poliacetilena *trans* (d).

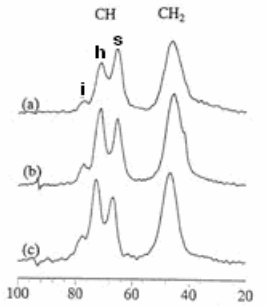
Observatii:
- Semnalul *trans* in polimerul partial izomerizat este mai larg decat cel *cis*, in plus
- exista o diferenta de pozitie care creste cu scaderea gradului de izomerizare *cis in trans*.



POLI(VINIL ALCOOL)
Reflectarea tacticitatii dupa triade

Spectre ^{13}C CP-MAS la RT de la filme uscate realizate din sorturi diferite de PVA:

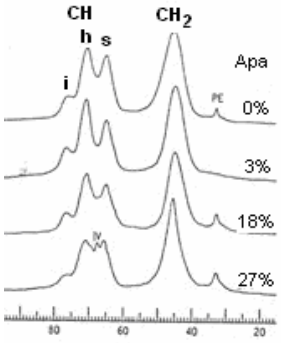
	DP	(mm)	(mr)	(rr)
		i (izo)	h (hetero)	s (sindio)
S-PVA	1590	0.19	0.48	0.33
A-PVA	1700	0.23	0.50	0.27
I-PVA	300	0.57	0.35	0.08



POLI(VINIL ALCOOL)
Reflectarea tacticitatii

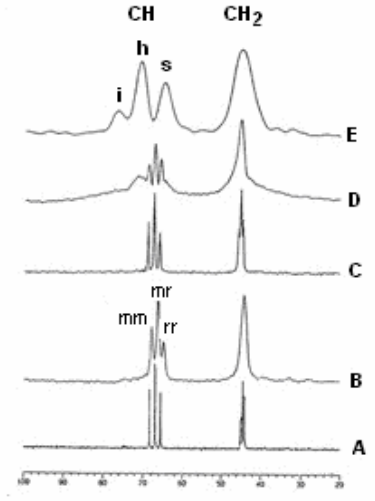
Spectre ^{13}C CP-MAS de la probe de A-PVA obtinute in solutii diferite: H_2O (a), DMSO (b) si HfiP (c).

Se observa diferentele de tacticitate.



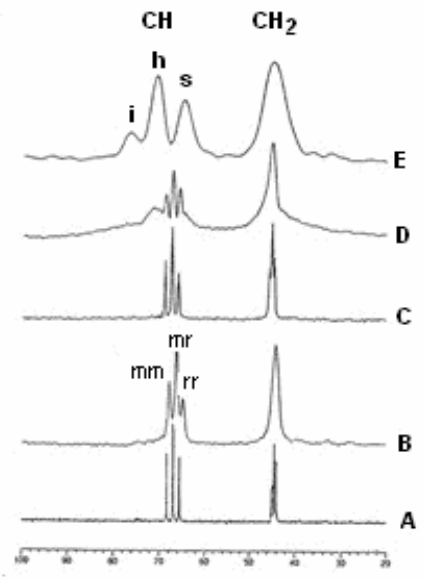
POLI(VINIL ALCOOL)
Influenta gradului de hidratare
asupra spectrelor SS NMR.

Spectre ^{13}C CP-MAS de la probe de A-PVA cu diferite grade de hidratare.



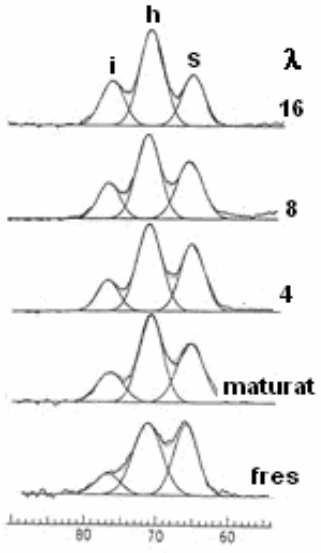
POLIVINIL ALCOOL
Spectre obtinute pe diverse probe
cu diverse metode

Spectrele de carbon ale PVA obtinute prin cateva metode:
A – solutie in D2O
B – gel
C – gel, prin PST-MAS
D – gel, prin CP-MAS
E – solid, prin CP-MAS



POLIVINIL ALCOOL
Spectre obtinute pe diverse probe cu diverse metode

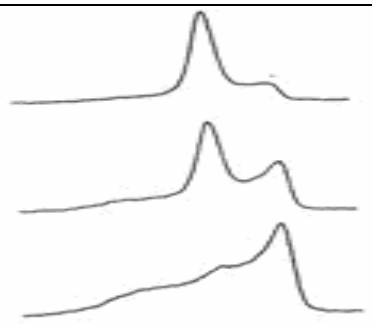
Spectrele de carbon ale PVA obtinute prin cateva metode:
A – solutie in D2O
B – gel
C – gel, prin PST-MAS
D – gel, prin CP-MAS
E – solid, prin CP-MAS



POLIMERI CU LEGATURI DE HIDROGEN
Efectul alungirii fibrelor de PVA asupra tacticitatii

Semnalul carbonului metin (CH) pentru fibre de PVA
la rapoarte diferite de alungire (λ).
Fibrele au fost obtinute prin tragere din solutie de 10% PVA in DMSO.

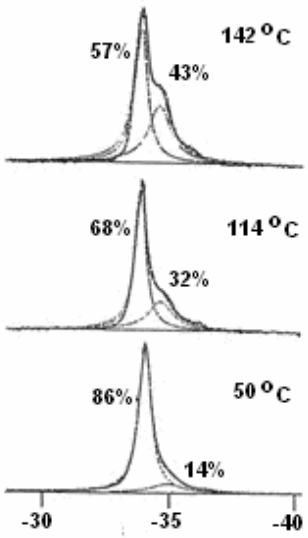
Deconvolutia semnalului metin arata clar cresterea ponderii triadelor izotactice cu alungirea in defavoarea celor sindiotactice.



POLI (TETRA FLUOR ETILENA)

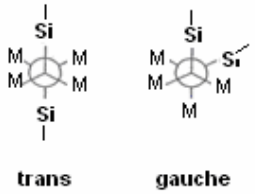
Spectre ^{19}F NMR REVs la 259 ^{0}C de la trei probe de PTFE cu diferite grade de cristalinitate: de sus in jos: 50%, 70% si 95%.

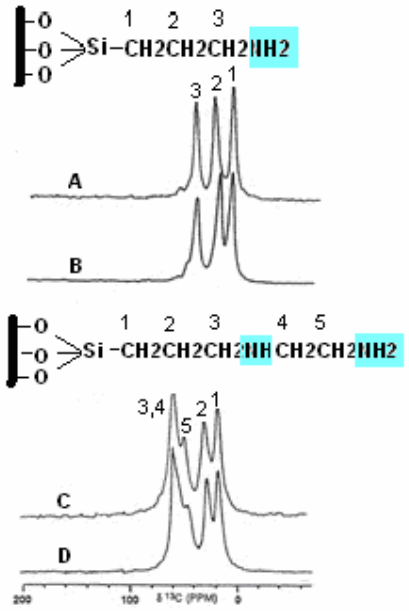
Se pare ca faza cristalina prezinta doua semnale.



POLIMERI SILICONICI

Poli(dimetil silan) (PDMS):
Spectrele ^{29}Si NMR arata dependenta conformatiei de temperatura.





Imobilizari de liganti

Spectre ^{13}C CP-MAS de la liganzi aminici imobilizati cu polisiloxan:
ligand monoaminic netratat (A) si protonat (B), si ligand diaminic netratat (C) si protonat (D).

Cateva concluzii privind studiul polimerilor siliconici
Tehnicile de SS NMR pot furniza date interesante, unele unice, dupa cum urmeaza: Tehnicile ^{13}C CP-MAS, si chiar experimentele 1H CRAMPS, sunt utile pentru elucidarea structurii si dinamicii grupelor laterale. Studiile de relaxare dau informatii nu numai asupra dinamicii locale (in termeni de “correlation time”), ci asigura un mijloc de investigare a probelor privind homogeneitatea si heterogeneitatea in polisiloxanii analizati.