

**Synthese und Untersuchung ionisch flüssiger
Phasen mittels
Multiquantenkohärenz-NMR-Experimenten**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades

Durchgeführt am Institut für Organische Chemie
des Departments für Chemie der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
im Arbeitskreis von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

Universität zu Köln

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Yves Lingscheid
aus Leverkusen

Köln
November 2012

**Synthese und Untersuchung ionisch flüssiger
Phasen mittels
Multiquantenkohärenz-NMR-Experimenten**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades

Durchgeführt am Institut für Organische Chemie
des Departments für Chemie der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
im Arbeitskreis von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

Universität zu Köln

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Yves Lingscheid
aus Leverkusen

Köln
November 2012

Berichtersteller/in:

Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

Prof. Dr. A. Berkessel

Tag der mündlichen Prüfung:

18.01.2013

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2009 bis November 2012 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Privatdozenten Dr. Ralf Giernoth.

Danksagung

Zuallererst möchte ich hier Anna Streich für ihre immerwährende Unterstützung danken, die sie mir in den letzten Jahren gewährt hat. Danach danke ich meinen Eltern, die mich für die Naturwissenschaften begeistert und diese Arbeit durch ihre Unterstützung erst ermöglicht haben.

Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. Ralf Giernoth für die vielseitige Themenstellung und Betreuung seit meinem Spezialpraktikum und für das in mich gesetzte Vertrauen. Ganz besonders bedanke ich mich für die Freiheit, mit der ich die Themenstellung dieser Arbeit angehen durfte. Weiterhin danke ich ihm für die konstruktive Kritik und die vielen interessanten Gespräche auch über die Chemie hinaus. Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel danke ich vielfach für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit und für die zur Verfügungstellung des Laborplatzes und die hervorragende Ausstattung des Arbeitskreises.

Prof. Dr. Stefan Berger in Leipzig danke ich für die Möglichkeit die Ausstattung seines Institutes nutzen zu dürfen und seine Unterstützung bei den dort durchgeführten Experimenten. Bei Martin Brehm möchte ich mich für viele fruchtbare, nicht nur fachlichen, Gespräche im Rahmen des Schwerpunktprogrammes danken. Zusätzlich möchte ich ihm für seine Unterstützung bei der Messung und Interpretation der in Leizig gemessenen CRAZED-Experimente danken.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich bei Merle Streich, Andrea Kuchenbuch, Andreas Bröhl und Julia Kleber. Ein umfassender Dank gilt dem Arbeitskreis Giernoth, besonders meinen Laborkollegen Andrea Kuchenbuch, Andreas Bröhl und meinem ehemaligen Laborkollegen Frank Postleb. Die Arbeit im Labor wäre ohne den starken Zusammenhalt auch über die Laborarbeit hinaus. Dem Arbeitskreis Berkessel danke ich für die angenehme Atmosphäre.

Dem Team der Werkstatt danke ich für die bei jedem technischen Problem. Mein ganz besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, Frau Daniela Naumann, Herrn Gunter Arnold-Hässlich und Frau Annika Glaese für ihre große Hilfe bei allen NMR-Spektroskopischen Fragestellungen. Herrn Dr. Nils Schloerer, dem Leiter der NMR-Abteilung, danke ich für seine Ratschläge und Hilfen zu vielen Aspekten der NMR-Spektroskopie. Den Angestellten des Instituts, vor allem Frau Susanne Geuer, Herrn Dietmar Rutsch und Herrn Christof Schmitz danke ich für ihre organisatorische und technische Hilfe.

»For me chemistry represented an indefinite cloud of future potentialities which enveloped my life to come in black volutes torn by fiery flashes, like those which had hidden Mount Sinai. Like Moses, from that cloud I expected my law, the principle of order in me, around me, and in the world. I would watch the buds swell in spring, the mica glint in the granite, my own hands, and I would say to myself: I will understand this, too, I will understand everything.«

(Primo Levi, 1919–1987)

»Science is like sex. Sure, it may give some practical results, but that's not why we do it.«

(Richard Feynman, 1918–1988)

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
1.1	Zweidimensionale $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente	1
1.2	Eindimensionale Transient- $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente	2
1.3	Bestimmung intermolekularer Abstände	3
1.4	Multiquantenkohärenzexperimente	5
2	Einleitung	7
3	Kenntnisstand	11
3.1	Ionische Flüssigkeiten	11
3.1.1	Nomenklatur	12
3.1.2	Synthese imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten	13
3.1.3	Molekulare Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten	14
3.2	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	18
3.2.1	Grundlagen	18
3.2.2	Quantenmechanische Betrachtung	23
3.2.3	Produktoperatorformalismus	24
3.2.4	Kohärenz	31
3.2.5	Multiquantenkohärenz	34
3.2.6	Kohärenztransferpfade	34
3.2.7	Anwendung gepulster Feldgradienten	36
3.2.8	Spezielle NMR-Experimente	39
3.3	Untersuchung ionisch flüssiger Phasen mit Hilfe von Kernresonanzspektroskopie	56
3.3.1	Die supramolekulare Struktur ionischer Flüssigkeiten	57
3.3.2	Diffusion	61
4	Zielsetzung und Konzeption	63

5	Durchführung, Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Synthese von ionischen Flüssigkeiten	67
5.1.1	Synthese von Dialkylimidazoliumbromiden	67
5.1.2	Anionenmetathese zu ionisch flüssigen Dialkylimidazoliumsalzen	68
5.1.3	Synthese von 1-Ethyl-2-methylimidazoliumacetat	69
5.2	Vorarbeiten zur Synthese von isotonenangereicherten ionischen Flüssigkeiten	70
5.2.1	Synthese ionischer Flüssigkeiten mit Thiocyanat-Anionen .	71
5.3	Kernresonanzexperimente in ionischen Flüssigkeiten	73
5.3.1	Messungen von T_1 -Relaxationszeiten	73
5.3.2	Kern-Overhauser-effekt-Experimente	74
5.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	86
5.3.4	Bestimmung intermolekularer Abstände	90
5.3.5	Bestimmung interionischer Abstände mit Hilfe eines externen Standards	92
5.3.6	Multiquantenkohärenzexperimente	94
5.3.7	Diffusionsexperimente	110
6	Ausblick	111
7	Experimentalteil	115
7.1	Kernresonanzexperimente in ionischen Flüssigkeiten	117
7.1.1	Standardexperimente	118
7.1.2	Nuklear-Overhauser-Experimente	120
7.1.3	Intermolekulare-Multiquantenkohärenzexperimente	122
7.1.4	Diffusionsexperimente	124
7.2	Synthese ionischer Flüssigkeiten	125
7.2.1	Synthese von Dialkylimidazolium-Salzen	125
7.3	Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumthiocyanaten	135
8	Anhang	147
	Literaturverzeichnis	153

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe von Multiquantenkohärenz-NMR-Experimenten die interionischen Abstände in ionischen Flüssigkeiten (»ILs«, von engl. *ionic liquids*) untersucht. Dabei wurden zunächst bereits etablierte Methoden durch neue mathematische Betrachtungen an die Begebenheiten in ionisch flüssigen Phasen angepasst. Auf diese Weise gelang es die spezifischen Wechselwirkungen in einer Reihe von ILs genauer zu bestimmen. Ausgehend von diesen Arbeiten wurde eine Methode zur Quantifizierung dieser Ergebnisse entwickelt, und damit die absoluten bevorzugten Abstände und somit die lokale Struktur der Ionenpaare in ionischen Flüssigkeiten bestimmt.

1.1 Zweidimensionale $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente

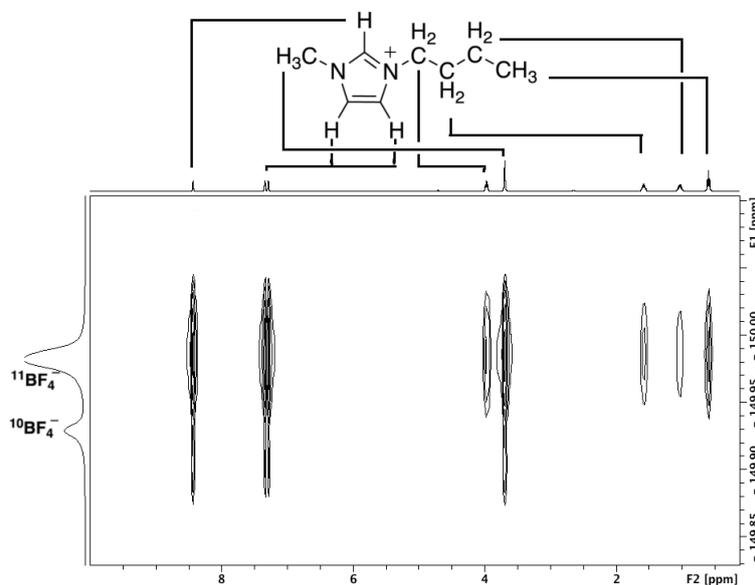
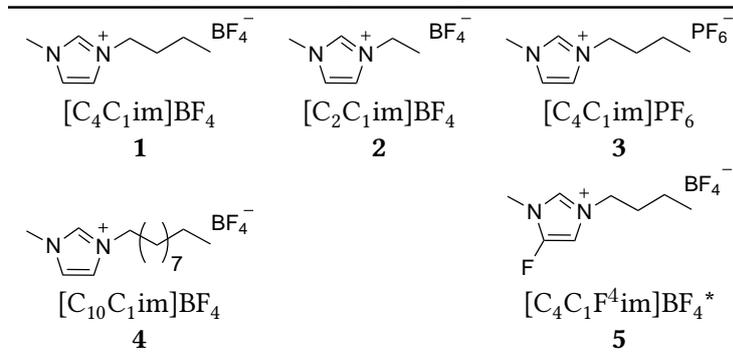


Abbildung 1.1: $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum von reinem $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ **1** mit $\tau_m = 600$ ms.

Ausgehend von eigenen Vorarbeiten [1, 2] wurden eine Reihe (siehe Tabelle 1.1) ionischer Flüssigkeiten mittels zweidimensionaler $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente (siehe Abschnitt 3.2.8 Seite 39) untersucht. In Abbildung 1.1 auf Seite 1 ist exemplarisch ein Spektrum eines solchen Experiments dargestellt.¹

Tabelle 1.1: Für $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiment gewählte ionische Flüssigkeiten.



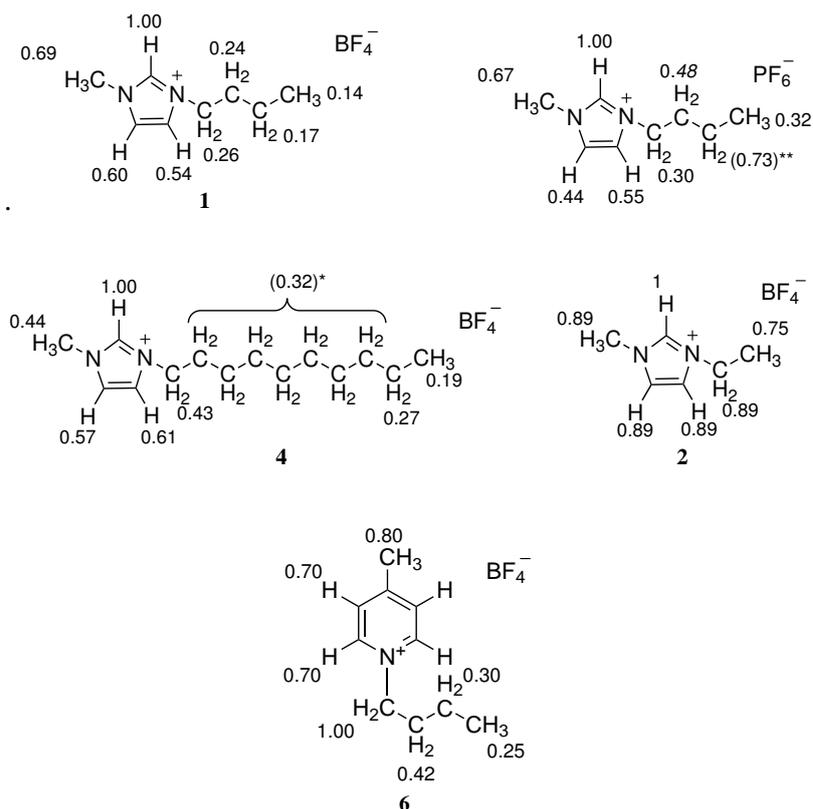
* Diese Verbindung wurde von MATHIAS PAUL im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert.

Für die Kinetik des NOE-Aufbaus in diesen Experimenten konnte eine qualitative Auswertungsmethode etabliert werden, welche die Besonderheiten in ionischen Flüssigkeiten berücksichtigt. Die Auswertung der Ergebnisse lieferte Informationen über die relativen interionischen Abstände der ILs. So wurden für verschiedene ILs die bevorzugten Aufenthaltsräume der Anionen relativ zu den jeweiligen Kationen erhalten [3].

1.2 Eindimensionale Transient- $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente

Durch die Adaptierung eines von GERIG [4] vorgeschlagenen gradientenverstärkten eindimensionalen Transient- $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiments konnten die für die bereits etablierten Auswertemethoden benötigten NOE-Kinetik-Messungen in einem Bruchteil der Zeit erhalten werden (Experimentdauer wurde reduziert von 30–40 h auf 4–6 h). Das erlaubt eine schnelle und routinenaher Anwendung dieser Methodik. In der folgenden Abbildung 1.2 sind die auf diese Weise erhaltenen relativen Kreuzrelaxationen für eine Auswahl an ionischen Flüssigkeiten dargestellt.

¹Eine kurze Einführung der hier verwendeten Kurzschreibweise findet sich in Abschnitt 3.1.1 auf Seite 12.



* Die H-2'-H-8'-Protonen der Alkylkette sind magnetisch äquivalent, die so erhaltenen Kreuzrelaxationen können nicht als relative Abstände betrachtet werden.

**Starke Abweichung der Messwerte des entsprechenden Signales führten zu einer nicht auswertbaren Aufbaukurve.

Abbildung 1.2: Relative Kreuzrelaxation zwischen den Protonen des Kations und den Fluorkernen des Anions für die Dialkyloniumsals **1**, **2**, **3**, **4**, **6**; die stärkste Wechselwirkung wurde auf Eins normiert.

1.3 Bestimmung intermolekularer Abstände

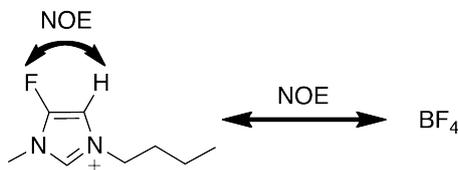


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung für die NOE-Wechselwirkungen in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{F}^4\text{im}]\text{BF}_4$ **5**.

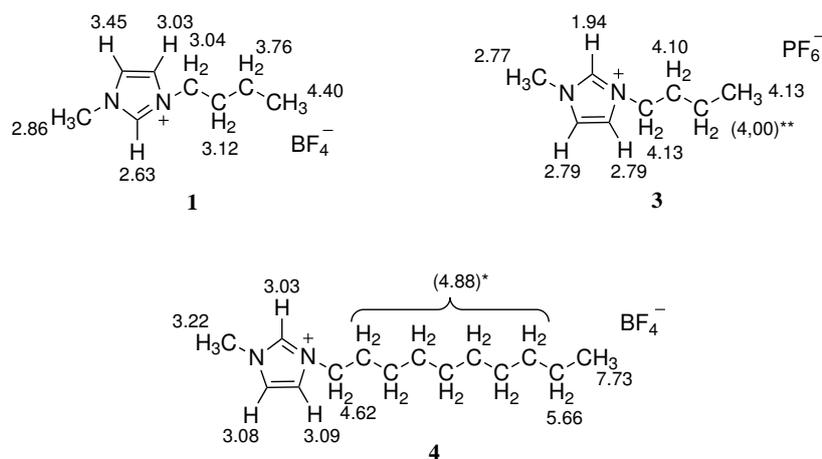
Für die ionische Flüssigkeit 4-Fluoro-1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat **5** gelang es den bevorzugten Abstand zwischen den Ionen mittels $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NOE-Experimenten zu bestimmen. Dabei dienten die aus der Molekülstruktur erhaltenen Abstände zwischen dem H-5-Proton beziehungsweise der H-1"-Protonen und dem F-4 als »interne« Standards (siehe Abbildung 1.3 Seite 3). Diese erlaubten die Berechnung aller anderen Abstände (siehe Tabelle 1.2) aus den Kreuzrelaxationsraten.

Tabelle 1.2: Mit Formel 5.6 aus den relativen Kreuzrelaxationsraten σ berechnete Abstände zwischen allen Protonen und dem Fluor des Anions für $[\text{C}_4\text{C}_1\text{F}^4\text{im}]\text{BF}_4$ in Å.

Abstand r_{AB}	H-2	H-5	H-1'	H-1''	H-2'	H-3'	H-4'	H-5 _{intra}	H-1'' _{intra}
H-5-F	2,5	2,66	3,11	2,56	2,67	3,14	3,39	(2,85*)	3,07
H-1''-F	2,47	2,63	3,07	2,54	2,64	3,10	3,36	2,62	(2,82*)

*Abstände aus der durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstruktur.

Mit Hilfe der erhaltenen Standardabstände wurden die Kreuzrelaxationsraten der Dialkylimidazoliumsalze **1**, **3** und **4** erneut ausgewertet. Die so berechneten Abstände sind in Abbildung 1.4 zusammengefasst.



* Die H-2'-H-8'-Protonen der Alkylkette sind magnetisch äquivalent, die so erhaltenen Kreuzrelaxationen können nicht als relative Abstände interpretiert werden.

**Starke Abweichung der Messwerte des entsprechenden Signales führte zu einer nicht auswertbaren Aufbaukurve.

Abbildung 1.4: Bevorzugte Abstände zwischen den Protonen des Kations und dem Anion für die Dialkylimidazoliumsalze **1**, **3**, **4** in Å.

1.4 Multiquantenkohärenzexperimente

In der ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat **7** und einer Mischung dieser IL mit Wasser wurden die ersten intermolekularen Multiquantenkohärenzspektren von ionischen Flüssigkeiten gemessen. Dabei konnten unter Verwendung der CRAZED-Pulsfolge [5–7] sowohl Doppel- als auch Null- und Dreifachquantenkohärenzspektren erhalten werden. In Abbildung 1.5 ist exemplarisch ein Doppelquantenkohärenzspektrum der reinen Verbindung **7** gezeigt.

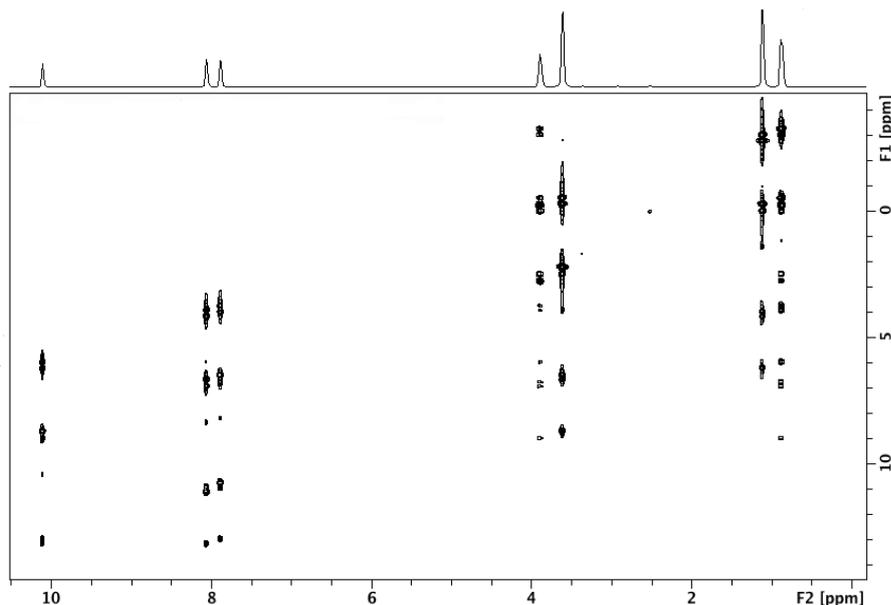


Abbildung 1.5: Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ **7**; Gradientenstärke $G_1 = 535 \text{ mGsm}^{-1}$: $G_2 = 1070 \text{ mGsm}^{-1}$.

Eine systematische Untersuchung der Intensitäten dieser Spektren in Abhängigkeit der verwendeten Gradienten, mit welcher sich supramolekulare Strukturen in ILs aufklären lassen könnten, lieferte keine einheitlich interpretierbaren Ergebnisse. Diese Spektren sind das erste Beispiel für eine Anwendung dieser Pulsfolge auf ein »echtes« Problem. Für eine Interpretation der Spektren sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

2 Einleitung

»The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not »Eureka!« (I found it!) but »That's funny... ««

(Isaac Asimov, 1920–1992)

Der weltweite Energiebedarf steigt kontinuierlich durch die wachsende Weltbevölkerung und die zunehmende Industrialisierung der Schwellenländer. Die wichtigste Energie- und Rohstoffressource, um diesen Bedarf zu decken, ist Rohöl [8]. Rohöl ist nicht nur ein wichtiger Energieträger, sondern auch der wichtigste Lieferant von Kohlenstoffbausteinen für die chemische Industrie. Die Endlichkeit der Rohölvorkommen führen zu einer immer weiteren Verteuerung dieses Rohstoffes. Um jedoch den momentanen Lebensstandard weiter aufrecht halten zu können, ist es nötig eine neue Kohlenstoffquelle zu finden. Denkbar ist hier jegliche Art von Pflanzenmaterial, vor allem in der Form von Holz [9]. Der Hauptbestandteil von Holz ist Lignocellulose, das häufigste Biopolymer auf unserem Planeten [10]. Eine potenzielle Nutzung dieser erneuerbaren Ressource und Umsetzung in Grundchemikalien und hochwertige Produkte ist für die chemische Industrie ein hochprofitabler Prozess [11]. Das größte Hindernis für die Verwendung von Lignocellulose als Rohstoff ist seine starre makromolekulare Struktur, die zu einer sehr schlechten Löslichkeit führt. Lignocellulose ist ein komplexer Verbund verschiedener polymerer Kohlenhydrate (Cellulose und Hemicellulose) und Lignin. Der Hauptbestandteil ist dabei Cellulose, welche aus 1 → 4- β verknüpfter Glucopyranose besteht. Nur wenige Lösungsmittel, wie konzentrierte Phosphorsäure oder *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO, im sogenannten Lyocell-Prozess [12]) vermögen dieses kristalline Polymer zu lösen. In den letzten Jahren¹ zeigte sich, dass ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumkationen ein überragendes Lösungsvermögen von komplexen Makromolekülen, wie z. B. Cellulose, aufweisen [13]. Die besten Löslichkeiten wurden dabei mit 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogeniden [14] und 1-Alkyl-3-methylimidazoliumcarboxylaten [15, 16] erreicht (jeweils bis 25 Gew.-%). Besonders letztere sind aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes und geringer To-

¹Das erste Beispiel für die Lösung von Cellulose in einem geschmolzenen Salzes (*N*-Ethylpyridiniumchlorid) demonstrierte GREANACHER bereits 1934 [?]. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes (118 °C) dieser Verbindungen wurde diese Möglichkeit aber nie weiter verfolgt.

xizität sehr vielversprechende Lösungsmittel [15]. Kürzlich wurden von OHNO (im Rahmen der EUCHEM-Konferenz vom 5–10 August 2012, im Celtic Manor Wales) neue polare ionische Flüssigkeiten auf Basis von Alkylphosphonaten und -sulfonaten vorgestellt. Diese haben schon bei Raumtemperatur eine sehr gute Lösungsfähigkeit für Cellulose (Cellulosekonzentration > 25 Gew.-%), ohne dass die Lösung erwärmt werden muss. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten erlaubt nicht nur homogene Lösungen von Cellulose, sondern auch ihre weitere Umsetzung zu hochwertigen Verbindungen (siehe Abbildung 2.1). So wurde von der BASF ein Verfahren entwickelt, um Cellulose direkt aus einer solchen homogenen Lösung wieder zu einer Faser zu spinnen [17]. Auch die weitere Spaltung der Cellulose in Glucopyranose kann direkt in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden [18]. Aus diesen Zuckern können zum Einen Bioethanol (durch Fermentation) als Energieträger, zum Anderen aber auch hochwertige Plattformchemikalien erhalten werden. Diese Plattformchemikalien können als neuer Rohstoff für die Synthesechemie als Ersatz für die, überwiegend aus fossilen Rohstoffen erhaltenen, Kohlenwasserstoffe dienen.

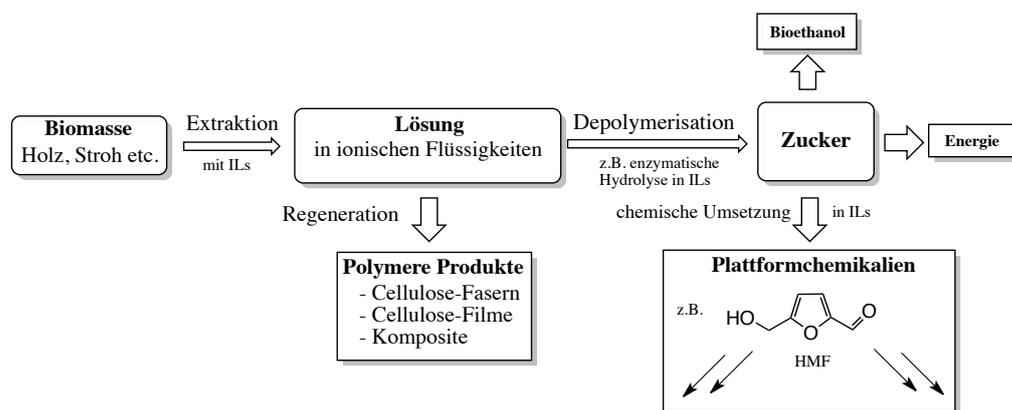


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Verwertung von Biomasse mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten.

Eine besondere Rolle als eine der wichtigsten Plattformchemikalien spielt dabei 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) [19], welches eine Zwischenstufe bei den Kondensationen von Zucker zu Lävulin- und Ameisensäure darstellt [8]. Die Reaktion von Cellulose zu HMF wurde bereits mit sehr guten Ausbeuten in verschiedenen Alkylimidazolium-ILs unter Lewisäurekatalyse [20] durchgeführt. Insgesamt können ionische Flüssigkeiten bei der Verwertung von Biomasse eine wichtige Rolle spielen. Die Optimierung der meisten momentan verwendeten Prozesse erfolgt jedoch weniger auf systematischen Untersuchungen, sondern nach dem »*trial and*

error«-Prinzip. Um diese Optimierungsprozesse zu verbessern werden noch weitere Untersuchungen der speziellen Natur ionischer Flüssigkeiten, insbesondere der Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten und zwischen ILs und gelösten Stoffen benötigt. Einen Beitrag kann hierbei die Untersuchung der interionischen Abstände mittels NMR-Spektroskopie liefern.

»All science is either physics
or stamp collecting.«

(Ernest Rutherford, 1871–1937)

3 Kenntnisstand

3.1 Ionische Flüssigkeiten

Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man nach der gängigen Definition [21] Salze, die unter 100 °C flüssig sind.¹ Bei höher schmelzenden Salzen spricht man meist von flüssigen Salzen (engl. *molten salts*). Die Einteilung trifft jedoch keine Aussage über chemische Strukturen oder andere physikochemische Eigenschaften. Diese Verbindungsklassen weisen viele interessante chemische und physikalische Eigenschaften auf. Von wirklichen Interesse sind aber vor allem ionische Flüssigkeiten, deren Schmelzpunkt unter Raumtemperatur (»RTILs«, von engl. *room temperature ionic liquids*) liegt. Einen vollständigen Überblick zeigen die beiden ausführlichen Übersichtsartikel von WELTON [23] und von HALLET und WELTON [24]. Ionische Flüssigkeiten haben mittlerweile unzählige Anwendungen, sowohl in der Grundlagenforschung, als auch in industriellen Prozessen. Diese reichen vom Einsatz als Lösungsmittel in der Synthesechemie [25, 26] bis hin zur Verwendung als technisches Schmiermittel oder zur Reinigung von Gasen. Eine Übersicht über die großtechnischen Anwendung ionischer Flüssigkeiten liefert der Übersichtsartikel von PLECHKOVA und SEDDON [27]. Weitere Beispiele für die unterschiedlichsten Verwendungen ionischer Flüssigkeiten reichen von Bioziden [28] bis hin zu Sprengstoffen [29]. Die Vielzahl an möglichen Anwendungen ionischer Flüssigkeiten beruhen auf der großen Variabilität der Ionen. In der Literatur werden ionische Flüssigkeiten deswegen häufig auch als »designer solvents« bezeichnet. Durch geschickte Ionenkombination, beziehungsweise ihrer Funktionalisierung, sollen ILs mit den passenden Eigenschaften für die angestrebte Verwendung [30] entworfen werden. Aufgrund der schier unendlichen Möglichkeiten kann eine gezielte Synthese für einen bestimmten Zweck nur erfolgen, wenn die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene

¹Diese Temperatur wurde willkürlich gewählt und basiert auf der Arbeit von PAUL WALDEN zur Synthese von Ethylammoniumnitrat und anderer niedrig schmelzender Salze [22]. Der höchste in dieser Arbeit berichtete Schmelzpunkt wurde als Referenz gewählt.

verstanden sind. Zum Verständnis der Flüssigphasenstruktur wurden in den letzten Jahren schon große Fortschritte gemacht. Die wichtigsten Untersuchungsmethoden und Ergebnisse sollen im folgenden zusammengefasst werden.

3.1.1 Nomenklatur

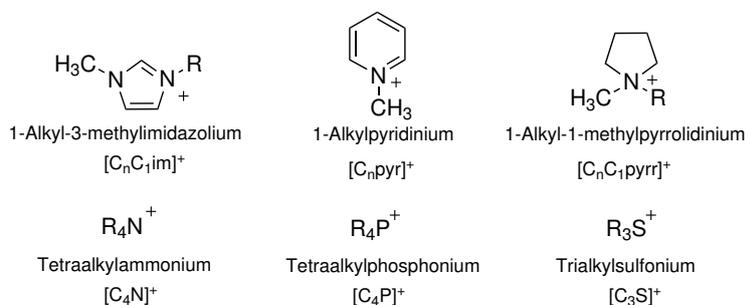


Abbildung 3.1: Einige für ionische Flüssigkeiten typische Kationen [24].

Bei der Vielzahl denkbarer ionischer Flüssigkeiten ist eine konsequente und eindeutige Nomenklatur für die Abkürzung der wichtigsten Klassen ionischer Flüssigkeiten unverzichtbar. Eine einheitliche Benennungsform existiert noch nicht. Die verwendete Nomenklatur beruht auf der von WELTON vorgeschlagenen Systematik [24]. Die Abkürzung der IL wird jeweils von dem Namen des Ions abgeleitet. Vorhandene Alkylketten werden mit einem alphanumerischen System beschrieben, das Ladungszentrum selber erhält eine alphabetische Abkürzung (siehe Abbildung 3.1). Aus dem 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation wird so [C₄C₁im]. Falls die Alkylkette nicht linear ist, wird dies als hochgestellter Präfix vermerkt (ein *tert*-Butyl Rest wird zu ^tC₄). Alkylreste werden als gesättigt angenommen, falls es nicht anders vermerkt wird. Bei der Benennung von Anionen mit Alkylresten wird genauso verfahren. Die Position weiterer Substituenten wird durch einen weiteren hochgestellten Suffix vermerkt. Ein Fluorsubstituent am C4-Kohlenstoff des Imidazoliumringes würde mit F⁴ abgekürzt.

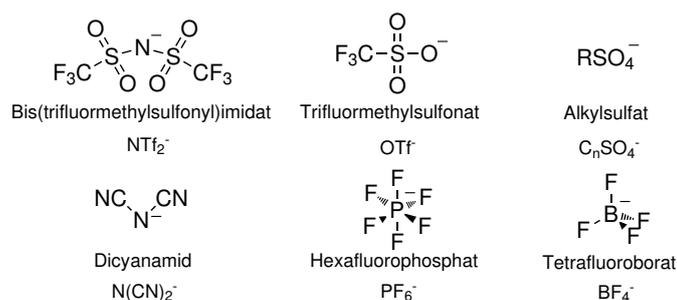
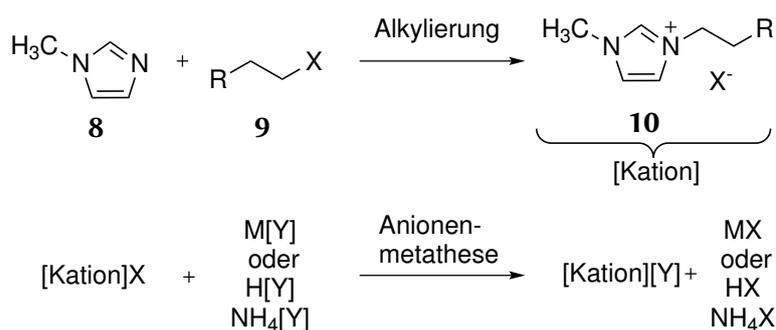


Abbildung 3.2: Häufig bei ionischen Flüssigkeiten verwendete Anionen [24].

In Abbildung 3.2 sind einige für ionische Flüssigkeiten häufig verwandte Anionen dargestellt. Abweichend von der von WELTON vorgeschlagenden Schreibweise werden die Abkürzungen der Anionen nicht in eckige Klammern gesetzt. Diese Schreibweise dient der verbesserten Lesbarkeit und hat sich in unserer Arbeitsgruppe bewährt.² Insgesamt weist diese Nomenklatur durch die Verwendung einer eindeutige Systematik und Nummerierungen viele Vorteile auf. Die in der Literatur immer noch am weitesten verbreitete Abkürzungsform verwendet nur Buchstabenkürzel. Aus 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation würde so [bmim]. Bei anderen Alkylkettenlängen kann es so leicht zu Verwechslungen kommen (p= Pentyl oder Propyl?). Dies wird durch diese numerische Abkürzungsform verhindert.

3.1.2 Synthese imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten

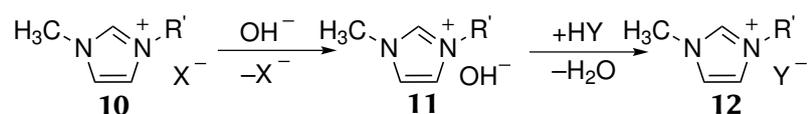
Trotz der vielen Struktur motive basieren die am häufigsten in der Literatur vertretenen ionischen Flüssigkeiten auf alkylierten Aminen.



Schema 3.1: Allgemeines Syntheschema für ionische Flüssigkeiten ausgehend von *N*-Methylimidazol [24].

²Ursprünglich stammt diese Schreibweise aus Arbeiten zu Halogenaluminatschmelzen [31], welche als erste »moderne« ILs gelten.

Ausgehend von *N*-Methylimidazol **8** wird zuerst durch nucleophile Substitution eine Quaternisierung am freien Stickstoff durchgeführt. Als Alkylierungsmittel werden dabei Alkylhalogenide **9** eingesetzt (siehe Schema 3.1 Seite 13). Die anschließende Metathese erfolgt durch Umsetzung des Halogenidsalzes entweder mit einem Metall- oder Ammoniumsalzes, oder mit der konjugierten Säure des erwünschten Anions (siehe auch Schema 3.1). Hierbei können jedoch Halogenidverunreinigungen zurückbleiben. Eine Möglichkeit, die Verunreinigungen mit Halogeniden auszuschließen ist, zuerst das Imidazoliumsalz **10** in das Hydroxid **11** zu überführen (siehe Schema 3.2). Dieses wird anschließend mit der freien Säure des erwünschten Anions zum Produkt **12** umgesetzt werden.



Schema 3.2: Anionenmetathese durch Überführung eines Dialkylimidazoliumsalzes in das Hydroxid und anschließende Neutralisation.

Bei dieser Reaktionsführung erhält man eine halogenidfreie ionische Flüssigkeit, welcher aber eine große Menge Wasser erhält. Je nach Verwendungszweck der ionischen Flüssigkeit ist abzuwägen, welche der Synthesrouten die geeignete ist. So ist z. B. bei Cytotoxizitätstest, die im wässrigen Medium durchgeführt werden, eine Verunreinigung mit Wasser unerheblich. Hingegen würden Alkylhalogenide das Testresultat beeinflussen. Weiterhin ist auch die Ausbeute der der Synthesroute ein zu berücksichtigender Faktor. Für spektroskopische Untersuchungen werden meist nur geringe Mengen benötigt, daher ist eine hohe Ausbeute (bei besserer Reinheit) zweitrangig.

3.1.3 Molekulare Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Struktur von Ionenpaaren

Mittels Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS) konnten ungeladene und geladene Ionencluster isoliert und untersucht werden [33–35]. Trotz des niedrigen Dampfdruckes konnten ARMSTRONG *et al.* [36] ionische Flüssigkeiten im Hochvakuum verdampfen und massenspektrometrisch untersuchen. Die Untersuchungen zeigten, dass in der Gasphase nur gepaarte Ionen vorliegen, die nach außen neutral sind. Die in der Literatur beschriebenen geladenen Ionencluster wurden bei

diesen Untersuchungen nicht gefunden. Die exakten Strukturen dieser Ionenpaare können nur mittels quantenchemischer Rechnungen (DFT) bestimmt werden. Für $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ liegen die stabilsten Positionen des Chlorids vor der C2-H Gruppe oder direkt oberhalb des C2-Kohlenstoffs. Die C-H...Cl-Brücken wurden für diese Verbindung als ionisch beschrieben [37]. Insgesamt entsprechen die Ergebnisse den Befunden der Kristallstrukturen dieser Verbindungen. Für den Fall von Wasserstoffbrücken zwischen Imidazoliumkationen und größeren Anionen ist der Einfluss auf die Struktur in der Literatur umstritten [38]. Im Fall des $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ wurde in der stabilsten Struktur das Anion oberhalb des Imidazoliumringes gefunden, wobei der Abstand zu dem C2-H Wasserstoff kürzer ist als zu den C4-H und C5-H Wasserstoffatomen [39]. Ähnliche Strukturen wurden auch für Verbindungen mit BF_4^- und NTf_2^- -Anionen gefunden. Aufgrund der gefunden Bindungswinkel und -längen werden für diese ILs die C-H...F-Brücken sowohl als vernachlässigbar [40], aber auch als wesentlich [41] eingestuft.

Struktur in der flüssigen Phase

Wesentlich interessanter als die hypothetischen Strukturen isolierter Ionenpaare ist die Struktur in der ionisch flüssigen Phase. Im Gegensatz zu der Fernordnung im Kristall bezieht sich die »Flüssigkeitsstruktur« üblicherweise [38] auf lokale Ionenkonfigurationen. Zwei der momentan beliebtesten Methode zur Untersuchung der Strukturen in ionisch flüssigen Phasen sind die quasielastische Neutronenstreuung und die Simulation mittels der klassischen Molekulardynamik (MD).

Quasielastische Neutronenbeugung

Mit Hilfe der Neutronenstreuung können in einer flüssigen Probe ladungsgeordnete Strukturen nachgewiesen werden [42]. Dies geschieht durch den Vergleich der Beugungsmuster verschieden deuterierter Proben und anschließender computergestützte Auswertung. In Abbildung 3.3 auf Seite 16 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen schematisch dargestellt.

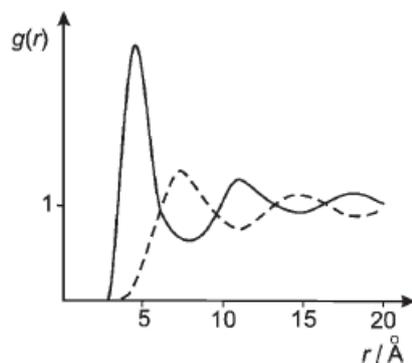


Abbildung 3.3: Vergleich der Radial-Verteilungsfunktionen für Kationen-Anionen- (durchgezogene Linie) mit der Kationen-Kationen beziehungsweise Anionen-Anionen-Verteilung; Abbildung entnommen aus [38].

In dieser Abbildung 3.3 sind zwei bevorzugte Abstände der unterschiedlich geladenen Ionen von ca. 5 und 10 Å zu erkennen. Diese sich bis zu 20 Å weit wiederholenden Strukturen weisen auf das Vorhandensein definierter Solvathüllen hin. Eine exakte Bestimmung der lokalen Ionenkonfiguration ist nur mit großen Rechenaufwand in Kombination mit MD-Simulationen möglich. In Abbildung 3.4 sind die über Neutronenbeugung erhaltenen bevorzugten Aufenthaltsräume der Anionen in verschiedenen Dialkylimidazoliumsalzen gezeigt.

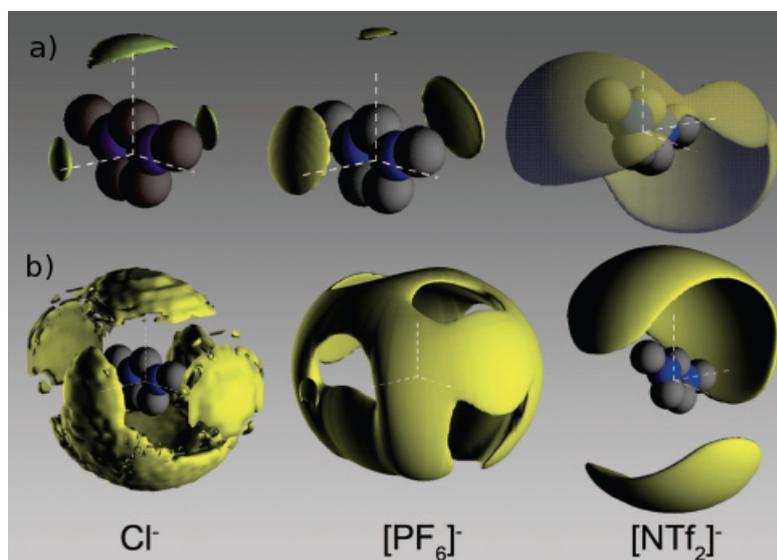


Abbildung 3.4: Wahrscheinlichkeitsverteilungen a) der Anionen und b) der Kationen um das Imidazoliumkation in flüssigem $[C_1C_1im]Cl$, $[C_1C_1im]PF_6$ und $[C_1C_1im]NTf_2$; Abbildung entnommen aus [42].

Die Aufenthaltsräume des Chlorides in $[C_1C_1im]Cl$ zeigen große Unterschiede zu den per DFT erhaltenen Strukturen und den Kristallstrukturen. Hier ist der bevorzugte Aufenthaltsbereich in einem Band um das C2-H Atom. Aktuelle Arbeiten von SKARMOUTSOS und HUNT [43] machen hierfür sekundäre Stabilisierungseffekte größerer Wasserstoffbrückennetzwerke in der reinen ionischen Flüssigkeit verantwortlich. Für die Salze mit PF_6^- - beziehungsweise NTf_2^- -Anionen liegen diese bevorzugt über dem Zentrum des Imidazoliumringes. Ein großer Nachteil der Neutronenstreuung ist, dass zum Einen eine Neutronenquelle und zum Anderen isotopenreine³ Verbindungen mit unterschiedlichsten Deuterierungsgrad benötigt werden. Das führt dazu, dass aussagekräftige Untersuchungen nur an sehr wenigen Beispielen durchgeführt [37, 42, 44, 45] wurden.

Klassische Molekulardynamiksimulation

Die klassische Molekulardynamiksimulation (MD) eignet sich dazu die Struktur, Dynamik und makroskopische Eigenschaften zu untersuchen [46, 47, 94]. So ist es möglich Transportphänomene wie Viskosität und Leitfähigkeit vorherzusagen. Es können auch Rotations- und Schwingungsphänomene simuliert werden und darüber z. B. IR-Spektren. Zusätzlich ist es auch möglich strukturelle Eigenschaften wie die sogenannten sphärischen Verteilungsfunktionen zu erhalten. Diese entsprechen den oben bereits gezeigten Wahrscheinlichkeitsverteilungen die durch Neutronenbeugung erhalten wurden (siehe Abbildung 3.5).

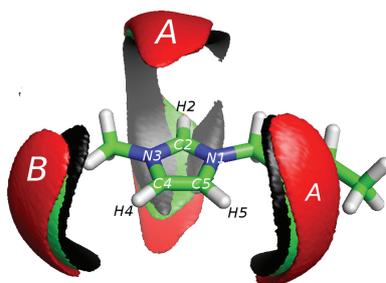


Abbildung 3.5: Sphärische Verteilungsfunktionen (Wahrscheinlichkeitsverteilung) von I^- (schwarz), BF_4^- (grün) und PF_6^- (rot) um $[C_4C_1im]^+$; Abbildung entnommen aus [47].

Bei der MD werden empirische Kraftfelder verwendet um bis zu 10^6 Atome in einer

³Aufgrund des hohen Absorptionswirkungsquerschnittes des natürlichen ^{10}B -Isotopes in BF_4^- -Anionen können diese z. B. nicht mit Neutronenbeugung untersucht werden.

räumlich begrenzten Box zu simulieren. Die Qualität dieser Kraftfelder hängt stark von den zur Parameterisierung verwendeten experimentellen Daten ab. So zeigen diese Simulationen ihre besondere Stärke in der Kombination mit spektroskopischen Methoden [48, 49, 111].

3.2 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

3.2.1 Grundlagen

Eine der wichtigsten spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (»NMR«, von engl. *nuclear magnetic resonance*). Die Grundlage der NMR-Spektroskopie bildet der Kernmagnetismus. Die Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes B_0 mit dem magnetischen Kernmoment (Spin) einer Verbindung führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus (Kern-Zeeman-Effekt). Mittels eines hochfrequenten Radioimpulses (kurz RF-Puls) lassen sich gezielt Übergänge zwischen diesen Energieniveaus einzelner Kerne anregen [50–52].

Für die Energie E eines magnetischen Dipols in einem Magnetfeld der magnetischen Flussdichte B_0 gilt:

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad (3.1)$$

mit

m = magnetische Quantenzahl (kann die Werte $m = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I$ annehmen)

γ = gyromagnetisches Verhältnis

\hbar = reduziertes *Plancksches* Wirkungsquantum

B_0 = magnetische Flussdichte

Die Energieniveaus werden nach der *Boltzmann*-Verteilung besetzt:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}} \quad (3.2)$$

mit

N_1 = Anzahl der Kerne im angeregten Zustand

N_0 = Anzahl der Kerne im Grundzustand

k = Boltzmann-Konstante

T = absolute Temperatur

Die verschiedenen Übergänge in einem Kernresonanz-Experiment werden durch Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung induziert. Durch Einsetzen der *de-Broglie*-Gleichung für die Energie E ergibt sich folgende Resonanzbedingung:

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3.3)$$

Dabei ist ν_L die Larmorfrequenz, mit der die Spins um die z -Achse präzedieren. Auf einen Kern in einem äußeren Magnetfeld wirkt jedoch nicht B_0 direkt, sondern ein lokales Magnetfeld, abhängig von der Umgebung der Kerne. Diese Unterschiede im Magnetfeld führen letztlich zu unterschiedlichen Larmorfrequenzen für die einzelnen Kerne einer Verbindung. Der Unterschied, bezogen auf einen Standard, wird als »chemische Verschiebung« $\delta(X)$ bezeichnet:

$$\delta(X) = 10^6 \frac{\Delta\nu}{\nu} [ppm] \quad (3.4)$$

mit:

$\delta(\text{Tetramethylsilan}) = 0$

Die chemische Verschiebung ist eine für den betrachteten Kern charakteristische Größe und wird in *parts per million* (ppm) angegeben.⁴

⁴Die Angabe als chemische Verschiebung weist gegenüber der Angabe in Hertz den Vorteil auf, dass sie unabhängig vom Magnetfeld ist. Der Faktor 10^6 wurde eingeführt, da die chemische Verschiebung $\Delta\nu$ im Vergleich zu ν sehr klein ist. Als Standard für Protonenspektren wird im Allgemeinen Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

Das grundlegende NMR-Experiment

In Abbildung 3.6 ist der Ablauf eines NMR-Experiments schematisch dargestellt. Nach einer als Relaxationsverzögerungszeit t_1 erfolgt ein RF-Puls. Die dadurch ausgelöste freie Präzession der Magnetisierung wird anschließend aufgezeichnet (sogenannter FID von engl. *free induction decay*). Nach Wiederholung der Relaxationsverzögerung wird der gesamte Prozess mehrfach wiederholt. Wobei nach dieser Verzögerungszeit die Magnetisierung wieder in den Gleichgewichtszustand zurückgekehrt ist (für $t = 0$).

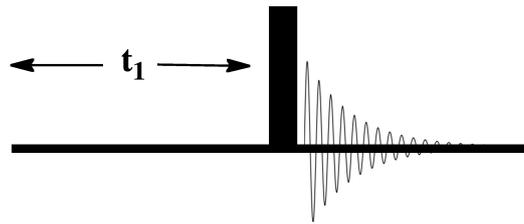


Abbildung 3.6: Schematisches Diagramm eines NMR-Experiments.

Um die Prozesse während eines solchen Experiments zu verstehen, verwendet man das sogenannte *Vektormodell*. Obwohl dieses Modell nur für ungekoppelte Spins gilt, ist es eine sehr praktische Näherung. Die wichtigsten Merkmale, die sich auch in den später folgenden quantenmechanischen Betrachtungen wiederfinden, sollen in Abbildung 3.7 kurz zusammengefasst werden.

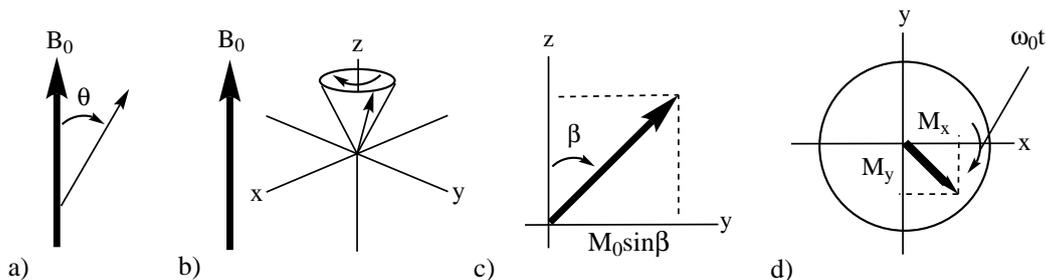


Abbildung 3.7: Grundlegende Definitionen im Vektormodell: a) Die Energie der Wechselwirkung zwischen einem magnetischen Moment (kleiner Pfeil) und einem äußeren Magnetfeld hängt von dem Winkel θ ab; b) Wird die Magnetisierung von der z-Achse ausgelenkt, beginnt sie um diese Achse zu präzedieren; c) Die Größe der Auslenkung lässt sich über den x-Anteil des Vektors beschreiben; d) Zeitliche Veränderung der x- und y-Komponente des Feldvektors.

Im Vektormodell wird ein rechtshändiges Koordinatensystem verwendet, wobei die z-Achse identisch ist mit der Richtung des Magnetfeldvektors B_0 und der Längsachse des Probenröhrchens. Die Summe der magnetischen Kernspins wird als magnetisches Gesamtmoment \vec{M} beschrieben. Im Gleichgewicht sind die Vektoren aller Kernspins im Raum gleichverteilt und die Summe der x- und y-Komponenten gleich null. \vec{M} ist somit parallel zur z-Achse ausgerichtet (es ist nur longitudinale Magnetisierung vorhanden). Auslenkung aus diesem Gleichgewicht führt dazu, dass der Vektor \vec{M} um die z-Achse präzediert. Die Winkelgeschwindigkeit ist die bereits eingeführt Larmorfrequenz ν_L . Um das Vektormodell weiter zu vereinfachen wird angenommen, dass das Koordinatensystem mit der gleichen Frequenz rotiert. Diese Frequenz wird bei der Einstellung des Spektrometers als spektraler *offset* bezeichnet. Diese Auslenkung erfolgt im NMR-Experiment durch einen RF-Puls. Die x- und y-Komponenten der präzedierenden Magnetisierung werden dann durch eine längs der x-Achse angebrachte Empfängerspule gemessen (die x- und y-Komponenten werden als transversale Magnetisierung bezeichnet). Die so gemessenen Signale entsprechen jeweils den folgenden Schwingungsgleichungen:

$$M_x = M_0 \sin \beta \cos \omega_0 t \quad M_y = -M_0 \sin \beta \sin \omega_0 t \quad (3.5)$$

mit

$$\omega_0 = \text{Kreisfrequenz des Signales}$$

Nach einer Fourier-Transformation der so erhaltenen Oszillationen erhält man ein Intensitäts-Frequenz-Spektrum mit Signalen bei ω_0 . Erst die Entdeckung dieses Zusammenhanges [50–52] in den 1950er Jahren machte eine Nutzung der NMR-Spektroskopie als Mittel der Strukturaufklärung möglich. Bereits zu dieser Zeit wurde ein Großteil der physikalischen Grundlagen der NMR aufgeklärt und mathematisch beschrieben [53]. Auf eine genaue historische Betrachtung dieser Entwicklungen soll hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen werden [54, 55]. Stattdessen werden im Folgenden die wichtigsten physikalischen Effekte, die bei der Durchführung dieser Arbeit eine Rolle spielen, exemplarisch herausgegriffen.

Relaxation

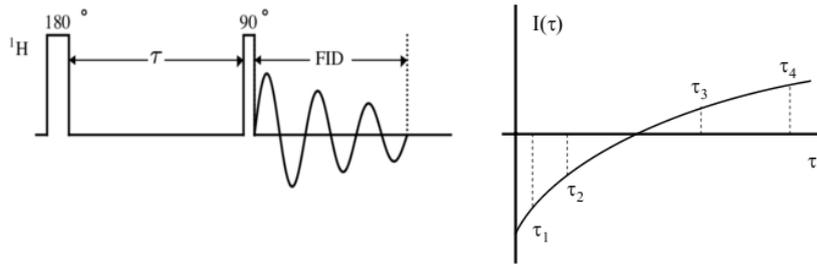


Abbildung 3.8: Pulssequenz des Inversion-Recovery-Experiments (links) und Auftragung von I gegen τ (rechts).

Nach einem Puls richtet sich die Magnetisierung allmählich wieder in die z-Richtung aus. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet. Dabei spielen vor allem zwei Prozesse eine Rolle: Die longitudinale und die transversale Relaxation. Bei der longitudinalen Relaxation kehrt nach einem 90° -Puls die in die x,y-Ebene wirkende Magnetisierung in die z-Richtung zurück. Ursache dafür sind, vereinfacht ausgedrückt, die Wechselwirkungen der Kerne mit ihrer Umgebung (»Gitter«: Lösungsmittel, Glaswand, Nachbarmoleküle).

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 lässt sich mit der in Abbildung 3.8 gezeigten Pulssequenz bestimmen (sogenanntes *Inversion-Recovery-Experiment*).

Die Relaxationszeit T_1 lässt sich dann aus der Verzögerungszeit τ nach folgender Gleichung bestimmen, wobei mehrere verschiedene Verzögerungszeiten gewählt werden müssen:

$$M_z(\tau) = M_{z,\text{Start}} \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right) \quad (3.6)$$

Bei der transversalen Relaxation (oder Spin-Gitter-Relaxation) wird die in x- und y-Richtung wirkende Magnetisierung wieder auf Null reduziert, wobei die Spins außer Phase geraten.

$$M_x = M_{x,\text{Start}} \exp(-R_{xy}t) \quad (3.7)$$

Dabei kommen zwei unterschiedliche Mechanismen zum tragen: Zum Einen der sogenannte nicht-säkuläre Anteil, welcher durch oszillierende transversale Anteile lokaler Felder entsteht, zum Anderen der säkuläre Anteil, der durch eine Verteilung der z -Komponente des lokalen Feldes bewirkt wird.⁵ Eine Quelle für ein solches lokales Feld wird als *Relaxationskanal* oder auch *Relaxationsmechanismus* bezeichnet. Die beiden bei Spin- $1/2$ -Kernen häufigsten Mechanismen sind die *dipolare* Relaxation und die Relaxation durch die *Anisotropie der chemischen Verschiebung*. Eine genauere Betrachtung dieser Relaxationswege und ihrer Abhängigkeit von der molekularen Bewegung erfolgt bei der quantitativen Beschreibung der dynamischen Kernpolarisation in Abschnitt 3.2.8 auf Seite 39. Generell stellen aber beide Größen einen wichtigen limitierenden Faktor da. Bei langen Relaxationszeiten ist auch die einzuwartende Relaxationsverzögerungszeit t_1 lang. Dies erhöht die Dauer jedes NMR-Experiments. Gleichzeitig führt aber eine zu kurze Relaxationszeit dazu, dass erzeugte Kohärenzen (siehe Abschnitt 3.2.4) nicht lang genug »überleben« um manipuliert und beobachtet werden zu können.

3.2.2 Quantenmechanische Betrachtung

Das vorgestellte Vektormodel eignet sich zwar für die Betrachtung einiger grundsätzlicher Konzepte, versagt aber vollständig bei der Erklärung von Multiplexperimenten und gekoppelten Kernspins. Um diese Phänomene zu verstehen sind einige grundsätzliche quantenmechanische Betrachtungen notwendig. Im folgenden werden die wichtigsten quantenmechanischen Beschreibungen zusammengefasst, allerdings ohne auf die Herleitungen im Einzelnen einzugehen. Jeder Spin lässt sich als Linearkombination der Eigenfunktionen des entsprechenden Hamiltonoperators beschreiben. Die beiden möglichen Eigenwerte eines Spin- $1/2$ -Kernes sind $-\frac{1}{2}$ (α beziehungsweise *spin up*) und $+\frac{1}{2}$ (β beziehungsweise *spin down*). Die Erwartungswerte dieser Linearkombination sind die drei Basisoperatoren (I_x , I_y und I_z) des Kernspinmomentes. Um nun den Einfluss eines Pulses zu bestimmen müssen diese Gleichungen unter Einfluss des entsprechenden Hamiltonoperators für die freie Präzession für alle Spins gelöst werden.

⁵Die Begriffe säkulär und nicht-säkulär stammen aus der Quantenmechanik. Eine säkuläre Störung ändert die Energie eines Zustandes aber nicht die Wellenfunktion, eine nicht-säkuläre ändert beides. Ein oszillierendes Feld längs der z -Achse ändert die Rate der Präzession (also die Energie), aber nicht die Orientierung zur z -Achse (die Wellenfunktion). Es handelt sich um eine säkuläre Wechselwirkung. Eine transversale Oszillation ändert sowohl die Ausrichtung als auch die Energie (nicht-säkuläre Wechselwirkung).

Der Dichteoperator

Diese sehr aufwendigen Berechnungen lassen sich durch die Einführung des Dichteoperators (auch Dichtematrix genannt) stark vereinfachen. Der Dichteoperator $\hat{\rho}$ ist definiert als:

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.8)$$

mit

ψ = Wellenfunktion eines Spins

Dieser kann auch als Linearkombination der Basisoperatoren expandiert dargestellt werden:

$$\hat{\rho} = a_i \hat{E} + a_x \hat{I}_x + a_y \hat{I}_y + a_z \hat{I}_z \quad (3.9)$$

Die x-, y- und z-Komponenten der Gesamtmagnetisierung entsprechen den Faktoren dieser Expansion:

$$M_x = a_x \quad M_y = a_y \quad M_z = a_z \quad (3.10)$$

3.2.3 Produktoperatorformalismus

Mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt 3.2.2 aufgestellten Dichteoperatoren lässt sich der Ausgang einer Folge von Pulsen berechnen. Die hierfür anwendbare Methode verwendet die Produkte dieser Operatoren und wird deshalb als Produktoperatorformalismus bezeichnet. Durch Benutzung dieser Methode lassen sich die meisten Multipulsexperimente erklären. Im folgenden sollen die Grundlagen anhand einfacher Spinsysteme verdeutlicht werden. Eine Betrachtung der komplexeren Pulsfolgen erfolgt jeweils bei der Beschreibung der einzelnen Experimente.

Operatoren für ein Ensemble von Spin- $1/2$ -Kernen

Für ein Ensemble ungekoppelter Spin- $1/2$ -Kerne lässt sich jede Information über die jeweiligen Zustände über den in Abschnitt 3.2.2 eingeführten Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschreiben, welcher sich als Linearkombination der Operatoren \hat{I}_x , \hat{I}_y und \hat{I}_z darstellen lässt:

$$\hat{\rho}(t) = a_x(t)\hat{I}_x + a_y(t)\hat{I}_y + a_z(t)\hat{I}_z \quad (3.11)$$

Die Operatoren \hat{I}_n stellen jeweils die n -te Komponente des Spindrehimpulses dar. Durch die Verwendung der Koeffizienten a_x , a_y und a_z kann sehr leicht die x -, y - und z -Magnetisierung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt werden:

$$M_x = a_x(t) \quad M_y = a_y(t) \quad M_z = a_z(t) \quad (3.12)$$

Die zeitliche Veränderung des Dichteoperators ist gegeben durch:

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t) \quad (3.13)$$

mit

$\hat{\rho}(0)$ = Dichteoperator für $t = 0$

\hat{H} = Hamiltonoperator

Hamiltonoperatoren für die freie Präzession

Im rotierenden Koordinatensystem ist der Hamiltonoperator während der freien Präzession:

$$\hat{H}_{\text{frei}} = \Omega\hat{I}_z \quad (3.14)$$

mit

Ω = *offset* des Spins

Während eines RF-Pulses gilt:

$$\hat{H}_{x,\text{puls}} = \Omega\hat{I}_z + \omega_1\hat{I}_x \quad (3.15)$$

mit

ω_1 = RF-Feldstärke

Für den Fall eines *harten* (d. h. nicht selektiven) Pulses ist $\omega_1 \gg \Omega$ und Gleichung 3.15 lässt sich vereinfachen zu:

$$\hat{H}_{x,\text{harter puls}} = \omega_1 \hat{I}_x \quad (3.16)$$

Analog gilt für die y -Achse:

$$\hat{H}_{y,\text{harter puls}} = \omega_1 \hat{I}_y \quad (3.17)$$

Der Wert des Dichteoperators zum Zeitpunkt $t = 0$ ($a_x = 1, a_y = 0, a_z = 0$) lautet:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{I}_x \quad (3.18)$$

Mit Hilfe von Gleichung 3.13 lässt sich der Dichteoperator zum Zeitpunkt t aufstellen:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \exp(-i\hat{H}t)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t) \\ &= \exp(-i\Omega t \hat{I}_z)\hat{I}_x \exp(i\Omega t \hat{I}_z) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Gleichung 3.19 lässt sich unter Verwendung der folgenden Identität lösen:

$$\exp(-\theta \hat{I}_z)\hat{I}_x \exp(\theta \hat{I}_z) \equiv \cos \theta \hat{I}_x + \sin \theta \hat{I}_y \quad (3.20)$$

Durch Ersetzen von θ durch Ωt erhält man:

$$\exp(-i\Omega t \hat{I}_z)\hat{I}_x \exp(i\Omega t \hat{I}_z) = \cos \Omega t \hat{I}_x + \sin \Omega t \hat{I}_y \quad (3.21)$$

Physikalisch bedeutet Gleichung 3.21, dass die Magnetisierung \hat{I}_x eine Rotation um den Winkel Ωt aus der z -Achse erfährt. Die Rotation erzeugt eine y -Komponente proportional zu Ωt und einer x -Komponente von Ωt . Im Vektormodell entspräche das einer Rotation der x -Magnetisierung in Richtung der z -Achse.

Die Kurzschreibweise für den Produktoperatorformalismus sieht für diesen Effekt wie folgt aus:

$$\hat{I}_x \xrightarrow{\Omega t \hat{I}_z} \cos \Omega t \hat{I}_x + \sin \Omega t \hat{I}_y \quad (3.22)$$

Allgemein verbindet der Pfeil den Dichteoperator vor ($\hat{\rho}(0)$) und nach ($\hat{\rho}(t)$) Ablauf der Zeit t . Auf den Pfeil wird der für die Zeitspanne wirkende Hamiltonoperator geschrieben:

$$\hat{\rho}(0) \xrightarrow{\hat{H}t} \hat{\rho}(t) \quad (3.23)$$

Pulssequenzen für ein Ein-Spin-System

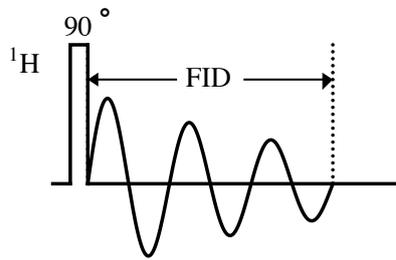


Abbildung 3.9: Pulssequenz für das Standard-Ein-Puls-Experiment.

Als Anwendungsbeispiel für die Notation mittels Produktoperatorformalismus wird die Pulssequenz des grundlegenden Ein-Puls-Experiments beschrieben (siehe Abbildung 3.9).⁶

Jedes NMR-Experiment beginnt mit der Gleichgewichtsmagnetisierung entlang der z -Achse. Der Dichteoperator hierfür lautet schlicht \hat{I}_z . Wird ein x -Puls der Dauer t_p mit einer Feldstärke von ω_1 angelegt, gilt wieder:

$$\hat{H}_{x, \text{harter Puls}} = \omega_1 \hat{I}_x \quad (3.24)$$

Wird dieser Ausdruck wieder in die Gleichung der zeitlichen Entwicklung (3.25) des Hamiltonoperators:

⁶Alle in dieser Arbeit abgebildeten Pulssequenzen wurden unter Verwendung des APSEQ [56] Software-Paketes für MATHEMATICA erstellt.

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t)\hat{\rho}(0)\exp(i\hat{H}t) \quad (3.25)$$

mit

$$\hat{\rho}(0) = \text{Dichteoperator für } t = 0$$

Eingesetzt ergibt sich nach weiterer Umformung folgender Ausdruck für die zeitliche Entwicklung:

$$\hat{\rho}(t_p) = \cos(\omega_1 t_p) \hat{I}_z - \sin(\omega_1 t_p) \hat{I}_y \quad (3.26)$$

$$(3.27)$$

mit

$$\omega_1 t_p = \alpha \text{ (Auslenkungswinkel)}$$

$$\hat{\rho}(t_p) = \cos \alpha \hat{I}_z - \sin \alpha \hat{I}_y$$

Mit der Pfeilnotation wird die Wirkung des Pulses folgendermaßen beschrieben:

$$\hat{I}_z \xrightarrow{\omega_1 t_p \hat{I}_x} \cos \alpha \hat{I}_z - \sin \alpha \hat{I}_y \quad (3.28)$$

Nach dem Puls folgt die freie Präzession. Da es sich dabei um eine Rotation um die z -Achse handelt, ist nur der Sinusterm betroffen:

$$-\sin(\omega_1 t_p) \hat{I}_y \xrightarrow{\Omega t \hat{I}_z} -\sin \alpha \cos(\Omega t) \hat{I}_y + \sin(\Omega t) \hat{I}_x \quad (3.29)$$

Löst man diese Gleichung, ergibt sich für die messbare x - und y -Komponente der Magnetisierung:

$$M_x(t) = \sin \alpha \sin(\Omega t) \quad M_y(t) = -\sin \alpha \cos(\Omega t) \quad (3.30)$$

Die Lösung dieser Gleichungssysteme kann bei längeren Pulssequenzen sehr arbeitsaufwändig werden. Unter Verwendung der Pfeilnotation lassen sich die Effekte von

90°- und 180°-Pulsen leicht zusammenfassen. Für 90°-Pulse gilt:

$$\begin{aligned}
 \hat{I}_y &\xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_x} \hat{I}_z \\
 \hat{I}_z &\xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_x} -\hat{I}_y \\
 \hat{I}_x &\xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_y} -\hat{I}_z \\
 \hat{I}_z &\xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_y} \hat{I}_x
 \end{aligned}
 \tag{3.31}$$

Und für 180°-Pulse:

$$\begin{aligned}
 \hat{I}_y &\xrightarrow{\pi\hat{I}_x} -\hat{I}_y \\
 \hat{I}_z &\xrightarrow{\pi\hat{I}_x} -\hat{I}_z \\
 \hat{I}_x &\xrightarrow{\pi\hat{I}_y} -\hat{I}_x \\
 \hat{I}_z &\xrightarrow{\pi\hat{I}_y} -\hat{I}_z
 \end{aligned}
 \tag{3.32}$$

Diese Zusammenhänge lassen sich als folgendes Diagramm darstellen:

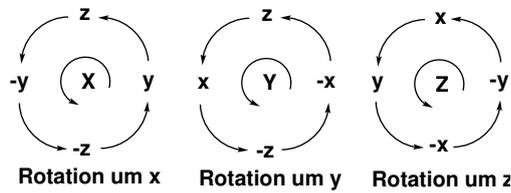


Abbildung 3.10: Diagramm zur Bestimmung der Ergebnisse für die Rotation eines Operators um die x-, y- beziehungsweise z-Achse.

Um das Ergebnis einer Rotation um eine beliebige Achse zu ermitteln, sucht man den ursprünglichen Operator im Diagramm und folgt dem Pfeil zum nächsten Operator. Das Ergebnis der Rotation ist dann $\cos \theta$ multipliziert mit dem ursprüngliche Operator plus $\sin \theta$ multipliziert mit dem »neuen« Operator. Für einen 90°-Puls ist der »neue« Operator direkt das Gesamtergebnis. Ähnliche Diagramme lassen sich auch für alle weiteren Operatoren herleiten.

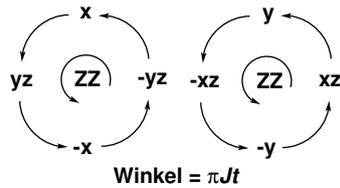


Abbildung 3.11: Diagramm zur Bestimmung der Ergebnisse für die skalare Kopplung der In- und Antiphasen-Signale.

Eine anschaulichere Möglichkeit die Operatoren zu ermitteln ist die »Rechte-Hand-Regel«:

- Man streckt den Daumen seiner rechten Hand in Richtung des Pulses (die Achse, um die die Rotation erfolgt)
- die Richtung der Rotation entspricht der Richtung der Fingerkrümmung wenn man eine Faust macht
- die Anwendung der Regel ist in Abbildung 3.12 für das Beispiel 90° -Pulses gezeigt.

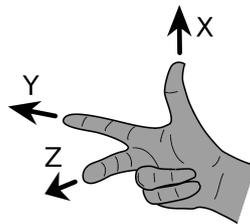


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der »Rechte-Hand-Regel«: Der Daumen zeigt in Richtung des Pulses, hier x ; die Ausgangsmagnetisierung ist entlang von z (hier dem Mittelfinger); folgt man der Krümmung der Finger erhält als Richtung der Rotation $-y$. Ein Vergleich mit Diagramm 3.10 zeigt genau das selbe Ergebnis.

Insgesamt ergeben sich fünfzehn verschiedene Operatoren, die in Tabelle 3.1 auf Seite 31 aufgelistet sind.

Tabelle 3.1: Alle möglichen Produktoperatoren eines Zweispinsystemes.

Beschreibung	Operator(en)
z -Magnetisierung Spin Eins	\hat{I}_{1z}
Inphasen- x - und y -Magnetisierung Spin Eins	$\hat{I}_{1x}, \hat{I}_{1y}$
z -Magnetisierung Spin Zwei	\hat{I}_{2z}
Inphasen- x - und y -Magnetisierung Spin Zwei	$\hat{I}_{2x}, \hat{I}_{2y}$
Antiphasen- x - und y -Magnetisierung Spin Eins	$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}, 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}$
Antiphasen- x - und y -Magnetisierung Spin Zwei	$2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}, 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}$
Multiquantenkohärenz	$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}, 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}, 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}, 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}$
Nicht-Gleichgewichtsverteilung	$2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$

Mit Hilfe dieser Operatoren und unter Anwendung der abgebildeten Schemata 3.10 und 3.11 lässt sich die messbare Magnetisierung einer Pulssequenz leicht bestimmen.⁷

3.2.4 Kohärenz

Wie in den vorherigen Abschnitt 3.2.1 beschrieben wird durch einen RF-Puls aus der Gleichgewichtsmagnetisierung (aller Spins) längst der z -Achse, transversale Magnetisierung (mit y -Komponente) erzeugt. Das Vorhandensein der ursprünglichen z -Magnetisierung wird auch als Polarisation innerhalb der Probe beschrieben. Durch den RF-Puls wird diese Polarisation von der z - zur y -Achse ausgerichtet. Diese gemeinsame Wechselwirkung aller Spins wird als Kohärenz bezeichnet.⁸

Definition Kohärenztransfer

Die Grundlage fast aller komplexen NMR-Experimente mit mehreren Pulsen ist der sogenannte Kohärenztransfer. Diese Konzept lässt sich sehr elegant mit Hilfe des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Produktoperatoren erklären. Angenommen es wurde Antiphasenmagnetisierung für einen von zwei gekoppelten Spins entlang der y -Achse erzeugt ($2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}$).⁹ Wird nun jeder der Spins mit einem 90°_x -Puls angeregt,

⁷Von GÜNTERT *et al.* [57] gibt es eine Implementation des Produktoperatorformalismus für MATHEMATICA (POMA). Diese ermöglicht die Berechnung der messbaren Magnetisierung einer Pulsfolge mit dem Produktoperatorformalismus.

⁸In der Physik bezeichnet Kohärenz die Eigenschaft von Wellen in einem zeitlichen Verlauf den gleichen Regeln zu folgen.

⁹Antiphasenmagnetisierung bezeichnet (nicht observierbare) Magnetisierung, welche nach einer Fouriertransformation ein Duplett liefern würde, dessen Signale entgegengesetzte Vorzeichen

folgt unter Anwendung der entsprechenden Produktoperatoren:

$$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_{1x}} 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_{2x}} -2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y} \quad (3.33)$$

Der wichtige Punkt ist hierbei, dass zu Beginn transversale Magnetisierung bei dem ersten Spin vorlag und diese zum Schluss auf den zweiten Spin übertragen wird. Da transversale Magnetisierung eine Form von Kohärenz ist, spricht man von Kohärenztransfer. Dieser Transfer kann nur auftreten, wenn Antiphasterme vorhanden sind. Diese treten nur bei skalarer Kopplung zwischen beiden Spins auf. So ist im Umkehrschluss die Existenz von Kohärenztransfer zwischen zwei Spins ein Nachweis für ihre Kopplung. Erst dieser Zusammenhang ermöglicht zweidimensionale NMR-Experimente.

Kohärenzordnung

Unter der Kohärenzordnung p versteht man die Änderung, die ein Produktoperator erfährt, wenn dieser um einen Winkel ϕ um die z-Achse rotiert wird.

$$\hat{\rho}^p \xrightarrow{\phi_z} \hat{\rho}^p \times \exp(-ip\phi)$$

Die Kohärenzordnung kann nur ganze Zahlen annehmen. Ein Wert von $p = \pm 1$ bezeichnet Einzelquantenkohärenz und $p = \pm 2$ Doppelquantenkohärenz. $p = 0$ ist entweder Nullquantenkohärenz oder z-Magnetisierung.

Um die Kohärenzordnung jedes Operators darzustellen werden der Hebeoperator \hat{I}_+ und der Senkoperator \hat{I}_- eingeführt:

$$\hat{I}_+ \equiv \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad \hat{I}_- \equiv \hat{I}_x - i\hat{I}_y \quad (3.34)$$

Durch Umformung lässt sich so die Kohärenzordnung jedes Operator durch Kombi-

haben.

nation dieser Terme darstellen:

$$\hat{I}_x \equiv \frac{1}{2} (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \quad \hat{I}_y \equiv \frac{1}{2} (\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \quad (3.35)$$

Sowohl \hat{I}_x als auch \hat{I}_y sind somit Mischungen der Kohärenzordnung von +1 und -1. Sie stellen damit Einzelquantenkohärenz dar. Auf diese Weise lässt sich jeder der Operatoren in Tabelle 3.1 auf Seite 31 durch eine Kombination von Hebe- und Senkoperatoren darstellen. Für die weiteren Betrachtungen sind nur die Produktoperatoren, die transversale Magnetisierung gekoppelter Spins beschreiben, von Interesse, da nur diese messbare Magnetisierung liefern. Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Produktoperatoren zweier Spins, die transversale Magnetisierung enthalten, sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Diese sind jeweils Mischungen eines Doppel- und eines Nullquantenanteils.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Kohärenzordnungen eines Zweispinsystemes mit transversaler Magnetisierung.

Produktoperator	Doppelquantenanteil	Nullquantenanteil
$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x}$	$\frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-})$	$\frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$
$2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}$	$\frac{1}{2i}(-\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} - \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-})$	$\frac{1}{2i}(-\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$
$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x}$	$\frac{1}{2i}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} - \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-})$	$\frac{1}{2i}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} - \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$
$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y}$	$-\frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2-})$	$\frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+})$

Betrachtet man nun die Summen zweier Produktoperatoren (z. B. $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y}$), so erkennt man, dass sich die Doppelquantenanteile auslöschen und nur die Nullquantenanteile addieren. In diesem Fall spricht man von reiner Nullquantenkohärenz. Durch Addition und Subtraktion der einzelnen Spalten erhält man zwei reine Doppel- ($\hat{D}Q_x, \hat{D}Q_y$) und zwei Nullquantenoperatoren ($\hat{Z}Q_x, \hat{Z}Q_y$). Die genauen Definitionen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Definition der Doppel- und Nullquantenoperatoren.

Operator	Definition
$\hat{D}Q_x$	$(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} - \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y})$
$\hat{D}Q_y$	$(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} - \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x})$
$\hat{Z}Q_x$	$(2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} + \hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y})$
$\hat{Z}Q_y$	$(2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} - \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y})$

3.2.5 Multiquantenkohärenz

Multiquantenkohärenz entsteht durch Anwendung eines 90°_x Pulses auf einen Antiphasenzustand, z. B. $2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z}$:

$$2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_{1x}} 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \xrightarrow{(\pi/2)\hat{I}_{2x}} -2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2y}$$

Um nun das Ergebnis eines Multiquantenkohärenztransfers zu bestimmen, muss die Entwicklung dieses Zustandes unter Einwirkung des Hamiltonoperators (siehe Formel 3.14 Seite 25) der freien Präzession \hat{H} betrachtet werden. Unter Verwendung der in Tabelle 3.3 auf Seite 33 eingeführten Definitionen ergibt sich z. B. für den Operator \hat{DQ}_x :

$$\hat{DQ}_x \xrightarrow{\Omega_1 t \hat{I}_{1z} \Omega_2 t \hat{I}_{2z}} \cos(\Omega_{DQ} t) \hat{DQ}_x + \sin(\Omega_{DQ} t) \hat{DQ}_y$$

Makroskopisch führt dieser Zusammenhang dazu, dass sich eine Doppelquantenkohärenz bei der Summe ($\Omega_{DQ} = \Omega_1 + \Omega_2$) der beiden *offsets* der beiden Spins entwickelt. Der Nullquantenterm entwickelt sich analog bei der Differenz der *offsets* ($\Omega_{ZQ} = \Omega_1 - \Omega_2$).

3.2.6 Kohärenztransferpfade

Einfluss von Pulsen auf die Kohärenzordnung

Durch den Einfluss eines Pulses wird die vorhandene Kohärenz in jede andere möglich Kohärenz überführt. Es gibt keine Auswahlregeln, die festlegen, ob ein bestimmter Transfer erlaubt ist. Ob allerdings eine bestimmte Kohärenz erzeugt wird, liegt an dem Vorhandensein von Antiphasenzuständen. So wird \hat{I}_{1x} ($p = \pm 1$) durch einen 90° nicht in Doppelquantenkohärenz überführt, $2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}$ ($p = \pm 1$) jedoch schon. Daraus folgt direkt, dass aus der Gleichgewichtsmagnetisierung ($p = 0$) durch einen Puls nur Einzelquantenkohärenz erzeugt wird, und niemals Multiquantenkohärenz. Der Einfluss des Pulswinkels auf die Kohärenz lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Für ein System mit N gekoppelten Spin- $1/2$ -Kernen kann die Kohärenzordnung

Werte zwischen $+N$ und $-N$ annehmen

- ein Puls der auf die Gleichgewichtsmagnetisierung angewendet wird erzeugt immer die gleiche Menge an $p = +1$ und $p = -1$ Kohärenz
- ein 90° Puls erzeugt immer gleiche Mengen von $+p$ und $-p$ Kohärenz
- ein 180° Puls invertiert das Vorzeichen der Kohärenzordnung
- nur die Kohärenzordnung -1 ist beobachtbar (da ihre Magnetisierung in der x,y-Ebene liegt).

Mit Hilfe dieser Regeln lässt sich die Kohärenz während eines NMR-Experiments auf ihrem »Weg« verfolgen. Dabei können alle Wege ignoriert werden, die nicht mit der Kohärenzordnung -1 enden.

Kohärenztransferpfade

Zur Beschreibung der Kohärenzzustände im Verlauf eines NMR-Experiments bedient man sich des Konzeptes der Kohärenztransferpfade (»CTP«, von engl. *coherence transfer pathways*). Ein Beispiel für einen solchen Pfad ist in Abbildung 3.13 gezeigt.

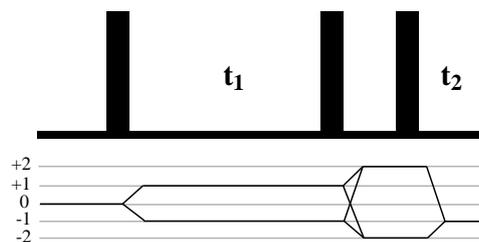


Abbildung 3.13: Pulsfolge eines DQF-COSY-experiments (oben) und der entsprechende Kohärenzpfad (unten).

Das abgebildete Experiment ist ein COSY-Experiment mit Doppelquantenfilter (DQF). Zu Beginn ist die Kohärenz $p = 0$, entsprechend der Gleichgewichtsmagnetisierung. Der erste 90° Puls erzeugt daraus $p \pm 1$. Der zweite Puls generiert daraus Doppelquantenkohärenz $p = \pm 2$. Der letzte (Lese-)Puls transferiert $p = \pm 2$ zu messbarer Kohärenz von $p = -1$. Bei der bildlichen Darstellung dieses Verlaufs werden links die möglichen Kohärenzordnungen aufgelistet. Die schwarze Linie auf den »Notenlinien« beschreibt dann den genauen Verlauf der Kohärenz.

3.2.7 Anwendung gepulster Feldgradienten

Eine Möglichkeit einen spezifischen CTP auszuwählen ist es, gezielt die Homogenität des verwendeten Magnetfeldes zu stören. Dazu wird mittels einer zusätzlichen Spule ein linear variables Magnetfeld angelegt, welches parallel zum äußeren Magnetfeld B_0 ausgerichtet ist. Die Spule erzeugt so einen Feldgradienten. Durch die Wahl der Spannung und der Flußrichtung in der Spule lässt sich die Ausrichtung und Stärke des Feldgradienten beeinflussen. In der folgenden Abbildung 3.14 ist der Zusammenhang zwischen Feldgradient, NMR Probe und des Spektrums dargestellt.

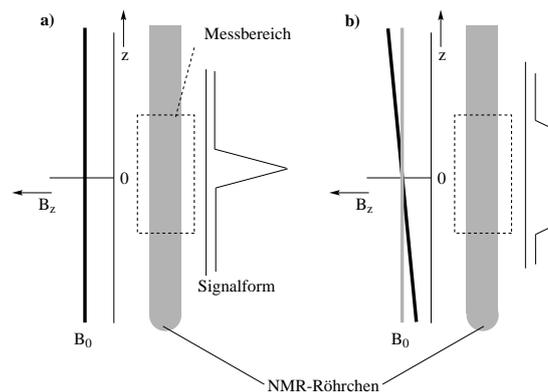


Abbildung 3.14: Representation des Einflusses eines äußeren Feldgradienten B_z . a) Die Auftragung links zeigt das Feld B_z entlang der z -Achse an. In diesem Fall ist $B_z = B_0$. Dadurch ist das gesamte Magnetfeld innerhalb des Messbereiches (gestrichelte Linie) homogen. Die erhaltenen Signale haben die übliche Breite. Im Fall b) wird ein Gradient für B_z längs der z -Achse angelegt; üblicherweise so, dass in der Mitte des Messbereichs das zusätzlich Magnetfeld Null beträgt. Durch die Variation von B_z längs der Probe haben unterschiedliche Teile der Probe verschiedene Larmorfrequenzen. Dies führt zu der dargestellten breiten Signalform.

Durch das veränderte, jetzt inhomogene Magnetfeld innerhalb des NMR-Röhrchens haben nun unterschiedlich Teile der Probe verschiedene Larmorfrequenzen. Dieses neue Magnetfeld besteht aus einer Kombination des äußeren Magnetfeldes B_0 und des Gradienten:

$$B_z = B_0 + G \cdot z \quad (3.36)$$

G ist dabei der magnetische Feldgradient und z die Koordinate entlang der Feldrichtung.¹⁰ Die Verteilung der Larmorfrequenzen führt zu einem schnellen Abfall der

¹⁰Die Einheit von G ist Tm^{-1} , sie wird in der verwendeten Steuersoftware von Bruker aber in Gauss

transversalen Magnetisierung in der Probe, welche eine räumliche Abhängigkeit besitzt. Dieser Abfall lässt sich jedoch mittels Kohärenztransfer wieder umkehren. Die räumliche Abhängigkeit der Larmorfrequenz $\Omega(z)$ lässt sich nach Umformung der Gleichung 3.36 wie folgt ausdrücken:

$$\Omega(z) = -\gamma Gz \quad (3.37)$$

Eine Einzelquantenkohärenz mit $p = +1$ entwickelt sich so bei der Frequenz Ω_z folgendermaßen:

$$\hat{I}_+ \xrightarrow{\Omega(z)t\hat{I}_z} \exp(-i\Omega(z)t)\hat{I}_+ \quad (3.38)$$

Die Kohärenz erhält so eine Phase $\phi(z) = -\Omega(z)t$, wobei sich diese Phase für jeden Teil der Probe unterscheidet. Deswegen wird sie als räumlich abhängige Phase bezeichnet. Allgemein gilt für eine Kohärenz der Ordnung p :

$$\phi(z) = -p \cdot \gamma Gz t \quad (3.39)$$

Diese Proportionalität zwischen Phase und Kohärenzordnung p erlaubt gezielt einen CTP auszuwählen.

Gezielte Auswahl eines CTP mit Hilfe zweier Gradienten

Mit Hilfe der in Abbildung 3.15 auf Seite 38 schematisch gezeigten Pulsfolge lässt sich gezielt ein CTP auswählen. Die grundsätzliche Idee ist, dass die Kohärenz durch den ersten Gradienten G_1 eine räumlich abhängige Phase erhält und somit dephasiert. Die Kohärenzen werden nun durch den Puls übertragen und erfahren durch den zweiten Gradienten wieder eine räumlich abhängige Phase.

pro cm (Gcm^{-1}) angegeben.

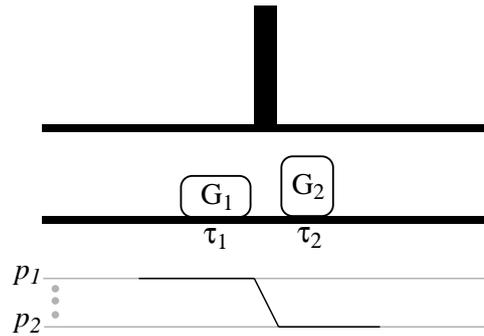


Abbildung 3.15: Ausnutzung von Gradientenpulsen zur Wahl eines Kohärenzpfades. Die weißen Rechtecke stellen die Gradientenpulse dar. Der erste Gradient hat die Größe G_1 und Dauer τ_1 , analog der zweite Gradient.

Ist nun die erhaltene Phase während des zweiten Gradienten gleich groß, aber mit umgekehrten Vorzeichen zu der während des ersten erhalten Phase, so findet eine Rephasierung statt. Für jeden anderen bleibt die Kohärenz dephasiert und geht somit verloren. Dieser Zusammenhang lässt sich mit folgenden Refokussierungsbedingung zusammenfassen:

$$\frac{G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} = -\frac{p_2}{p_1} \quad (3.40)$$

Man kann durch die Auswahl von Stärke und Dauer der Gradienten gezielt eine bestimmte Kohärenz refokussieren. Alle anderen Kohärenzen werden dephasiert. Um z. B. den Pfad $+2 \rightarrow -1$ auszuwählen ist die Bedingung:

$$P_1 = +2 \rightarrow P_2 = -1 \quad \frac{G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} = -\frac{-1}{2} = \frac{1}{2} \quad (3.41)$$

zu erfüllen. Wählt man für die Dauer der beiden Gradienten die gleiche Länge $\tau_1 = \tau_2$, so muss der zweite Gradient zweimal stärker sein als der Erste. Auf diese Weise lässt sich durch geschickte Wahl der Gradienten ein CTP auswählen. Fast alle »modernen« zweidimensionalen Routine NMR-Experimente verwenden Gradienten, um ungewollte Kohärenzen zu unterdrücken. Eine genaue Betrachtung der Phasentransferpfade (und der Gradienten) erfolgt, falls es zum Verständnis nötig ist, bei den einzelnen Experimenten.

3.2.8 Spezielle NMR-Experimente

NOESY und HOESY

Die Grundlagen der dynamischen Kernspinpolarisation beziehungsweise des Kern-Overhauser-Effekts (»NOE«, von engl. *nuclear-overhauser-effect*) wurden bereits sehr früh in der Geschichte der NMR-Spektroskopie beschrieben. Bereits 1955 veröffentlichte SOLOMON die ersten Experimente, welche den NOE zeigten [58]. Diese beruhten auf den theoretischen Vorhersagen von OVERHAUSER [59]. Im Jahr 1965 demonstrierten ANET und BOURN erstmals die Anwendung des NOE bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen [60]. Der nächste große Schritt war die Anwendung der NOE-Spektroskopie auf biologische Makromoleküle wie Proteine oder Nucleinsäuren. 1972 beschrieben BALARAM *et al.* [61] einen negativen NOE zwischen Proteinen. Gerade die mögliche Anwendung des NOE zur Untersuchung von Biomolekülen führte zu immer größeren Verbesserungen der Methode [62]. Hierbei sind vor allem die Einführung von zweidimensionalen NOE-Experimenten durch die Gruppen von ERNST [63] und deren Weiterentwicklung durch RINALDI [64] hervorzuheben.

Definition des NOE

Die dynamische Kernspinpolarisation beschreibt das Phänomen, dass sich durch Störung einer Resonanz im NMR-Spektrum, z. B. durch Sättigung oder Inversion, die Netto-Intensitäten der anderen Resonanzen im Spektrum ändern. Das Besondere ist hierbei, dass dieser Effekt vor allen von der räumlichen Nähe ($< 5 \text{ \AA}$) der Kerne zueinander abhängt. Der Ursprung des NOE liegt in der Änderung der Besetzungszustände über Dipol-Dipol-Relaxation [65].

Qualitative Beschreibung des NOE in Zweispinsystemen

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 gezeigt, hängt die Intensität eines NMR-Signals von der Besetzungsdifferenz der Energieniveaus ab, zwischen denen der Übergang stattfindet. Abbildung 3.17 a) zeigt das Energieniveau-Schema für ein Zweispinsystem im Grundzustand [58] und darunter die daraus abgeleiteten Resonanzsignale. Die Spins werden dabei der Nomenklatur von SOLOMON folgend mit I (von engl. *interesting*)

und S (von engl. *saturated*) bezeichnet.¹¹ Dabei steht Δ für die Energiedifferenz der einzelnen Niveaus, die im Gleichgewicht für alle Übergänge identisch sind. Mathematisch ist die Signalverstärkung durch NOE $f_I\{S\}$ definiert als die Änderung des Intensitätsverhältnisses von I bei der Sättigung von S bezogen auf die Intensität im Gleichgewicht I_0 :

$$f_I\{S\} = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (3.42)$$

Bei dem elementarsten NOE-Experiment, dem sogenannte *Steady-state*-Experiment, erfolgt die Sättigung kontinuierlich. Diese Sättigung führt jeweils zu einer Gleichbesetzung der Niveaus $\alpha\alpha$ und $\alpha\beta$ beziehungsweise $\beta\alpha$ und $\beta\beta$. Dadurch erhöht sich die Population N der Niveaus $\alpha\beta$ und $\beta\beta$ während die Besetzung der Niveaus $\alpha\alpha$ und $\beta\alpha$ erniedrigt wird (siehe Abbildung 3.17). Dies führt zu keiner Intensitätsänderung der Resonanz von I, da die Populationsdifferenz erhalten bleibt. Das System wird nun über verschiedene Relaxations-Prozesse den thermischen Gleichgewichtszustand wiederherstellen (siehe Abbildung 3.16 Seite 40). Die mit W_1 bezeichneten Übergänge sind Einzelquantenübergänge, die durch Spin-Gitter-Relaxation erfolgen. Sie wurden bereits in Abschnitt 3.2.1 im Zusammenhang mit der T_1 -Zeit beschrieben.

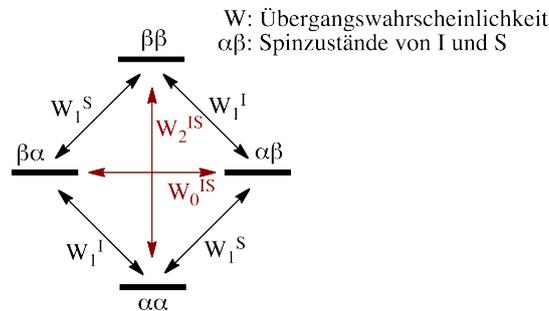


Abbildung 3.16: Mögliche Relaxationsprozesse und ihre Übergangswahrscheinlichkeiten eines Zweispinsystems.

¹¹Ursprünglich beschrieb I die Quantenzahl des Nuklearen- und S die des Elektronenspins, da sich die Arbeiten von SOLOMON mit dem Einfluss der Sättigung der Elektronen eines Metalls auf die Polarisation eines Kerns beschäftigten.

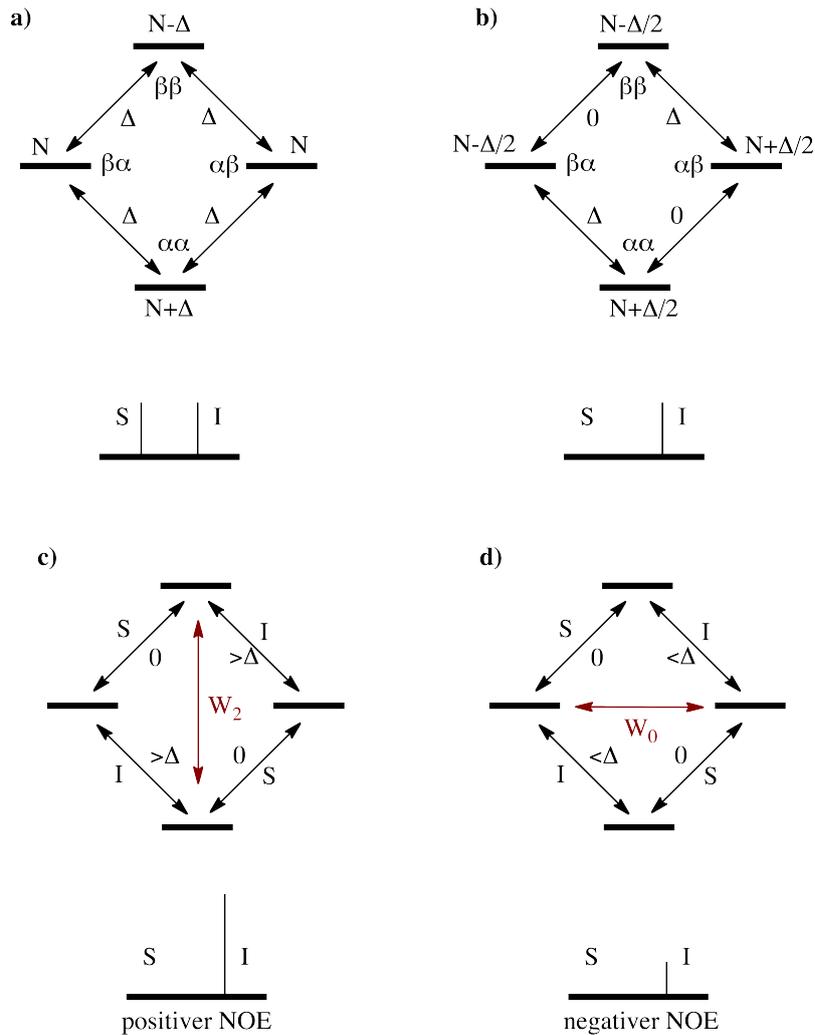


Abbildung 3.17: Energieniveaus eines Zweispinsystemes:

a) im Gleichgewicht, b) nach Sättigung des S-Spins, c) nach Relaxation via W_2 Prozess, d) nach Relaxation via W_0 Prozess.

Die Übergänge W_2 und W_0 erfolgen durch Doppel- beziehungsweise Nullquantenübergänge. Da sich hierbei die Quantenzahlen nicht beziehungsweise um zwei ändern, sind diese Übergänge quantenmechanisch verboten und nicht direkt im NMR-Spektrum sichtbar. Ein durch W_2 beschriebener Übergang stellt die Gleichgewichtspopulation zwischen $\beta\beta$ und $\alpha\alpha$ wieder her. Dadurch wird die Besetzungsdifferenz zwischen $\alpha\alpha$ und $\beta\alpha$ erniedrigt, wodurch in anderen Worten die Intensität der Resonanz von I erhöht wird. Man spricht von einer *positiven* Verstärkung des Signals von I (siehe auch Abbildung 3.17 c)). Eine analoge Betrachtung des W_0 Übergangs zeigt, dass hier eine *negative* Verstärkung des Signales von I stattfindet (siehe Abbildung 3.17 d)).

Quantitative Beschreibung: Solomon-Gleichungen

Für eine quantitative Beschreibung des NOEs wird ein Ausdruck für die makroskopischen longitudinalen Gesamtmagnetisierungen I_z in Abhängigkeit von der Zeit benötigt. Da I_z proportional zu den Besetzungsverhältnissen ist, lässt sie sich wie folgt als Funktion von t darstellen:

$$k \frac{I_z}{dt} = \frac{dN_{\alpha\alpha}}{dt} - \frac{dN_{\beta\alpha}}{dt} + \frac{dN_{\alpha\beta}}{dt} - \frac{dN_{\beta\beta}}{dt} \quad (3.43)$$

Durch Umformung dieser Gleichung und Ersetzen der Besetzungszahlen durch die Übergangswahrscheinlichkeiten lässt sich folgender Ausdruck für I_z herleiten (für eine vollständige mathematischer Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [65]):

$$k \frac{I_z}{dt} = - (I_z - I_z^0) (W_{0IS} + 2W_{1IS} + W_{2IS}) - (S_z - S_z^0) (W_{2IS} - W_{0IS}) \quad (3.44)$$

Diese sogenannte SOLOMON-Gleichung bildet das Herz der NOE-Theorie. Aus dieser Gleichung folgt für den *Steady-state*-NOE:

$$f_I\{S\} = \frac{I_z - I_z^0}{I_z^0} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{W_{2IS} - W_{0IS}}{W_{0IS} + 2W_{1IS} + W_{2IS}} \quad (3.45)$$

Der Zähler $W_{2IS} - W_{0IS}$ beschreibt die Rate der Dipol-Dipol-Übergänge, die den NOE-Effekt verursachen, welche als Kreuzrelaxationsrate σ_{IS} bezeichnet wird. Der Nenner $W_{0IS} + 2W_{1IS} + W_{2IS}$ stellt die dipolare longitudinale Relaxationsrate ρ_{IS} dar.

$$f_I\{S\} = \frac{\gamma_S \sigma_{IS}}{\gamma_I \rho_{IS}} \quad (3.46)$$

Abhängigkeit des NOE von der molekularen Bewegung

Die im vorherigen Abschnitt betrachteten Übergangswahrscheinlichkeiten werden durch molekulare Bewegungen beeinflusst. Aus den vorhergehenden Überlegungen folgt, dass bei kleinen, schnell taumelnden Molekülen oder niedrig viskosen Lösungsmitteln W_2 gegenüber W_0 überwiegt (*positiver* NOE), während bei großen Molekülen oder hochviskosen Lösungsmitteln W_0 größer ist als W_2 (*negativer* NOE). Einen exakten Zusammenhang zwischen NOE und molekularer Bewegung lässt sich mit Hilfe folgender Korrelationsfunktion beschreiben:

$$g(\tau) = e^{-\tau/\tau_c} \quad (3.47)$$

mit:

τ_c = Rotationskorrelationszeit nach Debye

Die Größe τ_c ist dabei die charakteristische Abklingzeit der Korrelationsfunktion. Da in diesem Fall die molekulare Taumelbewegung betrachtet werden soll, wird τ_c gleich der Zeit gesetzt, in der ein Molekül einen Radianten ($2\pi \text{ rad} = 360^\circ$) um eine beliebige Achse rotiert.

Unter Verwendung dieser Gleichungen lässt sich der NOE $f_I\{S\}$ in Abhängigkeit von τ_c darstellen:

$$f_I\{S\} = \eta_{max} = \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I} \right) \frac{\left[\frac{6}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2} - \frac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2} \right]}{\left[\frac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2} \right]} \quad (3.48)$$

Für ein homonukleares Multispin-System (ISX) lassen sich mit Hilfe der vorherigen Überlegungen die folgenden zwei »Arbeitsgleichungen« entwickeln [65]:

$$f_I\{S\} = \frac{1}{2} \left[\frac{r_{IS}^{-6} - \sum_X f_X\{S\} r_{IX}^{-6}}{r_{IS}^{-6} + \sum_X r_{IX}^{-6}} \right] \quad (3.49)$$

$$f_I\{S\} = \eta_{max} \left[\frac{r_{IS}^{-6} - \sum_X f_X\{S\} r_{IX}^{-6}}{r_{IS}^{-6} + \sum_X r_{IX}^{-6}} \right] \quad (3.50)$$

NOE-Kinetik

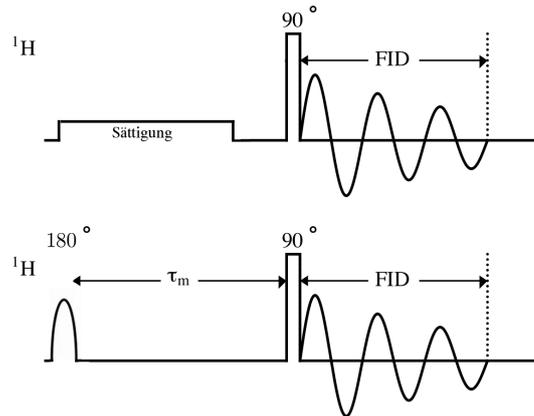


Abbildung 3.18: Vergleich der Pulsfolgen eines *Steady-state*- (oben) mit einem *Transient-NOE*-Experiment (unten).

Im Gegensatz zu dem *Steady-state*-Experiment lässt sich mit Hilfe eines sogenannten *Transient-NOE*-Experiments die Kinetik des NOE untersuchen. Hierbei lässt sich zeigen, dass die Aufbaugeschwindigkeit des NOE bis zum *Steady-state* vom Abstand der wechselwirkenden Kerne abhängt und so eine Entfernungsbestimmung zulässt. Zusätzlich lassen sich mit Hilfe der *Transient-NOE*-Experimente die Einflüsse durch Spindiffusion minimieren. Unter Spindiffusion versteht man den Effekt, dass durch die Einstrahlung bei der Frequenz eines Kernes die Magnetisierung über J -Kopplungen an andere Kerne abgegeben werden kann. Bei einem *Transient-NOE*-Experiment folgt auf die selektive Invertierung einer Resonanz eine Wartezeit τ , während der sich ein NOE gegenüber den anderen Resonanzen ausbildet. Im Anschluss daran wird die neue Besetzungsverteilung mittels eines weiteren Pulses bestimmt (siehe Abbildung 3.18). Die zweidimensionale Variante dieses Experiments (das sogenannte NOESY-Experiment, von engl. *nuclear Overhauser effect spectroscopy*) unterscheidet sich von der eindimensionalen Variante dadurch, dass der selektive Puls durch eine Anregung aller Resonanzen ersetzt wird.

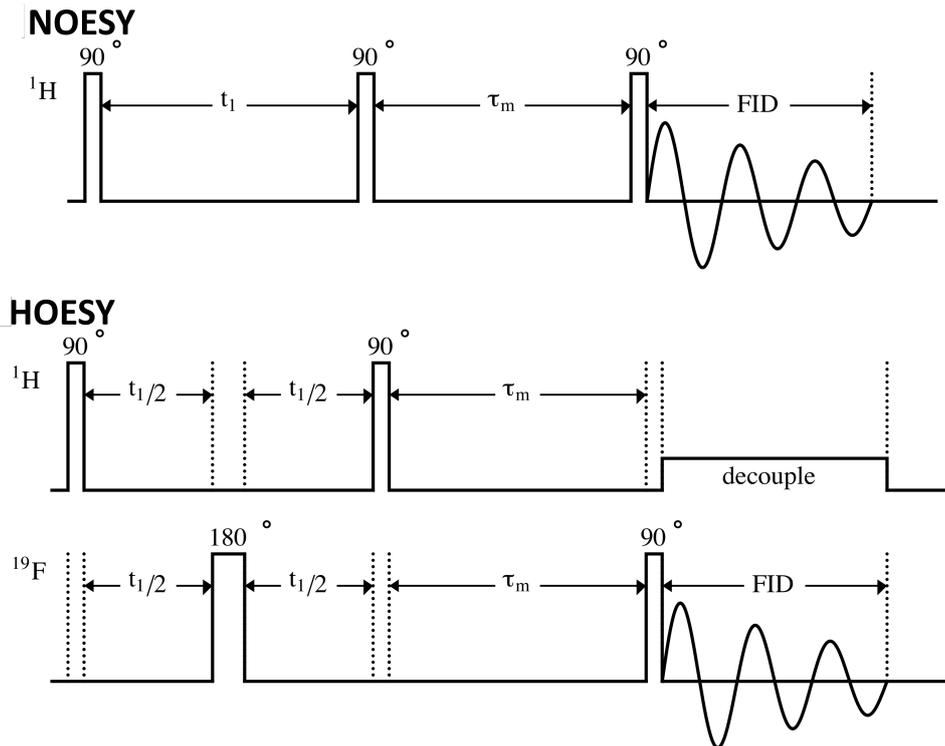


Abbildung 3.19: Pulsfolge eines NOESY- (oben) und eines HOESY-Experiments (unten).

Bei beiden Experimenten wird das System gestört und nach einer kurzen Relaxationszeit untersucht. Während dieser Wartezeit treten zwei konkurrierende Prozesse auf. Die Kreuzrelaxation zwischen dem angeregten und benachbarten Spins, welche die Signalintensität letzterer verändert und die Spin-Gitter-Relaxation, welche den ursprünglichen Gleichgewichtszustand wieder herstellt.

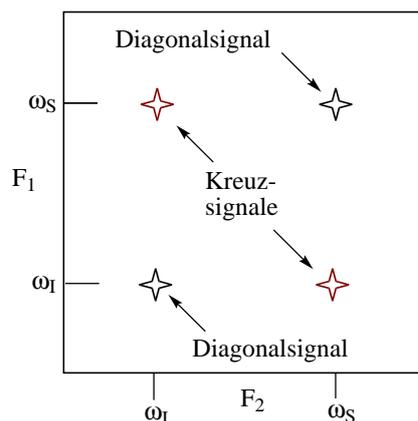


Abbildung 3.20: Schematisches NOESY-Spektrum.

In Abbildung 3.20 ist ein schematisches NOESY-Spektrum zweier Kerne dargestellt.

Mit Hilfe der in den vorherigen Abschnitten eingeführten Arbeitsgleichungen (3.49 und 3.50) gilt für den Aufbau der Kreuzsignale im NOESY-Experiment:

$$\left. \frac{da_{cross}}{d\tau_m} \right|_{\tau_m} = 0 = -\sigma M_0 \quad (3.51)$$

mit:

da_{cross} = Intensität der Kreuzsignale

Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass sowohl mit *Transient*- als auch mit NOESY-Experimenten die Kreuzrelaxation σ und damit auch internukleare Abstände bestimmt werden können. Um den gesamten Verlauf des NOE beschreiben zu können, muss noch der Einfluss der Spin-Gitter-Relaxation berücksichtigt werden. Die allgemeine Lösung dieses Problems lautet [65]:

$$f_I\{S\}(\tau) = -(\sigma/D) \left(e^{-(R'+D)\tau} - e^{-(R-D)\tau} \right) \quad (3.52)$$

mit:

$$\begin{aligned} D &= [(1/4)(R_I - R_S)^2 + \sigma_{IS}^2]^{1/2} \\ R' &= (1/2)(R_I + R_S) \\ R &= \text{longitudinale Relaxationsrate} \end{aligned}$$

für den eindimensionalen Fall und

$$a_{cross}(\tau_m) = \frac{M_0 \sigma}{2 D} \left(e^{-(R'+D)\tau_m} - e^{-(R-D)\tau_m} \right) \quad (3.53)$$

im zweidimensionalen Experiment. Als Standard dienen dabei die jeweiligen Intensitäten des entsprechenden Diagonalsignals M_0 .¹² Die maximal mögliche *Transient*-NOE-Verstärkung η_{max} lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

¹²Signal die symmetrisch zu beiden Achsen eines zweidimensionalen NMR-Spektrums (auf einer gedachten Diagonalen) liegen werden als Diagonalsignale bezeichnet.

$$\eta_{max} = \left(\frac{R + \sigma}{R - \sigma} \right)^{-[(R-\sigma)/2\sigma]} - \left(\frac{R + \sigma}{R - \sigma} \right)^{-[(R+\sigma)/2\sigma]} \quad (3.54)$$

Das CRAZED Experiment

WARREN und RICHTER berichteten 1993 über die »Generierung unmöglicher Kreuzsignale« zwischen Wasser- und Biomolekülen [5]. Bei der Messung eines COSY-Spektrums unter Verwendung eines n -Gradientenfilters (siehe Abschnitt 3.2.7 Seite 36) wurden unerwartete Signale in der indirekten Dimension bei den Frequenzen $n\Delta\omega$ gefunden. Die zu diesem Zeitpunkt angewandte mathematische NMR-Theorie konnte diese Signale nicht erklären. Das einfachste Experiment, mit dem sich diese Signale erzeugen lassen, ist ein COSY-Experiment, erweitert um einen Gradientenfilter für Doppelquantenkohärenz. Aufgrund der unerwarteten Ergebnisse wurde dieses Experiment CRAZED (engl. *verrückt*, Backronym: **C**OSY **r**evamped with **a**symmetric **z**-gradient **e**cho **d**etection) benannt. In Abbildung 3.21 ist die Pulsfolge dieses Experiments abgebildet.

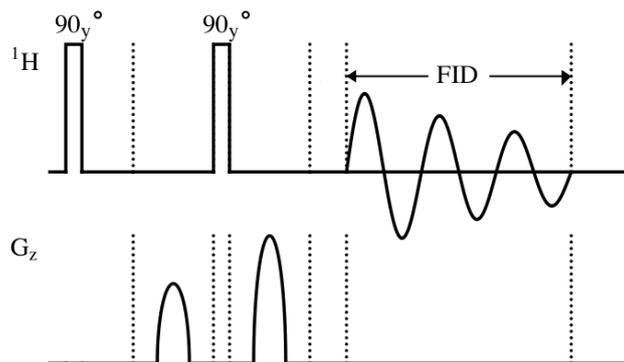


Abbildung 3.21: Pulsfolge des CRAZED-experiments.

Theoretisch sollte diese Pulsfolge keine messbare Magnetisierung aufweisen, da eine COSY-Sequenz keine Doppelquantenkohärenz erzeugt. Trotzdem können intensive Signale gemessen werden. Ein CRAZED-Spektrum für eine Mischung von Benzol und Chloroform ist schematisch in Abbildung 3.22 auf Seite 48 dargestellt. Zu erkennen sind die intermolekularen Kreuzsignale, die im unmodifizierten COSY-Spektrum (Abbildung 3.22 rechts) nicht zu sehen sind. Die Signale befinden sich bei der doppelten Frequenz von Benzol und Chloroform und bei der Summe der beiden

Frequenzen. Diese Lage entspricht den Signalen für Doppelquantenkohärenzen zweier Kerne in unterschiedlichen Molekülen.

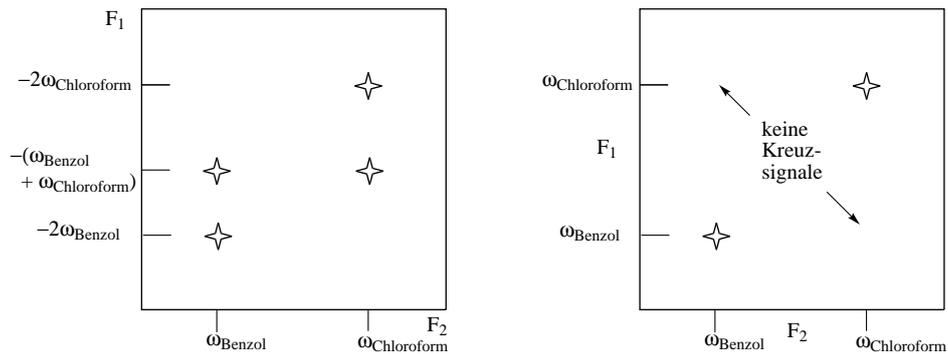


Abbildung 3.22: Schematisches CRAZED-(links) und COSY-Spektrum (rechts). Die im COSY-Spektrum abgebildeten Signale erscheinen nur ohne Doppelquantenfilter.

Nach der klassischen NMR Theorie sollten nur Multiquantenübergänge gekoppelter Kerne (also entweder durch Bindung oder NOE) möglich sein. Die hier sichtbaren Signale entsprechen aber den in Abbildung 3.23 dargestellten Prozessen. Zwei Kerne in unterschiedlichen Teilchen nehmen dabei gemeinsam ein Photon auf, was entweder zu Doppel- (links) oder Nullquantenübergängen (rechts) führt.

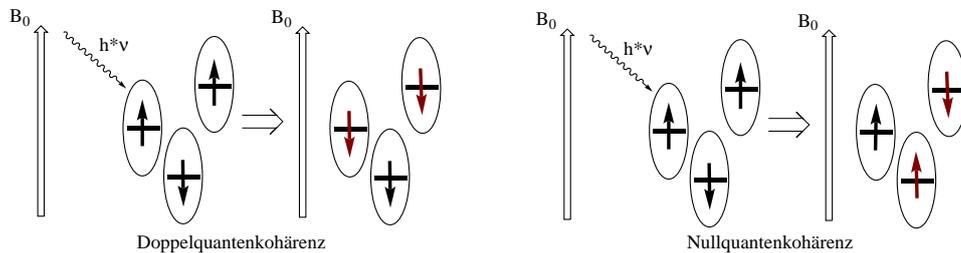


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung von Doppel- (links) und Nullquantenübergängen (rechts).

Qualitative Betrachtungen

Der einzige Unterschied beider Experimente ist der Doppelquantenfilter, also eine Kombination zweier Gradienten, die nur Doppelquantensignale ($p = \pm 2$) zu meßbarer Magnetisierung konvertiert. Wie in Abschnitt 3.2.7 auf Seite 36 erklärt, wird durch die verwendeten Gradientenpulse die Resonanzfrequenz der Spins linear entlang der Gradientenachse moduliert. Nach dem ersten Gradientenpuls ist die makroskopische Magnetisierung nicht mehr vorhanden (dephasiert). Durch den zweiten

Gradientenpuls lässt sich nun ein Teil der Magnetisierung wieder rephasieren. In diese Fall wird nun ein Gradient mit doppelter Intensität verwendet.¹³ Da nach den in Formel 3.39 auf Seite 37 gegebenen Bedingungen nur die Doppelquantenkohärenz ($p = \pm 2$) refokussiert wird, kann nur diese am Ende als messbare Magnetisierung im Spektrum zu sehen sein. Bei einer Mischung von Benzol und Chloroform sollte aber, da keine J -Kopplung (keine Antiphasenmagnetisierung) vorliegt, keine Doppelquantenkohärenz vorhanden sein (siehe Abschnitt 3.2.6) welche refokussiert wird. Dass erhaltene Spektrum sollte keinerlei Signale enthalten. Das doch Signale vorhanden sind, kann nur unter zwei Bedingungen geschehen:

1. Es müssen vor dem Filter Doppelquantenkohärenzen existieren und
2. diese Kohärenzen müssen nach dem ersten Gradientenpuls in Einzelquantenkohärenz überführt worden sein.

Dies impliziert wiederum zwei Dinge:

1. Ein einzelner Puls erzeugt Doppelquantenkohärenzen und
2. es muss eine Form von Kopplung zwischen den Protonen der getrennten Moleküle geben.

Als einzige Form der Kopplung kommen dipolare Wechselwirkungen zwischen den Kernen in Betracht. Nach der »klassischen« NMR-Theorie sollten sich diese Wechselwirkungen bei Experimenten in Lösung jedoch aufheben, denn für die Energie der Wechselwirkung zweier Dipole ν im Abstand r in einem magnetischen Feld gilt [53]:¹⁴

$$E = \frac{\nu^2(3\cos^2(\Theta) - 1)}{r^3} \quad (3.55)$$

Da in Lösung der Winkel zwischen den Dipolen Θ durch Diffusion gemittelt wird, sollten diese Kopplungen auf der NMR-Zeitskala verschwinden. Der Argumentation von WARREN folgend ist dieses Argument jedoch falsch. Die Diffusion eines Wassermoleküls beträgt ca. $70 \mu\text{m s}^{-1}$. Diese Zeit entspricht ungefähr der Zeit eines typischen FIDs. Somit würden nur Signale in sehr geringen Abständen in Abhängigkeit von der Diffusionsrate herausgemittelt. Alle weiter entfernten Kerne tragen weiter zur dipolaren Wechselwirkung bei [66]. Dass trotzdem scharfe Linien in

¹³Durch Weglassen des zweiten Gradienten erhält man als meßbare Magnetisierung nur Nullquantenkohärenz ($p = 0$). Bei einem Verhältnis von 1:3 erhält man Dreifachquantenkohärenz.

¹⁴Darin liegt der Grund, dass es in Lösung möglich ist scharfe Signale zu erhalten, während bei festen Phasen eine starke Linienverbreiterung auftritt.

kondensierten Phasen sichtbar sind, liegt an der Symmetrie der Probe. Unter der Annahme, dass jeder Kern innerhalb der Probe spärlich von anderen Kernen umgeben ist, verschwindet die Summe aller dipolaren Wechselwirkungen. Wird nun die spärliche Symmetrie durch die verwendeten Gradientenpulse »gebrochen«, lässt sich der Effekt der dipolaren Wechselwirkung wieder wahrnehmen. Klassisch betrachtet wird die transversale Magnetisierung zu einer Helix »gewunden«. Ein zweiter Gradientenpuls »entwindet« diese Helix wieder. Wendet man diese Analogie auf Mehrfachquantenkohärenzen an, so würde z. B. bei einem Doppelquantenübergang (der bei der zweifachen Basisfrequenz auftritt) die entstehende (imaginäre) Helix die halbe Steigung im Vergleich zu einem Einzelquantenübergang aufweisen. Oder, anders ausgedrückt, die Doppelquantenhelix ist doppelt so eng gewunden wie die des Einzelquantenüberganges.

Quantitative Betrachtungen

Die Gruppe von WARREN beschrieb eine mögliche physikalische Erklärung dieser experimentellen Beobachtungen mittels des Dichtematrixformalismus.¹⁵ Da dieser mathematische Ansatz eine wichtige Rolle bei der quantitativen Auswertung solcher Experimente spielt, werden im folgenden die wichtigsten Aspekte der in der Literatur als *Warren approach* [7] bezeichneten Herleitung wiedergegeben. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 auf Seite 24 eingeführt lässt sich ein Ensemble von Spins mittels einer Dichtematrix beschreiben:

$$\rho = 1 - \frac{\hbar\omega}{kT} \sum_{i=1}^N I_{zi} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N I_{zi} I_{zj} \quad (3.56)$$

Nach einem Doppelquantenfilter trägt nur noch der zweite Term zum Signal bei. Letztendlich lässt sich die Dichtematrix zu:

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N I_{zi} I_{zj} \quad (3.57)$$

¹⁵Eine Betrachtung ausgehend von den Bloch-Gleichungen ist auch möglich. Hierfür soll auf die Literatur verwiesen werden [7].

vereinfachen. Der erste Puls überführt den Dichtematrixoperator ρ in:

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N I_{xi} I_{xj} \quad (3.58)$$

welcher eine Mischung Einzel- und Doppelquantenkohärenzen enthält. Diese Kohärenzen entwickeln sich während des CRAZED-experiments (siehe 3.21) unter Einbeziehung dipolarer Kopplungen zu:

$$\begin{aligned} \rho = \frac{3}{8} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \sum_{j=1}^N \{ [I_{yj} \cos(2\omega t_1) + I_{xj} \sin(2\omega t_1)] \\ \times \cos[\gamma GT (s_i - S_j)] \sum_{i=1}^N \sin(D_{ij} t_2) \} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Für eine exakte Herleitung sei auf die Literatur verwiesen [7]. Die Summe lässt sich für eine ausreichend große Probe integrieren zu:

$$\sum_{r=r_{min}}^{\infty} \sum_{\vartheta=0}^{\pi} \sum_{\theta=0}^{\pi} \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{r^3} \cdot \cos(\gamma GT s) r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\theta = -\frac{8\pi}{3} \Delta_s \quad (3.60)$$

$$\Delta_s \equiv \frac{[3(s \cdot z)^2 - 1]}{2} \quad (3.61)$$

Löst man den polaren Teil als Funktion von $\gamma GT r$ (sozusagen der Abstand der Kerne in Einheiten der Gradientensteigung) zeigt sich, dass der größte Anteil dipolare Wechselwirkung von Spinpaaren im dem Abstand der halben Gradientensteigung ($r/\gamma GT = \pi$) herrührt. Damit ergibt sich nach Einsetzen in Gleichung 3.60:

$$\sum_{j=i}^N D_{ij} \approx \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \hbar \gamma^2}{6} \Delta_s \quad (3.62)$$

Führt man nun die »dipolare Demagnetisierungszeit« $\tau_d \equiv \frac{1}{\mu_0 \gamma M_0}$, mit $M_0 = -\frac{N \hbar \gamma}{4V} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)$ ein, folgt für Gleichung 3.59:

$$\rho = \frac{1}{4} \frac{\hbar\omega}{kT} \sum_{i=1}^N [I_{xi} \sin(2\Delta\omega t_1) + I_{yi} \cos(2\Delta\omega t_1)] \cdot \left(\frac{-t_2 \Delta_s}{\tau_d} \right) \quad (3.63)$$

Dieser Operator beschreibt ein Signal, dass, wie im Experiment, während t_2 Einzelquantenkohärenz und während t_1 Doppelquantenkohärenz aufweist. Zusammengefasst lässt diese mathematische Betrachtung folgende Schlüsse zu:

- Die messbare Magnetisierung im CRAZED-Experiment beruht auf Doppelquantenübergängen von Kernspins zweier räumlich getrennter Moleküle.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt ab von
 1. dem Abstand der beiden Kerne r und
 2. dem verwendeten Gradientenpuls, wobei das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit bei dem $1/2$ -fachen der Gradientensteigung liegt.

Experimentelle Anwendungen

Aus Gleichung 3.63 folgt, dass es möglich ist Wechselwirkungen zwischen räumlich weit getrennten Spins zu untersuchen. Da die größtmögliche Wechselwirkung bei dem $1/2$ -fachen der Steigung der Gradientenhelix auftritt, lässt sich die Reichweite dieses Effektes bestimmen (μm – mm). Das eröffnet die Möglichkeit die Wechselwirkungen in einer Probe im mesoskopischen Bereich zu untersuchen.

WARREN zeigte bei weiteren Experimenten, dass es möglich ist durch Wahl des Gradienten die Reichweite zu wählen. Dazu wurde eine Probe mit zwei coaxialen Zylindern verwendet. In den äußeren Zylinder war eine Mischung aus Benzol und Aceton in Aceton- d_6 gelöst. Im inneren Zylinder befand sich Wasser. Es wurden ein CRAZED-Experiment mit schwachen (lange Reichweite) und ein Experiment mit starken Gradienten (kurze Reichweite) gemessen. Bei dem zweiten Experiment wurden wie erwartet nur Kreuzsignale innerhalb eines Zylinders erhalten (z. B. für den inneren Zylinder nur Kreuzsignale für die Kerne des Wassers), während bei dem ersten Experiment alle theoretisch möglichen Übergänge gefunden wurden. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden drei Kapillarröhrchen mit Wasser in ein NMR-Röhrchen gelegt. Das Röhrchen war wieder mit einer Mischung aus Benzol und Aceton in Aceton- d_6 gefüllt. Durch Veränderung des Gradienten konnten auch hier die Übergänge gezielt ausgewählt werden. Das Ergebnis weiterer Experimente mit diesem Aufbau zeigten, dass sich durch Verstärkung des Gradienten die Auflösung verbessern lässt, ohne Signalintensität zu verlieren [6]. Die in der Literatur am häufigsten genannten potenziellen Anwendungen liegen im Bereich der Magnetreso-

nanztomographie (»MRI«, von engl. *magnetic resonance imaging*). Die Bildgebung bei der MRI beruht auf Kontrastunterschieden, welche auf räumlich unterscheidbaren Eigenschaften des Gewebes beruhen (vor allem T_1 , T_2 und T_2^* Relaxation [67]). Das CRAZED-Experiment sollte einen neuen Zugang zu Kontrastunterschieden liefern [68]. Außer Untersuchungen von Modellsystemen sind bis jetzt noch keine Anwendungen dieser Methode veröffentlicht worden. Eine Vertiefungsarbeit durchgeführt im Arbeitskreis BERGER befasste sich mit möglichen Anwendungen des CRAZED-experiments für kleine Moleküle in Lösung. Es konnte dabei gezeigt werden, dass sich Multiquantenkohärenzen (z. B. zwischen Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid) in Lösung messen lassen. Bei diesen Experimenten konnten jedoch keine Spektren mit einer für eine quantitative Auswertung ausreichende Güte erhalten werden. Die Signalintensitäten der Spektren in Lösung waren zu gering. Laut WARREN [6] lassen sich Multiquantenübergänge am besten erhalten, wenn mindestens eine der untersuchten Substanzen hoch konzentriert ist. Das macht die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff einfacher im Vergleich zu der Wechselwirkung zweier gelöster Stoffe.

Diffusionsgeordnete Spektroskopie

Eine Methode zur Ermittlung vieler physikalischer molekularer Eigenschaften einer Substanz stellt die Untersuchung der Diffusionseigenschaften in Lösung dar. Hier soll zuerst auf die sogenannte Selbstdiffusion eingegangen werden, welche in isotropen Lösungen auftritt. Die Selbstdiffusion beruht auf der Brownschen Molekularbewegung. Die Kenngröße dieser Eigenschaft ist der Selbstdiffusionskoeffizient D , welcher über die gemittelte Wegstrecke z_{rms} definiert wird:

$$z_{rms} = (2Dt)^{1/2} \quad (3.64)$$

Von D lässt sich mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Gleichung* auf die Viskosität (μ) und das molekulare Volumen (r_s) schließen:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\mu r_s} \quad (3.65)$$

mit:

k_b = Boltzmannkonstante

Das PFG-STE-Experiment

Generell beruhen alle NMR-Experimente zur Untersuchung der Diffusion auf der Anwendung von Feldgradienten. Zur eigentlichen Charakterisierung der Diffusion gibt es verschiedene experimentelle Ansätze. Hier soll nur auf die *PFG-stimulated-echo*-(von engl. *pulsed field gradients*, gepulste Feldgradienten)-Methode eingegangen werden, die für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente verwendet wurde.¹⁶ In Abbildung 3.24 ist das Schema eines solchen Experiments dargestellt.

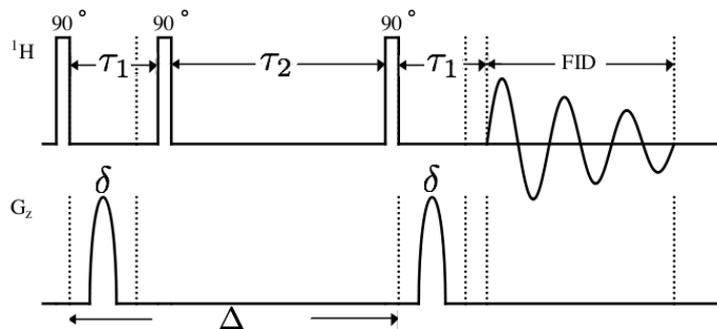


Abbildung 3.24: Pulsfolge des *PFG-stimulated-echo*-Experiments.

Bei diesem Experiment wird durch einen 90° -Puls die Gleichgewichtsmagnetisierung ausgelenkt (transversale Magnetisierung). Zu Beginn der Diffusionszeit Δ wird diese Magnetisierung durch einen Gradienten räumlich abhängig dephasiert. Diese Magnetisierung kann dann, nach der gewählten Diffusionszeit, durch einen zweiten Gradienten refokussiert werden. Damit diese Refokussierung eintritt, muss das lokale Feld, das ein Kern erfährt, während beider Gradientenpulse gleich bleiben. Wenn das Molekül während der Diffusionsphase von seiner Ausgangsposition wegdiffundiert, stimmt das lokale Feld während des zweiten Pulses nicht mehr mit dem während des ersten überein. Dadurch wird nur noch ein Teil der Magnetisierung refokussiert, was zu einer Abschwächung des gemessenen Signals führt. In Abbildung 3.25 ist dieser Vorgang schematisch abgebildet. Bei dem *stimulated-echo-Experiment* wird während der Diffusionszeit noch ein zweiter 90° -Puls angewendet. Dadurch ist die Magnetisierung während der restlichen Diffusionszeit wieder longitudinal. Das weist den großen Vorteil auf, dass so diese Magnetisierung nur durch die längere T_1 -Relaxation verloren geht. Die T_2 -Relaxation, welche zum Verlust von transversaler Magnetisierung führt, ist wesentlich schneller.

¹⁶Für eine ausführliche Darstellung der Vorteile dieser Methode für die Untersuchung ionisch flüssiger Phasen siehe Abschnitt 3.3.

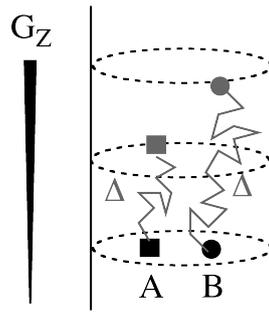


Abbildung 3.25: Molekulare Diffusion zweier Moleküle A und B.

Um unterschiedliche Diffusionsraten zu charakterisieren gibt es mehrere Möglichkeiten. Man kann die Diffusionszeit Δ , die Länge des Gradientenpulses δ und/oder die Stärke des Gradienten G variieren und dabei die Veränderung der Signalintensitäten beobachten. Die Signalintensität I_G wird durch die *Stejskal-Tanner*-Gleichung ausgedrückt:

$$I_G = \frac{I_0}{2} \exp\left(-\frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1}\right) \exp\left(-(\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (3.66)$$

Im eigentlichen Diffusionsexperiment wird aus praktischen Erwägungen [54] nur die Stärke des Gradienten G variiert, wodurch sich die Gleichung vereinfacht zu:

$$I_G = I_{G=0} \exp\left(-(\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (3.67)$$

Auswertung und Pseudo-2D-Repräsentation

Durch Messung einer Reihe von Diffusionsspektren mit immer stärker werdenden Gradienten kann man nun die Diffusionskoeffizienten der einzelnen in der Probe enthaltenen Spezies bestimmen. Dazu wird die Abnahme der Signalintensität gegen die Gradientenstärke aufgetragen und der Diffusionskoeffizient per linearer oder exponentieller Geradenanpassung bestimmt. Eine weitere Möglichkeit der Auswertung stellt die Darstellung als Pseudo-2D-Spektrum dar, welche als DOSY (von engl. *diffusion-ordered spectroscopy*) bezeichnet wird. Dabei wird der Diffusionskoeffizient als »Kreuzsignal« in einem 2D-Plot dargestellt, bei dem die Position in der indirekten Ebene die Größe des Koeffizienten darstellt (siehe Abbildung 3.26 Seite 56). Die Breite des Signales symbolisiert den Fehler der Geradenanpassung. In der direkten Ebene wird ein eindimensionales Spektrum der Probe dargestellt, welches der Zuordnung

der einzelnen Signale dient.

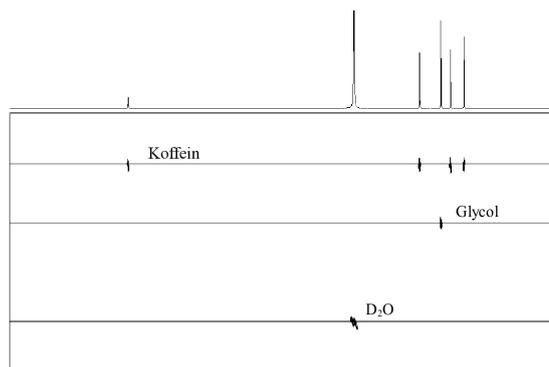


Abbildung 3.26: DOSY Spektrum einer Mischung von Ethylenglycol und Koffein in D_2O ; Abbildung entnommen aus [69].

3.3 Untersuchung ionisch flüssiger Phasen mit Hilfe von Kernresonanzspektroskopie

Bei der Durchführung von NMR-spektroskopischen Untersuchungen in ionisch flüssigen Phasen müssen einige wichtige Unterschiede zu konventionellen Lösungsmitteln beachtet werden. Der wichtigste Unterschied ist, dass in den meisten Fällen keine deuterierte Form der IL verfügbar ist. Somit steht keine Quelle für das *Lock*-Signal zu Verfügung, mit welchem die zeitliche Feldhomogenität sichergestellt wird. Zusätzlich wird im Normalfall die Intensität des Lösungsmittelsignals im Deuteriumkanal als Anhaltspunkt für die Einstellung der räumlichen Feldhomogenität durch die sogenannten *Shim*-Spulen verwendet. Wie die Arbeiten von DENNIS BANKMANN [70] in unserer Gruppe zeigten, lässt sich dieses Problem durch den Einsatz eines externen deuterierten *Lock*-Standards in einem coaxialen Innenröhrchen lösen. Bei der Durchführung der NMR-Experimente mit reinen ionischen Flüssigkeiten für die vorliegende Arbeit wurde dazu ein normales NMR-Röhrchen (5 mm Innendurchmesser) mit einigen Tropfen deuterierten Lösungsmittels gefüllt. In dieses Röhrchen wurde ein mit der zu untersuchenden IL gefülltes Innenröhrchen geschoben. Durch die sehr genaue Passform wird garantiert, dass das Innenröhrchen symmetrisch zur Achse des äußeren und damit zum Magnetfeld bleibt. Durch diesen experimentellen Aufbau wird die Geometrie des Probenraums sichergestellt. Auf diese Weise ist es möglich auf automatisierte *Shim*-Routinen des Spektrometers zurückzugreifen. Für einen

exakten *Shim* ist es trotzdem nötig anhand der Signalform eines beliebigen Singulett im Protonenspektrum, die x- und y-Achse »nachzuschimmen« [54]. Aufgrund der hohen Viskositäten der meisten ionischen Flüssigkeiten werden trotzdem größere Signalbreiten erhalten (meist 5 Hz) als bei klassischen Lösungsmitteln. Trotz dieser erwähnten Unterschiede ist es möglich, ohne großen Mehraufwand, hochaufgelöste NMR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten zu betreiben [71].

3.3.1 Die supramolekulare Struktur ionischer Flüssigkeiten

Die ersten systematischen NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von DUPONT mit gelösten und festen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt [72]. Ein Vergleich der Kristallstruktur von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumtetraphenylborat mit Daten verschiedener NMR-Experimenten in Lösung führte dabei zu dem Schluss, dass es starke C–H– π -Wechselwirkungen zwischen dem H-2-Wasserstoff und den Phenylresten des Anions gibt. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in Kombination mit Röntgenstrukturanalyse konnten DUPONT et al. zeigen [73], dass in verschiedenen imidazoliumbasierten ILs mit schwach koordinierenden Anionen (wie BF_4 , PF_6 und BPh_4) ähnliche hochgeordnete Strukturen wie in der Kristallstruktur vorliegen. Diese von Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen »Supermoleküle« bestehen aus jeweils einem Kation, das von drei Anionen umgeben ist (siehe Abbildung 3.3.1).

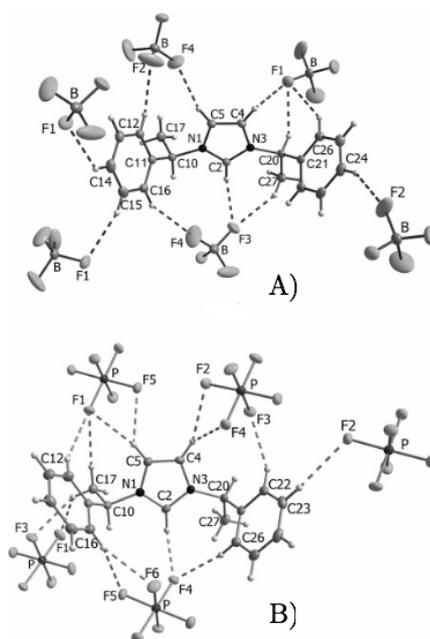


Abbildung 3.27: Kristallstrukturen von $[C_2C_1Ph^1im]BF_4$ (A) und $[C_2C_1Ph^1im]PF_6$ (B),
Abbildung entnommen aus [73].

Durch systematische Untersuchungen der chemischen Verschiebung von Imidazolium-Kationen mit unterschiedlichen Seitenketten in Kombination mit verschiedenen fluorierten Anionen konnten LIN *et al.* [74] zeigen, dass die chemische Verschiebung des H-2-Protons im Imidazoliumring durch das Anion stark beeinflusst wird. Das legt eine starke Wechselwirkung zwischen dem Anion und diesem Proton nahe. Einen weiteren Hinweis auf Aggregatbildung in ionischen Flüssigkeiten lieferten die Arbeiten von DÖLLE und CARPER *et al.* [75].

Dabei wurden Untersuchungen der T_1 -Relaxationzeiten von $[C_4C_1im]PF_6$ durchgeführt und mit Hilfe der Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen ausgewertet. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist der spektroskopische Nachweis starker H-F-Wechselwirkungen zwischen den Ionenpaaren, insbesondere zwischen dem H-2-Proton des Imidazolium-Ringes und dem Anion. In Abbildung 3.28 Seite 59 ist die berechnete optimale Geometrie für die Anordnung des Ionenpaares dargestellt [39]. Die Untersuchungen der Strukturen ionischer Komplexe (insbesondere mit Metallionen) in Lösung zeigten bereits die Nützlichkeit von NOE-Experimenten [76–83] zur Untersuchung solcher lokaler Strukturen. Als nächster logischer Schritt wurden die Untersuchungen ionischer Flüssigkeiten in Lösung mittels NOE begonnen [84, 85]. POCHAPSKY bestimmte die 1H , 1H - und ^{11}B , 1H -NOEs für das $(C_4)_4N^+BH_4^-$

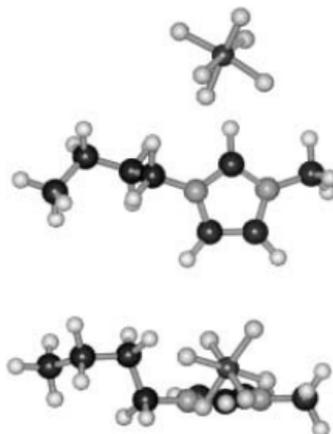


Abbildung 3.28: Ergebnis der Geometrieoptimierung von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$; Abbildung entnommen aus [39].

Ionenpaar [79] in Lösung. CARPER untersuchte $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ in Lösung mittels H,H-NOESY-Experimenten [86]. Diese ergaben für kurze Mischzeiten H–H-Abstände, die den Erwartungen aus der Literatur entsprachen. Bei längeren Mischzeiten trat allerdings Spin-Diffusion auf. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde durch NAMA für Ionenpaare in Lösung (Methanol) und rein untersucht [87]. Die Gruppe von MELE untersuchte als erste die Wechselwirkungen zwischen Kationen in unverdünnten ILs mit Gradientenunterstützten H,H-NOESY-Experimenten [88]. Durch den Vergleich der Kristallstrukturen von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1^2\text{im}]\text{PF}_6$ mit ihren NMR-Daten konnten sie zeigen, dass auch in der flüssigen Phase übergeordnete Strukturen auftreten. ZUCCACIA *et al.* untersuchten reines $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1^2\text{im}]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$, zogen dabei aber nur Kationen–Kationen-Wechselwirkungen für ihre strukturelle Analyse in Betracht (siehe Abbildung 3.29). Die Behauptungen, dass der Großteil der Wechselwirkungen durch π – π Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken begründet sind, stehen im Widerspruch zu aktueller Literatur [40, 41].

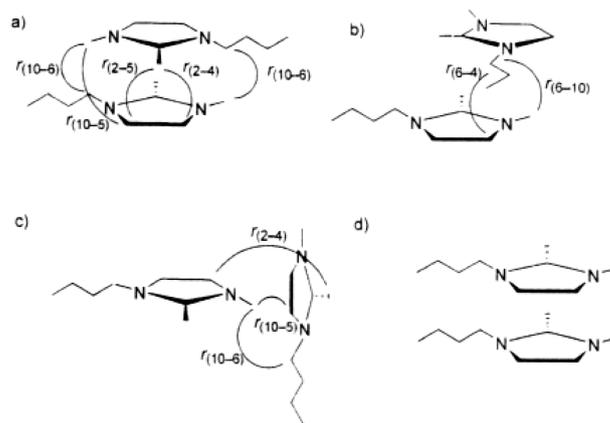


Abbildung 3.29: Schema der möglichen Aggregate von $[C_4C_1im]^-$ und $[C_4C_1C_1im]^-$ -Kationen in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten, Abbildung entnommen aus [88].

Als Konsequenz daraus sollten die Anionen–Kationen-Wechselwirkungen in reinen ionischen Flüssigkeiten genauer untersucht werden. Durch das Fehlen von Protonen bei den am häufigsten verwandten Anionen BF_4^- , PF_6^- und NTf_2^- ist es nötig heteronukleare $^{19}F, ^1H$ -NOE-Experimente zu verwenden. Im Verlauf meiner Diplomarbeit [1] konnte ich bereits erfolgreich zeigen, dass es möglich ist mittels zweidimensionaler $^{19}F, ^1H$ -HOESY-Experimente (siehe Abbildung 3.30 Seite 61) die relativen Abstände in einer Reihe von reinen ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde deutlich, dass die vorgestellte Methode relative interionische Abstände liefert. Allerdings ist die Messzeit der HOESY-Experimente zu lang. Die Gesamtmesszeit, die benötigt wurde um eine vollständige Aufbaukurve zu erhalten, betrug bis zu 72 h. Zusätzlich zeigte sich, dass ein neuer mathematischer Ansatz gefunden werden musste, um die NOE-Kinetik bei Messungen in reinen ionischen Flüssigkeiten auszuwerten. Bei den bisherigen Auswertemethoden wurde ein identisches Relaxationsverhalten aller Kerne vorausgesetzt. Diese Annahme trifft bei ionischen Flüssigkeiten nicht zu. Zum Einen unterscheidet sich das Relaxationsverhalten der Anionen und Kationen. Zum Anderen weicht auch das Relaxationsverhalten der Protonen der Alkylketten der Imidazoliumkationen von denen der Ringprotonen stark ab.

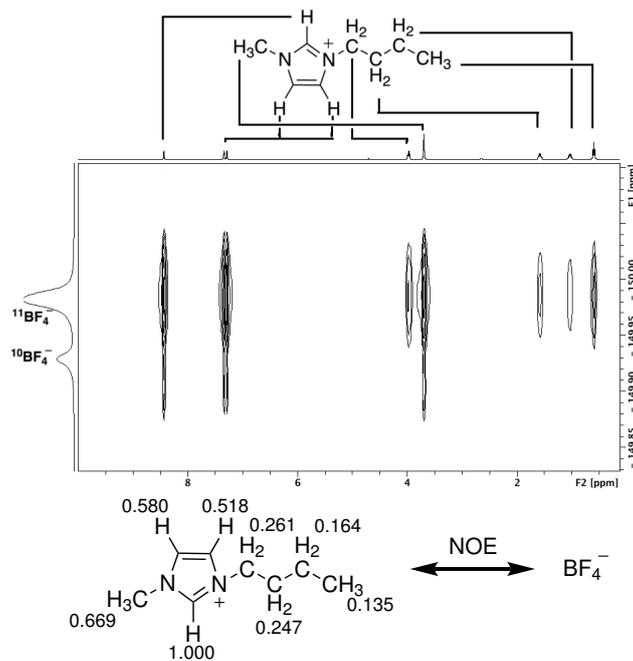


Abbildung 3.30: ${}^1\text{H}\{{}^{19}\text{F}\}$ -HOESY von reinem $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ mit $\tau_m = 600$ ms (oben) und daraus erhaltene relative Abstände (unten).

3.3.2 Diffusion

Mit dem bereits in Abschnitt 3.2.8 vorgestellten PFG-Diffusions-Experiment lässt sich die Selbstdiffusion der Ionen beziehungsweise die Diffusion in Lösung auch von Ionenpaaren untersuchen. Systematische Untersuchungen der Diffusion in ionisch flüssigen Phasen zeigen große Unterschiede zu konventionellen Flüssigkeiten. Die Diffusion ionischer Flüssigkeiten ähnelt dabei der Diffusion in Gläsern [89]. Zusätzlich ist der Selbstdiffusionskoeffizient eine Standardgröße bei der Simulation ionischer Flüssigkeiten, die oft zur Parametrisierung des verwendeten Kraftfelds herangezogen wird. Die Arbeit von MCFARLANE und FORSYTH [90] zeigte, dass es bei hoch viskosen Proben wichtig ist, welche Form dieses Experiments verwendet wird. Die am häufigsten verwendete *Pulsed Gradient Spin Echo* (PGSE)-Pulsfolge führt bei hoch viskosen Proben zu falschen Diffusionskoeffizienten (bis zu 20 %). Statt dessen wird empfohlen die *Three-Pulse Pulsed Gradient Stimulated Echo* (PGSTE)-Pulssequenz zu verwenden. Bei dieser treten keine durch kurze T_2 -Zeiten hervorgerufen Effekte auf. Zusätzlich bietet diese Sequenz die Möglichkeit eine sogenannte Gradienten-Abkühlzeit bei jedem Messdurchgang einzufügen, was den Einsatz stärkerer Gradienten erlaubt. Die sehr langsame Diffusion in hochviskosen

Proben erfordert möglichst starke Gradienten um genaue Diffusionskoeffizienten zu erhalten. Eine Untersuchung der Selbstaggregation von $[C_4C_1im]Br$ führte TSUCHIYA [93] durch. TSUCHIYA zeigte auch die Anwendung von DOSY-Experimenten zur Aufklärung von Wirt–Gast-Komplexen [91] am Beispiel von Dendrimeren. Die Aufklärung der lokalen Strukturen eines Rheniumkomplexes mit fluorfunktionalisierten Anionen gelang KUMAR [92] mittels einer Kombination von $^{19}F, ^1H$ -HOESY- und DOSY-Experimenten. Die Kombination der Ergebnisse von Diffusionsmessungen und NOE liefert gleichzeitig eine Abschätzung der Stärke der interionischen Wechselwirkungen (über DOSY) und auch Informationen über die räumlichen Anordnung der Ionenpaare (NOE). Als ein weiteres Beispiel für die Verknüpfung von DOSY und NOE wurde durch SEBA die Struktur der Hydrathülle von Uridin in Wasser untersucht [?]. Dabei wurde gezeigt, dass sich mit dieser Vorgehensweise gleichzeitig sowohl die Struktur als auch die Dynamik zwischen einen gelösten Stoff und dem Lösungsmittel aufklären lassen.

4 Zielsetzung und Konzeption

»Alles messen, was messbar
ist – und messbar machen,
was noch nicht messbar ist.«

(Galileo Galilei, 1564–1642)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Flüssigphasenstruktur ionischer Flüssigkeiten mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Methoden untersucht werden. Zum Einen sollten dabei die lokalen Strukturen zwischen den Ionen bestimmt werden. Zum Anderen sollten neue Methoden entwickelt werden, die eine Untersuchung großer supramolekularer Strukturen ermöglicht.

Untersuchung der lokalen Strukturen in ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe von NOE-Spektroskopie

Im Verlauf meiner Diplomarbeit [1] konnte bereits der Nutzen von $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten für die Untersuchung lokaler Strukturen in ionischen Flüssigkeiten gezeigt werden. Diese Experimente sind aufgrund ihres hohen Zeitaufwandes (reine Messzeit über 72 h) in der routinemäßigen Untersuchung von ILs nicht anwendbar. Aus diesem Grund sollten neue Messmethoden gefunden werden, welche es erlauben diese Untersuchungen in wesentlich kürzerer Zeit durchzuführen. Als Lösung hierfür boten sich mehrere Ansätze an, zum Einem das »klassische« NOE-Differenzexperiment und zum Anderen die Verwendung von Gradientenpulsen, um aus dem zweidimensionalen $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiment eine eindimensionale Variante zu erhalten [95, 96]. Eine weitere Möglichkeit boten eine Reihe komplexer $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente, die von GERIG zur Untersuchung von fluorfunktionalisierten Verbindungen entwickelt wurden [4, 97]. Zusätzlich sollte eine mathematische Auswertungsmöglichkeit gefunden werden, welche reale Abstände zwischen

den Ionen liefert.

Untersuchung weit reichender geordneter Strukturen in ionischen Flüssigkeiten durch CRAZED-NMR-Experimenten

Um die Flüssigphasenstruktur ionischer Flüssigkeiten aufzuklären gibt es momentan nur sehr wenige Möglichkeiten. Die beiden Methoden, die die besten Ergebnisse erbringen, sind MD-Simulationen [43, 46–49, 94] und Neutronenbeugungsexperimente [37, 42, 44, 45]. Beide Methoden liefern, unter anderem, dreidimensionale Dichteverteilungsfunktionen (SDF von engl. *spherical density function*) welche eine intuitive Betrachtung der geordneten Strukturen in ionischen Flüssigkeiten erlauben (siehe Abbildung 4.1). Solche Darstellungen helfen sowohl lokale als auch weiter reichende Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten besser zu verstehen. Beide Methoden sind jedoch sehr aufwendig und können nur zur Untersuchung einiger weniger Verbindungsklassen benutzt werden.

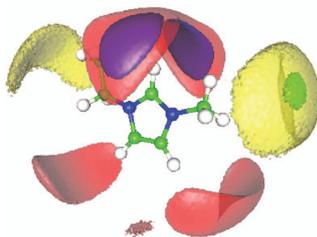
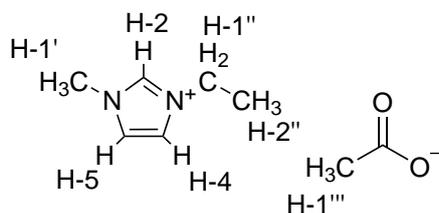


Abbildung 4.1: Berechnete dreidimensionale Dichteverteilungsfunktion der Anionen um das Kation in $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]\text{BF}_4$. Durchschnittliche Distanz $r = 0\text{--}0.59$ nm für blaue und rote Isoflächen und $r = 0.59\text{--}0.73$ nm für grüne und für gelbe $r = 0\text{--}0.52$ nm; Abbildung entnommen aus [94].

Allerdings erlaubt keine dieser Methoden die dreidimensionale räumliche Struktur ionischer Flüssigkeiten direkt zu untersuchen. Bei dem NOE stehen zwar die Intensität der Signale mit dem Abstand der Kerne in Zusammenhang, es gibt jedoch keine Möglichkeit diese Abstände im Raum darzustellen. Um eine Verteilungsfunktion wie in Abbildung 4.1 zu erhalten, werden aber diese räumlichen Informationen benötigt. Ein Experiment welches diese Möglichkeit bieten sollte, ist das von WARREN beschriebene CRAZED-Experiment [5, 7]. Hierbei werden intermolekulare Multiquantenko-

härenzen zwischen räumlich getrennten Kernen gemessen. Die dabei verwendeten Gradienten (siehe Abschnitt 3.2.8) bieten die Möglichkeit die »Reichweite« (bis zu mm) dieser Kohärenzen zu wählen. Eine Messung von CRAZED-Experimenten in Abhängigkeit der Gradientenstärke sollte eine räumliche Abbildung der bevorzugten Aufenthaltsräume der unterschiedlichen Moleküle liefern. Ein großer Nachteil dieses Experiments ist die geringe Signalintensität, weswegen bis heute nur Untersuchungen von einfachen Modellsystemen durchgeführt wurden. Die sehr hohen Signalintensitäten, die generell bei NMR-Spektren ionischer Flüssigkeiten erhalten werden, machen sie zu einem idealen Untersuchungsobjekt. Als erste Verbindung wurde die ionische Flüssigkeit $[C_2C_1im]OAc$ 7 (siehe Abbildung 4.1) gewählt.



7

Schema 4.1: Gewählte Zielstruktur $[C_2C_1im]OAc$.

Von dieser Verbindung sollten Doppel-, Null-, und Dreifachquantenkohärenzspektren gemessen werden. Durch die Messung von Experimenten mit variablen Gradienten sollte der Nutzen von CRAZED-Experimenten für die Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Um die Interpretation der Experimente zu erleichtern wurde die Dynamik in dieser IL in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von BARBARA KIRCHNER mittels MD-Simulation berechnet [98].

5 Durchführung, Ergebnisse und Diskussion

Diskussion

»Ein Experte ist jemand, der in einem begrenzten Bereich schon alle möglichen Fehler gemacht hat.«

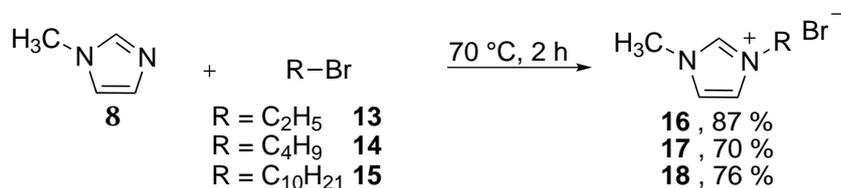
(Niels Bohr, 1885–1962)

5.1 Synthese von ionischen Flüssigkeiten

Zur Durchführung der in Kapitel 3.3 beschriebenen NMR-Experimente wurden verschiedene ionische Flüssigkeiten hergestellt. Dabei wurde zum Teil auf im Arbeitskreis bereits etablierte Methoden [70] zurückgegriffen, es wurden aber auch neue Syntheserouten entwickelt.

5.1.1 Synthese von Dialkylimidazoliumbromiden

Ausgehend von *N*-Methylimidazol **8** wurden durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden **13**, **14** und **15** die Dialkylimidazoliumbromide **16**, **17** und **18** erhalten (siehe Schema 5.1). In Tabelle 5.1 auf Seite 68 sind die Ergebnisse zusammengefasst.



Schema 5.1: Synthese von verschiedenen Dialkylimidazoliumbromiden ausgehend von *N*-Methylimidazol.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Synthesen von Dialkylimidazoliumbromiden durch Quaternisierung.

Verbindung	Ausbeute	Abkürzung
	16 87 %	[C ₂ C ₁ im]Br
	17 70 %	[C ₄ C ₁ im]Br
	18 76 %	[C ₁₀ C ₁ im]Br

5.1.2 Anionenmetathese zu ionisch flüssigen Dialkylimidazoliumsalzen

Die Verbindungen **16**, **19** und **18** wurden durch Ionenmetathese (siehe Schema 5.2 und 5.3) zu den bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen **2**, **1**, **20** und **3** umgesetzt (Übersicht in Tabelle 5.2 auf Seite 69).

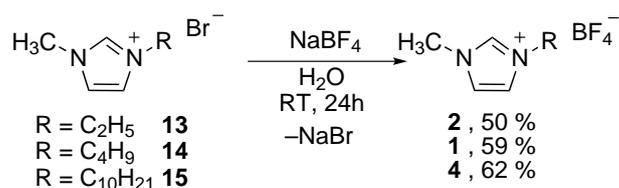
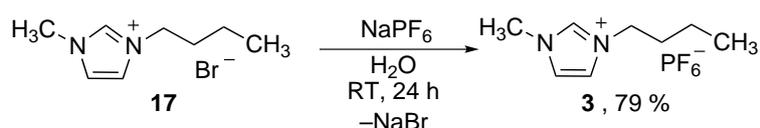
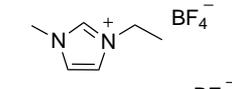
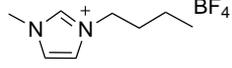
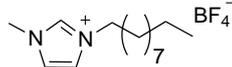
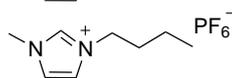
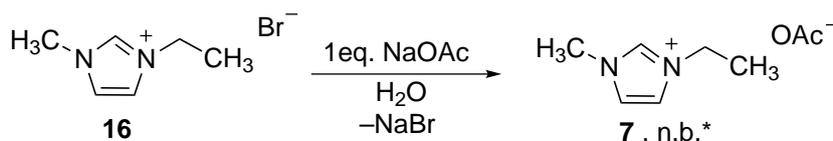
**Schema 5.2:** Synthese verschiedener Dialkylimidazoliumtetrafluoroborate durch Anionenaustausch.**Schema 5.3:** Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat durch Anionenaustausch.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse Dialkylimidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten.

Verbindung	Ausbeute	Abkürzung
	2 50 %	[C ₂ C ₁ im]BF ₄
	1 59 %	[C ₄ C ₁ im]BF ₄
	4 62 %	[C ₁₀ C ₁ im]BF ₄
	3 79 %	[C ₄ C ₁ im]PF ₆

5.1.3 Synthese von 1-Ethyl-2-methylimidazoliumacetat

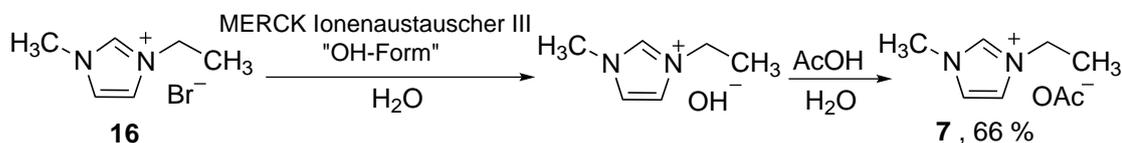
Die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat **7** wurde durch Anionenmetathese aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **16** mit Natriumacetat in schlechter Ausbeute erhalten (siehe Schema 5.4).



*Keine Isolierung des Produktes. Durch NMR bestimmte Rohausbeute betrug weniger als 30 %.

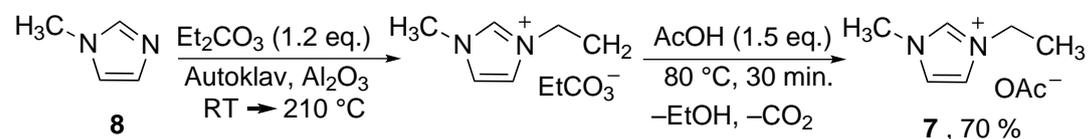
Schema 5.4: Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat **7** durch Anionenmetathese.

Aufgrund der schlechten Rohausbeute und der hohen Verunreinigung mit Bromiden wurde das Produkt nicht isoliert. Stattdessen wurde das Imidazoliumsalz **16** in das Hydroxid überführt und anschließend mit Essigsäure zum gewünschten Produkt **7** umgesetzt (siehe Schema 5.5).

**Schema 5.5:** Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat **7** über die »Hydroxidroute«.

Bei dieser Syntheseroute blieben Spuren von Essigsäure und Wasser zurück, welche

zur Zersetzung der IL führten.¹ Der Wassergehalt konnte durch Trocknung im Hochvakuum nicht unter 300 ppm gebracht werden. Die thermische Instabilität, welche durch die Reste an Säure verstärkt wurde führte zu Zersetzung des Produktes. Aus diesem Grund wurde eine von YONEDA entwickelte Syntheseroute zur Darstellung isotope markierter Verbindungen verwendet (siehe Schema 5.6).



Schema 5.6: Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat **7** durch Quaternisierung mit Diethylcarbonat [99].

Die Umsetzung von *N*-Methylimidazol **8** mit Diethylcarbonat und anschließende Neutralisierung mit Eisessig lieferte [C₂C₁im]OAc **7** in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit (< 50 ppm Wasser).

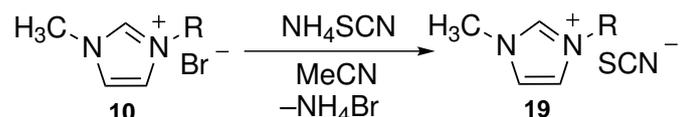
5.2 Vorarbeiten zur Synthese von isotope angereicherten ionischen Flüssigkeiten

Um in ionischen Flüssigkeiten, die im Anion weder Fluor noch Protonen enthalten, mit Hilfe von NOE-Experimenten Informationen über die interionischen Abstände zu erhalten, müssen zusätzlich zu H,F-HOESY-Experimenten weitere Kerne mit NOE untersucht werden. Als eine interessante Zielstruktur wurden ILs mit Imidazolium-Kation und Thiocyanat-Anion gewählt. Erste, im Rahmen dieser Arbeit, durchgeführte C,C-NOESY-Experimente mit [C₄C₁im]SCN zeigen allerdings keinen meßbaren NOE zwischen den Ionen. Der Grund ist die generell schwache Signalintensität, da das einzige NMR-aktive Kohlenstoffisotop (¹³C) mit einer natürlichen Häufigkeit von nur 1,1 % auftritt. Zusätzlich ist die magnetische Empfindlichkeit von ¹H viermal so groß wie die von ¹³C [54]. Um trotzdem NOE-Wechselwirkungen messen zu können, müssen isotope angereicherte ionische Flüssigkeiten synthetisiert werden.

¹Eine Isolierung und genau Identifikation der Zersetzungsprodukte wurde nicht durchgeführt. Die Verfärbung der IL (von farblos über gelb zu bernsteinfarben) lässt, zusammen mit zusätzlichen Protonensignalen im NMR, auf einen Hoffmann-Abbau schließen. Die geringe Nucleophilie des Acetat-Anions schließt einen Abbau über eine reverse Menschutkin-Reaktion aus.

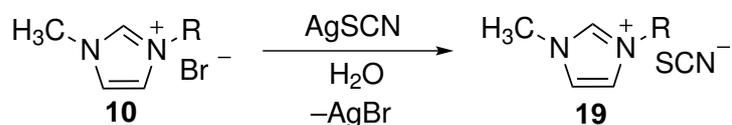
5.2.1 Synthese ionischer Flüssigkeiten mit Thiocyanat-Anionen

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis mit Thiocyanat-Anion **19** ist mittels Anionenaustausch möglich. Die Umsetzung von Dialkylimidazoliumbromid **10** [100] in Acetonitril mit Ammoniumthiocyanat (Schema 5.7) liefert das gewünschte Produkt. Hierbei fällt das sehr schwer lösliche Ammoniumbromid aus und kann einfach abgetrennt werden.



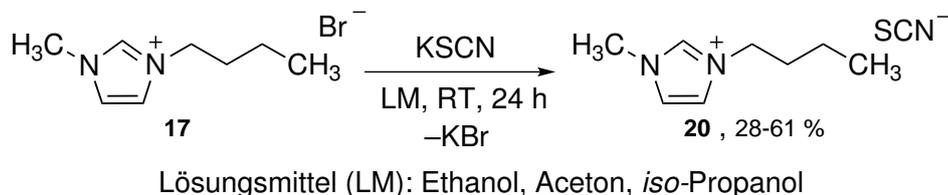
Schema 5.7: Synthese einer Thiocyanat-IL durch Anionenaustausch mit Ammoniumthiocyanat [100].

Eine weitere Möglichkeit ist der Anionenaustausch mit Silberthiocyanat (Schema 5.8) in wässriger Lösung. Das entstehende Silberbromid fällt aus der Lösung aus und Wasser wird unter vermindertem Druck entfernt. Bei dieser Syntheseroute können jedoch Verunreinigungen mit Silber-Ionen auftreten, die in der ionischen Flüssigkeit gut löslich sind.



Schema 5.8: Synthese einer Thiocyanat-IL durch Anionenaustausch mit Silberthiocyanat [101].

Allerdings kommt keine dieser literaturbekannten Syntheserouten infrage, da nur das Kaliumsalz von isotonenangereichertem Thiocyanat (S^{13}CN bzw. $\text{S}^{13}\text{C}^{15}\text{N}$) kommerziell erhältlich ist. Darum muss eine Syntheseroute ausgehend von Kaliumthiocyanat entwickelt werden. Dazu wurde ein Lösungsmittelscreening durchgeführt.



Schema 5.9: Synthese von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{SCN}$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Bei der Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat **20** aus 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **17** (siehe Schema 5.9 Seite 71) wurden ein Lösungsmittelscreening mit Ethanol, *iso*-Propanol, Aceton in normaler und getrockneter Form durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die besten Ausbeuten wurden in Ethanol und *iso*-Propanol erzielt. Eine ionenchromatographische Untersuchung der Produkte zeigte in Ethanol noch hohe Halogenidverunreinigungen (siehe Tabelle 5.3 Seite 72).

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Synthese von $[C_4C_1im]SCN$ über die KSCN-Route.

Lösungsmittel	Ausbeute	Br (mg/L; ppm)
EtOH	61 %	10.32; 3.1
<i>iso</i> -Propanol*	57 %	n. b.
Aceton	39 %	29.60; 9.0
<i>iso</i> -Propanol	32 %	5.62; 1.7
Aceton	28 %	128.43; 38.7

*Reaktion wurde mit gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt

Die Umsetzungen zu 1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat **21** (siehe Schema 5.10) erfolgten unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die Synthese von $[C_4C_1im]SCN$ **20**. Hierbei wurde ausschließlich mit trockenen Lösungsmitteln gearbeitet, da sich diese bereits bei der $[C_4C_1im]SCN$ **20** Synthese bewährt hatten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten gute Produktreinheiten, jedoch war auch hier die Menge an Lösungsmittel- und Wasser-Resten sehr hoch. Die Verunreinigungen mit Zersetzungs- oder Nebenprodukten war gering. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 dargestellt.



Schema 5.10: Synthese von $[C_2C_1im]SCN$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Synthese von $[C_2C_1\text{im}]\text{SCN}$ über die neue KSCN-Route.

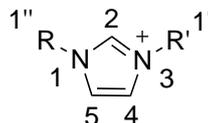
Lösungsmittel	Ausbeute	Br (mg/L; ppm)
Aceton	54 %	12.52; 3.77
<i>iso</i> -Propanol*	62 %	35.48; 1.68

*Es konnten ca. 60 % des eingesetzten Eduktes reisoliert werden.

Zusammenfassend ist die Synthese von $[C_2C_1\text{im}]\text{SCN}$ **21** und $[C_4C_1\text{im}]\text{SCN}$ **20** in *iso*-Propanol die beste Variante. Da nur moderate Ausbeuten erzielt werden konnten, ist eine Reisolierung der Edukte von großer Bedeutung. Dies kann aber leicht durch Extraktion erfolgen, da Kaliumthiocyanat im Gegensatz zu Kaliumbromid gut in Aceton löslich ist. Durch Extraktion des bei der Reaktion ausgefallenen Feststoffs konnten bei einer der Reaktion (siehe Tabelle 5.4) Teile des eingesetzten Thiocyanats reisoliert werden.

5.3 Kernresonanzexperimente in ionischen Flüssigkeiten

Bei allen folgenden NMR-Experimenten wurde die Nummerierung der untersuchten Verbindungen nach dem Schema in Abbildung 5.1 durchgeführt:

**Abbildung 5.1:** Nummerierungsschema imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten.

5.3.1 Messungen von T_1 -Relaxationszeiten

Als grundlegende Parameter wurden von allen ionischen Flüssigkeiten die T_1 -Relaxationszeiten mit der von Bruker implementierten Inversion-Recovery-Pulsfolge (Bezeichnung im Bruker-Pulsfolgenkatalog *t1rpg*) bestimmt. Die T_1 -Daten wurden an folgende Exponentialfunktion angepasst:

$$M(t) = (a_0 - a_2) e^{(-t/T_1)} + a_2 \quad (5.1)$$

mit

a_0 = Gleichgewichtsmagnetisierung

a_2 = Magnetisierung unmittelbar nach dem Auslenkpuls,

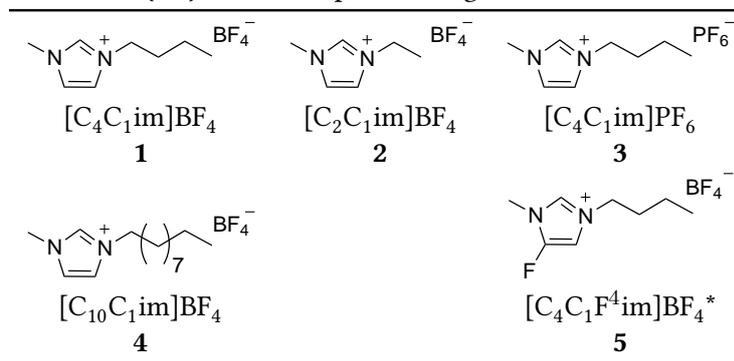
wobei das XWINNMR- beziehungsweise TOPSPIN-Software-Paket von Bruker verwendet wurde. Die Relaxationszeiten wurden als Parameter für die Auswertung der NOE- beziehungsweise CRAZED-Experimente benötigt und werden dort im Einzelnen besprochen. Insgesamt zeigen die Relaxationszeiten keine großen Abweichungen von denen konventioneller organischer Lösungsmittel, wie auch bereits durch Vorarbeiten [70] in unserer Gruppe gezeigt wurde.

5.3.2 Kern-Overhausereffekt-Experimente

Zweidimensionale $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente

Wie bereits in meiner Diplomarbeit [1] gezeigt werden konnte, stellt das in Abschnitt 3.2.8 auf Seite 39 vorgestellte zweidimensionale $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiment eine Möglichkeit zur Untersuchung der räumlichen Struktur ionischer Flüssigkeiten dar. Die durchgeführten Experimente werden im Folgenden anhand von Beispielen vorgestellt. Alle weiteren untersuchten Systeme (siehe Tabelle 5.5) wurden analog vermessen und ausgewertet.

Tabelle 5.5: Für $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente gewählte ionische Flüssigkeiten.



* Diese Verbindung wurde von MATHIAS PAUL im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert.

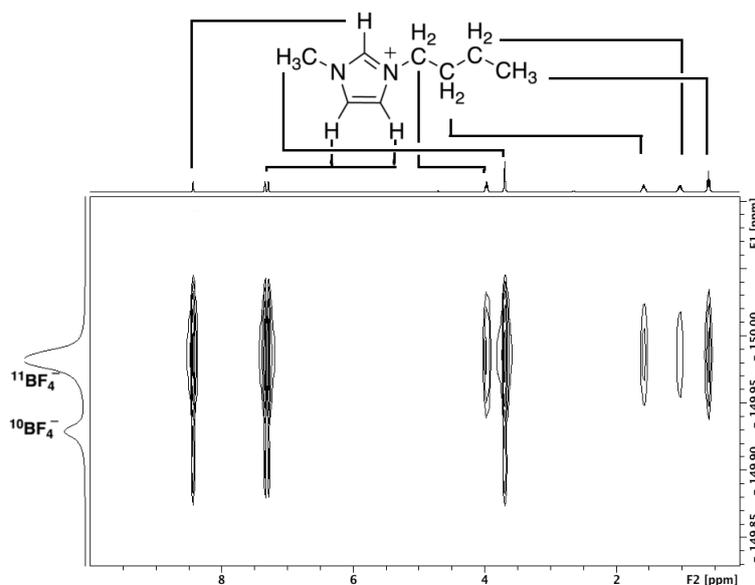


Abbildung 5.2: $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum von reinem $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ mit $\tau_m = 600$ ms.

Exemplarische Ergebnisse und Auswertung von $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektren

In Abbildung 5.2 ist das $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ dargestellt. Bei diesem Experiment wurde selektiv das Fluorsignal des BF_4 -Anions angeregt und die durch den NOE auf die Protonen des Imidazolium-Kations übertragene Magnetisierung gemessen. Analog dazu wurde auch das umgekehrte Experiment durchgeführt (also selektive Anregung aller Protonen und Messung der Fluormagnetisierung). Der sogenannten Symmetrieregeln [65] entsprechend wurden die gleichen Signale erhalten. Da aber eine Anregung eines einzelnen Signals mit vielen magnetisch äquivalenten Kernen stärkere NOE-Intensitäten liefert [54], wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur noch das oben abgebildete Experiment unter Protonendetektion durchgeführt. Der Vorteil liegt darin, dass der übertragene NOE eines Signals mit vielen identischen Kernen größer ist, als wenn nur ein Kern angeregt wird. Bei einer Anregung der Fluorsignale tritt kaum Spindiffusion auf, da die Frequenz der angeregten Fluorsignale weit von denen der Protonen entfernt ist. Außerdem ist die Relaxationszeit der Protonen bei den gemessenen Verbindungen kürzer im Vergleich zu den Relaxationszeiten der Fluorsignale des Anions. Dies ermöglicht die Relaxationsverzögerung des Experiments zu verkürzen. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit dieses Experiments, was viele einzelne Durchgänge nötig macht, lässt sich durch die verkürzten Verzögerungszeiten die Messzeit stark reduzieren. In dem in Abbildung 5.2 gezeigten Spektrum lassen sich die Kreuzsignale jedes Protons des Kations mit

den Fluorkernen des Anions erkennen. Aufgrund der eingeschränkten Auflösung in der indirekten Achse fallen die beiden Isotopensignale des Anions (^{10}B und ^{11}B) in einem Kreuzsignal zusammen. Die individuellen Signalsintensitäten zeigen dabei qualitativ die Stärke der dipolaren Kreuzrelaxation und somit die Intensität der Wechselwirkung zwischen den Ionen an. Eine Auftragung der relativen Intensitäten gegen die Mischzeit führt zu der sogenannten Aufbaukurve [65] (siehe Abbildung 5.3). Vor der Auftragung wurden die Signalintensitäten durch einen Proportionalitätsfaktor (siehe 5.2) geteilt, der die Anzahl der Kerne berücksichtigt, die zur Entstehung der Signale beigetragen haben [65]:

$$\text{Proportionalitätsfaktor} = \frac{N_I N_S}{N_I + N_S} \quad (5.2)$$

mit

N_I = Anzahl beobachteter Kerne

N_S = Anzahl angeregter Kerne

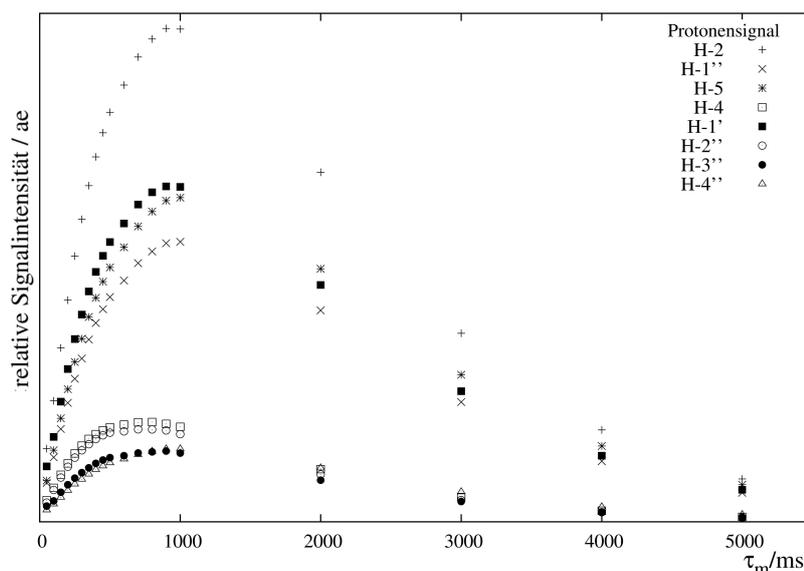


Abbildung 5.3: Aufbaukurven der Protonensignale von reinem $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ die durch zweidimensionale $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente erhalten wurden.

An der Form dieser Kurve lassen sich sehr anschaulich die beiden Prozesse erkennen, die zum Aufbau beziehungsweise dem Verlust von NOE beitragen. Für Mischzeiten von 20 ms bis ca. 1000 ms überwiegt die dipolare Kreuzrelaxation zwischen den

Kernen, was zu einer steigenden Kreuzsignalintensität führt. Ab 1000 ms überwiegen die anderen möglichen Relaxationsprozesse, wodurch es zu einem Verlust an Magnetisierung kommt und somit zu immer schwächer werdenden Kreuzsignalen. In dem hier abgebildeten Beispiel lässt sich gut erkennen, dass diese Prozesse für alle Kerne sehr ähnlich verlaufen. Aufgrund dieser entgegenlaufenden dynamischen Prozesse lassen die absoluten NOE-Intensitäten jedoch keine quantitative Aussage über die Wechselwirkungen zu. Um die interionischen Wechselwirkungen und damit die relativen Abstände zu erhalten, werden die relativen Intensitäten auf folgende Weise ausgewertet:

- mit einer linearen Geradenanpassung im Bereich bis jeweils $\tau_m < 300$ ms
- der gesamte Bereich wurde an die Exponentialfunktionen 5.3 und 5.4 angepasst:

$$\text{NOE}_H\{F\}(\tau) = \frac{1}{2}e^{-(R-\sigma_{HF})\tau} (1 - e^{-2\sigma_{HF}\tau}) \quad (5.3)$$

Bei der Herleitung dieser Gleichung wurde als Vereinfachung angenommen, dass die Gesamtrelaxationsrate R näherungsweise für alle Protonen und Fluorkerne gleich ist. Für Moleküle in Lösung trifft diese häufig in der Literatur verwandte Näherung zu, allerdings gilt dies nicht für die untersuchten ionisch flüssigen Phasen. Eine genaue Auswertung sollte diese Unterschiede [102] in Betracht ziehen und die jeweiligen korrekten Relaxationsraten [103] verwenden.

$$\text{NOE}_H\{F\}(\tau) = M_0\sigma \frac{2\sinh\Delta\tau}{\Delta} e^{-\frac{R_{H,1}+R_{F,1}}{2}\tau} \quad (5.4)$$

$$\Delta = \frac{\sqrt{R_{H,1}^2 - 2R_{H,1}R_{F,1} + R_{F,1}^2 + 4\sigma_{HF}^2}}{2}$$

Abbildung 5.4 auf Seite 78 zeigt die lineare Geradenanpassung für das H-2-Proton in reinem $[C_4C_1\text{im}]\text{BF}_4$. Ein Vergleich dieser Anpassung mit den beiden exponentiellen Anpassungen zeigt jedoch einen relativ großen Fehler. Für die hier untersuchten Systeme ist der Bereich, in dem eine lineare Abhängigkeit gilt, sehr kurz.

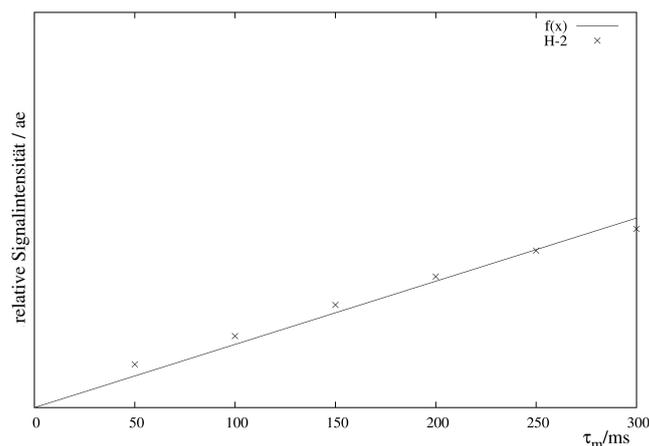


Abbildung 5.4: Lineare Geradenanpassung der relativen Kreuzsignalintensitäten des H-2-Prottons in $[C_4C_1im]BF_4$.

Die Verwendung der Exponentialgleichung 5.3 führt zu einer besseren Anpassung für den gesamten Kurvenverlauf. Jedoch ist aus Abbildung 5.5 ersichtlich, dass diese Funktion den Kurvenverlauf nicht vollständig beschreibt. Für den Bereich bis zum maximalen NOE stimmt die Anpassung noch sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Im Bereich des Maximums weicht die Kurve zu kleineren Werten ab, um dann in dem Bereich der längsten Mischzeiten stärker abzuflachen.

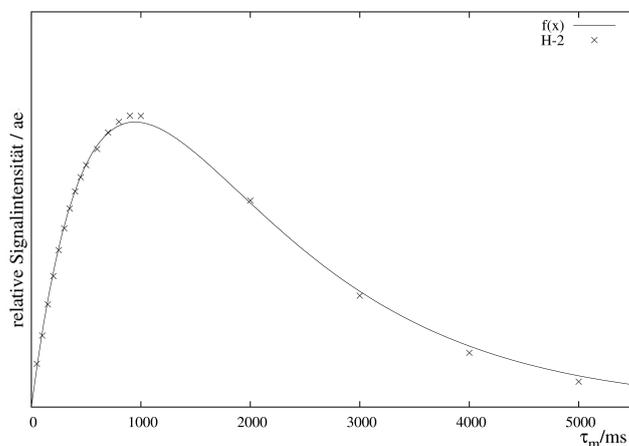


Abbildung 5.5: Exponentielle Anpassung der relativen Kreuzsignalintensitäten des H-2-Prottons in $[C_4C_1im]BF_4$ an Formel 5.3.

Die Ursache hierfür ist der Unterschied der individuellen Relaxationszeiten der Kerne. Im Bereich bis zum Maximum spielt die Relaxation noch keine große Rolle bei der Größe des NOE (der zweite Term in Gleichung 5.3 ist noch größer als der

Erste). Bei längeren Mischzeiten wird der Einfluss der Relaxation immer größer, was dann zu einem Verlust an NOE führt. Durch die Verwendung einer angenäherten Gesamtrelexation wird dieser Einfluss bei der Anpassung aber erst über- und dann unterbewertet. Trotzdem sollte diese Beschreibung für rein qualitative Betrachtungen der interionischen Wechselwirkungen ausreichen. Wird eine exponentielle Kurvenanpassung nur für den Bereich bis zum Maximum durchgeführt, so lässt sich aber mit dieser Formel eine gute Anpassung an die experimentellen Werte erhalten. In diesem Bereich der Aufbaukurve ist der Einfluss der Relaxation noch vernachlässigbar. Da der Wert der Gesamtrelexation R nicht bekannt ist, wurde für die Anpassung der Mittelwert der Relaxationzeiten der jeweils beteiligten Protonen und des Fluors verwendet.

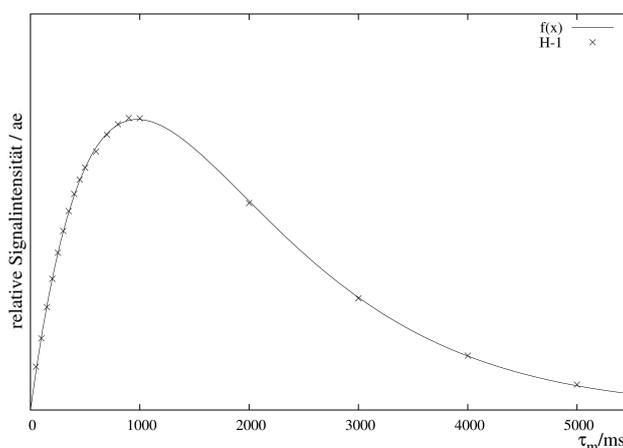


Abbildung 5.6: Exponentielle Anpassung der relativen Kreuzsignalintensitäten des H-2 Protons in $[C_4C_1im]BF_4$ an Formel 5.4.

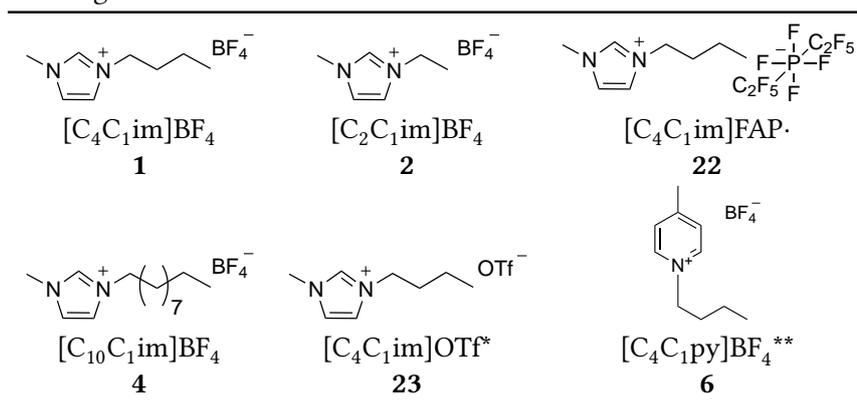
Wesentlich präzisere Ergebnisse liefert die Anpassung an die Exponentialfunktion 5.4 (siehe Abbildung 5.6 Seite 79). Bei dieser Funktion wurden die individuellen Relaxationsraten $R_{F,X}$ und $R_{H,X}$ aller beteiligter Kerne berücksichtigt. Den größten Anteil der Relaxationrate trägt die longitudinale (Spin-Gitter) T_1 -Relaxation bei. Diese Faktoren wurden durch das Spin-Echo-Experiment (siehe Abschnitt 3.2.1 Seite 22) erhalten. Somit kann die Anpassung direkt an die experimentell erhaltenen Parameter (siehe Abschnitt 5.3.1) erfolgen. Eine nähere Betrachtung dieser Kurve zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen NOE-Intensitäten.

Eine genaue Diskussion der Ergebnisse für die einzelnen ionischen Flüssigkeiten erfolgt gemeinsam für alle verwendeten Messmethoden in Abschnitt 5.3.3. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit werden im Folgenden nur die Ergebnis-

se die durch die Anpassung an Gleichung 5.4 erhalten angeben. Die kompletten Auswertungen aller Messungen wurden mit beiden exponentiellen Anpassungen durchgeführt.

Eindimensionale NOE-Differenzexperimente

Tabelle 5.6: Übersicht der mit NOE-Differenzexperimenten untersuchten ionischen Flüssigkeiten.



*Diese Verbindungen wurde im Rahmen des SPP1191 von der Merck KGaA erhalten. Sie dienen als *Standard*-Verbindungen um die Untersuchungsmethoden der einzelnen Gruppen des SPPs vergleichbar zu machen.

**Diese Verbindung wurde der Sammlung des Arbeitskreises entnommen.

Um die dynamische Kernpolarisation direkt quantitativ zu bestimmen, lässt sich das »klassische« NOE-Experimente [104] verwenden. Bei dem sogenannten NOE-Differenzexperiment werden jeweils zwei Spektren aufgenommen und anschließend wird die Differenz der beiden gebildet. Bei dem ersten Experiment wird ein Signal durch Einstrahlung bei der entsprechenden Frequenz kontinuierlich gesättigt und so die Gleichgewichtsmagnetisierung geändert (siehe Abschnitt 3.2.8 Seite 39). Die von diesem Kern auf benachbarte Kerne übertragene Magnetisierung lässt sich durch einen 90°-Puls auslesen. Das zweite Experiment wird analog durchgeführt. Die Einstrahlung erfolgt aber bei einer Frequenz, die möglichst weit von jedem Signal im Spektrum entfernt ist. Daher ist es möglich und auch notwendig jeden magnetisch nicht äquivalenten Kern in einem eigenen Experiment getrennt anzuregen. Bei den durchgeführten Experimenten wurden immer die vorhandenen Fluorkerne der Anionen angeregt. Die untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

In Abbildung 5.7 ist exemplarisch das NOE-Differenz-Spektrum von $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ dargestellt.

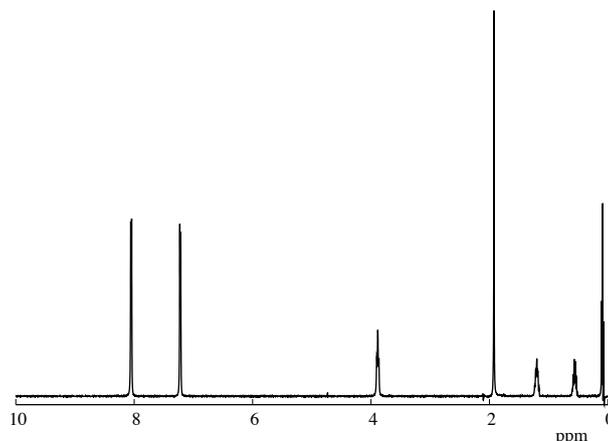


Abbildung 5.7: NOE-Differenz-Spektrum von reinem $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$.

Aus dem Spektrum lässt sich der absolute NOE im Verhältnis zum ^1H -Spektrum bestimmen. In der folgenden Tabellen 5.7 sind die Ergebnisse am Beispiel von $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ gezeigt.

Tabelle 5.7: Absoluter H,F-NOE für das $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]$ -Kation mit dem BF_4 -Anion in %.

H-2	H-4	H-5	H-1'	H-1''	H-2'	H-3-9'	H-10'
8,82	0,60	0,91	0,31	0,44	0,26	0,16	0,067

Es konnten Differenzspektren von Dialkylimidazolium und Dialkylpyrrolidinium ILs mit BF_4^- als Gegenion erhalten werden (die Diskussion der Ergebnisse erfolgt zusammen mit den Ergebnissen der anderen Methoden). Die Verbindungen mit NTf_2^- , OTf^- und FAP^- -Anionen lieferten auch nach Optimierung aller Parameter keine auswertbaren Ergebnisse. In den Spektren sind nur einzelne Signale zu erkennen, die von sogenannten »Differenzartefakten« überlagert sind. Diese Ergebnisse lassen sich mit der großen Störanfälligkeit und geringen Empfindlichkeit dieses Experiments erklären. Wenn man die absolute NOE-Verstärkung am Beispiel von $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ betrachtet, erkennt man, dass der stärkste NOE (zwischen H-2 und dem Anion) nur eine Signalverstärkung von ca. 9 % liefert. Selbst kleine Störungen des Signal/Rausch-Verhältnisses führen letztlich zu Differenzartefakten [54]. Molekulardynamiksimulationen zeigen, dass die bevorzugten interionischen Abstände

für Dialkylimidazoliumtetrafluoroborat Ions $\geq 5 \text{ \AA}$ [94] betragen, während sie bei NTf_2^- [94] und OTf^- [105] Anionen $\leq 5 \text{ \AA}$ betragen. Damit befinden sie sich an der Grenze der »Reichweite« des NOE. Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass das NOE-Differenzexperiment keine geeignete Methode zur Untersuchung reiner ionischer Flüssigkeiten darstellt. Es besteht zwar die Möglichkeit, durch weitere Optimierung des experiments die Empfindlichkeit zu verbessern, z. B. durch Verwendung von geformten statt harten Pulsen, allerdings stellt sich hier die Frage, ob der Aufwand dem Nutzen entspricht. Da die im nächsten Abschnitt vorgestellte Methode wesentlich aussagekräftigere Ergebnisse liefert, ist eine solche Optimierung meiner Meinung nach nicht sinnvoll.

Eindimensionale gradientenverstärkte Transient-NOE-Experimente

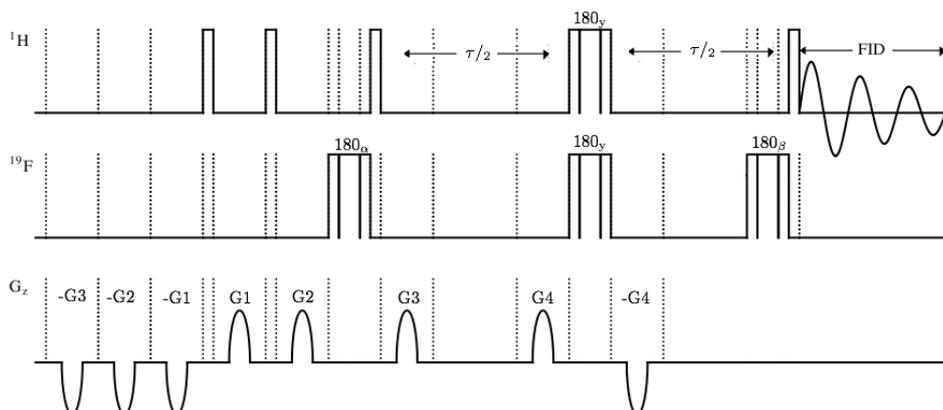
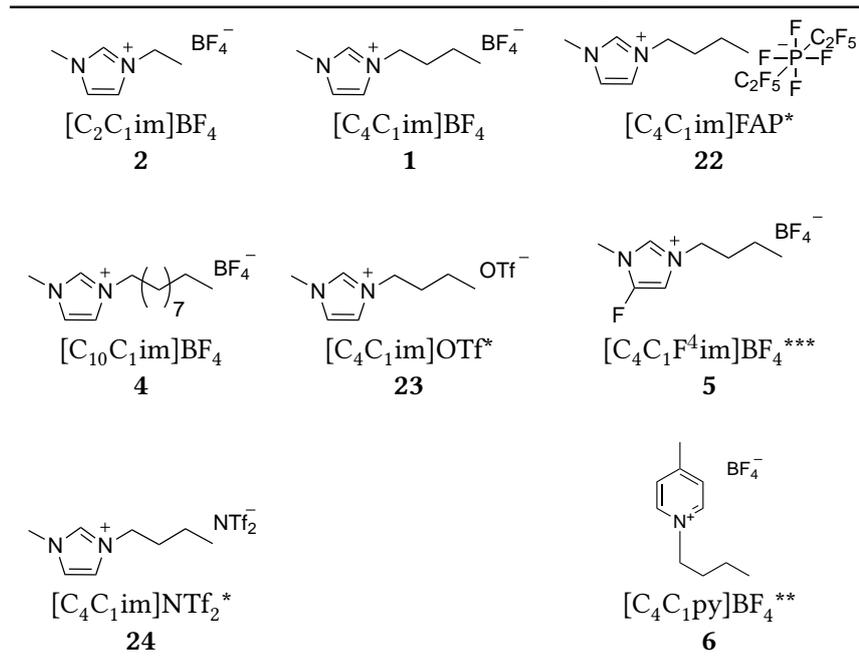


Abbildung 5.8: Für die eindimensionalen *Transient*- $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente verwendete Pulsfolge [4].

Aufgrund der vielen Nachteile die sowohl ein »klassisches« NOE-Differenzexperiment, als auch das zweidimensionale HOESY aufweisen, wurde für die weiteren Untersuchungen ein neuer Ansatz gewählt. Eine von GERIG publizierte Pulsfolge [4] erlaubt es, die $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NOE-Verstärkung in einem eindimensionalen Experiment zu messen, ohne dass ein Differenzexperiment benötigt wird. Bei der in Abbildung 5.8 gezeigten Pulsfolge handelt es sich um ein Experiment, bei dem die Fluorsignale angeregt werden und die auf die Protonen übertragene Kohärenz detektiert wird. Dazu wird zuerst mittels eines Fluorkompositpulses ($90_x-180_\alpha-90_x$) die Magnetisierung entlang der $-z$ -Achse ausgerichtet.² Ein direkt darauf folgender Gradient dient dazu, jede noch verbleibende transversale Magnetisierung zu dephasieren. Auf diese Weise werden mögliche Artefakte durch Nullquantenkohärenztransfer zwischen J -gekoppelten Kernen unterdrückt. Die Phase des Pulses kann dabei so gewählt werden, dass die Fluorkerne entweder vollständig invertiert werden (Phase α um 90° verschieden zu x), oder so, dass die Fluormagnetisierung unbeeinflusst ist (Phase $\alpha = x$). Die erste Möglichkeit führt zu einem Aufbau von NOE während der Mischzeit τ . Die zweite Phase dient, wie bei einem »klassischen« Differenzexperiment, als Kontrolle. Der letzte Fluorkompositpuls kurz vor dem Leseimpuls dient dazu ungewollte, durch Relaxationsprozesse wieder refokussierte Magnetisierung zu unterdrücken.

²Kompositpulse [106–108] sind ein »Sandwich« aus mehreren Pulsen mit unterschiedlichen Phasen, die gemeinsam wie ein Puls wirken. Der hier verwendete Kompositpuls entspricht dabei einem 180° -Puls. Die Kombination der drei Pulse dient der Kompensation von experimentellen Mängeln der Pulse, durch die die Phasierung der Magnetisierung gestört werden kann.

Tabelle 5.8: Übersicht der für die 1D-transient-NOE-Experimente ausgewählten ILs.

*Diese Verbindungen wurden im Rahmen des SPP1191 von der Merck KGaA erhalten. Sie dienen als *Standard*-Verbindungen um die Untersuchungsmethoden der einzelnen Gruppen des SPPs vergleichbar zu machen.

**Diese Verbindung wurde der Sammlung des Arbeitskreises entnommen.

*** Diese Verbindung wurde von MATHIAS PAUL im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert. Entsprechende Transient-Experimente wurden von ANDREAS BRÖHL durchgeführt.

Diese könnte wieder kleine messbare Signale erzeugen. Dem gleichen Zweck dienen auch die beiden 180° -Pulse im Protonenkanal, die während der Mischzeit erfolgen. Die beiden 90° -Pulse zu Beginn des Experiments, in Kombination mit Gradienten vor dem Fluorkompositpuls stellen die Unterdrückung jeglicher nicht-transversalen Magnetisierung vor den einzelnen Experimenten sicher. Da die verwendeten Gradienten in diesem Experiment nicht der Wahl eines Kohärenzpfads dienen, können ihre absoluten Stärken willkürlich gewählt werden (da sie allerdings der Unterdrückung von ungewollter Magnetisierung dienen, lässt sich durch ihre iterative Anpassung das Ergebnis des Experiments verbessern).

Unter Verwendung der beschriebenen Pulsfolge wurde eine Reihe von reinen ionischen Flüssigkeiten untersucht (siehe Tabelle 5.8 Seite 84). Um diese Methode mit den »klassischen« Differenz- und 2D-HOESY-Experimenten zu vergleichen, wurde zuerst eine Reihe bereits untersuchter ILs verwendet. Anschließend wurde die Auswahl der

Ionen erweitert, um sicherzustellen, dass die neue Methode allgemein anwendbar ist. In Abbildung 5.9 ist exemplarisch ein $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NOE Spektrum von $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ dargestellt. Bei der Durchführung der Messungen mussten einige experimentelle Parameter angepasst werden (für eine Auflistung aller Parameter siehe Abschnitt 7.1.2 auf Seite 121). Hervorzuheben ist aber, dass die Relaxationsverzögerung bei dieser Pulsfolge allein von der T_1 -Zeit der Fluorkerne abhängt, da die Protonen während des gesamten Experiments angeregt werden. Zusätzlich muss für diese Verzögerung ein wesentlich längerer Zeitraum gewählt werden als bei anderen Routinespektren. Aus diesem Grund wurde für die untersuchten Verbindungen die T_1 -Zeiten aller Fluorkerne bestimmt.

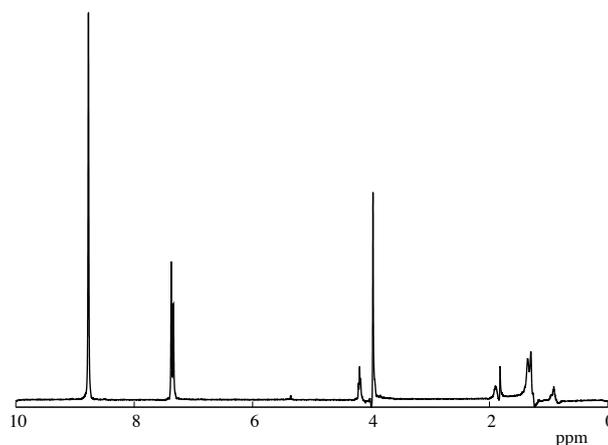


Abbildung 5.9: $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NOE-Spektrum von reinem $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ mit $\tau=600$ ms.

Sehr gut zu erkennen ist, dass die Intensitäten der Signale bei diesen Spektren nicht proportional zu der Anzahl der entsprechenden Protonen ist. Durch die verwendete Pulsfolge wird, analog zum »klassischen« Differenzexperiment, direkt der NOE in messbare Magnetisierung transformiert. Die Breiten der Signale sind vergleichbar mit denen bei normalen Protonenspektren in ionisch flüssigen Phasen. Die Auflösung ist so wesentlich höher als bei den zweidimensionalen HOESY-Experimenten, was einen großen Vorteil darstellt, wenn die Signale bei der Probe sehr nah zusammenliegen. Auch bei dieser Pulsfolge ist es im Gegensatz zum Differenzexperiment möglich, die Mischzeiten τ zu variieren und so Aufbaukurven zu erhalten. Im Vergleich zu der Verwendung zweidimensionaler Methoden ist hierbei die benötigte Messzeit wesentlich kürzer. Die reine Messzeit beträgt nur noch 4–6 h statt 30–40 h (je nach Relaxationszeit auch bis zu 72 h). Zusätzlich lassen sich eindimensionale Spektren

wesentlich schneller (und automatisiert³) auswerten. Für alle untersuchten ILs wurden die Aufbaukurven, wie in Abschnitt 5.3.2 auf Seite 75 beschrieben, ausgewertet, eine Diskussion erfolgt zusammen mit den Ergebnisse der anderen Methoden.

5.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Einfluss von Sauerstoff auf den NOE

Ein Teil der zweidimensionalen HOESY-Experimente wurde mit jeweils entgasten [2] und nicht entgasten Proben durchgeführt. Der Vergleich der Experimente zeigt, dass die Relaxation in nicht entgasten Proben insgesamt schneller ist. Trotzdem ist es möglich, NOE-Aufbaukurven zu erhalten, wobei die Experimentdauer bei nicht entgasten Proben wesentlich kürzer ist.⁴ Auf diese Weise lassen sich die gleichen Ergebnisse bereits nach kürzerer Zeit erhalten. Der in der IL gelöste Sauerstoff stellt einen zusätzlichen Relaxationskanal bereit, der zu einem schnelleren Abfall des NOE führt. Allerdings wird das Verhältnis des NOE zwischen den Kernen davon nicht beeinflusst. Insgesamt werden so insgesamt schwächere Signalintensitäten erhalten, was aber durch die großen Signalintensitäten in ionischen Flüssigkeiten keine Rolle spielt. Auch für die quantitative Auswertung des NOE wird der Einfluss bereits durch die Verwendung experimenteller Relaxationsraten berücksichtigt.

Interpretation der Kreuzrelaxationsraten

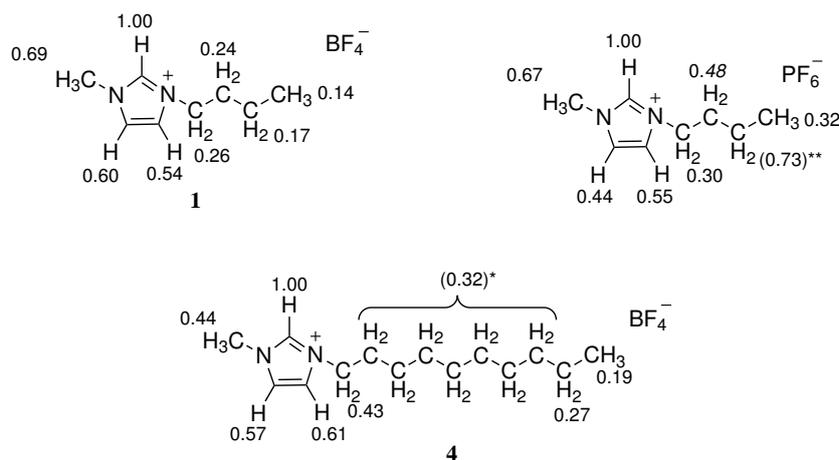
Im folgenden sollen die Ergebnisse für die Kreuzrelaxationsraten und deren Interpretation der untersuchten ionischen Flüssigkeiten im einzelnen diskutiert werden. Dabei werden ILs mit ähnlichen Eigenschaften gemeinsam betrachtet.

³Keines der kommerziell erhältlichen Auswerteprogramme erlaubt eine vollständig automatisierte Integration von zweidimensionalen Spektren.

⁴Ein begrenzender Faktor aller hochaufgelösten NMR-Experimente stellt die Relaxationsverzögerung dar, welche direkt proportional zur Relaxationszeit der betrachteten Kerne ist. Mit dieser Verzögerung wird sichergestellt, dass nach jedem Durchgang (*scan*) des Experiments wieder Gleichgewichtsbedingungen herrschen. Bei relativ unsensitiven Experimenten, die viele *scans* benötigen, führt das zu sehr langen Messzeiten.

[C₄C₁im]BF₄ 1, [C₁₀C₁im]BF₄ 4 und [C₄C₁im]PF₆ 3

Die relativen Intensitäten der Kreuzrelaxation für die ILs mit Dialkylimidazoliumkationen **1**, **4**, **3** und ihren jeweiligen Anionen sind sich sehr ähnlich. Bei allen ILs ist der stärkste NOE (also die kürzeste Distanz) zwischen dem H-2-Proton und dem Anion. Als Zweitstärkstes folgt der zwischen den H-1"-Protonen und dem Anion. Danach folgt die Wechselwirkung zwischen den beiden Ringprotonen H-4 und H-5. Am Schwächsten ist die Wechselwirkung mit der Alkylkette. Eine Zusammenfassung ist in Abbildung 5.10 auf Seite 87 gezeigt.



* Die H-2'-H-8'-Protonen der Alkylkette sind magnetisch äquivalent, die so erhaltenen Kreuzrelaxationen können nicht als relative Abstände interpretiert werden.

**Starke Abweichung der Messwerte des entsprechenden Signales führte zu einer nicht auswertbaren Aufbaukurve.

Abbildung 5.10: Relative Kreuzrelaxation zwischen den Protonen und dem Anion für die Dialkylimidazoliumverbindungen **1**, **4**, **3**; die stärkste Wechselwirkung wurde auf Eins normiert.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss beachtet werden, dass es sich hier natürlich um Flüssigkeiten handelt. Die bestimmten relativen Abstände entsprechen also eher »bevorzugten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten« zwischen Anionen und Kationen. Nichtsdestoweniger stimmen diese sehr gut mit durch Neutronenbeugung [42] und MD-Simulationen erhaltenen Strukturen überein [109]. Für [C₄C₁im]PF₆ **3** wurden DFT-Berechnungen [110] der relativen Kreuzrelaxationsraten (siehe Abbildung 5.11 Seite 88) durchgeführt, welche fast exakt mit unseren Befunden übereinstimmen.

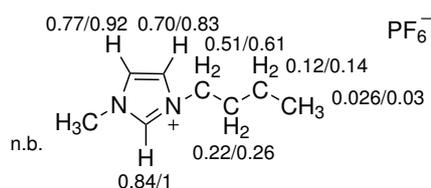


Abbildung 5.11: Berechnete Reorientierungskorrelationszeiten τ_c der ^{13}C - ^1H -Vektoren in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ bei 300 K in ns und standardisiert auf 1; Abbildung entnommen aus [110].

$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ 2

Bei $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$ 2 ist das Ergebnis ein anderes, wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist.

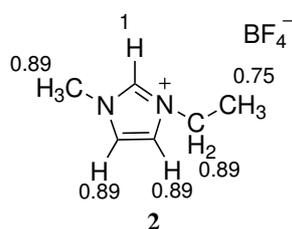


Abbildung 5.12: Relative Kreuzrelaxation zwischen den Protonen und dem Anion für reines $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{BF}_4$; die stärkste Wechselwirkung wurde auf Eins normiert.

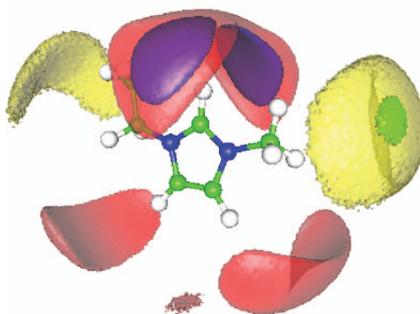


Abbildung 5.13: Dreidimensionale Dichteverteilungsfunktion der Anionen um das Kation in $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}]\text{BF}_4$ aus Berechnungen. Durchschnittliche Distanz $r = 0$ – 0.59 nm für blaue und rote Isoflächen; 0.59 – 0.73 nm für grüne und für gelbe $r = 0$ – 0.52 nm; Abbildung entnommen aus [94].

In diesem Fall sind die Wechselwirkungen zwischen allen Protonen und dem Anion fast gleich. Die Erklärung dieses Sachverhaltes liegt in der symmetrischen Struktur des $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]$ -Kations. MD-Simulationen von QIAO [94] entsprechen genau den

Beobachtungen, insbesondere die leicht stärkere Wechselwirkung zwischen dem Methylrest (H-1") und dem Anion im Vergleich zu der Wechselwirkung der längeren Alkylkette und dem Anion (siehe Abbildung 5.13 Seite 88). Die Isoflächen zeigen nahezu sphärische SDFs, was auch den Ergebnissen entspricht, dass es für das Anionen bevorzugte Abstände zu dem Kation gibt.

$[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}]\text{BF}_4$ **6**

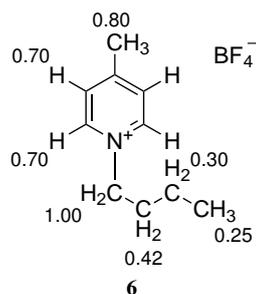


Abbildung 5.14: Relative Kreuzrelaxation zwischen den Protonen und dem Anion für reines $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}]\text{BF}_4$; die stärkste Wechselwirkung wurde auf Eins normiert.

Diese Ergebnisse ähneln denen für Imidazolium-Kationen (siehe Abbildung 5.14). Das Anion liegt bevorzugt in der Nähe des aromatischen Systems, wobei beim $[\text{C}_4\text{C}_1\text{py}]$ -Kation der Abstand des Anions zu dem H-1'-Protonen der Alkylkette größer ist als bei Imidazolium-Kationen. Da es für dieses System keine Rechnungen, Simulationen oder andere spektroskopische Daten existieren, sind diese NMR-Ergebnisse die ersten Informationen zur Flüssigphasenstruktur dieses Typs von IL.

$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{NTf}_2$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{OTf}$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{FAP}$

Für $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{NTf}_2$ **24**, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{OTf}$ **23**, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{FAP}$ **22** konnten keine Aufbaukurven gemessen werden. Eine Ursache hierfür sind die im Vergleich zu den kleineren Anionen wesentlich weiteren Abstände zwischen den Ionen [94, 94, 105]. Zusätzlich sind NTf_2^- - und FAP^- -Anionen in ihrer Struktur wesentlich flexibler [38], was zu generell schwächeren und unspezifischeren Wechselwirkungen führt. Zusätzlich sorgt diese Beweglichkeit auch für eine starke Relaxation und so für niedrige Signalintensitäten. Für einzelne Mischzeiten konnten sowohl im HOESY- als auch im eindimensionalen Transient-Experiment einzelne Kreuzsignale gemessen werden.

Nach einer weiteren Optimierung der Messparameter sollten auch hier Aufbaukurven messbar sein.

Vergleich von HOESY- und Transient-NOE-Experiment

Ein Vergleich der Ergebnisse der zweidimensionalen HOESY- und den Transient-NOE-Experimenten zeigen für die relativen Abstände zwischen den Ionen in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten sehr ähnliche Ergebnisse. Die absoluten Intensitäten unterscheiden sich erheblich, die Verhältnisse der relativen Kreuzrelaxationen der einzelnen Kreuzsignale zeigen ähnliche Trends. Nach der Normierung der Werte bei der qualitativen Auswertung lässt sich kein Unterschied der Werte mehr feststellen. Somit bietet das Transient-NOE-Experiment eine Möglichkeit die Kreuzrelaxation in ILs in einem Bruchteil der bisher benötigten Zeit zu untersuchen.

5.3.4 Bestimmung intermolekularer Abstände

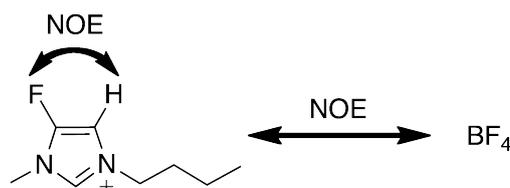


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung für die NOE-Wechselwirkungen in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{F}^4\text{im}]\text{BF}_4$.

Um aus den NOEs beziehungsweise den relativen Korrelationszeiten reale Abstände zu erhalten kann man einen internen Standard verwenden. Bestimmt man die Intensität NOE_{AB} des NOE beziehungsweise daraus die Korrelationszeit σ_{AB} für zwei Kerne A und B mit einem bekannten Abstand r_{AB} , so lässt sich jeder unbekannte Abstand r_{XY} in der Probe theoretisch jeweils durch folgende zwei Gleichungen berechnen [65]:

$$r_{AB}^{-6} = r_{XY}^{-6} \frac{\text{NOE}_{AB}}{\text{NOE}_{XY}} \quad (5.5)$$

$$r_{AB}^{-6} = r_{XY}^{-6} \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{XY}} \quad (5.6)$$

Als interner Abstandsstandard wurde von MATHIAS PAUL im Rahmen seiner Diplomarbeit 4-Fluoro-1-butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat 5 (kurz $[C_4C_1F^4im]BF_4$) synthetisiert. Von dieser Verbindung konnte die in Abbildung 5.16 abgebildete Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Der Abstand zwischen dem H-5 Proton (H12) und dem C4-F (F2) Fluor dient als interner Standard (siehe Abbildung 5.15 und), der über Formel 5.5 beziehungsweise 5.6 die Berechnung aller anderen H–F-Abstände erlaubt. Die relativen Korrelationszeiten σ wurden für alle Kreuzsignale nach den oben beschriebenen Methoden bestimmt.

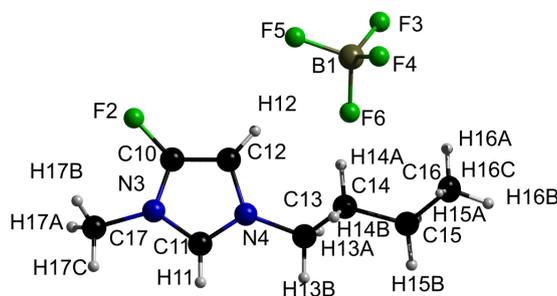


Abbildung 5.16: Molekülstruktur von $[C_4C_1F^4im]BF_4$.

Bei Gleichung 5.5 werden die absoluten Signalintensitäten NOE_{AB} der Kreuzsignale in einem NOE-Spektrum direkt mit den Abständen ins Verhältnis gesetzt werden. Für zwei beispielhafte Spektren wurde diese Formel verwendet, um reale Abstände zu berechnen. In der folgenden Tabelle 5.5 sind für zwei Mischzeiten die berechneten Abstände aufgelistet:

Tabelle 5.9: Mit Formel 5.5 aus den absoluten Intensitäten berechnete Abstände zwischen allen Protonen und dem Anion für $[C_4C_1F^4im]BF_4$.

τ [ms]	H-2	H-5	H-1'	H-1''	H-2'	H-3'	H-4'
100	2.56	2.78	2.90	2.76	3.23	3.61	3.46
700	2.26	2.44	2.72	2.41	2.95	3.26	2.99

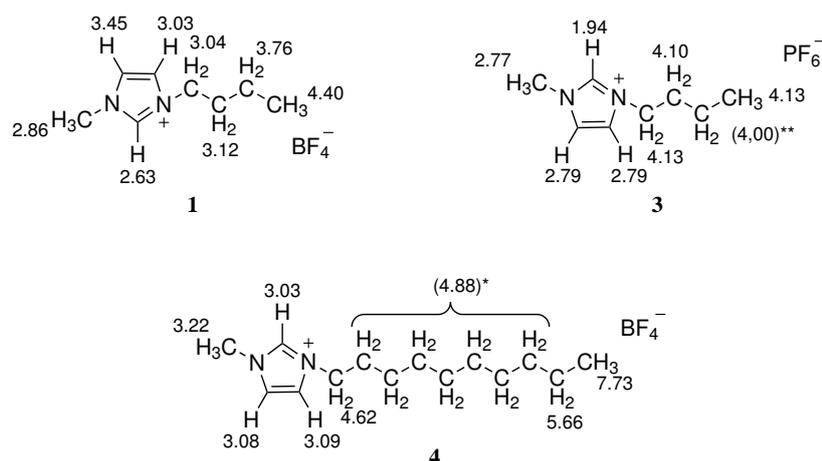
Diese Rechnungen lieferten unterschiedliche Ergebnisse, da die gemessenen absoluten Intensitäten von den jeweiligen Relaxationsraten beeinflusst werden. Um den

Effekt der unterschiedlichen Relaxationraten mit einzubeziehen muss die gesamte NOE-Kinetik betrachtet werden. Dazu wurden Korrelationszeiten σ aller NOE-Wechselwirkungen, wie in Abschnitt 5.3.2 auf 75 Seite beschrieben bestimmt. Durch einsetzen der so erhaltenen Rotationskorrelationszeiten in Formel 5.6 konnten alle Abstände zwischen Kation und Anion bestimmt werden.

Tabelle 5.10: Mit Formel 5.6 aus den relativen Rotationskorrelationszeiten σ berechnete Abstände zwischen allen Protonen und dem Anion für $[\text{C}_4\text{C}_1\text{F}^4\text{im}]\text{BF}_4^-$.

Abstand r_{AB}	H-2	H-5	H-1'	H-1''	H-2'	H-3'	H-4'	H-5 _{intra}	H-1'' _{intra}
H-5-F	2.5	2.66	3.11	2.56	2.67	3.14	3.39	(2.85)	3.07
H-1''-F	2.47	2.63	3.07	2.54	2.64	3.10	3.36	2.62	(2.82)

5.3.5 Bestimmung interionischer Abstände mit Hilfe eines externen Standards



* Die H-2'-H-8'-Protonen der Alkylkette sind magnetisch äquivalent, die so erhaltenen Kreuzrelaxationen können nicht als relative Abstände interpretiert werden.

**Starke Abweichung der Messwerte des entsprechenden Signales führte zu einer nicht auswertbaren Aufbaukurve.

Abbildung 5.17: Bevorzugte Abstände zwischen den Protonen und dem Anion für die Dialkylimidazoliumverbindungen **1**, **4**, **3** in Ångström.

Mit Hilfe dieser Standardabstände wurde auch eine Reihe der anderen bereits untersuchten ionischen Flüssigkeiten erneut ausgewertet. Dazu wurden auch hier die Rotationskorrelationszeiten in Gleichung 5.6 auf Seite 91 eingesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen Abstände sind in Abbildung 5.17 zusammengefasst. Da es keine

andere spektroskopische Methode gibt, mit der sich die realen Abstände zwischen den Ionen in ionischen Flüssigkeiten bestimmen lassen, können diese Ergebnisse nur näherungsweise mit den Ergebnissen anderer Methoden verglichen werden. Bei $[\text{C}_4\text{C}_1\text{F}^4\text{im}]\text{BF}_4$ kommt noch erschwerend hinzu, dass die verwendete fluorfunktionalisierte IL mit unfunktionalisierten verglichen werden muss. Bei der Interpretation darf auch nicht vernachlässigt werden, dass es sich hier in einem dynamischen System natürlich nur um bevorzugte Abstände (oder »Aufenthaltswahrscheinlichkeiten«) handelt. Für $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ **3** wurden DFT-Rechnungen von CARPER *et al.* durchgeführt. Die für die Gasphase optimierte molekulare Struktur ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

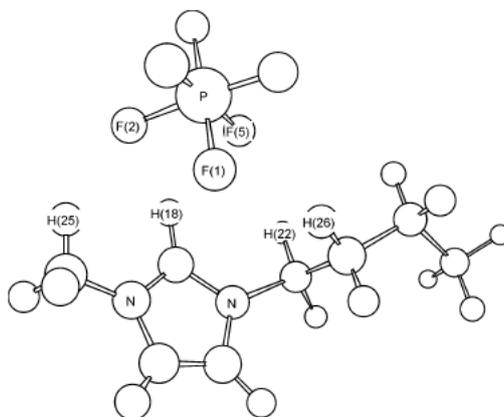
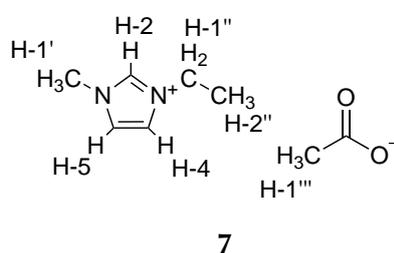


Abbildung 5.18: Molekulare Struktur von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ **3** (B3LYP/6311+G(2d,p)). Abstände: F2-H25, 2.286 Å; F2-H18, 2.089 Å; F1-H18, 2.509 Å; F5-H18, 2.121 Å; F5-H22, 2.450 Å; F1-H26, 2.493 Å; F5-H26, 2.700 Å; Abbildung entnommen aus [41].

Diese berechneten Abstände [41] passen sehr gut zu den in dieser Arbeit erhaltenen. Mittels MD-Simulationen erhaltene Abstände liegen in einem ähnlichen Bereich [111], lassen sich allerdings sehr schlecht direkt vergleichen, da in diesen Arbeiten keine absoluten Abstände, sondern nur gemittelte bevorzugte Abstände zwischen den Zentren der Ionen behandelt werden.

5.3.6 Multiquantenkohärenzexperimente

Für die erste Anwendung des CRAZED-Experiments in ionisch flüssigen Phasen wurde 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$) **7** (siehe Schema 5.11) gewählt. Ionische Flüssigkeiten mit Acetat-Anionen zeigen vielversprechende Eigenschaften als Lösungsmittel für Biomasse und Proteine [13, 112] und bei der Aktivierung von CO_2 [113]. Zusätzlich zeichnet sich diese Verbindung durch eine sehr geringe Toxizität ($\text{LD}_{50} > 2000 \text{ mg kg}^{-1}$) [15] und sehr gute biologische Abbaubarkeit aus [114]. Für die NMR-Untersuchungen wurden eine Probe reiner IL (50 ppm Wasser) und ein Gemisch von IL mit Wasser (molares Verhältnis 1:3) verwendet.⁵ Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu den bereits beschriebenen NOE-Experimenten.



Schema 5.11: Nummerierungsschema der Protonen für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$.

In den Abbildungen 5.19 bis 5.22 sind die ^1H - und ^{13}C -Spektren von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und der Mischung von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ mit Wasser dargestellt.

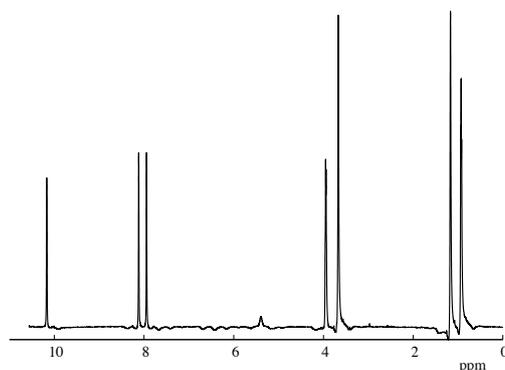


Abbildung 5.19: ^1H -NMR-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$.

Das bei den jeweiligen Protonenspektren zu erkennende Rauschen der Basislinie ist auf die extreme Empfindlichkeit des Cryoprobekopfs zurückzuführen. Reine,

⁵Für dieses System wurden bereits MD-Simulationen in der Gruppe von KIRCHNER [98] durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulationen können zur Interpretation der Ergebnisse beitragen.

nicht deuterierte ionische Flüssigkeiten haben eine so hohe Signalintensität, dass der Empfänger des Probenkopfs selbst bei der minimalsten Empfindlichkeit übersteuert.

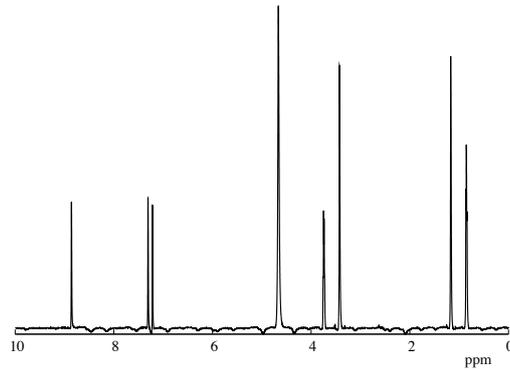


Abbildung 5.20: ^1H -NMR-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3).

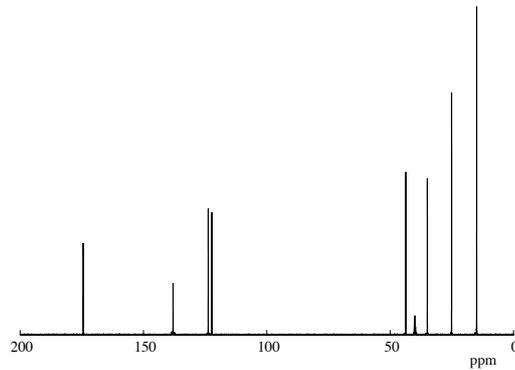


Abbildung 5.21: ^{13}C -NMR-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$.

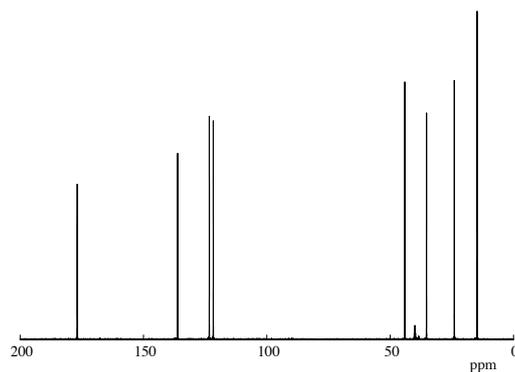


Abbildung 5.22: ^{13}C -NMR-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3).

Doppelquantenkohärenzexperimente

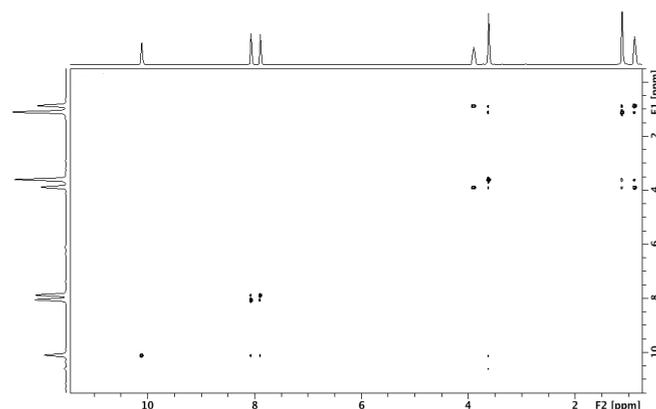


Abbildung 5.23: COSY-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$.

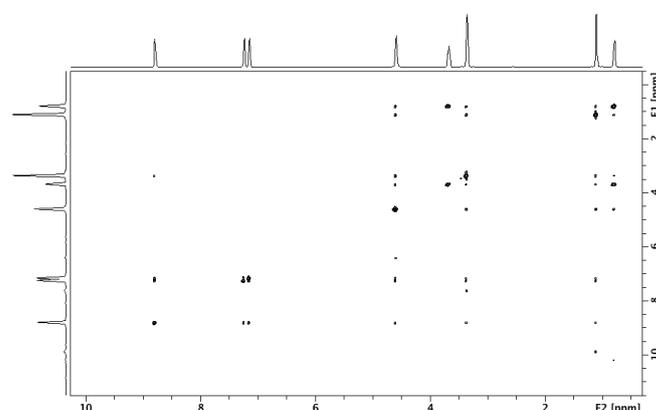


Abbildung 5.24: COSY-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3).

Vor den CRAZED-Experimenten wurde zuerst ein COSY-Spektrum aufgenommen. In den in Abbildung 5.23 und 5.24 gezeigten Spektren lassen sich sehr schön die intramolekularen Kreuzsignale zwischen den Protonen im Kation und dem Anion erkennen, aber wie erwartet (siehe Abschnitt 3.2.8 Seite 47) keine intermolekularen Kreuzsignale zwischen den Protonen der Ionen. Für die CRAZED-Experimente wurde die für das COSY verwendete Pulssequenz um einen Doppelquantenfilter (siehe Abschnitt 3.2.7 Seite 36) erweitert. Dazu wurden zwei Gradienten mit dem Verhältnis 1:2 verwendet. Die Stärke dieser Gradienten lässt sich variieren und wird meist in Prozent der maximal möglichen Gradientenstärke angegeben. Da zu starke Gradienten zu verminderten Signalintensitäten führen können, wurde für die ersten Experimente eine Stärke von 10 beziehungsweise 20 % der maximal möglichen

Stärke gewählt. Das theoretische CRAZED-Spektrum wurde aus den Frequenzen aller beteiligter Kerne berechnet (siehe Abschnitt 3.2.5 Seite 34) und ist in Abbildung 5.25 schematisch dargestellt. Für die Frequenz jedes Kreuzsignal gilt dabei:

$$\Omega_{DQ} = \Omega_1 + \Omega_2 \quad (5.7)$$

mit

Ω_1 = *offset* des Kerns 1

Ω_2 = *offset* des Kerns 2

Ω_{DQ} = *offset* Frequenz der Doppelquantenkohärenz zwischen den Kernen

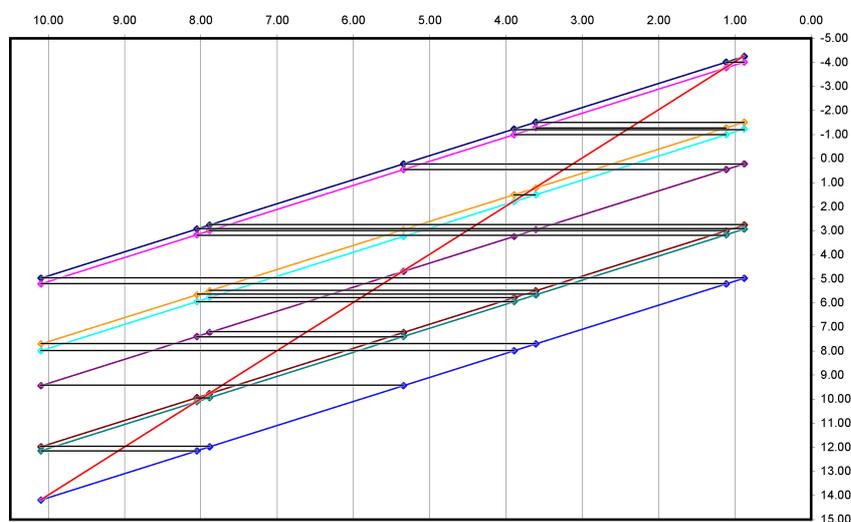


Abbildung 5.25: Theoretisches Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3).

In dieser Darstellung wurden Kreuzsignale, die zum gleichen Doppelquantenübergang gehören, mit der gleichen Farbe markiert. Auf der roten diagonalen Geraden liegen alle »Selbstübergänge«, an denen identische Kerne in verschiedenen Molekülen beteiligt sind. Diese Diagonale halbiert jeweils die Strecke zwischen zwei Kreuzsignalen, die an einem Übergang beteiligt sind. Mit Hilfe dieses Schemas lassen sich die CRAZED-Spektren sehr gut interpretieren.⁶

⁶Da das CRAZED-Spektrum der Mischung von IL und Wasser bis auf die zusätzlichen Wasser-IL Kohärenzsignale identisch zu dem der reinen IL ist, ist in der Darstellung das theoretische Spektrum des Gemisches gezeigt.

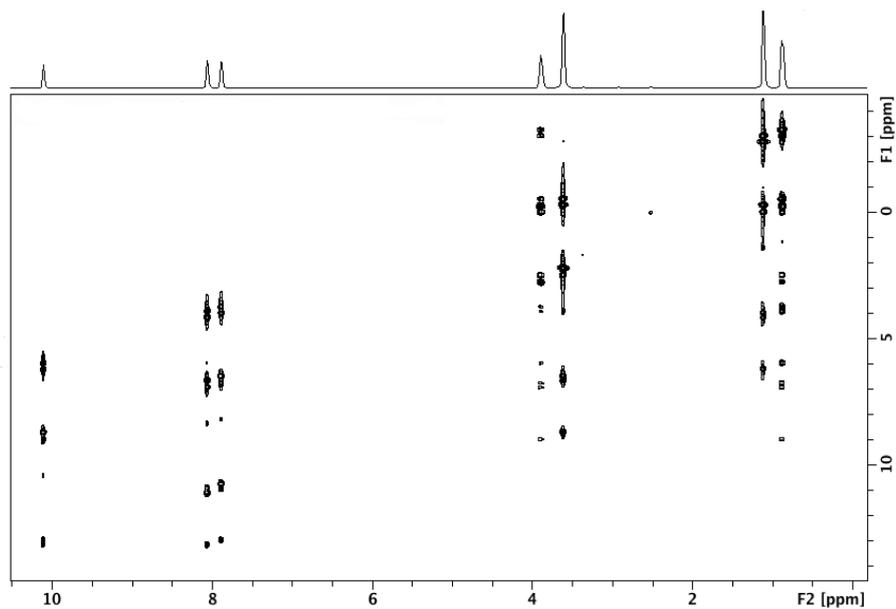


Abbildung 5.26: Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von reinem $[C_2C_1im]OAc$; Gradientenstärke $G_1 = 535 \text{ mGsm}^{-1}$: $G_2 = 1070 \text{ mGsm}^{-1}$.

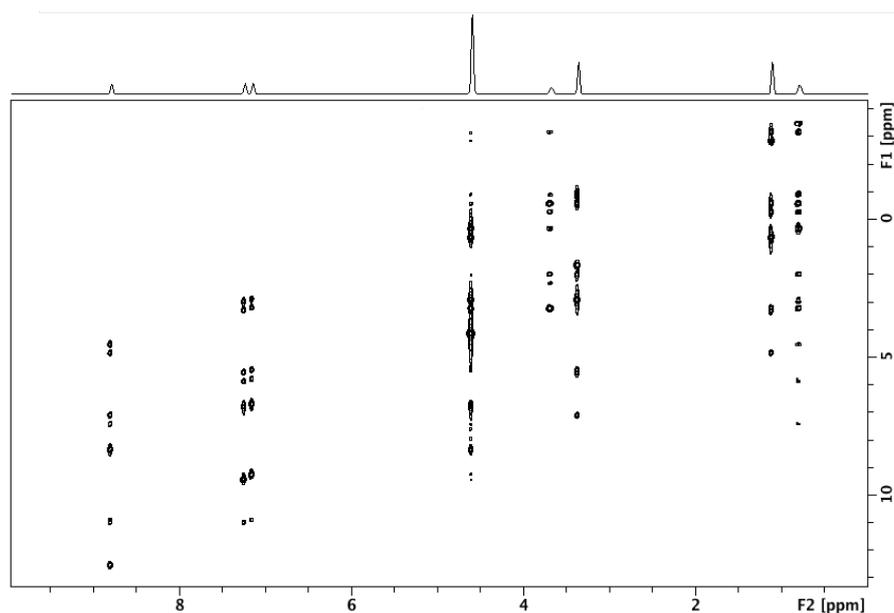


Abbildung 5.27: Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von $[C_2C_1im]OAc$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3); Gradientenstärke $G_1 = 535 \text{ mGsm}^{-1}$: $G_2 = 1070 \text{ mGsm}^{-1}$.

In Abbildung 5.26 und 5.27 sind die experimentellen Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von reinem $[C_2C_1im]OAc$ und dem Gemisch von $[C_2C_1im]OAc$

und Wasser dargestellt. Der direkte Vergleich des theoretischen und des experimentellen Spektrums in Abbildung 5.28 zeigt, dass alle erwarteten Kreuzsignale erhalten wurden.

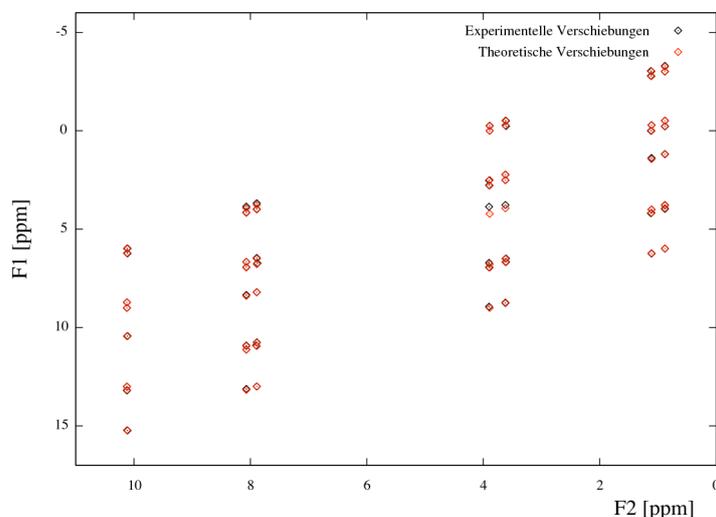


Abbildung 5.28: Berechnete (rot) und experimentell (schwarz) erhaltene Frequenzen der Doppelquantenkohärenzsignale für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$.

Die Übereinstimmung zwischen den erwarteten und den experimentellen Frequenzen zeigt eindeutig, dass es sich bei den Signalen um Doppelquantenkohärenzen handelt. Keine anderen NMR-spektroskopischen Effekte (chemischer Austausch, J -Kopplungen usw.) führen zu Kreuzsignalen in diesem Bereich. Die Intensität jedes der Kreuzsignale lässt sich über die Volumenintegrale bestimmen. Diese Intensitäten müssen mit einem jeweiligen Stöchiometriefaktor korrigiert werden, da Übergänge, an denen viele Protonen beteiligt sind, im Spektrum intensiver erscheinen als Übergänge mit wenigen Protonen.

Tabelle 5.11: Korrigierte gemessene Intensitäten der Doppelquantenkohärenzen von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$.*

ppm	10,12	8,07	7,89	3,89	3,62	1,12	0,88
10,12	8,28	8,21	7,65	1,74	8,46	10,97	3,72
8,07	5,16	12,21	6,50	1,47	7,28	8,89	2,95
7,89	5,34	4,71	11,79	1,30	7,22	9,07	2,74
3,89	6,76	10,12	9,24	0,98	1,15	1,04	0,26
3,62	5,93	7,54	7,40	2,29	8,39	8,38	9,17
1,12	7,14	10,66	10,73	1,90	13,52	10,78	4,28
0,88	8,79	12,09	8,90	2,67	11,10	17,40	4,37

*Die Werte wurden willkürlich durch $1 \cdot 10^9$ dividiert um die Lesbarkeit zu verbessern.

Die so erhaltenen korrigierten Intensitäten sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Auf gleiche Weise wurden die korrigierten Intensitäten der Kreuzsignale für das Gemisch von $[C_2C_1im]OAc$ mit Wasser erhalten (siehe Tabelle 5.12).

Tabelle 5.12: Korrigierte gemessene Intensitäten der Doppelquantenkohärenzen des Gemisches $[C_2C_1im]OAc$ mit Wasser (molares Verhältnis 1:3).*

ppm	8,81	7,25	7,16	4,60	3,69	3,37	1,11	0,79
8,81	4,00	2,69	9,60	40,99	40,99	0,73	1,32	8,98
7,25	5,61	2,69	8,82	11,91	11,91	3,41	4,58	2,63
7,16	0,83	1,19	3,88	3,45	3,45	0,27	3,99	1,12
4,60	1,39	1,98	1,85	1,54	1,54	0,13	2,01	2,62
3,69	2,01	1,93	1,21	5,15	5,15	0,07	1,44	0,22
3,37	0,32	1,37	1,31	2,46	2,46	0,76	1,38	0,44
1,11	1,25	3,04	0,38	0,74	0,74	0,05	0,34	0,21
0,79	2,92	2,89	7,61	0,40	0,40	3,26	0,27	1,31

*Die Werte wurden willkürlich durch $1 \cdot 10^9$ dividiert um die Lesbarkeit zu verbessern.

Bei beiden Tabellen sind die Intensitäten der Kreuzsignale zwischen den Protonen des Kations und denen des Anions rot markiert.

Nullquantenkohärenzexperimente

Um Nullquantenkohärenzen zu auswählen wurde bei den folgenden Experimenten mit nur dem ersten Gradienten gearbeitet. Auch für diesen Fall ließ sich das erwartete Spektrum (siehe Abbildung 5.29 Seite 100) berechnen.

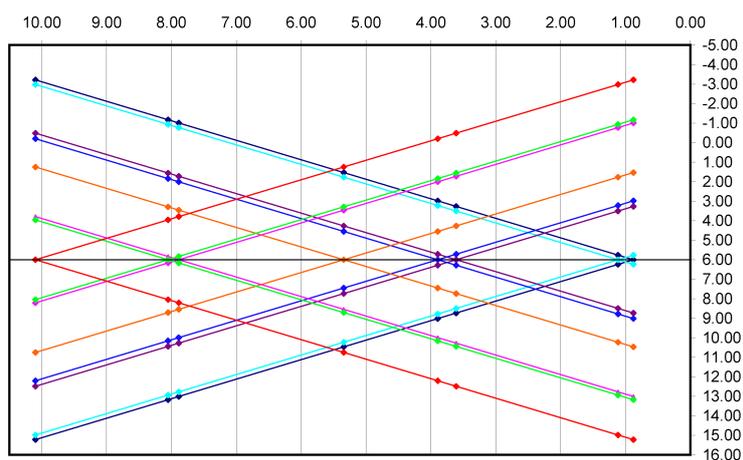


Abbildung 5.29: Theoretisches Nullquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von $[C_2C_1im]OAc$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3).

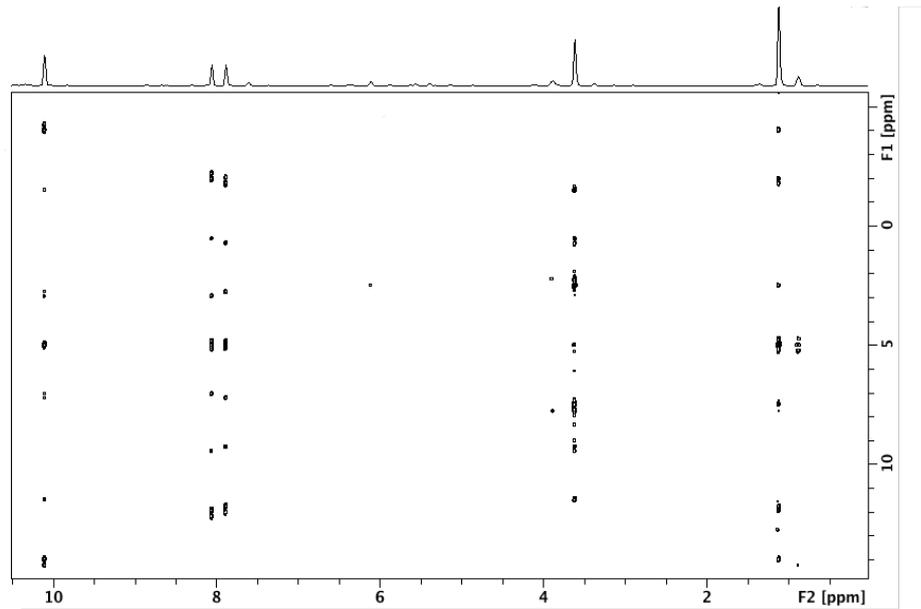


Abbildung 5.30: Nullquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von reinem $[C_2C_1im]OAc$; Gradientenstärke $G1 = 535 \text{ mGsm}^{-1}$: $G2 = 0 \text{ mGsm}^{-1}$.

Ein Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 5.31 Seite 101):

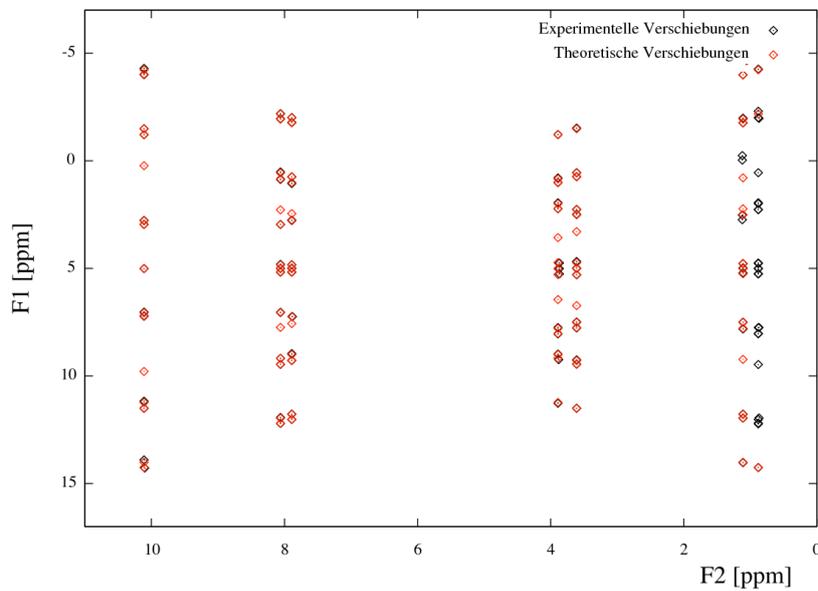


Abbildung 5.31: Berechnete (rot) und experimentell erhaltene (schwarz) Frequenzen der Doppelquantenkohärenzsignale für $[C_2C_1im]OAc$.

Tabelle 5.13: Korrigierte Intensitäten der Nullquantenkohärenzen von [C₂C₁im]OAc.*

ppm	10,12	8,07	7,89	3,89	3,62	1,12	0,88
10,12	8,28	8,21	7,65	1,74	8,46	10,97	3,72
8,07	5,16	12,21	6,50	1,47	7,28	8,89	2,95
7,89	5,34	4,71	11,79	1,30	7,22	9,07	2,74
3,89	6,76	10,12	9,24	0,98	1,15	1,04	0,26
3,62	5,93	7,54	7,40	2,29	8,39	8,38	9,17
1,12	7,14	10,66	10,73	1,90	13,52	10,78	4,28
0,88	8,79	12,09	8,90	2,67	11,10	17,40	4,37

*Die Werte wurden willkürlich durch $1 \cdot 10^9$ dividiert um die Lesbarkeit zu verbessern.

Bei der Messung des Gemisches von IL mit Wasser konnten in diesem Fall keine auswertbaren Nullquantenkohärenzspektren erhalten werden. Der Grund hierfür war, dass bei beiden Experimentreihen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, dieselben Geräteparameter gewählt wurden. Die Empfängerempfindlichkeit war auf das Spektrum der reinen IL eingestellt. Das Wassersignal in den Spektren des Gemisches war dabei so intensiv, dass es zu einer Übersteuerung im Empfänger des Gerätes kam. Aus diesem Grund sind die Spektren nicht auswertbar. Dies stellt aber nicht die Anwendbarkeit von CRAZED-Experimenten für Gemische mit Wasser generell in Frage.

Dreifachquanten-CRAZED-Experiment

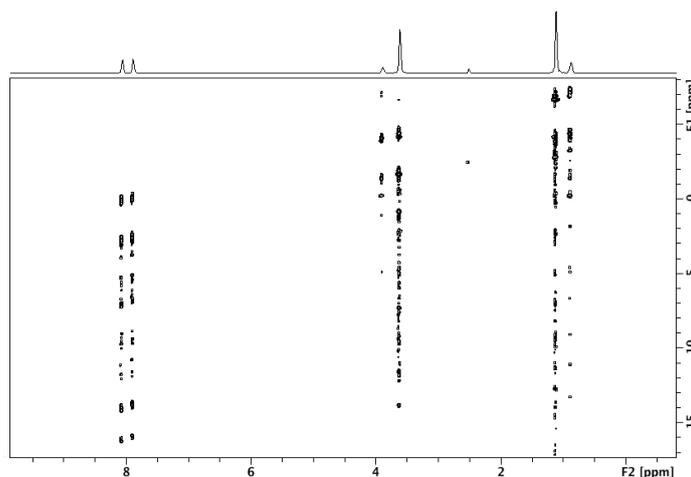


Abbildung 5.32: Dreifachquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$; Gradientenstärke $G_1 = 535 \text{ mGsm}^{-1}$: $G_2 = 1605 \text{ mGsm}^{-1}$.

Um den Zusammenhang zwischen Gradientenverhältnis und der ausgewählten Kohärenz weiter zu bestätigen, wurden CRAZED-Experimente mit dem Gradientenverhältnis 1:3 gemessen.

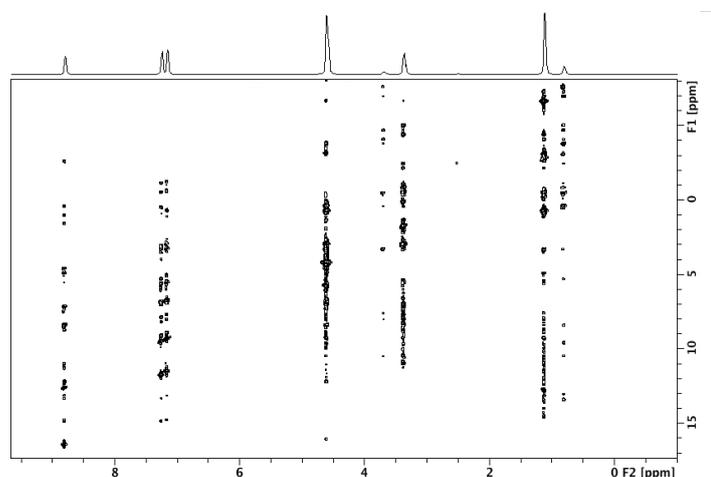


Abbildung 5.33: Dreifachquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3); Gradientenstärke $G_1 = 535 \text{ mGsm}^{-1}$: $G_2 = 1605 \text{ mGsm}^{-1}$.

Auch hier konnte die erwarteten Dreifachquantenkohärenzspektren erhalten werden (siehe Abbildung 5.32 und 5.33 auf Seite 103). Aufgrund der Komplexität der Spektren

wurde in diesem Fall auf eine quantitative Auswertung verzichtet. Die Auflösung der Spektren reicht nicht aus um alle Frequenzen der Kreuzsignale den entsprechenden Kernen zuzuordnen.

Qualitative Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist in reinen ionischen Flüssigkeiten und in Gemischen mit Wasser Multiquantenkohärenzen mit der CRAZED-Pulsfolge zu messen. Es konnten für beide Systeme (reine IL und IL/Wasser) Doppel-, Null- und Dreifachquantenübergänge gezeigt werden. Ein Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren zeigt, dass alle erwarteten Übergänge auch im Spektrum der Proben auftreten. Aufgrund der Komplexität der Spektren (ein Doppelquanten-CRAZED-Spektrum enthält z. B. 49 Kreuzsignale) sollen die Ergebnisse beispielhaft an einem Spektrum diskutiert werden. In Abbildung 5.34 sind die korrigierten Intensitäten aller Kreuzsignale zwischen den Protonen des Anion und allen anderen Protonen in reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ dargestellt. Zu jedem möglichen Übergang gehören jeweils zwei Kreuzsignale. Jedes Kreuzsignal lässt sich durch seine chemische Verschiebung dem jeweiligen Proton zuordnen.

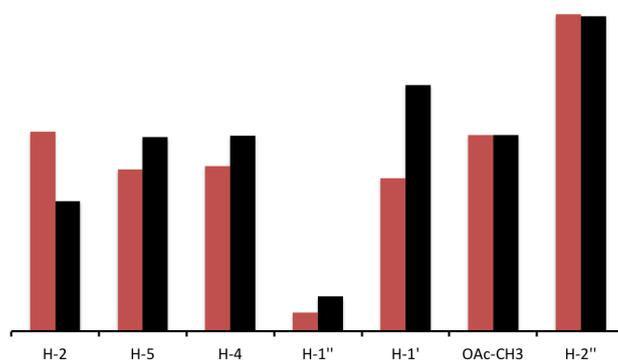


Abbildung 5.34: Intensitäten der Doppelquantenkohärenzen zwischen den Acetat-Protonen und den Protonen des Kations in reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$. Die schwarzen Balken beschreiben den Kohärenztransfer vom Acetat zu den jeweiligen Protonen des Kations. Der rote Balken beschreibt den umgekehrten Fall.

Wie man in dem Balkendiagramm erkennt, haben die beiden Kreuzsignale jedes Überganges jeweils unterschiedliche Intensitäten. Dass nicht, wie intuitiv zu erwarten, gleiche Intensitäten erhalten wurden, lässt sich mit Hilfe der Pulsfolge des

Experiments erklären. Bei dem Experiment wird die Gleichgewichtsmagnetisierung durch einen Puls ausgelenkt. Diese nun transversale Antiphasenmagnetisierung (siehe Abschnitt 3.2.4 Seite 31) beginnt über verschiedene Prozesse in das Gleichgewicht zurückzukehren (siehe Abschnitt 3.2.1). Dieser Prozess erfolgt für jeden der Kerne unterschiedlich schnell. Je länger die »Lebensdauer« der transversale Magnetisierung ist, umso mehr Zeit bleibt dem Kern seine Kohärenz auf einen anderen zu übertragen. Dies erhöht insgesamt die Wahrscheinlichkeit, dass Multiquantenkohärenzen gemessen werden können. Oder kurz: Ein langsam relaxierender Kern erzeugt stärkere Multiquantenkohärenzsignale. Dabei hängt die Intensität jeweils nur von der Relaxation des Kernes ab, der seine Kohärenz überträgt. Dies führt zu den unterschiedlichen Signalintensitäten, je nachdem, welchen der beiden beteiligten Kerne man als Ausgangspunkt nimmt. Um diese These zu untermauern, wurden von ANDREAS BRÖHL die T_2 -Relaxationszeiten aller Protonen gemessen (siehe Tabelle 5.14).

Tabelle 5.14: T_2 -Relaxationszeiten von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ in ms.

H-2	H-5	H-4	H-1''	H-1'	OAc-CH ₃	H-2''
278,7	319	324,2	84,7	195,6	249,1	184,2

Ein Vergleich der Relaxationszeiten mit den Intensitätsdifferenzen der Signale zeigt kein eindeutiges Bild. So sind Kreuzsignale die für den »Selbstübergang« zwischen den Protonen der Methylgruppen zweier unterschiedlicher Acetate (OAc-CH₃) wie erwartet gleich intensiv. Ein Vergleich der Intensitäten der beiden Kreuzsignale des H-2''-Protons mit OAc-CH₃ zeigt sogar ein umgekehrten Effekt, die Intensität des Transfers ausgehend von H-2'' ist sogar leicht intensiver. Als Visualisierung dieser Zusammenhänge sind in Abbildung 5.35 die Differenzen der Relaxationszeiten der an einem Übergang beteiligten Kerne und die der jeweiligen Signalintensitäten dargestellt.

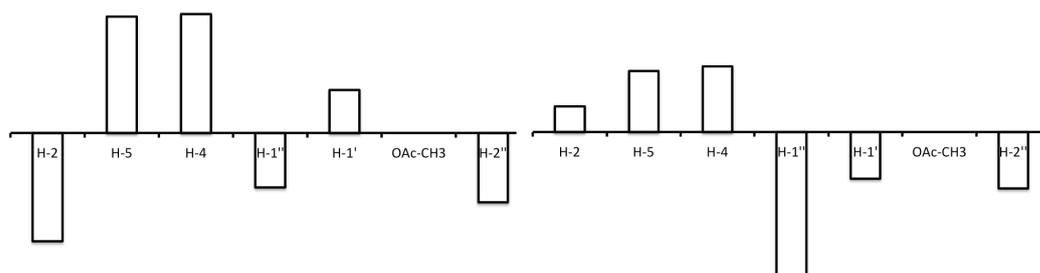


Abbildung 5.35: Differenz der Signalintensitäten (links) und die Differenz der Relaxationszeiten (rechts) der beiden jeweils an einem Übergang beteiligten Kerne.

Die Signalintensitäten lassen sich also nicht allein über T_2 -Relaxationszeiten erklären. Bei diesem Experiment sollten die longitudinalen T_1 -Relaxationzeiten keine Auswirkung auf die Signalintensität haben. Die in Tabelle 5.15 aufgelisteten Relaxationszeiten lassen wie erwartet keine weitere Interpretation im Zusammenhang mit den CRAZED-Spektren zu.

Tabelle 5.15: T_1 -Relaxationszeiten der Protonensignale von $[C_2C_1im]OAc$ in ms.

H-2	H-5	H-4	H-1''	H-1'	OAc-CH3	H-2''
1806	1902	1875	1079	1313	1192	923

Zusammengefasst lassen die absoluten Signalintensitäten keine direkte Interpretation zu, und es sind noch weitere Experimente nötig um eine Erklärung für das Aussehen der Spektren zu finden.

Doppelquantenkohärenzexperimente mit variablen Gradienten

In den Arbeiten von WARREN *et al.* wird eine räumliche Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit von Multiquantenübergängen für Gradienten unterschiedlicher Stärken postuliert [7]. Um diesen Zusammenhang experimentell nachzuweisen, wurden die oben beschriebenen Null- und Doppelquantenkohärenzexperimente sowohl mit der reinen IL als auch mit dem Gemisch von IL und Wasser unter Variation der Gradientenstärke durchgeführt. Dabei wurden jeweils zehn Experimente mit Gradientenstärken von 2.68–2675.00 $mGsm^{-1}$ gemessen. Hier konnten bei reinem $[C_2C_1im]OAc$ die erwarteten CRAZED-Spektren erhalten werden. Zusätzlich wurden bei den Messungen mit variablen Gradienten die verwendeten Messparameter

geändert, um die Messzeit von 3.5 h auf 1.2 h zu senken, da so die begrenzte Messzeit besser nutzbar war. Wie in Abbildung 5.36 auf Seite 107 ersichtlich führt das zu einer schlechteren Auflösung der Spektren und einer generell niedrigeren Signalintensität.

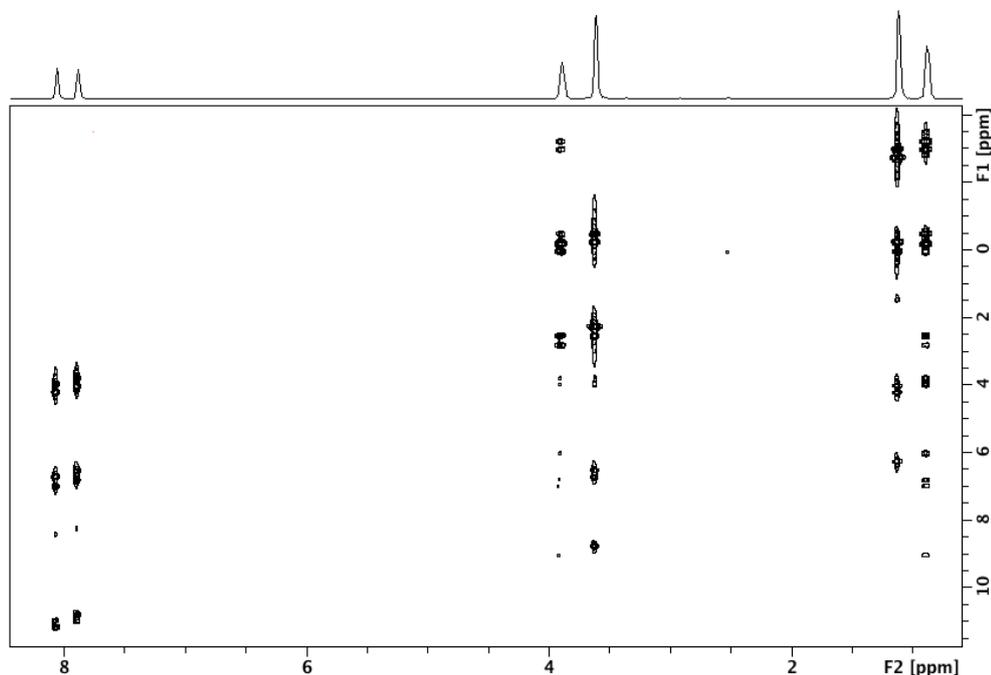


Abbildung 5.36: Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ mit Gradient $G1 = 535,00 \text{ mGsm}^{-1} : G2 = 1070,00 \text{ mGsm}^{-1}$.

Trotzdem konnten die so erhaltenen Spektren analog zu den oben beschriebenen ausgewertet werden. Aufgrund der großen Datenmenge (allein bei den Doppelquantenkohärenzexperimenten sind es insgesamt 392 Kreuzsignale) werden im Folgenden nur die wichtigsten Trends innerhalb der Experimente aufgegriffen. In Abbildung 5.37 auf Seite 108 sind die Signalintensitäten aller Kreuzsignale zwischen den Protonen des Anions und allen anderen Protonen in reinem $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ für Doppelquantenkohärenzexperimente mit verschiedenen Gradienten dargestellt.

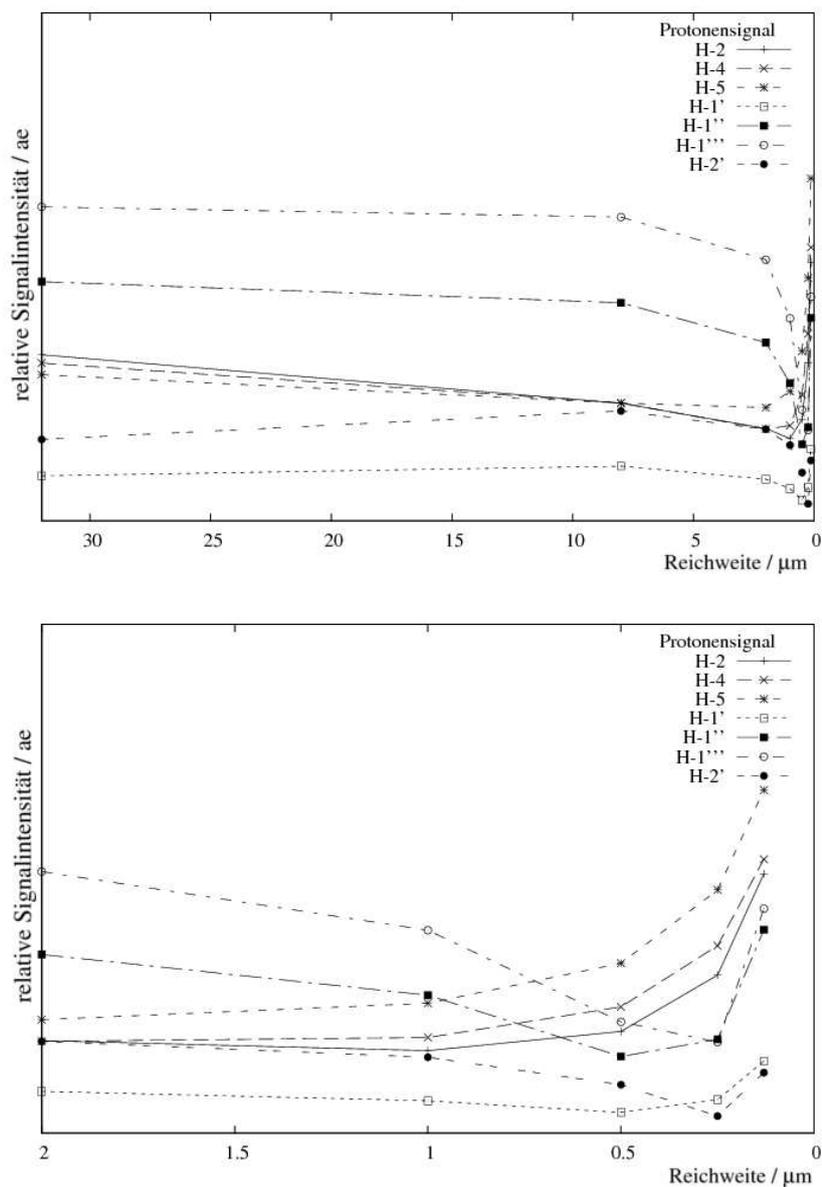


Abbildung 5.37: Auftragung der Signalintensitäten der Kreuzsignale für die Protonen des Anions und des Kations in $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ gegen die Reichweite des Kohärenztransfers (oben: 32–0 μm; unten: vergrößerter Ausschnitt von 2–0 μm).

Den Arbeiten von WARREN *et al* [7] zufolge lässt sich mit der Stärke des Gradienten die »Reichweite« des Kohärenztransfers wählen (siehe Abschnitt 3.2.8 Seite 47). Eine Umrechnung der verwendeten Gradienten in ihre Reichweite lässt sich nicht direkt durchführen, da dazu die Abmessungen [7] der Probe und der Verlauf des Gradienten exakt bekannt sein müssen. Die Ausführungen von WARREN lassen aller-

dings eine grobe Abschätzung zu. Mit dieser Abschätzung wurde für den Bereich der verwendeten Gradienten eine »Reichweite« von ca. $200.0\ \mu\text{m}$ – $1.6\ \text{mm}$ bestimmt. Der Verlauf der in Abbildung 5.37 gezeigten Kurven lässt sich ohne weitere Experimente nicht vollständig erklären. In einer flüssigen Probe sollte eigentlich keine Fernordnung vorliegen. Die Kurven sollten theoretisch parallel verlaufen und keine Extrempunkte aufweisen. Allerdings weisen alle 49 Kurven (von denen oben nur ein Ausschnitt dargestellt ist) sowohl jeweils ein Minimum als auch zwei lokale Maxima auf. Einzelne Teile der Kurven lassen sich trotzdem mit Vorsicht interpretieren. In dem Bereich unter $2\ \mu\text{m}$ ist ein unterschiedliches Abflachen der einzelnen Kurven zu sehen. In diesem Bereich führt die Selbstdiffusion der Ionen dazu, dass während der Dauer des Kohärenztransfers ein Teil der Kerne aus der »Reichweite« wegdiffundiert (z. B. beträgt die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser ca. $70\ \mu\text{ms}^{-1}$). Dies führt zu einer Verringerung der Signalintensität und wurde bereits von WARREN *et al.* [7] beschrieben.

CRAZED-Experimente bei niedrigen Magnetfeldstärken

Um zu zeigen, dass CRAZED-Experimente auch ohne Cryo-Probenkopf und mit niedrigen Feldstärken gemessen werden können, wurde ein Teil der Experimente auf einem Bruker Avance 400 Spektrometer (400.13 MHz Basisfrequenz) wiederholt.

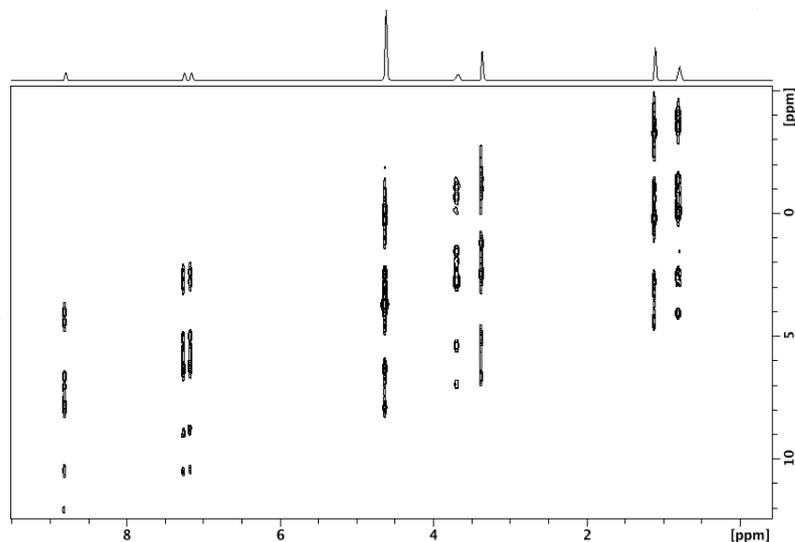


Abbildung 5.38: Doppelquantenkohärenz-CRAZED-Spektrum von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ und Wasser (molares Verhältnis 1:3), aufgenommen bei 400 MHz Feldstärke.

Auch hier war das Experiment erfolgreich, allerdings ist die Auflösung wesentlich

schlechter als bei Spektren bei hoher Feldstärke und mit Verwendung eines Cryoprobekopfes. Diese Nachteile lassen sich aber durch längere Messzeiten ausgleichen.

5.3.7 Diffusionsexperimente

Für eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von KÖDDERMANN wurden die Selbstdiffusionskonstanten der Ionen von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ benötigt. Diese stellen einen wichtigen Parameter dar, mit denen sich die Kraftfelder von MD-Simulationen parametrisieren lassen. Die Selbstdiffusion wurde mittels des PFGSTE-Experiments bestimmt (siehe Abbildung 5.39).

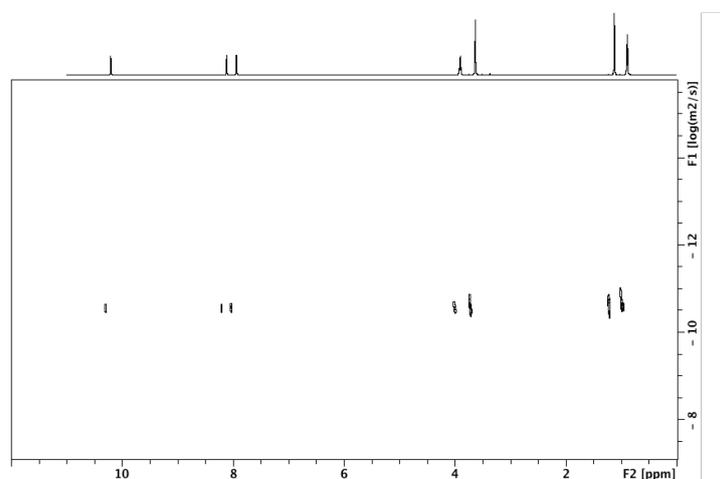


Abbildung 5.39: Pseudo 2D-Representation des DOSY-Spektrums von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{OAc}$ mit $\Delta = 350 \text{ ms}$, $\delta = 3 \text{ ms}$.

Dabei wurden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} D_{\text{Kation}} &= 4.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \\ D_{\text{Anion}} &= 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

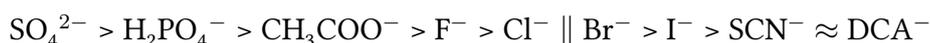
Ausgehend von diesem Experiment soll die Selbstdiffusion von Aminosäuren und kleinen Peptiden in dieser ionischen Flüssigkeit untersucht werden.

»The scientist is not a person who gives the right answers, he's one who asks the right questions.«

(Claude Lévi-Strauss,
1908–2009)

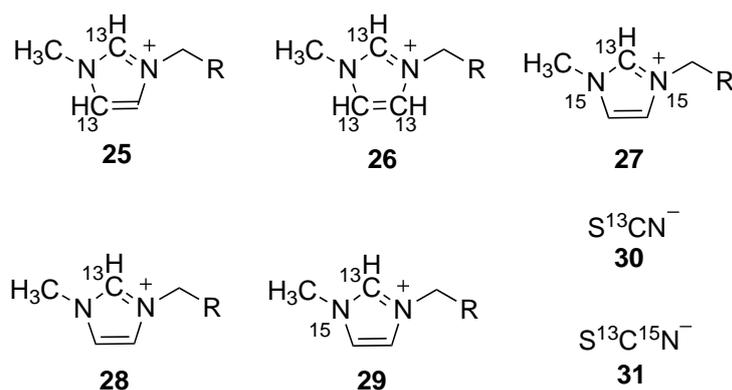
6 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten NMR-spektroskopischen Untersuchungsmethoden sind eine gute Ausgangsbasis für die weitere Aufklärung der Flüssigphasenstruktur ionischer Flüssigkeiten. Ausgehend von dem neu etablierten Transient-NOE-Experiment können nicht nur interionische Wechselwirkungen, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen Ions und gelösten Substanzen untersucht werden. Ein Vergleich der bevorzugten Abstände zwischen den Ionen und gelösten Verbindungen sollte Informationen sowohl über die Stärke als auch über die lokale Struktur der räumlichen Anordnung. Eine naheliegende Anwendung ist die Untersuchung chiraler ionischer Verbindungen [116]. Ein wesentlich interessanteres Untersuchungsfeld sind die Wechselwirkungen zwischen Ions und Makromolekülen, insbesondere Proteine. Es ist bereits bekannt, dass durch die Zugabe von verschiedenen Salzen die Stabilität der nativen Strukturen von Proteinen in wässrigen Lösungen beeinflusst werden kann. Eine Einordnung der stabilisierenden Wirkung verschiedener Anionen auf die native Struktur von Proteinen liefert die sogenannte *Hofmeister-Reihe* [115]:



Zwischen Chlor und Brom findet dabei ein Übergang von stabilisierenden zu destabilisierenden Wechselwirkungen statt. Diese empirische Reihe wurde durch Untersuchungen an Peptiden in wässrigen Lösungen erhalten. Da ionische Flüssigkeiten einen starken Einfluss auf die in ihnen gelöste Peptide haben, wäre eine systematische Untersuchung des spezifischen Einflusses auf die Peptidstruktur von großem Interesse. Da es sich bei Proteinen um sehr große und komplexe Makromoleküle handelt, sollten die ersten Untersuchungen mit Oligopeptiden oder einzelnen Aminosäuren beginnen. Hier können die in dieser Arbeit entwickelten NOE-Methoden zum Einsatz kommen und so die bevorzugten Wechselwirkungen zwischen den Ionen und bestimmten Aminosäuren untersucht werden. GERIG *et al.* demonstrierten

bereits die Nützlichkeit von $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NOE-Experimenten bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Peptiden und Proteinen mit perfluorierten Alkoholen [97?]. Durch die Verwendung von kleinen Peptiden (1–3 Aminosäuren) mit unterschiedlichen Aminosäureresten kann in Konkurrenzexperimenten festgestellt werden, mit welchem der Reste die IL stärker wechselwirkt. Diese NOE-Experimente können mit Untersuchungen der Relaxationszeiten der gelösten Substanzen kombiniert werden. Durch Studien der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C - T_1 -Relaxation lassen sich die molekularen Rotationskorrelationszeiten (welche den NOE beeinflussen) bestimmen. So konnten CARPER und WILKES [?] die molekularen Rotationskorrelationszeiten in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbutansulfonat und IMANARI für 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid [?] bestimmen. Analog sollte sich bei den Teilstrukturen der Peptide, die stark mit der IL wechselwirken (insbesondere über Wasserstoffbrücken), ein Einfluss auf die Relaxation beobachten lassen. Die Anwendungen der hier vorgestellten NOE-Experimente sind momentan noch auf fluorfunktionalisierte Verbindungen beschränkt. Um das Spektrum der Untersuchungsobjekte zu erweitern, ist die Nutzbarmachung anderer NMR-aktiver Kerne nötig. Aufgrund der weiten Verbreitung ammoniumbasierter ionischer Flüssigkeiten sind hier ^{15}N - und ^{13}C -HOESY [117, 118] Experimente am erfolgversprechensten. Aufgrund der geringen magnetischen Suszeptibilität und des geringen natürlichen Vorkommens ist hierfür die Synthese isotopenmarkierter ionischer Verbindungen nötig. Ausgehend von kommerziell erhältlichen isotopenangereicherten Ausgangsverbindungen sollten die folgenden unterschiedlich isotopenmarkierten Verbindungen 25–31 leicht zugänglich sein (Schema 6.1).



Schema 6.1: Denkbare Zielstrukturen für die Synthese von isotopenmarkierten Ionen.

Diese Verbindungen eröffnen eine Vielzahl neuer homonuklearer (^{13}C , ^{13}C -NOESY-Experimente) oder heteronuklearer NOE-Experimente (^{13}C , ^1H - oder ^{15}N , ^1H -HOESY-

Experimente [119, 120]). Dies ist besonders für die Aufklärung des Einflusses von ionischen Flüssigkeiten auf Makromoleküle interessant, denn die vielversprechendsten ILs für die Lösung von Makromolekülen, wie Proteinen oder Cellulose, basieren meist auf Oniumsalzen mit Carboxylat-Anionen [15, 115].

Die ersten Ergebnisse für die Anwendung des CRAZED-Experiments zeigen, dass die Messung von intermolekularen Multiquantenkohärenzen in reinen ionischen Flüssigkeiten prinzipiell möglich ist. Allerdings sind zur Interpretation der Spektren noch weitere, grundsätzliche Experimente nötig. Zusätzlich könnte auch die Pulsfolge selber noch weiter optimiert werden. Von BRANCA wurden modifizierte Pulsfolgen mit potentiell größerer Signalintensität vorgeschlagen [121]. Hiermit ließe sich theoretisch die Dauer der Experimente verringern, was zu einer wesentlich einfacheren systematischen Aufklärung der anscheinend nur in ILs auftretenden Effekte führen sollte.

7 Experimentalteil

Chemikalien und Lösungsmittel

Soweit keine anderen Angaben gemacht wurden, wurden alle Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molsieb (3 Å) getrocknet. Alle anderen Lösungsmittel (MeCN, DMF und DCM) wurden durch Destillation über Calciumhydrid unter Schutzgas getrocknet.

Schutzgastechnik

Für Arbeiten unter Schutzgas wurde Argon (Linde AG) der Reinheit 4.6 (99.996 %) verwendet. Arbeiten im Handschuhkasten wurden in einem Gerät der Firma MBraun des Typs Unilab 3495-A, der auch mit Argon 4.6 der Firma Linde betrieben wurde. Die Atmosphäre wurde permanent überwacht und enthielt unter 1 ppm Wasser und Sauerstoff.

Rotationsverdampfer

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer bei 40 °C Badtemperatur abdestilliert.

Wassergehaltsbestimmung

Die Bestimmung des Wassergehalts verwendeter Lösungsmittel erfolgte durch automatisierte KARL-FISCHER-Titration an einem Metrohm 756 KF Coulometer, befüllt mit Hydranal AG (Riedel-de Haën). Es wurden 0.2–0.5 g Probensubstanz verwendet.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von Routine-NMR-Spektren erfolgte auf Spektrometern der Firma Bruker Biospin GmbH. Es wurden dabei Spektrometer des Typs AC-300 (300.12 MHz Basisfrequenz, Bruker BBI Probenkopf), DPX-300 (300.13 MHz Basisfrequenz, Bruker BBI Probenkopf) und AV-400 (400.13 MHz Basisfrequenz, Bruker TBI Probenkopf). Die Aufnahme von Protonenspektren erfolgte mit einem 30°-Anregungspuls (Pulsprogramm zg30), die Messung von protonenentkoppelten Kohlenstoffspektren erfolgte mit einem 30°-Puls und Breitbandentkopplung (Pulsprogramm zgdc30). Die chemischen Verschiebungen für ^1H und ^{13}C sind relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Die Referenzierung erfolgte dabei anhand des Lösungsmittelsignals (siehe auch Tabelle 7.1). Die ^{19}F -Verschiebungen wurden mit CFCl_3 als Standard angegeben. Die Angabe der Multiplizitäten erfolgt nach folgender Konvention: Singulett = s, Duplett = d, Triplett = t, Quartett = q, Quintett = quint, Sextett = sext, Septett = sept.

Tabelle 7.1: Verwendete Lösungsmittel und dazugehörige chemische Verschiebungen.

Lösungsmittel	$\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$	$\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$
Aceton- d_6	2.05	206.68, 29.92
DMSO- d_6	2.49	39.52
CD_2Cl_2	5.32	54.00

Massenspektrometrie

Die Messung niedrig aufgelöster Massenspektren erfolgte an einer LC-MS-Anlage des Typs Agilent 1100 Series mit einem massenselektiven Detektor unter Umgehung der Säule. Die Ionisierung erfolgte mittels *atmospheric pressure ionisation electrospray* (API-ES). Es wurden Fragmente im m/z -Bereich von 50–800 amu bei einer *fragmentor*-Einstellung von 50 (*gain* 1, *threshold* 150) und einer *stepsize* von 0.1 detektiert. Als Lösungsmittel wurde reines Methanol (HPLC-grade) verwendet.

Ionenchromatographie

Ionenchromatographische Untersuchungen wurden mit einer Advanced Compact IC 861 von Metrohm durchgeführt. Dabei wurde eine Anionensäule des Typs Metrosep A Supp 5 verwendet. Als Lösungsmittel wurde ein Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffer in vollentsalztem Wasser ($<0.5\ \Omega\text{cm}^{-1}$) mit einem Zusatz von 25 % Acetonitril

(*spektroskopie grade*) verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Leitfähigkeitsmesser. Eine Quantifizierung der Ergebnisse erfolgte mittels einer Kalibriergeraden über einen externen Standard.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Shimadzu IR Affinity-1 ATR-Gerät aufgenommen. Es wurden charakteristische Banden des Spektrums aufgelistet. Die Bezeichnung der Banden erfolgte dabei der gängigen Nomenklatur folgend nach ihrer Intensität: w (*weak*), m (*medium*), s (*strong*) mit der Qualifizierung v (*very*) sowie br (*broad*).

7.1 Kernresonanzexperimente in ionischen Flüssigkeiten

Wie durch die Vorarbeiten in unserer Gruppe [70] gezeigt, lassen sich NMR-Experimente in ionisch flüssigen Phasen auch ohne die Verwendung spezieller Probenköpfe routinemäßig durchführen.

Probenvorbereitung

Sofern nicht anders angegeben wurden bei allen Experimenten mit reinen ionischen Flüssigkeiten ein 5 mm NMR-Röhrchen mit einem coaxialen Einsatz verwendet. Außen in das NMR Röhrchen wurden wenige Tropfen eines deuterierten Lösungsmittels als Lock- und Shift-Standard gefüllt. Circa 700 μl der zu untersuchenden ionische Flüssigkeit wurden in das coaxiale Innenröhrchen gefüllt. Die untersuchten Proben wurden nicht entgast.

Referenzierung

Die Referenzierung aller Signale erfolgten nach der, von der IUPAC vorgeschlagenen, »Xi-Methode« [122, 123]. Dabei werden die chemischen Verschiebungen eines Kernes X in einer beliebigen Probe relativ zu einer primären internen Referenz skaliert, um eine vereinheitlichte Skala der chemischen Verschiebung zu erhalten. Dabei wurde die Protonenresonanz von TMS in einer verdünnten Lösung

(Volumenanteil < 1 %) CDCl_3 gewählt. Um Messdaten relativ zu dieser vereinheitlichten Skala auszudrücken wurde ein Faktor Ξ (griechisch Xi) definiert. Dieser ist das Verhältnis der beobachteten Frequenz eines beliebigen Kernes $\nu_{\text{Probe}}^{\text{obs}}$ zu der von ^1H von TMS in CDCl_3 in einem *identischen* Magnetfeld:

$$\Xi = \nu_{\text{Probe}}^{\text{obs}}(X) / \nu_{\text{TMS}}^{\text{obs}} \quad (7.1)$$

In den Referenzen [122, 123] sind Ξ Werte für alle NMR aktiven Kerne tabelliert. Auf diese Weise lässt sich ohne den Zusatz von TMS die chemische Verschiebung in einer beliebigen Probe ohne weitere interne oder externe Standards referenzieren.

7.1.1 Standardexperimente

Verwendete Parameter:

^1H -Spektren (400 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg		p1	10.3 ms
ns	8		pl1	5 dB
td	16 k			

^{19}F -Spektren (400 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg		p1	10.3 ms
ns	8		pl1	5 dB
td	16 k			

¹H-Spektren (600 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg30		p1	8.45 ms
ns	1		pl1	-3 dB
td	64 k			

¹H-T₁ Bestimmung (400 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg		p1	10.3 ms
ns	8		pl1	5 dB
td	16 k			

¹⁹F-T₁ Bestimmung (400 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg		p1	10.3 ms
ns	8		pl1	5 dB
td	16 k			

¹H-T₁ Bestimmung (600 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg		p1	10.3 ms
ns	8		pl1	5 dB
td	16 k			

¹⁹F-T₁ Bestimmung (600 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂	
Pulsprogramm	zg		p1	10.3 ms
ns	8		pl1	5 dB
td	16 k			

7.1.2 Nuklear-Overhauser-Experimente

Alle H,F-NOE-Experimente mit reinen ionischen Flüssigkeiten wurden an einem Spektrometer des Typs Bruker Avance 400 (413.13 MHz Basisfrequenz) mit einem Bruker 5 mm TBI-Probenkopf mit z-Gradient durchgeführt. Dieser Kopf ist mit vier Kanälen ausgestattet, einem Protonen-, einem Fluor-, einem Deuterium und einem Breitbandkanal. Sofern keine anderen Angaben gemacht werden, wurden alle Messungen bei 298 K (Probenraumtemperatur) durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Bruker-Softwarepaketen XWINNMR 3.5 und TOPSPIN 2.1. Bei allen Nuklear-Overhauser-Experimente wurden zuerst die T_1 -Relaxationszeiten aller Kerne bestimmt. Diese wurden zur Optimierung der Verzögerungszeiten und zur anschließenden Auswertung der Experimente verwendet. Zusätzlich wurden die Pulslängen der untersuchten Kerne bestimmt. Ein Vergleich der NOE-Spektren mit optimierten und nicht optimierten Pulslängen zeigten, dass schon leichte Abweichungen von der idealen Pulslänge zu schlechten Signalintensitäten führten, wobei diese starken Effekte bei Standardexperimenten nicht auftraten.

$^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiment

Verwendete Parameter:

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂
Pulsprogramm	<i>hfnoegp.nes</i>	p1	10.8 μs
ns	8	pl1.....	64.38 dB
td{f2}	4 k	p3	13.5 μs
td{f1}	80	pl2.....	5 dB
		d1	5 s–10 s
		d8	25–5000 ms

 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -Steady-state-NOE-Differenz-Experiment

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂
Pulsprogramm	<i>zgf2pr</i>	p1	14.5 μs
ns	64	pl1.....	64.38 dB
td	32 k	p3	9.1
		pl2.....	5 dB
		d1	5 s–10 s
		d8	25–5000 ms

 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -1D-Transient-Experiment

Lock.....	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂
Shiftstandard.	DMSO-d ₆	bzw.	CD ₂ Cl ₂
Pulsprogramm	<i>hfnoegp1d3.nes</i>	p1	14.5 μs
ns	32	pl1.....	64.38 dB
td	64 k		
		d1	5 s–10 s
		d8	25–5000 ms

7.1.3 Intermolekulare-Multiquantenkohärenzexperimente

Die Experimente wurden an einem Avance 700 MHz Spektrometer mit einem Bruker 5 mm TCI Cryoprobekopf durchgeführt. Bei dieser Probekopfbauweise wird der gesamte Probekopf inklusive aller Signalkabel mit flüssigem Helium auf ca. 20 K heruntergekühlt. Da ein Großteil des Signalverlustes in der NMR-Spektroskopie auf das sogenannte *thermische Rauschen* im Probekopf und elektrischen Leitern zurückgeht, lässt sich so die Empfindlichkeit, beziehungsweise das Signal-zu-Rausch Verhältnis um den Faktor 6 erhöhen. Das macht die Durchführung von Experimente in einem Bruchteil der Zeit möglich. Vor jedem Experiment wurden ^1H -Spektren der zu untersuchenden Proben aufgenommen. Die so erhaltenen Frequenzen wurden zur Berechnung von theoretischen Spektren verwendet. Da alle zu erwartenden Kreuzsignale bekannt sind, kann die spektrale Breite des Experiments in der indirekten Ebene eingestellt werden.

Parameter für die CRAZED-Experimente

Lock.....	DMSO-d ₆		
Shiftstandard.	DMSO-d ₆		
Pulsprogramm	<i>crazed.yli</i>	p1	9 μs
ns.....	4–16	d1	3 s
td{f2}.....	4 k		
td{f1}.....	256–512		

Tabelle 7.2: Durchgeführte CRAZED-Experimenten mit den jeweiligen Messparametern.

#	Probe	Experiment	Dauer	ns	G1 [%]	G2 [%]	G1 [mGsm ⁻¹]	G2 [mG·s/cm]
92	pur	CRAZED	3:35	8	10	20	535,00	1070,00
93	pur	CRAZED	3:35	8	10	0	535,00	0,00
94	pur	CRAZED	0:54	4	2	4	535,00	1070,00
95	pur	CRAZED	0:54	4	0,13	0,26	34,78	69,55
96	pur	CRAZED	0:54	4	0,25	0,5	66,88	133,75
97	pur	CRAZED	0:54	4	0,5	1	133,75	267,50
98	pur	CRAZED	0:54	4	1	2	267,50	535,00
99	pur	CRAZED	0:54	4	8	16	2140,00	4280,00
100	pur	CRAZED	0:54	4	32	64	8560,00	17120,00
101	pur	CRAZED	3:35	8	10	30	535,00	1605,00
104	pur	CRAZED	7:09	16	10	20	535,00	1070,00
105	pur	CRAZED	7:09	16	10	0	535,00	0,00
106	pur	CRAZED	0:54	4	0,63	1,26	33,71	67,41
107	pur	CRAZED	0:54	4	0,2	0,4	10,70	21,40
109	pur	CRAZED	0:54	4	0,1	0	5,35	0,00
110	pur	CRAZED	0:54	4	20	0	1070,00	0,00
111	pur	CRAZED	0:54	4	10	0	535,00	0,00
112	pur	CRAZED	0:54	4	5	0	267,50	0,00
113	pur	CRAZED	0:54	4	1	0	53,50	0,00
114	pur	CRAZED	0:54	4	0,5	0	26,75	0,00
115	pur	CRAZED	0:54	4	40	0	2140,00	0,00
117	pur	CRAZED	0:54	4	0,03	0,06	1,61	3,21
118	pur	CRAZED	0:54	4	10	5	535,00	267,50
123	H ₂ O	CRAZED	7:10	16	10	20	535,00	1070,00
124	H ₂ O	CRAZED	7:10	16	10	0	535,00	0,00
125	H ₂ O	CRAZED	3:35	8	10	30	535,00	1605,00
126	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	50	100	2675,00	5350,00
127	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	20	40	1070,00	2140,00
128	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	10	20	535,00	1070,00
129	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	5	10	267,50	535,00
130	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	2	4	107,00	214,00
131	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	1	2	53,50	107,00
132	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,5	1	26,75	53,50
133	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,2	0,4	10,70	21,40
134	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,1	0,2	5,35	10,70
135	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,05	0,1	2,68	5,35
136	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	100	0	5350,00	0,00
137	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	50	0	2675,00	0,00
138	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	20	0	1070,00	0,00
139	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	10	0	535,00	0,00
140	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	5	0	267,50	0,00
141	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	2	0	107,00	0,00
142	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	1	0	53,50	0,00
143	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,5	0	26,75	0,00
144	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,2	0	10,70	0,00
145	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,1	0	5,35	0,00
146	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,05	2,68	0,00	
147	H ₂ O	CRAZED	0:54	4	0,01	0,02	0,54	1,07

7.1.4 Diffusionsexperimente

Um mit einem DOSY-Experiment exakte Diffusionskonstanten zu messen, wurden die Parameter für die Diffusionszeit Δ und die Dauer des Gradienten δ iterativ bestimmt werden. Dazu wurden eine Reihe von eindimensionalen Diffusionsexperimenten mit verschiedenen Werten für Δ und δ aufgenommen. Mit den so erhaltenen Parametern wurde ein DOSY-Spektrum gemessen und durch lineare Regression ausgewertet.

1D-DOSY (600 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆		
Shiftstandard.	DMSO-d ₆		
Pulsprogramm	<i>stegp1s1d</i>	p1.....	8.45 μ s
ns.....	8	pl1.....	64.38 dB
td.....	32 k		
		d1.....	5 s–10 s
		d20 (Δ)....	350 ms
		p30 ($\delta * 0.5$)	3 ms

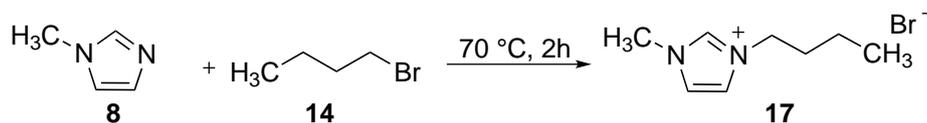
2D-DOSY (600 MHz, TBI)

Lock.....	DMSO-d ₆		
Shiftstandard.	DMSO-d ₆		
Pulsprogramm	<i>stegp1s2d</i>	p1.....	8.45 μ s
ns.....	8	pl1.....	64.38 dB
td.....	32 k		
		d1.....	5 s–10 s
		d20 (Δ)....	350 ms
		p30 ($\delta * 0.5$)	3 ms

7.2 Synthese ionischer Flüssigkeiten

7.2.1 Synthese von Dialkylimidazolium-Salzen

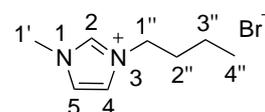
3-Butyl-1-methylimidazoliumbromid



97.5 mL (903.3 mmol) 1-Brombutan **14** wurden auf 70 °C erwärmt und anschließend 60.0 mL (752.7 mmol) *N*-Methylimidazol **8** über einen Zeitraum von 2 h zugegeben. Das Rohprodukt wurde nach weiteren 2 h zusätzlichen Rührens als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten. Durch Umkristallisation aus eiskaltem Ethylacetat wurden 115.3 g (526.2 mmol, 70 %) des Produktes **17** als weißer Feststoff erhalten. Nach weiterem Waschen mit Ethylacetat wurde das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 115.3 g (526.2 mmol, 70 %).

Summenformel: C₈H₁₅BrN₂, M = 219.12 g/mol.

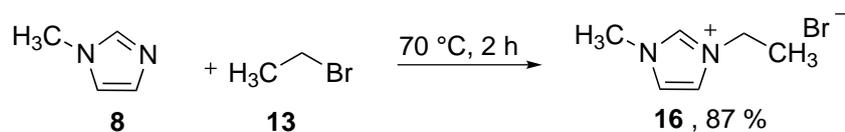


¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆) δ[ppm] = 9.23 (s, br, 1H, CH, H-2), 7.81-7.80 (s, 1H, H-4/H-5), 4.18 (t, 2H, *J* = 7.34 Hz, H-1''), 3.86 (s, 3H, H-1), 1.81-1.71 (quint, 2H, *J* = 7.42 Hz, H-2''), 1.285 (sext, 2H, *3^J* = 7,5 Hz, H-3''), 0.92 (t, 3H, *J* = 7,39, H-4'').

¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO-d₆) δ[ppm] = 136.8 (s, C-2), 122.4 (s, C-4), 122.3 (s, C-5), 48.5 (s, C-1''), 35.7 (s, C-1), 31.4 (s, C-2'') 18.9 (s, C-3'') 13.4 (s, C-4'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2963 (m), 1568 (m), 1558 (m), 1456 (w), 1163 (s), 893 (w), 810 (m), 656 (m), 631 (m).

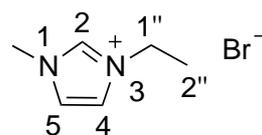
3-Ethyl-1-methylimidazoliumbromid



Bei 70 °C wurden zu 8.21 mL (11.9 g, 110.0 mmol, 1.10 eq) 1-Bromethan **13** innerhalb von einer halben Stunde 7.98 mL (8.2 g, 100.0 mmol, 1.00 eq) *N*-Methylimidazol **8** zutropft und anschließend eine Stunde bei 70 °C gerührt. Das erhaltene hochviskose, gelbliche Gemisch wurde unter intensivem Rühren in 60 mL eisgekühltes Ethylacetat eingetragen. Dabei schied sich ein farbloser Feststoff ab. Die erhaltene Suspension wurde dekantiert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 100 mL Ethylacetat gewaschen und das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **16** war ein feinkristalliner weißer Feststoff. Die Ausbeute betrug 87 %.

Ausbeute: 16.62 g (87.0 mmol, 87 %).

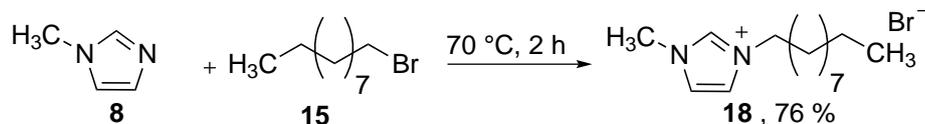
Summenformel: C₆H₁₁N₂Br, M = 191.07 g/mol.



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 1.41 (t, ³J = 7.31 Hz, 3H, H-2'), 3.86 (t, 3H, H-1''), 4.18 (t, ³J = 7.34 Hz, 2H, H-1'), 7.74 (s, 1H, H-3), 7.78 (s, 1H, H-2), 9.20 (s, 1H, H-1).

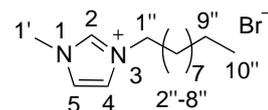
¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 15.7 (s, C-2'), 35.9 (s, C-1''), 56.0 (s, C-1'), 122.3 (s, C-2), 123.9 (s, C-3), 137.5 (s, C-1).

3-Decyl-1-methylimidazoliumbromid



Bei 70 °C wurden zu 62.81 ml (76.36 g, 252 mmol) 1-Bromdecan **15** innerhalb von einer halben Stunde 20 ml (20.6 g, 250 mmol) *N*-Methylimidazol **8** zugetropft und anschließend eine Stunde bei 70 °C gerührt. Das erhaltene hochviskose, gelbliche Gemisch wurde unter intensivem Rühren in eisgekühltes Ethylacetat eingetragen und bei –5 °C gerührt bis sich ein weißer Feststoff bildete. Nach Filtration wurde der Rückstand mit eiskaltem Ethylacetat gewaschen. Der Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 48.0 g (63 %) des gewünschten Produktes **18** erhalten.

Ausbeute: 48.0 g (158.76 mmol, 63 %).



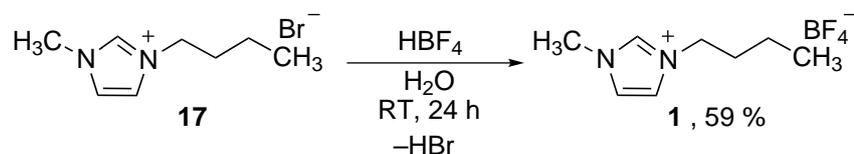
Summenformel: C₁₄H₂₇BrN₂, M = 303.28 g/mol.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 8.72 (s, br, 1H, CH, H-2), 7.35 (s, 1H, H-4), 7.31 (s, 1H, H-5), 4.36 (t, 2H, *J* = 7.40 Hz, H-1''), 4.18 (s, 3H, H-1), 1.97 (m, 2H, *J* = 5.5 Hz, H-2'), 1.317-1.256 (m,br, 16H, *J* = 10.9 Hz, H-2'–H-9'), 0.92 (t, 3H, *J* = 7.01, H-10')

¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 15.7 (s, C-2'), 28.9 (s, C-3'–C-8'), 35.9 (s, C-1'), 56.0 (s, C-1''), 122.3 (s, C-4,5), 136.5 (s; C-2), 123.9 (s, C-3), 137.5 (s,]C-1).

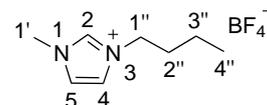
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 676 (w), 764 (w), 866 (br), 1170 (m), 1455 (m), 1576 (m), 2857 (s), 2929 (s), 3085 (m).

1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat



15.15 g (50 mmol) 3-Butyl-1-methylimidazoliumbromid **17** wurde in Wasser gelöst und nach Versetzen mit 4.04 mL (52.00 mmol) Tetrafluoroborsäure für 24 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der erhaltene Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis keine Halogenide mehr nachgewiesen werden konnten (Test mit Silbernitrat). Nach Trocknen unter reduziertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über ein kurzes Bett aus Silica abfiltriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es konnten nach Entfernung der Lösungsmittel 59 % 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **1** erhalten werden.

Ausbeute: 115.3 g (526.2 mmol, 59 %).



Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrN}_2$, $M = 219.12 \text{ g/mol}$.

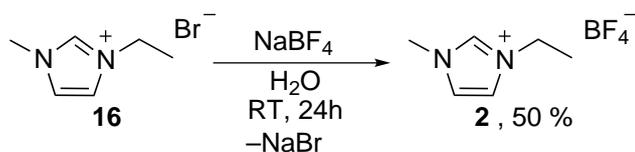
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 9.04 (s, br, 1H, CH, H-2), 7.73 (s, 1H, H-4), 7.66 (s, 1H, H-5), 4.16 (t, 2H, $J = 7.19 \text{ Hz}$, H-1''), 3.85 (s, 3H, H-1), 1.77 (quint, 2H, $J = 7.42 \text{ Hz}$, H-2''), 1.265 (sext, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, H-3''), 0.89 (t, 3H, $J = 7.39$, H-4'').

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 136.6 (s, C-2), 123.7 (s, C-4), 122.3 (s, C-5), 48.7 (s, C-1''), 35.8 (s, C-1), 31.4 (s, C-2''), 18.87 (s, C-3''), 13.30 (s, C-4'').

$^{19}\text{F-NMR}$: (DMSO-d_6 , 376 MHz) δ [ppm] = -148.3 (m, BF_4).

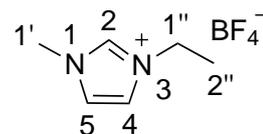
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (m), 1568 (m), 1558 (m), 1456 (w), 1163 (s), 893 (w), 810 (m), 656 (m), 631 (m).

1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat



11.2 g (58.6 mmol, 1.00 eq.) 3-Ethyl-1-methylimidazoliumbromid **16** wurde in Wasser gelöst und nach Versetzen mit 6.59 g (60.0 mmol, 1.02 eq) Natriumtetrafluoroborat für 24 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der erhaltene Rückstand solange mit Wasser gewaschen, bis keine Halogenide mehr nachgewiesen werden konnten (Test mit Silbernitrat). Nach Trocknen unter reduziertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über ein kurzes Bett aus Silica abfiltriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es konnten nach Entfernung der Lösungsmittel 50 % 3-Ethyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **2** erhalten werden.

Ausbeute: 5.7 g (30.0 mmol, 50 %).



Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{N}_2\text{BF}_4$, $M = 198.10 \text{ g/mol}$.

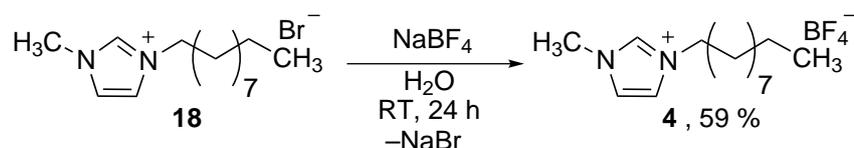
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO d_6) δ [ppm] = 9.29 (s, br, 1H, CH, H-2), 7.84 (s, 1H, H-4), 7.74 (s, 1H, H-5), 4.21 (quart, 2H, $J = 7.35$ Hz, H-1''), 3.86 (s, 3H, H-1'), 1.41 (t, 3H, $J = 7.35$ Hz, H-2'').

$^{13}\text{C-NMR}$: (300 MHz, DMSO d_6) δ [ppm] = 136.1 (s, C-2), 123.5 (s, C-4), 122.0 (s, C-5), 44.1 (s, C-1'), 35.8 (s, C-1), 15.1 (s, C-2'').

$^{19}\text{F-NMR}$: (DMSO- d_6 , 376 MHz) δ [ppm] = -148.3 (m, BF_4).

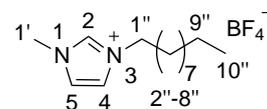
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (m), 1568 (m), 1558 (m), 1456 (w), 1163 (s), 893 (w), 810 (m), 656 (m), 631 (m).

3-Decyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat



15.15 g (50 mmol) 3-Decyl-1-methylimidazoliumbromid **18** wurde in Wasser gelöst und nach Versetzen mit 4.04 mL (52.00 mmol) Natriumtetrafluoroborat für 24 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das erhaltene Öl so lange mit Wasser gewaschen bis keine Halogenide mehr nachgewiesen werden konnten (Test mit Silbernitrat). Nach Trocknen unter reduziertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über ein kurzes Bett aus Silica abfiltriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es konnten nach Entfernung des Lösungsmittels 59 % 3-Decyl-1-methylimidazoliumtetrafluoroborat **4** erhalten werden.

Ausbeute: 115.3 g (526.2 mmol, 59 %).



Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$, $M = 310.13 \text{ g/mol}$.

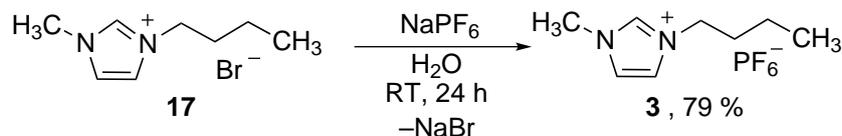
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 9.04 (s, br, 1H, CH, H-2), 7.73 (s, 1H, H-4), 7.66 (s, 1H, H-5), 4.16 (t, 2H, $J = 7.19 \text{ Hz}$, H-1''), 3.85 (s, 3H, H-1), 1.77 (quint, 2H, $J = 7.42 \text{ Hz}$, H-2''), 1.265 (sext, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, H-3''), 0.89 (t, 3H, $J = 7.39$, H-4'').

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 136.6 (s, C-2), 123.7 (s, C-4), 122.3 (s, C-5), 48.7 (s, C-1''), 35.8 (s, C-1), 31.4 (s, C-2''), 18.87 (s, C-3''), 13.30 (s, C-4'').

$^{19}\text{F-NMR}$: (DMSO-d_6 , 376 MHz) δ [ppm] = -148.3 (m, BF_4).

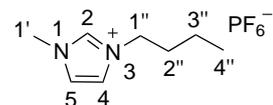
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (m), 1568 (m), 1558 (m), 1456 (w), 1163 (s), 893 (w), 810 (m), 656 (m), 631 (m).

3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat



5.48 g (25 mmol) 3-Butyl-1-methylimidazoliumbromid **17** wurde in Wasser gelöst und nach Versetzen mit 4.02 mL (30 mmol) 60 %ige Hexafluorophosphorsäure für 24 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der erhaltene Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis keine Halogenide mehr nachgewiesen werden konnten (Test mit Silbernitrat). Nach Trocknen unter reduziertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über ein kurzes Bett aus Silica abfiltriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es konnten nach Entfernung der Lösungsmittel 79 % 3-Butyl-1-methylimidazoliumhexafluorophosphat **3** erhalten werden.

Ausbeute: 5.6 g g (19.71 mmol, 79 %).



Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{PF}_6$, $M = 284.18 \text{ g/mol}$.

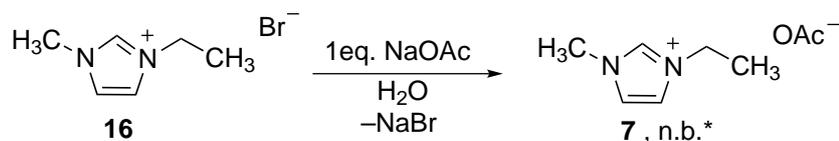
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 9.07 (s, br, 1H, CH, H-2), 7.72 (s, 1H, H-4), 7.66 (s, 1H, H-5), 4.18 (t, 2H, $J = 7.19 \text{ Hz}$, H-1''), 3.86 (s, 3H, H-1'), 1.79 (quint, 2H, $J = 7.42 \text{ Hz}$, H-2''), 1.29 (sext, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$, H-3''), 0.92 (t, 3H, $J = 7.39$, H-4'').

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 136.2 (s, C-2), 123.7 (s, C-4), 122.3 (s, C-5), 48.7 (s, C-1''), 35.8 (s, C-1'), 31.4 (s, C-2''), 18.87 (s, C-3''), 13.30 (s, C-4'').

$^{19}\text{F-NMR}$: (DMSO-d_6 , 376 MHz) δ [ppm] = [ppm] = 69.15, 71.24 (d, PF_6).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2963 (m), 1568 (m), 1558 (m), 1456 (w), 1163 (s), 893 (w), 810 (m), 656 (m), 631 (m).

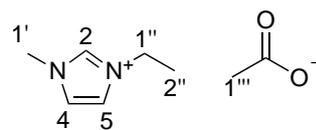
3-Ethyl-1-methylimidazoliumacetat



*Keine Isolation des Produktes. Durch NMR bestimmte Rohausbeute betrug weniger als 30 %.

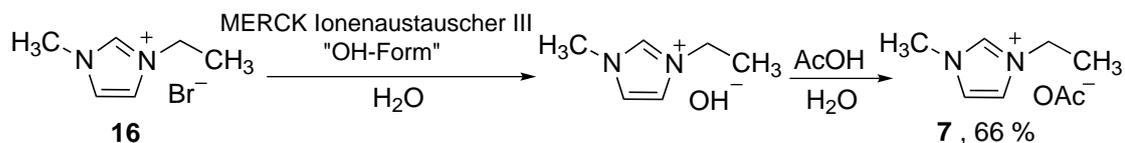
11.56 g (50 mmol) 3-Ethyl-1-methylimidazoliumbromid **16** wurde in Wasser gelöst und nach Versetzen mit 4.1 g (50 mmol) Natriumacetat für 24 h gerührt. Nach Trocknen unter reduziertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde über ein kurzes Bett aus Silica abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt im Feinvakuum bei 40 °C getrocknet. Eine Analyse des Rohproduktes zeigte noch Rückstände von Essigsäure und Zersetzungsprodukte. Auf eine Isolierung des Produktes wurde verzichtet.

Ausbeute: nicht bestimmt.



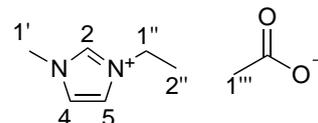
Summenformel: C₉H₁₅N₃S, M = 197.31 g/mol.

3-Ethyl-1-methylimidazoliumacetat



23.2 g 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumbromid (100 mmol) wurden in 20 mL Reinstwasser gelöst und über eine Säule mit 50.0 mL MERCK Ionenaustauscher III eluiert, wobei weiter mit Reinstwasser nachgespült wurde. Die erhaltene Lösung wurde mittels Ionenchromatographie auf Halogenidfreiheit getestet. Da dieser Test einen vollständigen Umsatz zeigte, wurde die Lösung eingeengt und Aufarbeitung weiter umgesetzt. Zu der eingeengten Lösung wurden 5.72 mL (100 mmol) Eisessig unter starken Rühren zugetropft. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden 10.75 g des Produktes 7 als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 10.75 g (66 mmol, 66 %).

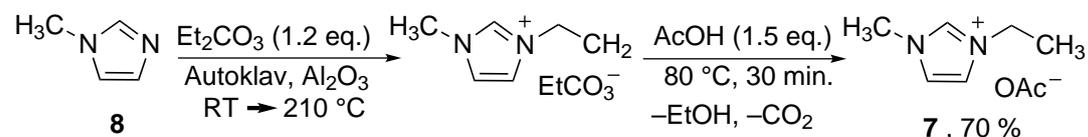


Summenformel: C₈H₁₄N₂O₂, M = 170.21 g/mol.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ[ppm] = 1.42 (t, ³J = 7.31 Hz, 3H, H-2'), 1.58 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.85 (t, 3H, H-1''), 4.19 (t, ³J = 7.34 Hz, 2H, H-1'), 7.92 (s, 1H, H-3), 7.90 (s, 1H, H-2), 10.20 (s, 1H, H-1).

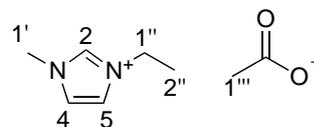
¹³C-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ[ppm] = 15.2 (s, C-2'), 26.1, 36.5 (s, C-1'''), 45.5 (s, C-1'), 122.1 (s, C-2), 123.9 (s, C-3), 137.5 (s, C-1), 173.6 (C-Acetat)

3-Ethyl-1-methylimidazoliumacetat



N-Methylimidazol **8** 2.8 mL (100 mmol), Diethylcarbonate 3.1 g (120 mmol) und 4 g Aluminiumoxid wurden in einem 50 mL Erlenmeyer in einen Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt. Die Mischung wurde 2 h auf 210 °C erwärmt. Nach Abkühlen wurde der zurückgebliebene weiße Rückstand in Ether aufgenommen. Der dabei zurückbleibende Feststoff wurde durch Filtration entfernt. Unter starken Rühren wurden dann 1 mL (1 g 15.6 mmol) Eisessig bei 80 °C hinzugegeben. Nachdem die Gasbildung beendet war wurde noch für 30 min weiter gerührt und dann zur Vervollständigung der Reaktion für wenige Minuten ein Unterdruck angelegt. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum konnten so 12.54 g (70 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat **7** erhalten werden.

Ausbeute: 12.54 g (70 mmol, 70 %).



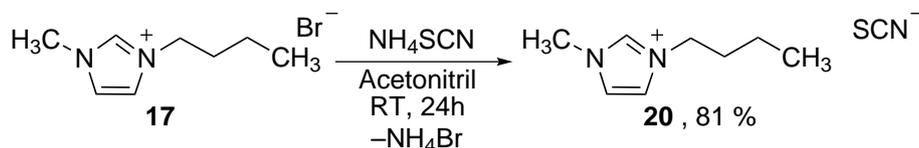
Summenformel: C₈H₁₄N₂O₂, M = 170.21 g/mol.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ[ppm] = 1.42 (t, ³J = 7.31 Hz, 3H, H-2'), 1.58 (s, 3H, CO₂CH₃) 3.85 (t, 3H, H-1''), 4.19 (t, ³J = 7.34 Hz, 2H, H-1'), 7.92 (s, 1H, H-3), 7.90 (s, 1H, H-2), 10.20 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ[ppm] = 15.2 (s, C-2'), 26.1, 36.5 (s, C-1''), 45.5 (s, C-1'), 122.1 (s, C-2), 123.9 (s, C-3), 137.5 (s, C-1), 173.6 (C-Acetat)

7.3 Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumthiocyanaten

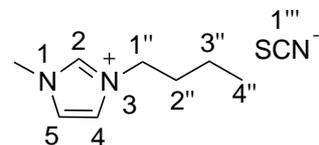
1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



In einem 500 mL Rundkolben wurden 22.9 g (99.0 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 250 mL Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurden 8.0 g (105.0 mmol, 1.1 eq.) Ammoniumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt weitere 24 h unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **20** wurde in einer Ausbeute von 81 % als viskoses klares, oranges Öl erhalten.

Ausbeute: 15.84 g (80.3 mmol, 81 %).

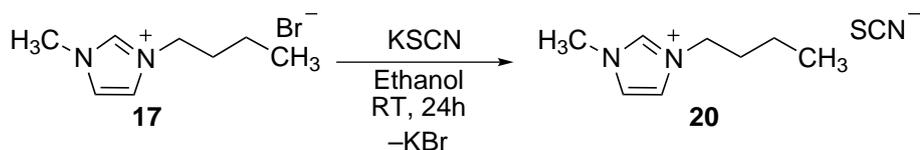
Summenformel: C₉H₁₅N₃S, M = 197.31 g/mol.



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 0.90 (t, ³J = 7.32 Hz, 3H, H-4'), 1.26 (m, ³J = 7.52 Hz, 2H, H-3'), 1.77 (m, ³J = 7.48 Hz, 2H, H-2'), 3.85 (s, 3H, H-1''), 4.17 (t, ³J = 7.23 Hz, 2H, H-1'), 7.71 (s, 1H, H-3), 7.77 (s, 1H, H-2), 9.11 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 13.7 (s, C-4'), 19.3 (s, C-3'), 31.8 (s, C-2'), 36.2 (s, C-1''), 49.0 (s, C-1'), 122.7 (s, C-1'''), 124.1 (s, C-2, C-3), 137.0 (s, C-1).

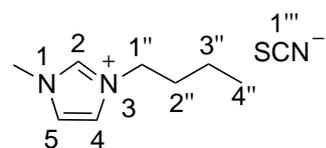
1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



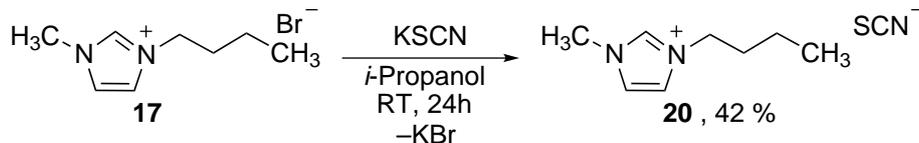
In einem 50 mL Rundkolben wurden 1.1 g (4,76 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 20 mL Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 1.1 g (11.3 mmol, 2.4 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL Ethanol gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt weitere 24 h unter Vakuum getrocknet. Es wurde ein viskoses klares oranges Öl erhalten, welches aber mittels NMR nicht eindeutig als Produkt identifiziert werden konnte.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$, $M = 197.31 \text{ g/mol}$.



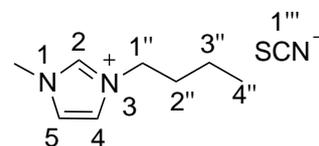
1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



In einem 50 mL Rundkolben wurden 1.1 g (4.76 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 20 mL *iso*-Propanol gelöst. Unter Rühren wurden 1.1 g (11.3 mmol, 2.4 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL *iso*-Propanol gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Tage bei Raumtemperatur gelagert und der neuentstandene Feststoff erneut abfiltriert und mit wenig *iso*-Propanol erneut gewaschen. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von *iso*-Propanol. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **20** wurde mit einer Ausbeute von 42% als viskoses, klares, blaßgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.396 g (2.00 mmol, 42 %).

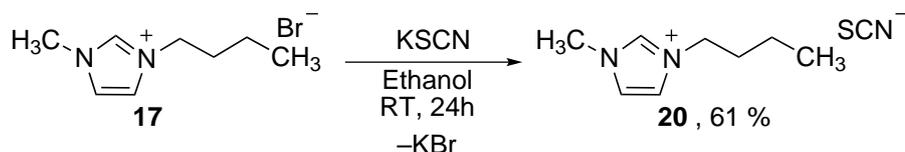
Summenformel: C₉H₁₅N₃S, M = 197.31 g/mol.



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 0.88 (t, ³J = 7.45 Hz, 3H, H-4'), 1.26 (m, ³J = 7.45 Hz, 2H, H-3'), 1.77 (m, ³J = 7.49 Hz, 2H, H-2'), 3.87 (s, 3H, H-1''), 4.18 (t, ³J = 7.22 Hz, 2H, H-1'), 7.70 (s, 1H, H-3), 7.77 (s, 1H, H-2), 9.12 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 13.7 (s, C-4'), 19.3 (s, C-3'), 31.8 (s, C-2'), 36.2 (s, C-1''), 49.1 (s, C-1'), 122.7 (s, C-1'''), 124.1 (s, C-2, C-3), 137.0 (s, C-1).

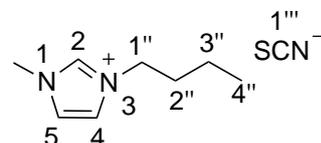
1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



In einem 50 mL Rundkolben wurden 1.1 g (4.76 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 20 mL trockenem Ethanol gelöst. Unter Rühren wurden 0.49 g (5.0 mmol, 1.1 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem Ethanol gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von Ethanol. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **20** wurde mit einer Ausbeute von 61 % als viskoses, klares, blaßgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.573 g (2.9 mmol, 61 %).

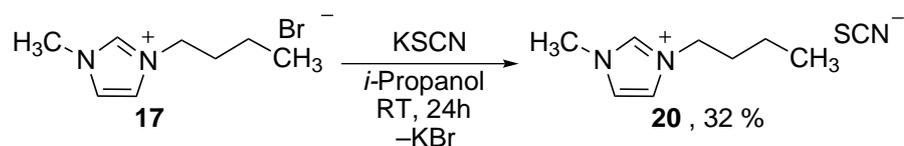
Summenformel: C₉H₁₅N₃S, M = 197.31 g/mol.



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 0.86 (t, ³J = 7.42 Hz, 3H, H-4'), 1.25 (m, ³J = 7.51 Hz, 2H, H-3'), 1.77 (m, ³J = 7.25 Hz, 2H, H-2'), 3.87 (s, 3H, H-1''), 4.19 (t, ³J = 7.15 Hz, 2H, H-1'), 7.71 (s, 1H, H-3), 7.78 (s, 1H, H-2), 9.13 (s, 1H, H-1).

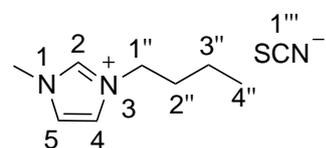
¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 13.7 (s, C-4'), 19.3 (s, C-3'), 31.9 (s, C-2'), 36.2 (s, C-1''), 49.1 (s, C-1'), 122.7 (s, C-1'''), 124.0 (s, C-2, C-3), 137.0 (s, C-1).

1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.55 g (2.38 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 15 mL trockenem *iso*-Propanol gelöst. Unter Rühren wurden 0.25 g (2.57 mmol, 1.1 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem *iso*-Propanol gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Tage bei Raumtemperatur gelagert und der neuentstandene Feststoff nochmal abfiltriert und mit wenig trockenem *iso*-Propanol erneut gewaschen. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von *iso*-Propanol. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **20** wurde mit einer Ausbeute von 32% als viskoses klares blaßgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.150 g (0.76 mmol, 32 %).

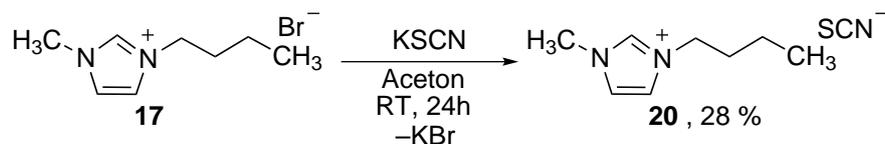


Summenformel: C₉H₁₅N₃S, M = 197.31 g/mol.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 0.88 (t, ³J = 7.31 Hz, 3H, H-4'), 1.26 (m, ³J = 7.50 Hz, 2H, H-3'), 1.76 (m, ³J = 7.47 Hz, 2H, H-2'), 3.85 (s, 3H, H-1''), 4.18 (t, ³J = 7.22 Hz, 2H, H-1'), 7.71 (s, 1H, H-3), 7.77 (s, 1H, H-2), 9.12 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 13.7 (s, C-4'), 19.3 (s, C-3'), 31.8 (s, C-2'), 36.2 (s, C-1''), 49.0 (s, C-1'), 122.7 (s, C-1'''), 124.1 (s, C-2, C-3), 137.0 (s, C-1).

1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



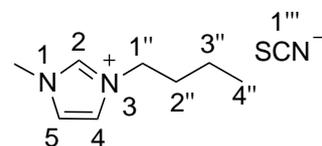
In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.55 g (2.38 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 15 mL trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren wurden 0.25 g (2.57 mmol, 1.1 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem Aceton gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Tage bei Raumtemperatur gelagert und der neuentstandene Feststoff nochmal abfiltriert und mit wenig trockenem Aceton erneut gewaschen. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von Aceton. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **20** wurde mit einer Ausbeute von 28 % als viskoses klares blaßgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 0.131 g (0.67 mmol, 28 %).

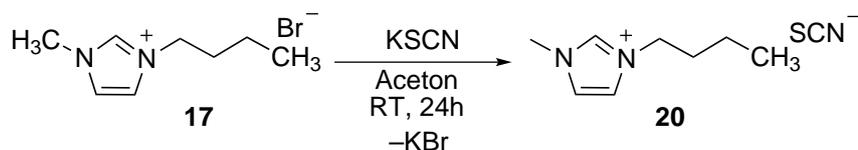
Summenformel: C₉H₁₅N₃S, M = 197.31 g/mol.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 0.90 (t, ³J = 7.44 Hz, 3H, H-4'), 1.25 (m, ³J = 7.51 Hz, 2H, H-3'), 1.76 (m, ³J = 7.44 Hz, 2H, H-2'), 3.85 (s, 3H, H-1''), 4.17 (t, ³J = 7.18 Hz, 2H, H-1'), 7.70 (s, 1H, H-3), 7.77 (s, 1H, H-2), 9.11 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 13.7 (s, C-4'), 19.3 (s, C-3'), 31.8 (s, C-2'), 36.2 (s, C-1''), 49.0 (s, C-1'), 122.7 (s, C-1'''), 124.1 (s, C-2, C-3), 137.0 (s, C-1).



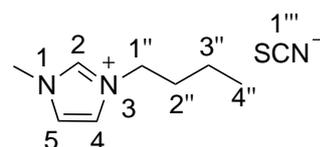
1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



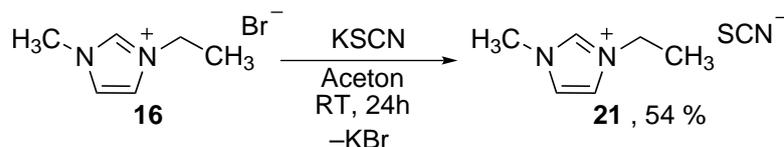
In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.55 g (2.38 mmol, 1.0 eq.) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **17** in 15 mL trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren wurden 0.25 g (2.57 mmol, 1.1 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem Aceton gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Tage bei Raumtemperatur gelagert und der neuentstandene Feststoff nochmal abfiltriert und mit wenig Aceton erneut gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von Aceton. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **20** wurde als viskoses klares blaßgelbes Öl in so geringer Menge erhalten, dass keine Analytik durchgeführt wurde.

Ausbeute: nicht bestimmt.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$, $M = 197.31 \text{ g/mol}$.



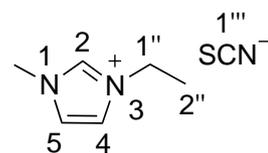
1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.55 g (2.88 mmol, 1.0 eq.) 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumbromid **16** in 15 mL trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren wurden 0.25 g (2.57 mmol, 1.0 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem Aceton gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Tage bei Raumtemperatur gelagert und der neuentstandene Feststoff nochmal abfiltriert und mit wenig trockenem Aceton erneut gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von Aceton. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **21** wurde als viskoses, klares, blaßgelbes Öl mit einer Ausbeute von 54 % erhalten.

Ausbeute: 0.263 g (1.55 mmol, 54 %).

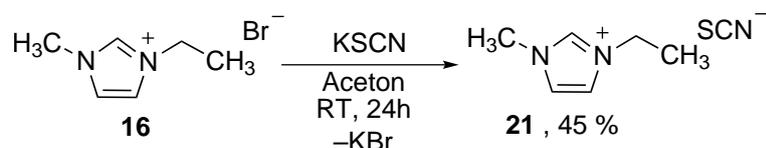
Summenformel: C₇H₁₁N₃S, M = 169.26 g/mol.



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 1.42 (t, ³J = 7.35 Hz, 3H, H-2'), 3.87 (s, 1H, H-1''), 4.21 (t, ³J = 7.38 Hz, 2H, H-1'), 7.69 (s, 1H, H-3), 7.77 (s, 1H, H-2), 9.08 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 15.6 (s, C-2'), 36.2 (s, C-1''), 56.2 (s, C-1'), 122.4 (s, C-2), 124.0 (s, C-3), 130.3 (s, C-1'''), 136.7 (s, C-1).

1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat

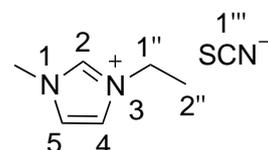


In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.55 g (2.51 mmol, 1.0 eq.) 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumbromid **16** in 15 mL trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren wurden 0.25 g (2.57 mmol, 1.0 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem Aceton gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde drei Tage bei Raumtemperatur gelagert und der neuentstandene Feststoff nochmal abfiltriert und mit wenig trockenem Aceton erneut gewaschen. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von Aceton. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **21** wurde als viskoses, klares, blaßgelbes Öl erhalten. Die Ausbeute betrug 45 %.

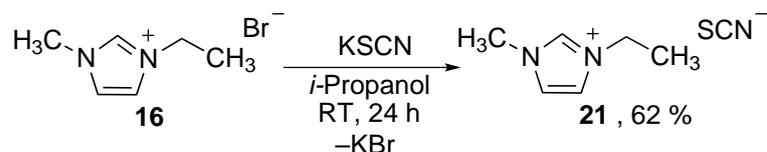
Ausbeute: 0.219 g (1.29 mmol, 45 %).

Summenformel: C₇H₁₁N₃S, M = 169.26 g/mol.

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 1.41 (t, ³J = 7.30 Hz, 3H, H-2'), 3.88 (s, 1H, H-1''), 4.20 (t, ³J = 7.36 Hz, 2H, H-1'), 7.69 (s, 1H, H-3), 7.78 (s, 1H, H-2), 9.11 (s, 1H, H-1).



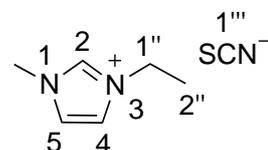
1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat



In einem 50 mL Rundkolben wurden 0.55 g (2.88 mmol, 1.0 eq.) 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumbromid **16** in 15 mL trockenem *iso*-Propanol gelöst. Unter Rühren wurden 0.25 g (2.57 mmol, 1.0 eq.) Kaliumthiocyanat zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 mL trockenem *iso*-Propanol gewaschen. Es wurde eine orange-gelbliche Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Entfernung der farbigen Verunreinigungen erfolgte durch Rühren über Aktivkohle und darauf folgender Filtration über Aluminiumoxid mit Hilfe von *iso*-Propanol. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **21** wurde als viskoses klares blaßgelbes Öl mit einer Ausbeute von 62 % erhalten.

Ausbeute: 0.302 g (1.78 mmol, 62 %).

Summenformel: C₇H₁₁N₃S, M = 169.26 g/mol.



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 1.41 (t, ³J = 7.40 Hz, 3H, H-2'), 3.85 (s, 1H, H-1''), 4.22 (t, ³J = 7.36 Hz, 2H, H-1'), 7.71 (s, 1H, H-3), 7.77 (s, 1H, H-2), 9.10 (s, 1H, H-1).

¹³C-NMR: (300 MHz, DMSO d₆) δ[ppm] = 15.7 (s, C-2'), 35.9 (s, C-1'''), 56.0 (s, C-1'), 122.3 (s, C-2), 123.9 (s, C-3), 131.3 (s, C-1'''), 137.5 (s, C-1).

8 Anhang

Variablen und Konstanten:

W_0	Übergangswahrscheinlichkeit für Nullquantenübergänge
W_1	Übergangswahrscheinlichkeit für Einzelquantenübergänge
W_2	Übergangswahrscheinlichkeit für Doppelquantenübergänge
$f_I\{S\}$	NOE Verstärkung
I_0	Gleichgewichtsintensität des Signals I
S_0	Gleichgewichtsintensität des Signals S
I	Intensität des Signals I
S	Intensität des Signals S
N_1	Anzahl der Kerne im angeregten Zustand
N_0	Anzahl der Kerne im Grundzustand
k	Boltzmann-Konstante
T	absolute Temperatur
α, β	Spinzustände eines Kerns
σ	dipolare Kreuzrelaxationsrate
ρ	dipolare longitudinale Relaxationsrate
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum
m	magnetische Quantenzahl
B_0	magnetische Flussdichte
γ	gyromagnetisches Verhältnis
ν_L	Larmorfrequenz
M_z	Gesamt magnetisierung in Richtung der z-Achse
T_1	Spin-Gitterrelaxationszeit
τ_c	Rotationskorrelationszeit nach Debye
a	Molekylradius
η	Viskosität des Lösungsmittels
R	longitudinale Relaxationsrate
$a_{cross}(\tau_m)$	Intensität eines diagonalen Signals in Abhängigkeit der Mischzeit
$\hat{\rho}$	Dichteoperator
\hat{H}	Hamiltonoperator
Ω	offset des Spins
\hat{I}_n	Magnetisierung längs der n-Achse
p	Kohärenzordnung
Θ	Winkel zwischen zwei Dipolen
D	Selbstdiffusionskoeffizient

Δ	Diffusionszeit
ns	<i>number of scans</i>
sw	<i>spectral width</i>
td	<i>time domain</i>
$O1$	<i>offset</i>
$p1$	Pulsdauer für den ersten Kern
$pl1$	Dämpfungskonstante für den ersten Kern
$d1$	Relaxationsverzögerung
τ_m	Mischzeit
δ	chemische Verschiebung
a	Steigung
b	Achsenabschnitt

Abkürzungsverzeichnis:

ae	arbiträre Einheiten
CIL	chirale ionische Flüssigkeit (von engl. <i>chiral ionic liquid</i>)
COSY	Korrelationspektroskopie (von engl. <i>corellationspectroscopy</i>)
CRAZED	(von engl. <i>verrückt</i> , Backkronym: C OSY r evamped with a symmetric z -gradient e cho d etection)
CTP	Kohärenztransferpfade (von engl. <i>coherence transfer pathways</i>)
[C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im]	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-Kation
[C ₄ C ₁ im]	1-Butyl-2-methylimidazolium-Kation
[C ₄ C ₁ py]	<i>N</i> -1-Butyl-4-picoliniumtetrafluoroborat
[C ₄ C ₁ pyr]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
[C ₈ C ₁ im]	1-Octyl-2-methylimidazolium-Kation
DC	Dünnschichtchromatographie
DCA	Dicynaamid-Anion
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie(-Rechnungen)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
DOSY	Diffusionsgeordnetespektroskopie (von engl. <i>diffusion-ordered spectroscopy</i>)
<i>DQ</i>	Doppelquantenkohärenz
DQF	Doppelquantenfilter
DQF	Doppelquantenfilter
EE	Ethylacetat
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
FID	freier Induktionsabfall (von engl. <i>free induction decay</i>)
FT	Fourier-Transformation
HMBC	heteronukleare Korrelationspektroskopie über mehrere Bindungen (von engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>)
HMQC	heteronukleare Multiple Quantenkorrelationspektroskopie (von engl. <i>heteronuclear multi quantum correlation</i>)
HOESY	zweidimensionale heteronukleare Kern-Overhauser-Spektroskopie (von engl. <i>hetero nuclear-overhauser-effect-spectroscopy</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (von engl. <i>high pressure liquid chromatographie</i>)
IL	ionische Flüssigkeit (von engl. <i>ionic liquid</i>)
LM	Lösungsmittel
MD	Molekulardynamik
MeCN	Acetonitril
MRI	Magnetresonanztomographie (von engl. <i>magnetic resonance imaging</i>)

MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht bestimmt
NMR	Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie (von engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (von engl. <i>nuclear-overhauser-effect</i>)
NOESY	zweidimensionale Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie (von engl. <i>nuclear-overhauser-effect-spectroscopy</i>)
NTf ₂	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidat-Anion
OTf	Trifluormethansulfonat-Anion (kurz Triflat)
PFG	gepulste Feldgradienten (von engl. <i>pulsed field gradients</i>)
RF	Radiofrequenz
RT	Raumtemperatur
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige IL (von engl. <i>room temperatur ionic liquid</i>)
SDF	Sphärische-Dichteverteilungsfunktion (von engl. <i>spherical density-function</i>)
T	Temperatur
t	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
ZQ	Nullquantenkohärenz

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Lingscheid, "Bestimmung inter-ionischer Abstände in ionischen Flüssigkeiten mittels NMR-spektroskopischer Methoden", Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2009**.
- [2] S. Arenz, "Oniumsalze als Lösungsmittel, Reagenz und Ligand in der organischen Synthesechemie", *Dissertation*, Universität zu Köln, **2010**.
- [3] Y. Lingscheid, S. Arenz, R. Giernoth, "Heteronuclear NOE Spectroscopy of Ionic Liquids", *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 261–266.
- [4] J. T. Gerig, "Solute–Solvent Interactions Probed by Intermolecular NOEs", *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5244–5248.
- [5] W. S. Warren, W. Richter, A. H. Andreotti, B. T. Farmer, "Generation of Impossible Cross-Peaks Between Bulk Water and Biomolecules in Solution NMR", *Science* **1993**, *262*, 2005–2009.
- [6] W. Richter, S. Lee, W. Warren, Q. He, "Imaging with intermolecular multiple-quantum coherences in solution nuclear magnetic resonance", *Science* **1995**, *267*, 654–657.
- [7] W. Richter, W. S. Warren, "Intermolecular multiple quantum coherences in liquids", *Concepts Magn. Reson.* **2000**, *12*, 396–409.
- [8] C. O. Tuck, E. Perez, I. T. Horvath, R. A. Sheldon, M. Poliakoff, "Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste", *Science* **2012**, *337*, 695–699.
- [9] R. A. Sheldon, "Utilisation of biomass for sustainable fuels and chemicals: Molecules, methods and metrics", *Catal. Today* **2011**, *167*, 3–13.
- [10] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz,

- R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials", *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [11] S. M. Sen, J. B. Binder, R. T. Raines, C. T. Maravelias, "Conversion of biomass to sugars via ionic liquid hydrolysis: process synthesis and economic evaluation", *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2012**, *6*, 444–452.
- [12] S. Zikeli, B. Wolschner, D. Eichinger, R. Jurkovic, *United States Patent Application: 5094690*, "Process and arrangement for preparing a solution of cellulose", **1992**.
- [13] A. Brandt, M. J. Ray, T. Q. To, D. J. Leak, R. J. Murphy, T. Welton, "Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid–water mixtures", *Green Chem.*, **2011**, *13*, 2489–2499.
- [14] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
- [15] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodriguez, R. D. Rogers, "Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate", *Green Chem.* **2009**, *11*, 646–655.
- [16] B. Zhao, L. Greiner, W. Leitner, "Cellulose solubilities in carboxylate-based ionic liquids", *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2476–2479.
- [17] R. D. Rogers, D. Daly, M. Turner, S. Spear, J. Holbrey, *United States Patent Application: 20070006774*, "Ionic liquid reconstituted cellulose composites as solid support matrices", **2006**.
- [18] R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, "Depolymerization of Cellulose Using Solid Catalysts in Ionic Liquids", *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8167–8170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8047–8050.
- [19] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, "Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume 1-Results of Screening for Potential Candidates From Sugars and Synthesis Gas", *U. S. D. o. Energy* **2004**.
- [20] Y. Su, H. M. Brown, X. Huang, X. Zhou, J. E. Amonette, Z. C. Zhang, "Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical", *Appl. Catal., A.*, **2009**, *361*, 117–122.

- [21] M. J. Earle, K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future", *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [22] P. Walden, "Über die Molekulargröße und Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze", *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Pétersbourg.* **1914**, 405–422.
- [23] T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. 1.", *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [24] J. P. Hallett, T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2", *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- [25] C. Chiappe, D. Pieraccini, "Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity", *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297.
- [26] R. Giernoth, "Task-Specific Ionic Liquids", *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896–2901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834–2839.
- [27] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry", *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 123–150.
- [28] M. Seter, M. J. Thomson, J. Stoimenovski, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, "Dual Active Ionic Liquids and Organic Salts for Inhibition of Microbially Influenced Corrosion", *Chem. Com.* **2012**.
- [29] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, "The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials: Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook", *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1182–1192.
- [30] J. J. Davis, "Task-specific ionic liquids", *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077.
- [31] F. H. Hurley, T. P. Wler, "Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts", *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203–206.
- [32] J. Hallett, T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2.", *Chem. Rev.* **2011**.
- [33] D. Kennedy, C. Drummond, "Large aggregated ions found in some protic ionic liquids", *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5690–5693.

- [34] R. Bini, O. Bortolini, C. Chiappe, D. Pieraccini, T. Siciliano, "Development of Cation/Anion-Interaction: Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements", *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 598–604.
- [35] S. Dorbritz, W. Ruth, U. Kragl, "Investigation on Aggregate Formation of Ionic Liquids", *Adv. Synth. Cat.* **2005**, *347*, 1273–1279.
- [36] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley, I. J. Villar-Garcia, "Vapourisation of ionic liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 982–990.
- [37] P. A. Hunt, I. R. Gould, "Structural Characterization of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride Ion Pair Using ab Initio Methods", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2269–2282.
- [38] H. Weingärtner, "Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen", *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, **2008**, 654–670.
- [39] Z. Meng, A. Dölle, W. Robert Carper, "Gas phase model of an ionic liquid: semi-empirical and ab initio bonding and molecular structure", *J. Mol. Struct-Theochem.* **2002**, *585*, 119–128.
- [40] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, "Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474–16481.
- [41] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, "Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C₂₋₄mim Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177–13184.
- [42] C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, T. G. A. Youngs, "Structure and Solvation in Ionic Liquids", *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1146–1155.
- [43] I. Skarmoutsos, D. Dellis, R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, "Hydrogen Bonding in 1-Butyl- and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids", *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*.
- [44] D. T. Bowron, C. D'Agostino, L. F. Gladden, C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. C. Lagunas, J. McGregor, M. D. Mantle, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs, "Struc-

- ture and Dynamics of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate via Molecular Dynamics and Neutron Diffraction”, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7760–7768.
- [45] C. Hardacre, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs, D. T. Bowron, “Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ($[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $n=4, 6, \text{ and } 8$)”, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 074510.
- [46] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, “Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair”, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [47] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, “Molecular dynamic simulations of ionic liquids: a reliable description of structure, thermodynamics and dynamics”, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2464–2470.
- [48] M. Kohagen, M. Brehm, Y. Lingscheid, R. Giernoth, J. Sangoro, F. Kremer, S. Naumov, C. Iacob, J. Kärger, R. Valiullin, B. Kirchner, “How hydrogen bonds influence the mobility of imidazolium-based ionic liquids. A combined theoretical and experimental study of 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide.”, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 15280–15288.
- [49] M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos, “Interaction of Water with the Model Ionic Liquid $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$: Molecular Dynamics Simulations and Comparison with NMR Data”, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7826–7836.
- [50] F. Bloch, “Nuclear Induction”, *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 460–474.
- [51] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, “Nuclear Induction”, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 127.
- [52] R. Pound, E. Purcell, H. Torrey, “Measurement of Magnetic Resonance Absorption by Nuclear Moments in a Solid”, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 681.
- [53] N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, “Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption”, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 1–37.
- [54] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier Science Limited, Cambridge, **2011**.
- [55] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Wiley, Cambridge, **2011**.

- [56] M. P. Barnett, I. Pelczer, “Pulse sequence editing by symbolic calculation”, *J. Magn. Reson.* **2010**, *204*, 189–195.
- [57] P. Guntert, N. Schaefer, G. Otting, K. Wuthrich, “POMA: A complete Mathematica implementation of the NMR product-operator formalism”, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *101*, 103–105.
- [58] I. Solomon, “Relaxation Processes in a System of Two Spins”, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559–566.
- [59] A. W. Overhauser, “Polarization of Nuclei in Metals”, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411–415.
- [60] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, “Nuclear Magnetic Resonance Spectral Assignments from Nuclear Overhauser Effects”, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5250–5251.
- [61] P. Balaram, A. A. Bothner-By, J. Dadok, “Negative nuclear Overhauser effects as probes of macromolecular structure”, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4015–4017.
- [62] W. Jahnke, H. Widmer, “Protein NMR in biomedical research”, *Cell. Mol. Life Sci.* **2004**, *61*, 580–599.
- [63] S. Macura, R. R. Ernst, “Elucidation of cross relaxation in liquids by two-dimensional NMR spectroscopy”, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 95–117.
- [64] P. L. Rinaldi, “Heteronuclear 2D-NOE spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5167–5168.
- [65] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, Wiley, Oxford, **1989**.
- [66] J. Jeener, A. Vlassenbroek, P. Broekaert, “Unified derivation of the dipolar field and relaxation terms in the Bloch-Redfield equations of liquid NMR”, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1309–1332.
- [67] W. R. Hendee, C. J. Morgan, “Magnetic Resonance Imaging Part I—Physical Principles”, *West. J. Med.* **1984**, *141*, 491.
- [68] G. Galiana, “Biomedical applications of intermolecular multiple quantum coherences”, Dissertation, Princeton University, **2008**.

- [69] R. Kerssebaum, *DOSY and Diffusion by NMR Version 2.0*, Bruker Biospin, Rheinstetten, **2006**.
- [70] D. Bankmann, "Untersuchungen zur Reaktivität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten", Dissertation, Universität zu Köln, **2007**.
- [71] R. Giernoth, "NMR Spectroscopy in Ionic Liquids", *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 263–283.
- [72] J. Dupont, P. S. Souza, R. Burrow, J. Kintzinger, "C-H ··· π Interactions in 1-*N*-Butyl-3-methylimidazolium Tetraphenylborate Molten Salt: Solid and Solution Structures", *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377–2381.
- [73] C. Consorti, P. Souarez, R. D. Souza, R. Burrow, D. Farrah, A. Lough, W. Loh, L. d. Silva, J. Dupont, "Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341–4349.
- [74] S.-T. Lin, M.-F. Ding, C.-W. Chang, S.-S. Lue, "Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts", *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441–9446.
- [75] J. H. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid, W. R. Carper, "Molecular Reorientational Dynamics of the Neat Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate by Measurement of ^{13}C Nuclear Magnetic Relaxation Data", *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 588–594.
- [76] D. G. Davis, "Novel method for determining internuclear distances and correlation times from NMR cross-relaxation rates", *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3471–3472.
- [77] P. S. Pregosin, "NMR spectroscopy and ion pairing: Measuring and understanding how ions interact", *Pure. Appl. Chem.* **2009**, *81*, 615–633.
- [78] C. Hofstetter, P. Wilkinson, T. Pochapsky, "NMR Structure Determination of Ion Pairs Derived from Quinine: A Model for Templating in Asymmetric Phase-Transfer Reductions by BH_4^- -with Implications for Rational Design of Phase-Transfer Catalysts", *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8794–8800.
- [79] T. C. Pochapsky, P. M. Stone, "Study of ion pair solution structure using nuclear overhauser effects: interionic $^1\text{H}^1\text{H}$ and $^{11}\text{B}^1\text{H}$ NOEs in the $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{,BH}_4^-$ -ion pair", *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6714–6715.

- [80] T. C. Pochapsky, P. M. Stone, S. S. Pochapsky, "Interionic contacts in complex ion pairs detected by rotating frame nuclear Overhauser effects", *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *113*, 1460–1462.
- [81] C. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, "Specificity of Interionic Contacts and Estimation of Average Interionic Distances by NOE NMR Measurements in Solution of Cationic Ru(II) Organometallic Complexes Bearing Unsymmetrical Counterions", *Organometallics* **1998**, *18*, 1–3.
- [82] C. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, "Solution Structure Investigation of Ru(II) Complex Ion Pairs: Quantitative NOE Measurements and Determination of Average Interionic Distances", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11020–11028.
- [83] H. Mo, T. Pochapsky, "Intermolecular interactions characterized by nuclear Overhauser effects", *Prog. Nucl. Mag. Res. Spec.* **1997**, *30*, 1–38.
- [84] A. Mele, "NOE experiments for ionic liquids: Tools and strategies", *Chimica oggi* **2010**, 48–55.
- [85] A. Mele, C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, "The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C-H...O and C-H...F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate", *Angew. Chem.* *115*, **2003**, 4500–4502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4364–4366.
- [86] W. Carper, P. Wahlbeck, J. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid, "A Bloembergen–Purcell–Pound ¹³C NMR relaxation study of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 1548–1554.
- [87] D. Nama, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, T. J. Geldbach, P. J. Dyson, "¹H,¹⁹F-HOESY and PGSE diffusion studies on ionic liquids: The effect of co-solvent on structure", *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1907–1911.
- [88] A. Mele, G. Romanò, M. Giannone, E. Ragg, G. Fronza, G. Raos, V. Marcon, "The Local Structure of Ionic Liquids: Cation-Cation NOE Interactions and Internuclear Distances in Neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄]", *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1141–1144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1123–1126.

- [89] S. H. Chung, R. Lopato, S. G. Greenbaum, H. Shirota, E. W. Castner, J. F. Wishart, "Nuclear Magnetic Resonance Study of the Dynamics of Imidazolium Ionic Liquids with $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vs $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Substituents", *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4885–4893.
- [90] G. Annat, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, "Transport Properties in Ionic Liquids and Ionic Liquid Mixtures: The Challenges of NMR Pulsed Field Gradient Diffusion Measurements", *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9018–9024.
- [91] N. Shao, X. Gong, Q. Chen, Y. Cheng, "Fast Screening of Dendrimer-Binding Compounds by Diffusion NMR Techniques", *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*.
- [92] P. Kumar, P. Pregosin, T. Schmid, G. Consiglio, "PGSE diffusion, ^1H - ^{19}F HOESY and NMR studies on several $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\text{Biphemp})]\text{X}$ complexes: detecting positional anion effects", *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 795–800.
- [93] H. Tsuchiya, M. Imanari, S. Ishihara, M. Nakakoshi, K. Nishikawa, H. Seki, M. Tashiro, "NMR Study for Self-aggregation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solution", *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1369–1371.
- [94] B. Qiao, C. Krekeler, R. Berger, L. Delle Site, C. Holm, "Effect of Anions on Static Orientational Correlations, Hydrogen Bonds, and Dynamics in Ionic Liquids: A Simulational Study", *J. Phys. Chem. B* **2008**, 1743–1751.
- [95] C. Bauer, R. Freeman, T. Frenkiel, J. Keeler, A. J. Shaka, "Gaussian pulses", *J. Magn. Reson.* **1984**, *58*, 442–457.
- [96] H. Kessler, H. Oschkinat, C. Griesinger, W. Bermel, "Transformation of Homonuclear Two-Dimensional NMR Techniques into One-Dimensional Techniques Using Gaussian Pulses", *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 106–133.
- [97] D. Martinez, J. Gerig, "Intermolecular ^1H - ^{19}F NOEs in Studies of Fluoroalcohol-Induced Conformations of Peptides and Proteins", *J. Magn. Reson.* **2001**, *152*, 269–275.
- [98] M. Brehm, H. Weber, A. S. Pensado, A. Stark, B. Kirchner, "Proton transfer and polarity changes in ionic liquid–water mixtures: a perspective on hydrogen bonds from ab initio molecular dynamics at the example of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate–water mixtures—Part 1", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5030–5044.

- [99] Y. Yoneda, G. Ebner, T. Takano, F. Nakatsubo, A. Potthast, T. Rosenau, "Synthesis of the perdeuterated cellulose solvents 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM-OAc- d_{14}) and 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BMIM-OAc- d_{18}) and of 2- ^{13}C -butyl-3-methylimidazolium acetate", *J. Labelled Comp. Radiopharm.* **2009**, *52*, 223–226.
- [100] G.-h. Sun, K.-x. Li, C.-g. Sun, "Application of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate to the electrolyte of electrochemical double layer capacitors", *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1444–1450.
- [101] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, "Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion", *J. Mat. Chem.* **2002**, *12*, 3475–3480.
- [102] M. Mackeen, A. Almond, I. Cumpstey, S. C. Enis, E. Kupce, T. D. Butters, A. J. Fairbanks, R. A. Dwek, M. R. Wormald, "The importance of including local correlation times in the calculation of inter-proton distances from NMR measurements: ignoring local correlation times leads to significant errors in the conformational analysis of the Glc α 1–2Glc α linkage by NMR spectroscopy", *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2241–2246.
- [103] A. G. Redfield, "The theory of relaxation processes", *Adv. Magn. Reson.* **1965**, *1*, 1–32.
- [104] J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, "Nuclear magnetic double resonance; the use of difference spectroscopy", *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.* **1982**, *15*, 353–400.
- [105] C. Schröder, T. Rudas, G. Neumayr, W. Gansterer, O. Steinhauser, "Impact of anisotropy on the structure and dynamics of ionic liquids: A computational study of 1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoroacetate", *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044505.
- [106] M. H. Levitt, R. Freeman, "NMR population inversion using a composite pulse", *J. Magn. Reson.* **1979**, *33*, 473–476.
- [107] M. H. Levitt, "Composite Pulses", *Prog. Nucl. Mag. Res. Spec.* **1986**, *18*, 61–122.
- [108] D. M. Grant, R. K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, Weinheim, **1996**.

- [109] F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Y. Zhao, C. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger, C. Holm, "A comparative study of two classical force fields on statics and dynamics of [EMIM][BF₄] investigated via molecular dynamics simulations", *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224501.
- [110] J. Antony, D. Mertens, T. Breitenstein, A. Dolle, P. Wasserscheid, W. Carper, "Molecular structure, reorientational dynamics, and intermolecular interactions in the neat ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Pure. Appl. Chem.* **2004**, *76*, 255–261.
- [111] Z. Liu, S. Huang, W. Wang, "A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12978–12989.
- [112] H. Du, X. Qian, "The effects of acetate anion on cellulose dissolution and reaction in imidazolium ionic liquids", *Carb. Res.* **2011**, *346*, 1985–1990.
- [113] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, "Phase Behavior of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] + [emim][Trifluoroacetate] Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *54*, 108–114.
- [114] "1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate, Sigma-Aldrich", *MSDS-Sicherheitsdatenblatt*, **2011**.
- [115] H. Weingartner, C. Cabrele, C. Herrmann, "How ionic liquids can help to stabilize native proteins", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *351*, *14*, 415–426.
- [116] K. Schneiders, A. Bösmann, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, "Chirality Transfer in Imidazolium Camphorsulfonate Ionic Liquids through Ion Pairing Effects", *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 432–440.
- [117] K. E. Kövér, G. Batta, "Theoretical and practical aspects of one- and two-dimensional heteronuclear overhauser experiments and selective ¹³C T₁-determinations of heteronuclear distances", *Prog. Nucl. Mag. Res. Spec.* **1987**, *19*, 223–266.
- [118] H. Seba, B. Ancian, "2d Heteronuclear Noe Study of Intermolecular Interactions Between a Solute C-13 Nucleus and Nearby Solvent Protons", *J. Magn. Reson.* , **1989**, *84*, 177–183.
- [119] F. Ferrage, A. Piserchio, D. Cowburn, R. Ghose, "On the measurement of 15N-1H nuclear Overhauser effects.", *J. Magn. Reson.* , **2008**, *192*, 302–313.

- [120] C. Renner, M. Schleicher, L. Moroder, T. A. Holak, "Practical aspects of the 2D ^{15}N - ^1H -NOE experiment", *J. Biomol. NMR* **2002**, *23*, 23–33.
- [121] R. T. Branca, G. Galiana, W. S. Warren, "Signal enhancement in CRAZED experiments", *J. Magn. Reson.* , **2007**, *187*, 38–43.
- [122] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, "Further conventions for NMR shielding and chemical shifts (IUPAC Recommendations 2008)", *Pure Appl Chem* , **2008**, *80*, 59–84.
- [123] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, "NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC recommendations 2001)", *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe von Multiquantenkohärenz-NMR-Experimenten die Wechselwirkungen und lokalen Strukturen in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Dabei wurden zunächst bereits etablierter Methoden, durch neue mathematische Betrachtungen, an die Begebenheiten in ionisch flüssigen Phasen angepasst. Auf diese Weise gelang es interionische Abstände in einer Reihe von ILs genauer zu bestimmen. Ausgehend von diesen Arbeiten wurde eine Methode zu Quantifizierung dieser Ergebnisse entwickelt, und damit die realen bevorzugten Abstände der Ionenpaare in mehreren ionischen Flüssigkeiten bestimmt. Diese stimmen gut mit den bereits durch Simulationen und Rechnungen bekannten Abständen überein. Zusätzlich konnte mit Hilfe eines internen Referenzabstandes die realen bevorzugten Abstände der Ionen für eine Auswahl an ionischen Flüssigkeiten erhalten werden.

In dieser Arbeit wurden die ersten intermolekularen Multiquantenkohärenz-Experimente in ionischen Flüssigkeiten gemessen. Gleichzeitig stellen diese Experimente die ersten Anwendungen der CRAZED-Pulsfolge für ein »reales« System dar. Des Weiteren wurden erste systematische Untersuchungen zum Einfluss der Gradientenstärke auf die so erhaltenen Spektren durchgeführt.

Abstract

This thesis describes the development and application of multi-quantum coherence NMR experiments for the investigation of ionic liquids. It was possible to design a fast and versatile method for the measurement of relative inter ionic distances in neat ILs via NOE-Experiments. The new method is a faster and more precise approach to this distances as the already for measurements in dilute solutions established methods. Furthermore, the real inter ionic distances could be calculated by the help of an intra ionic distance standard. All of the obtained distances are in a good agreement with computational data from MD and DFT calculations. Lastly the first CRAZED NMR experiments in ionic liquids were realized. The obtained spectra are the first examples of the use of this experiment on a *real world* problem.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Privatdozenten Dr. Ralf Giernoth betreut worden.

Köln, den 01.12.2012

.....
(Yves Lingscheid)

Bereits erfolgt Teilpublikationen dieser Arbeit

- Y. Lingscheid, S. Arenz, R. Giernoth, »Heteronuclear NOE Spectroscopy of Ionic Liquids«, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 261–266.
- M. Kohagen, M. Brehm, Y. Lingscheid, R. Giernoth, J. Sangoro, F. Kremer, S. Naimov, C. Iacob, J. Kärgler, R. Valiullin, et al., »How Hydrogen Bonds Influence the Mobility of Imidazolium-Based Ionic Liquids. A Combined Theoretical and Experimental Study of 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Bromide«, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 15280–15288.
- R. Giernoth, A. Bröhl, M. Brehm, Y. Lingscheid »Interactions in ionic liquids probed by in situ NMR spectroscopy«, *J. Mol. Liq.*, **2013**.

Persönliche Daten

Name: Yves Lingscheid
Geburtsdatum: 14.09.1982
Geburtsort: Leverkusen
Anschrift: Longericher Straße 351
50739 Köln

Bildungsweg

August 1989 – Juni 1993	Gemeinschaftsgrundschule Lützenkirchen 51381 Leverkusen
Juli 1993 – Mai 2002	Erzbischöfliche Marienschule Leverkusen 51379 Leverkusen
August 2002 – September 2003	Freiwilliger Wehrdienst
Oktober 2003 – September 2009	Studium der Chemie an der Universität zu Köln
November 2006 Januar 2009 März 2009 – September 2009	Diplomchemiker-Vorprüfung Diplomchemiker-Hauptprüfung Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth, Arbeitsthema: »Bestimmung inter-ionischer Abstände in ionischen Flüssigkeiten mittels NMR-spektroskopischer Methoden«
September 2009	Diplom in Chemie mit der Gesamtnote »sehr gut«
Oktober 2009 – November 2012	Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth, Arbeitsthema: »Synthese und Untersuchung ionisch flüssiger Phasen mittels Multiquantenkohärenz- NMR-Experimenten«