

Tabelle 1. Berechnetes Schwingungsspektrum von **6** (BLYP/6-311G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K, aus Pyrolyse von **10**; relative Intensitäten in Klammern).

		Typ [c]	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$
$\nu_1$	$a_g$	NCO str	2265 (i.a.) $^{13}\text{C}$ : 2248	(ca. 2235) [b] 2225.7
$\nu_9$	$b_u$	NCO str	2209 (100.0) [a] $^{13}\text{C}$ : 2165 $^{18}\text{O}$ : 2198	2200.6 (100.0) 2164.9 2184.4
$\nu_2$	$a_g$	NCO str	1451 (i.a.)	(ca. 1460) [b]
$\nu_{10}$	$b_u$	NCO str	1269 (0.5)	
$\nu_3$	$a_g$	NN str	786 (i.a.)	(ca. 840) [b]
$\nu_{11}$	$b_u$	ip	625 (3.8)	661.0 (4.2)
$\nu_4$	$a_g$	ip	595 (i.a.)	
$\nu_8$	$b_g$	oop	506 (i.a.)	
$\nu_6$	$a_u$	oop	494 (1.7)	533.5 (1.7)
$\nu_5$	$a_g$	ip	271 (i.a.)	
$\nu_{12}$	$b_u$	ip	133 (0.5)	
$\nu_7$	$a_u$	oop	72 (0.0)	

Kombinationsbanden (wahrscheinliche Zuordnung): 3660.9 ( $\nu_2 + \nu_9$ ), 3488.7 ( $\nu_1 + \nu_{10}$ ), 3040.6 ( $\nu_3 + \nu_9$ ), 2895.6 ( $\nu_1 + \nu_{11}$ ), 2124.3 ( $\nu_2 + \nu_{11}$ ), 2089.0 ( $\nu_3 + \nu_{10}$ ).

[a] Absolute Intensität: 1731  $\text{km mol}^{-1}$ . [b] Aus Kombinationsbanden errechnet.  
[c] ip = Biegeschwingung in der Ebene; oop = Biegeschwingung aus der Ebene;  
str = Strettschwingung.

aktiven Rassen  $a_u$  und  $b_u$ , wovon nur vier in den von uns untersuchten Wellenzahlbereich ( $5000$ – $400 \text{ cm}^{-1}$ ) fallen sollten. Die drei intensivsten davon lassen sich problemlos mit den gemessenen Banden bei 2201 (NCO-Strettschwingung,  $\nu_9$ ,  $b_u$ ), 661 (Deformationsschwingung in der Ebene,  $\nu_{11}$ ,  $b_u$ ) und 534 (Deformationsschwingung aus der Ebene,  $\nu_6$ ,  $a_u$ ) korrelieren. Die fehlende vierte Grundschatzschwingungsbande (NCO-Strettschwingung,  $\nu_{10}$ ,  $b_u$ ) ist – im Einklang mit der Rechnung – sehr intensitätsschwach. Neben diesen Grundschatzschwingungen lassen sich noch sechs weitere schwache Banden von **6** registrieren, die sich mit Hilfe der Rechnung als Kombinationsbanden aus IR-inaktiven und IR-aktiven Schwingungen deuten lassen (Tabelle 1). Die  $\nu_9$ -Bande ist intensiv genug, um die  $^{13}\text{C}$ - und sogar die  $^{18}\text{O}$ -Banden in natürlicher Häufigkeit beobachtbar zu machen. Die Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Bande (2.2 %) beweist, daß das Molekül zwei symmetriäquivalente C-Atome enthält. Im  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopomer ist die Symmetrie ausreichend gestört, um die Messung der an sich IR-inaktiven  $\nu_1$ -Bande zu gestatten.

Diisocyanat **6** ist bei Bestrahlung mit kurzwelligem (254 oder 193 nm), nicht aber mit langwelligem Licht ( $> 310 \text{ nm}$ ) photolabil, so daß eine Absorption im UV-Bereich auftreten müßte. Tatsächlich tritt eine Elektronenanregungsbande mit  $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$  auf. Die Bandenlage zeigt, daß beim Übergang von einem isolierten Monoisocyanat ( $\text{HCNO}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 167 \text{ nm}$ <sup>[12]</sup>) zu konjugiertem **6** die bathochrome Verschiebung in der gleichen Größenordnung liegt wie im System Ethen/Butadien ( $\lambda_{\text{max}} = 165/217 \text{ nm}$ ).

**6** läßt sich auch durch Umsetzung mit Ethanol identifizieren. Bei der Cokondensation von **6** und Ethanol auf einem 77 K kalten Kühlfinger findet man nach dem Auftauen ausschließlich Hydrazindicarbonsäurediethylester **12**.

Wie stabil ist **6**? Wie oben ausgeführt, überlebt es die Bedingungen der Blitzthermolysen. Dabei findet nur eine geringe Spaltung in NCO-Radikale<sup>[13]</sup> statt. Kondensiert man die dabei aus **10** gebildeten Produkte ohne Verwendung von Argon als Matrixbildner auf ein 80 K kaltes Fenster, so zeigen die IR-Spektren, daß **6** unter diesen Bedingungen durchaus existiert. Beim anschließenden Erwärmten setzt ab etwa 130 K eine Reaktion ein. Bei 190 K sind alle IR-Banden von **6** verschwunden. Während **6** in Substanz bei Raumtemperatur offensichtlich nicht existenzfähig ist, hat es in der verdünnten Gasphase eine wesent-

lich größere Lebensdauer. Wird eine Mischung aus **10** und Argon (1:1000) bei Zimmertemperatur in einer IR-Gasszelle mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt, so kann man in einem sofort danach gemessenen Spektrum die stärkste Absorption von **6** als eine schwache Bande mit deutlichem P- und R-Zweig (Zentrum bei  $2208 \text{ cm}^{-1}$ ) erkennen. Diese Bande nimmt jedoch mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Minuten ab. Eine photochemische Dimerisierung der beiden im Argonkäfig eingeschlossenen CO-Moleküle zu  $\text{C}_2\text{O}_2$  ist bisher nicht gelungen.

Eingegangen am 6. Februar 1996 [Z 8860]

## Stichworte:

Ab-initio-Rechnungen · Dichtefunktionaltheorie · Isocyanate · IR-Spektroskopie · Matrixisolierung

- [1] L. J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)* **1815**, 95, 175.
- [2] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 998–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 936–938.
- [3] Strukturbeweise: a) Mikrowellen-Spektroskopie: F. Stroh, M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 21–26; b) Matrix-IR-Spektren: F. Stroh, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, H. P. Reisenauer, G. Maier, S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, *160*, 105–112.
- [4] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski, T. Stumpf, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1287–1289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1218–1220.
- [5] a) C. Grundmann, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 260; b) C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H.-D. Frommelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *687*, 191–214.
- [6] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Röther, J. Eckwert, *Liebigs Ann.* **1996**, *303*–306, zit. Lit.
- [7] G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 152–153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 155–156.
- [8] J. Eckwert, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1990**.
- [9] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis*, **1976**, 229–230.
- [10] H. Roesky, O. Glems, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1710–1712.
- [11] Gaussian 94, Revision B.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-aham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [12] H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3507–3515.
- [13] D. E. Milligan, M. E. Jacob, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 5157–5168.

## Ein Beweglichkeitsfilter zum Nachweis und zur Identifizierung elektrisch geladener Teilchen in komplexen flüssigen Mischungen mit ENMR-Phasendifferenzspektroskopie \*\*

Stefan R. Heil und Manfred Holz\*

NMR-Experimente können in Anwesenheit eines elektrischen Gleichstroms in der beobachteten Probe (DCNMR) interessante Informationen über elektrisch geladene Spezies in flüssigen Lösungen liefern<sup>[1–4]</sup>. Wir und später auch andere Gruppen demonstrierten damit, daß mit „elektrophoretischer NMR“ (ENMR)<sup>[5]</sup> die Wanderung einfacher Ionen, geladener Moleküle oder geladener molekulare Aggregate im elektrischen Feld beobachtet werden kann und mit Hilfe der Gepulste-

[\*] Dr. M. Holz, Dipl.-Phys. S. R. Heil  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität  
Kaiserstraße 12, D-7612 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/608 3310  
Email: cd59@rz.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Gradienten-Spin-Echo-Methode (PGSE) in eindimensionalen (1D)<sup>[2, 3, 7]</sup> oder zweidimensionalen (2D) ENMR-Experimenten<sup>[5, 6, 8]</sup> die zugehörigen Beweglichkeiten bestimmt werden können. Die 2D-ENMR-Spektroskopie erwies sich insbesondere dann als Methode der Wahl, wenn komplexe Systeme mit geladenen molekularen Aggregaten untersucht werden müssen, da dabei die geladenen von den neutralen Spezies anhand der Tatsache unterschieden werden können, daß die NMR-Linie der geladenen Spezies in einer zweiten Dimension des Spektrums, der „Beweglichkeitsdimension“, erschien.

2D-ENMR-Experimente sind jedoch auf Nuklide mit einem großen gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ , wie  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ , beschränkt und auf Systeme, bei denen relativ große elektrische Felder angelegt werden können, die zu hohen Wanderungsgeschwindigkeiten  $v$  der geladenen Teilchen führen. Folglich wurden bisher nur 2D-ENMR-Experimente mit  $^1\text{H}$  durchgeführt<sup>[4, 5]</sup>. So ist es auch verständlich, daß bei wichtigen anderen Kernen wie  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  oder  $^{31}\text{P}$  die 2D-ENMR-Spektroskopie kaum anwendbar ist. Darüber hinaus muß bei interessierenden Systemen mit einer relativ hohen Ionenkonzentration von mehr als ca. 0.5 M das angelegte elektrische Feld reduziert werden, um eine Erwärmung der Probe wegen des elektrischen Widerstandes zu vermeiden<sup>[4, 5]</sup>. Niedrige elektrische Felder sowie auch kleine Beweglichkeiten, zum Beispiel von großen molekularen Aggregaten, ergeben somit eine niedrige Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  während des Experiments, was wieder dazu führt, daß die Anwendbarkeit der 2D-ENMR-Spektroskopie beschränkt ist. Schließlich sind im Prinzip die 2D-NMR-Experimente, verglichen mit 1D-NMR-Experimenten viel zeitaufwendiger, so daß es generell sinnvoll ist, nach alternativen, schnellen 1D-NMR-Experimenten zu suchen.

Wir zeigen hier, daß es mit einem einfachen 1D-ENMR-Experiment möglich ist, ein „Beweglichkeitsfilter“ zu erzeugen, mit dem aus dem komplexen NMR-Spektrum einer flüssigen Mehrkomponentenmischung die Resonanzsignale von solchen Spezies herausgefiltert werden, die elektrisch geladen sind. Auf diesem Weg wird die elektrische Ladung als ein spektraler Parameter in die 1D-NMR-Spektroskopie eingeführt. Ein solches Experiment sollte aber nicht nur geladene Teilchen, die den beobachteten Kern tragen, nachweisen, sondern es sollte auch gleichzeitig ermöglichen, diese über ihre NMR-Signale zu identifizieren. Durch Wiederholung der Messungen unter Variation der experimentellen Parameter besteht dann weiter die Möglichkeit, die Beweglichkeiten der nachgewiesenen Spezies zu bestimmen.

Wir zeigen die prinzipielle Anwendbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -ENMR auf, die eine Erweiterung der möglichen Anwendungen dieses speziellen Gebietes der NMR mit sich bringt. Aus diesem Grund haben wir für unsere Untersuchungen eine wäßrige Lösung mit drei  $^{13}\text{C}$ -haltigen Komponenten ausgewählt: Acetonitril und Ethanol als neutrale Spezies und das Formiat-Ion als ein gelöstes, geladenes Teilchen.

Die  $^{13}\text{C}$ -Experimente wurden bei 25 °C an einem Bruker-AM-300-Spektrometer bei 75.45 MHz durchgeführt. Die Gradienteneinheit, die Konstantstromquelle für die elektrophoretische Zelle sowie der ENMR-Probenkopf wurden bereits in Lit.<sup>[7]</sup> beschrieben. In der Probenzelle verwendeten wir platinisierte Pt-Elektroden und legten elektrische Felder von typischerweise 0.5–4 V cm $^{-1}$  an, was einem gepulsten elektrischen Strom von 12.5–100 mA in der Probe entsprach. Die einfachste zu verwendende PGSE-Pulssequenz für die ENMR ist in Abbildung 1 dargestellt. Die verwendeten Werte in dieser Gradientenimpulssequenz waren:  $\delta = 1.5$  ms,  $\Delta = 150$  ms, und die Gradientenstärke  $G$  konnte zwischen 0 und ca. 0.5 T m $^{-1}$  variiert werden. Die Zusammensetzung der flüssigen Mischung, gege-

ben durch die Molenbrüche  $x$  der vier Komponenten, war:  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.81$ ,  $x(\text{CH}_3\text{CN}) = 0.06$ ,  $x(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0.05$  und  $x(\text{HCOONa}) = 0.08$ . Die Messungen wurden in freier, d.h. nicht durch ein Gel stabilisierter Lösung durchgeführt.

Die Grundidee unseres Beweglichkeitsfilters wird im folgenden beschrieben. In einem ENMR-Experiment bewegen sich nur geladene Teilchen mit konstanter Driftgeschwindigkeit in einem elektrischen Feld. Diese Driftgeschwindigkeit  $v$  verursacht bei einem PGSE-Experiment eine Phasenverschiebung  $\Delta\phi = \gamma G v \delta \Delta$  des NMR-Signals zur Zeit  $t = 2\tau$ <sup>[4, 5]</sup>, der Zeit, bei der das Spin-Echo sein Maximum erreicht und die Signalakquisition beginnt. Die Größen  $G$ ,  $\Delta$ , und  $2\tau$  sind in Abbildung 1

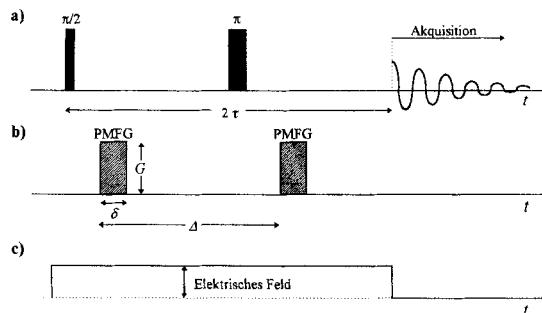


Abb. 1. Pulssequenz für ein PGSE-Experiment in der elektrophoretischen NMR-Spektroskopie. a) Hochfrequenzpulse; b) magnetische Gradientenimpulse; c) an der Probe angelegter elektrischer Feldimpuls. Die Signalaufnahme beginnt zur Zeit  $2\tau$ .

gezeigt. Hier erkennt man auch den Grund für die zuvor genannte Einschränkung der 2D-ENMR-Spektroskopie. In einem solchen Experiment müssen Phasenverschiebungen  $\Delta\phi$  bis annähernd 360° erzeugt werden<sup>[4, 5]</sup>, und da die anwendbaren  $G$ -,  $\Delta$ - und  $\delta$ -Werte aus Gründen der erforderlichen Spin-Echo-Signalintensität begrenzt sind, benötigt man in 2D-ENMR-Experimenten große  $\gamma$ - und  $v$ -Werte.

Wenn man daher zuerst ein NMR-Spektrum, unter Benutzung der PGSE-Sequenz in Abbildung 1, bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes und somit auch eines elektrischen Stromes  $I$  aufnimmt, danach ein zweites ENMR-Spektrum bei Anwesenheit von  $I$  registriert und das erste Spektrum vom zweiten subtrahiert, sollte das Differenzspektrum keine NMR-Signale von ungeladenen Spezies enthalten, da deren Signale in beiden Experimenten theoretisch gleich sind. Im Differenzspektrum ergibt sich daher die Intensität Null für ungeladene Spezies, während die Signale der geladenen eine charakteristische Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  zeigen und somit deren Intensität ungleich Null ist.

Daher führten wir die nachstehend beschriebenen Verfahrensschritte durch und veranschaulichen diese bereits an den Ergebnissen unserer  $^{13}\text{C}$ -ENMR-Experimente (Abb. 2; die Spektren a) und b) geben die unentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der drei zuvor genannten Komponenten im Bereich der höheren chemischen Verschiebungen wieder).

1) Aufnahme der Signale der Mischung (wie in Abb. 1) ohne elektrisches Feld ( $I = 0$ ). – Wenn in einem allerersten Schritt 0) ein Originalspektrum auch noch ohne Gradient aufgenommen wird, entsprechen die Schritte 0) und 1) einem normalen PGSE-Experiment zur Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten<sup>[19]</sup>.

2) Aufnahme der Signale (wie in Abb. 1), diesmal mit elektrischem Feld ( $I \neq 0$ ).

3) Fourier-Transformation und Phasen beider Spektren. Zur Prozedur des Phasens muß eine bekannte Linie einer neutralen

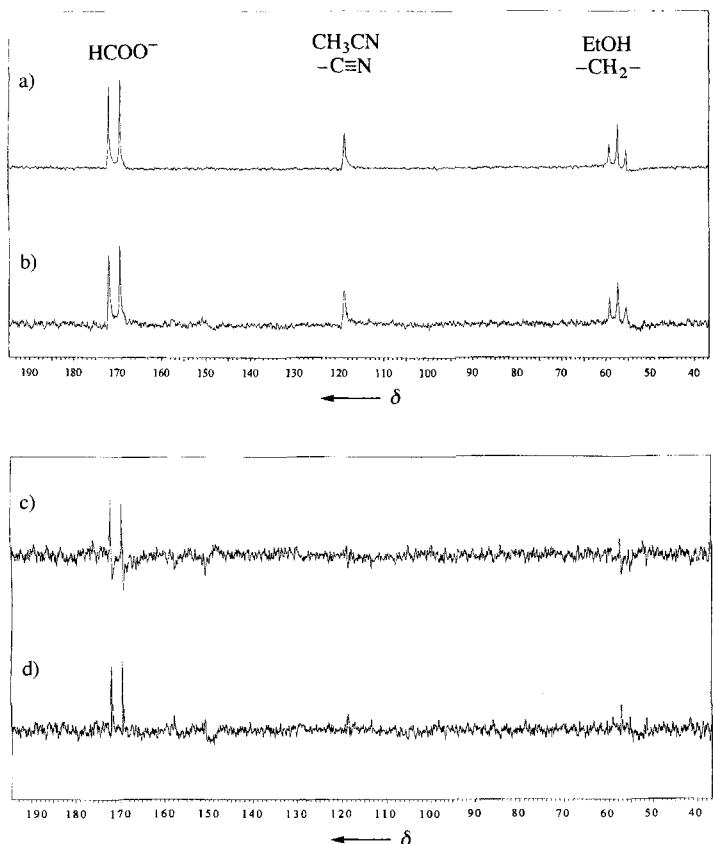


Abb. 2. Der hochfrequente Teil des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums einer Mischung von Wasser, Ethanol, Acetonitril und Natriumformiat, erzeugt mit der in Abbildung 1 gezeigten Pulssequenz. a) elektrisches Feld aus,  $I = 0$ ; b) elektrisches Feld an,  $I \neq 0$ ; c) Phasendifferenzspektrum von a) und b); d) gephasetes Differenzspektrum, das „beweglichkeitsgefilterte“ Spektrum.

Komponente im Spektrum von 1) verwendet werden, und schließlich wird das Spektrum von 2) mit denselben Parametern gephasst (Abb. 2a) und b)). Für NMR-Linien geladener Teilchen ergibt sich im Spektrum von 2) im Vergleich zum Spektrum von 1) eine Phasenverschiebung. – Wir weisen darauf hin, daß, wie in unserem Falle, kleine Phasenverschiebungen  $\Delta\varphi$  z.B. im Bereich von 5 bis  $20^\circ$  durch eine einfache Inspektion des aktuellen Spektrums schwierig festzustellen sind.

4) Beide Spektren werden auf die selbe Intensität normiert, wiederum unter Benutzung der bekannten Linie einer ungeladenen Komponente. – Wir wenden hier eine „Phasendifferenzspektroskopie“ an, und daher spielen die absoluten Intensitäten eine untergeordnete Rolle. (Unseres Wissens ist dies das erste NMR-Phasendifferenzspektroskopie-Experiment, da in der gängigen NMR-Differenzspektroskopie *Linienintensitätsdifferenzen* von Interesse sind<sup>[10]</sup>.)

5) Eine Spektrensubtraktion ergibt das Differenzspektrum (siehe Abb. 2. c)). Die NMR-Linien der neutralen Spezies sind verschwunden, und wir erhalten nur Intensitäten ungleich Null an Positionen von Linien, die von geladenen Spezies herrühren.

6) Zu einer klareren Darstellung kann nun das Differenzspektrum mit weiterer Datenverarbeitung, z.B. weiterem Phasen, optimiert werden (Abb. 2. d)).

Die Betrachtung unserer Ergebnisse in Abbildung 2 zeigt deutlich, daß das vorgeschlagene Beweglichkeitsfilter ausgezeichnet arbeitet, da in den Spektren c) und d), wie erwartet, nur das  $^{13}\text{C}$ -Signal der Formiat-Ionen zu sehen ist. Das kleinere Signal/Rausch (S/R)-Verhältnis in Spektrum b) im Vergleich zu a) wird durch eine geringere Anzahl von Signalakkumulationen

mit  $I \neq 0$  verursacht, da wir Elektrodenprozesse und Erwärmung der Probe auf ein Minimum reduzieren wollten. Weiterhin kann Konvektion das S/R-Verhältnis verschlechtern<sup>[11]</sup>. An den Stellen der  $^{-13}\text{CH}_2$ -Linie von EtOH und der  $^{-13}\text{C} \equiv \text{N}$  Linie von  $\text{CH}_3\text{CN}$  können in den Differenzspektren c) und d) schwache Restsignale im Bereich der Rauschintensität ausgemacht werden, wobei wir jedoch feststellen können, daß dieser kleine Artefakt keinen Einfluß auf die Effektivität des ENMR-Beweglichkeitsfilters hat. Natürlich gehen im Phasendifferenzspektrum die Informationen über die Konzentrationsverhältnisse zwischen den verschiedenen Spezies verloren, diese Verhältnisse können aber leicht aus dem im Schritt 0) gewonnenen Spektrum bestimmt werden, unter Verwendung der im endgültigen Differenzspektrum gewonnenen Linienzuordnungen.

Wir müssen noch einige allgemeine Bemerkungen zur Phasendifferenzspektroskopie anfügen. Aus diesem Grund zeigen wir in Abbildung 3 eine typische NMR-Linie (a) und die phasenverschobene Linie, mit einer  $\Delta\varphi$ -Variation zwischen 0 und  $360^\circ$  (b). Die sich ergebenden Linienformen im Differenzspektrum sind ebenfalls dargestellt (c), und sie zeigen das Verhalten der interessierenden Linie im Differenzspektrum als Funktion des Phasenwinkels. Wir erkennen hier zwei wichtige Tatsachen für die Anwendung der Phasendifferenzspektroskopie. Erstens nimmt die Linienintensität im Differenzspektrum mit zunehmendem  $\Delta\varphi$  zwischen 0 und  $180^\circ$  zu, erreicht bei  $\Delta\varphi = 180^\circ$  die doppelte Intensität der ursprünglichen Linie und nimmt danach bei größeren Winkeln wieder ab. Daher hat diese Methode ihre größte Empfindlichkeit, wenn Phasenverschiebungen im Bereich von  $180^\circ$  erzeugt werden. Trotz der Tatsache, daß die typische Anwendung unseres Beweglichkeitsfilters für Fälle kleiner Phasenverschiebungen gedacht ist, bleibt das experimentelle Ziel, die Erzeugung vergleichsweise großer  $\Delta\varphi$ -Werte bei entsprechender Wahl von  $G$ ,  $\Delta$  und  $\delta$  und des größtmöglichen elektrischen Feldes (und damit größtmöglichen Geschwindigkeiten  $v$ ), erhalten. Zweitens erkennen wir in Abbildung 3, daß in Fällen, bei denen große Phasenverschiebungen im Bereich von  $360^\circ$  auftreten können, z.B. bei Nukliden mit hohem  $\gamma$ -Wert, sich ein Problem ergibt, wenn die Phasenverschiebung exakt  $360^\circ$  oder generell  $n \times 360^\circ$  erreicht. In diesem Fall ist die Intensität im Differenzspektrum Null, und wir wären nicht in der Lage, zwischen neutralen und elektrisch geladenen Spezies zu unterscheiden. Dieses Problem kann jedoch leicht in einem zweiten Schritt überwunden werden, bei dem einer der Parameter  $G$ ,  $\Delta$ ,  $\delta$  oder  $v$  variiert wird, was zu einer von  $360^\circ$  verschiedenen Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  führt. Bei Fällen, wo große Phasenverschiebungen erreicht werden können, sollte die 2D-ENMR-Spektroskopie die Methode der Wahl bleiben.

In bezug auf unser aktuelles Experiment ist es klar, daß nur geladene Teilchen, die Kohlenstoff enthalten, in unserem  $^{13}\text{C}$ -ENMR Experiment detektiert werden können. Daher können im vorliegenden Fall die  $^{23}\text{Na}^+$ -Ionen nicht beobachtet werden. Das Vorzeichen der Ladung des beobachteten Teilchens kann jedoch aus dem Vorzeichen der in einem ENMR-Experiment erzeugten Phasenverschiebung erhalten werden<sup>[4, 5]</sup>. Zusammenfassend können wir feststellen, daß das hier vorgestellte Beweglichkeitsfilter ein gutes Werkzeug zum Nachweis und zur Identifizierung kohlenstoffhaltiger Ionen oder geladener Moleküle in komplexen Mischungen ist, besonders wenn diese geladenen Spezies kein Wasserstoff enthalten, oder nur Wasserstoffatome, die chemischen Austauschprozessen unterliegen. In Analogie dazu sollte dasselbe für geladene Systeme gültig sein, die  $^{29}\text{Si}$ - oder  $^{31}\text{P}$ -Kerne enthalten. Falls, wie in den meisten organischen Ionen oder geladenen molekularen Aggregaten, geeignete Wasserstoffatome vorhanden sind, aber die zuvor aufgeführten Voraussetzungen die Anwendung der 2D-ENMR-Spek-

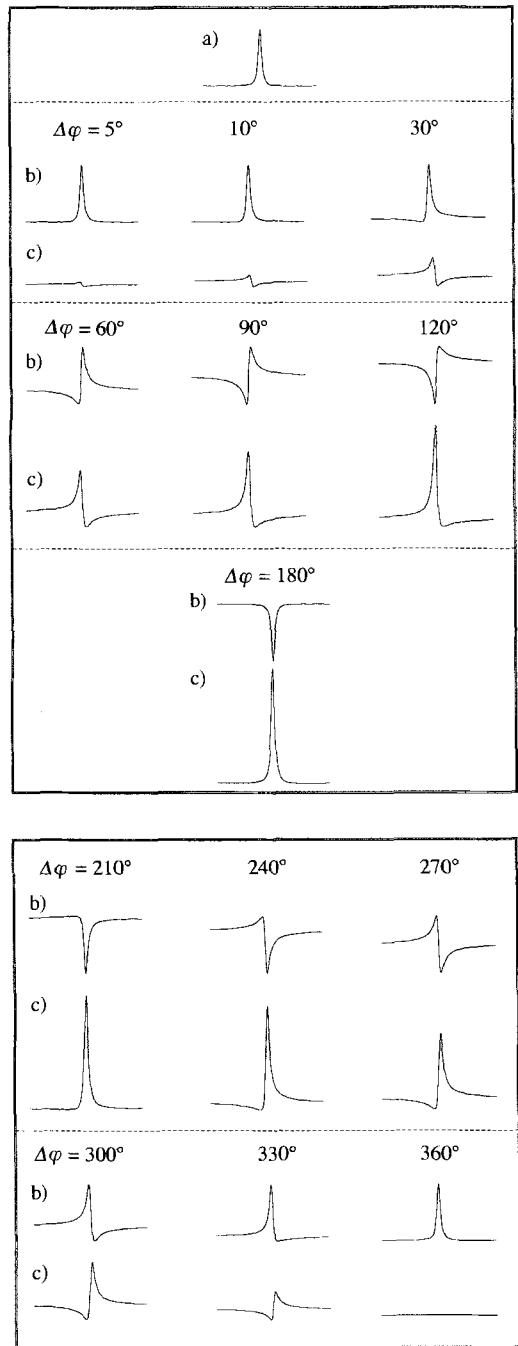


Abb. 3. Signalformen in der „NMR-Phasendifferenzspektroskopie“. a) ursprüngliche, typische NMR-Linie; b) dieselbe Linie wie in a), aber um  $\Delta\varphi$  phasenverschoben auf Grund der Migration des den Kern tragenden Teilchens in einem magnetischen Feldgradienten; c) interessierende Linie im Differenzspektrum.

trokopie verhindern, wird wegen der größeren Empfindlichkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ein analoges  $^1\text{H}$ -ENMR-Beweglichkeitsfilter viel geeigneter sein als heteronukleare ENMR-Spektroskopie. – Ein interessanter Nebenaspekt des Beweglichkeitsfilters könnte seine mögliche Anwendung bei Zuordnungsproblemen sein. Wenn z.B. die geladenen Teilchen einer Mischung bekannt sind, kann ein Beweglichkeitsfilter mit einem leicht modifizierten Verfahren des Phasens, bei dem nun die Linien der geladenen Teilchen im Differenzspektrum verschwinden, zu einer Vereinfachung eines komplexen Spektrums benutzt werden, um so die Zuordnung von Linien unbekannter, ungeladener Spezies zu erleichtern.

In dieser Arbeit konnten wir auch die Durchführbarkeit der  $^{13}\text{C}$ -ENMR-Spektroskopie demonstrieren, und wir wollen noch auf Vor- und Nachteil der  $^{13}\text{C}$ -ENMR-Spektroskopie eingehen. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, ist der Hauptvorteil der große Bereich der chemischen Verschiebung in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, was zu gut auflösbaren Spektren führt, obwohl in der ENMR-Spektroskopie bis jetzt in der Praxis keine Probenrotation angewendet wird. (Natürlich ist eine schaltbare Probenrotation<sup>[1,2]</sup> während der Signalakquisition prinzipiell möglich, wurde aber bisher in ENMR-Spektroskopie noch nicht eingesetzt.) Ein weiterer Vorteil der  $^{13}\text{C}$ -ENMR-Spektroskopie liegt bei den typisch langen  $T_2$ -Relaxationszeiten, mit denen die Verwendung großer  $\Delta$ -Werte möglich ist, die in ENMR-Experimenten von Vorteil sind<sup>[4, 5]</sup>. Der Nachteil der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ist ihre geringe Empfindlichkeit, was relativ hohe Akkumulationszahlen erfordert und bei bestimmten ENMR-Experimenten möglicherweise zu Problemen durch Elektrodenprozesse, z.B. einer Konzentrationsänderung der geladenen Teilchen während des Experiments, führen könnte.

Zum Abschluß soll noch daran erinnert werden, daß neben den zuvor mit dem Beweglichkeitsfilter erhaltenen qualitativen Ergebnissen, wenn nötig, auch quantitative Informationen mit der ENMR-Spektroskopie gewonnen werden können. Wie bereits erwähnt, können solche Informationen über einzelne Komponenten durch Wiederholung des Experiments z.B. mit mehreren  $G$ -Werten gewonnen werden, was auch als „Nebenprodukt“ den translatorischen Diffusionskoeffizienten  $D$  liefert<sup>[9]</sup>. Aus der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$ , z.B. als Funktion des angelegten elektrischen Stromes, kann die elektrophoretische Beweglichkeit  $u$  gewonnen werden. Zum Beispiel erhielten wir in unserem Experiment für die zuvor diskutierte Mischung bei 25°C folgende Werte:  $D(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $D(\text{EtOH}) = 1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  und  $D(\text{HCOO}^-) = 1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ . Die Beweglichkeit des Formiat-Ions wurde zu  $u^- = 6.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  bestimmt. Die hier nur zu Demonstrationszwecken gemessenen Werte ergaben sich aus Experimenten mit fünf  $G$ - oder  $I$ -Werten und haben daher einen relativ großen experimentellen Fehler von  $\pm 15\%$ . Unsere Resultate können nicht mit Literaturdaten verglichen werden, da die verwendete spezielle Mischung bisher noch nicht untersucht wurde. Dennoch möchten wir erwähnen, daß der Diffusionskoeffizient und insbesondere die Beweglichkeit des Formiat-Ions im Vergleich zu Werten in reinem Wasser (z.B.  $u^- = 4.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ) in dieser Mehrkomponentenmischung unerwartet hoch ist. Wir schreiben den Anstieg der translatorischen Mobilität des Ions dem Einfluß der Komponente Acetonitril zu, da wir in der acetonitrifreien Mischung, wie erwartet,  $u$ - und  $D$ -Werte nahe denen in reinem Wasser fanden.

Eingegangen am 28. Februar 1996 [Z 8876]

**Stichworte:** Elektrolyte · Elektrophoretische NMR-Spektroskopie · Flüssige Mischungen · NMR-Spektroskopie

- [1] M. Holz, C. Müller, *J. Magn. Reson.* **1980**, *40*, 595–599.
- [2] M. Holz, C. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 141–147.
- [3] M. Holz, *Prog. NMR Spectrosc.* **1986**, *18*, 327–403.
- [4] M. Holz, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 165–174.
- [5] C. S. Johnson, Jr., Q. He, *Adv. Magn. Reson.* **1989**, *13*, 131–159.
- [6] C. S. Johnson, Jr. in *Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics* (Hrsg.: R. Tycko), Kluwer: Dordrecht, **1994**, S. 455–488.
- [7] M. Holz, D. Seiferling, X. Mao, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *105*, 90–94.
- [8] C. S. Johnson Jr., K. F. Morris, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *101*, 67–73.
- [9] P. Stilbs, *Prog. NMR Spectrosc.* **1987**, *19*, 1–45.
- [10] Siehe z.B.: J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1988**.
- [11] F. M. Coveney, J. H. Strange, E. G. Smith, *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 127–137.
- [12] D. Wu, W. S. Woodward, C. S. Johnson, Jr., *J. Magn. Reson. A* **1993**, *104*, 231–233.