

# Assoziationsgleichgewichte und dynamische Prozesse in glasbildenden Debye-Flüssigkeiten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium

Stefan Bauer

## Danksagung

Zu Beginn dieser Dissertation möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben. An erster Stelle ist hier Prof. Dr. Roland Böhmer zu nennen, der mich auf der Suche nach einer interessanten Doktorarbeit mit der nun über 100 Jahre alten Thematik des Debye-Prozesses vertraut gemacht hat und dessen Bürotür immer offen stand. Für die Übernahme des Zweitgutachtens und der damit verbundenen Arbeit bedanke ich mich bei Prof. Dr. Metin Tolan. Mit seiner langjährigen Erfahrung im Bereich der Schwingungsspektroskopie half mir Prof. Dr. Hans Jürgen Weber bei meinen ersten Schritten mit dieser vielseitigen Methode. Außerdem würde diese Dissertation ohne die kompetente Unterstützung von Dr. Catalin Gainaru sicher nicht in ihrer jetzigen Form vorliegen.

Ein großer Dank geht ebenfalls an Anja Sapsford, die mir trotz ihres chronischen Zeitmangels stets mit Rat und Tat in jeglicher Hinsicht zur Seite stand, an Dirk Schemionek, der bei technischen Problemen, speziell bei der Konstruktion der Infrarot-Elektroabsorptionszelle, gute Vorschläge hatte sowie an Günter Kollmann für die geduldige Präparation der NMR-Proben. Hier ist auch Prof. Dr. Herbert Zimmermann zu erwähnen, der mit seinen fundierten Kenntnissen in Bereich der Isotopenmarkierung die Kapitel 11 und 13 überhaupt erst ermöglichte.

Ebenso möchte ich mich bei Michael Storek und Mischa Adjei-Acheamfour für zahlreiche Hilfestellungen bei Fragen bezüglich der kernmagnetischen Resonanz sowie bei allen Mitarbeitern am Lehrstuhl Experimentelle Physik E3 für ein freundliches und entspanntes Arbeitsklima bedanken.

Abschließend richtet sich mein allerherzlichstes Dankeschön an meine Eltern und Großeltern, die mir auf meinem bisherigen Bildungsweg immer unter die Arme gegriffen haben, sowie an meine Partnerin Nadine für ihre bedingungslose Liebe.

1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer

2. Gutachter: Prof. Dr. Metin Tolan

Eingereicht am 30.03.2015

Disputation am 12.05.2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Wasserstoffbrücken und der Debye-Prozess</b>	<b>1</b>
<b>II. Methodische Grundlagen</b>	<b>7</b>
1. Infrarotspektroskopie . . . . .	8
1.1. Normalmoden . . . . .	9
1.2. Der harmonische Oszillator . . . . .	10
1.3. Infrarotabsorption . . . . .	11
1.4. Anharmonizität . . . . .	13
1.5. Gekoppelte Schwingungen . . . . .	15
2. Kernmagnetische Resonanz . . . . .	17
2.1. Der Kernspin im Magnetfeld . . . . .	17
2.2. Interne und externe Wechselwirkungen des Kernspins . . . . .	18
2.3. Relaxationsmechanismen . . . . .	21
2.4. Gepulste Experimente . . . . .	24
2.5. Das Pake-Spektrum . . . . .	29
<b>III. Probensysteme und deren Präparation</b>	<b>31</b>
3. Mono- und Polyalkohole . . . . .	32
4. Sekundäre Amide . . . . .	35
5. Isotopomere von Ibuprofen . . . . .	36
<b>IV. Intramolekulare und externe Einflüsse auf OH- und NH-Obertonspektren</b>	<b>39</b>
6. Funktionelle Gruppen am Beispiel des Molekülrestes 2-Ethyl-1-Hexan . . . . .	40
7. Der erste OH-Oberton bei Monoalkoholen . . . . .	43
7.1. Nomenklatur Wasserstoffbrücken gebundener OH-Gruppen . . . . .	43
7.2. Prinzipielle Vorgehensweise bei der Obertonanalyse . . . . .	44
7.3. Strukturelle Implikationen . . . . .	44
7.4. Effekt der molaren Masse . . . . .	45
7.5. Sterische Hinderung am Beispiel von <i>N</i> -Methyl-3-Heptanol . . . . .	47
8. Temperaturabhängigkeit der OH- und NH-Oberschwingungen . . . . .	50
8.1. Der Monoalkohol 1-Butanol . . . . .	50
8.2. Einfluss sterischer Hinderung . . . . .	53
8.3. Mono- und Polyalkohole im Vergleich . . . . .	56
8.4. NH-Obertonspektren der Amid-Mischung . . . . .	58

9.	Binäre Mischungen mit Monoalkoholen . . . . .	63
9.1.	Spektraler Einfluss eines deuterierten Lösungsmittels . . . . .	63
9.2.	Monoalkohole verdünnt mit bromierten Derivaten . . . . .	64
9.3.	4-Methyl-3-Heptanol in Mischung mit Monoalkoholen . . . . .	67
10.	Anharmonizität in den Strukturisomeren 2E1H und 4M3H . . . . .	70
<b>V. NMR-Untersuchung der Hydroxyl-Dynamik in deuterierten Probensystemen</b>		<b>73</b>
11.	Vergleich der OD-Dynamik in den Strukturisomeren 4M3H und 2E1H . . . . .	74
11.1.	Longitudinales Relaxationsverhalten . . . . .	74
11.2.	Analyse von Korrelationszeiten . . . . .	76
12.	Wasserstoffbrücken-Dynamik im Amid-Mischsystem . . . . .	79
12.1.	Vergleich von Protonen- und Deuteronen- $T_1$ -Zeiten . . . . .	79
12.2.	ND-Dynamik in der unterkühlten Flüssigkeit . . . . .	81
12.3.	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten . . . . .	82
13.	Molekulare Bewegungen in selektiv deuteriertem Ibuprofen . . . . .	85
13.1.	Analyse der $T_1$ - und $T_2$ -Zeiten der Isotopomere . . . . .	85
13.2.	Zeitkonstanten der dynamischen Prozesse . . . . .	88
<b>VI. Diskussion</b>		<b>91</b>
14.	Supramolekulares Aggregationsverhalten . . . . .	92
14.1.	Aggregationspotential bei Raumtemperatur . . . . .	92
14.2.	Hoch- und Tieftemperatur-Assoziation . . . . .	94
14.3.	Clustergröße supramolekularer Strukturen . . . . .	102
15.	Konsequenzen der Anharmonizität . . . . .	106
16.	Relaxationskarte sekundärer Amide . . . . .	109
17.	Geometrie des $\gamma$ -Prozesses in Ibuprofen . . . . .	111
<b>VII. Zusammenfassung</b>		<b>113</b>
<b>VIII. Literaturverzeichnis</b>		<b>117</b>
<b>IX. Publikationen</b>		<b>129</b>
<b>X. Anhang</b>		<b>131</b>
18.	Untergrund- und Dichte-Korrektur der Nahinfrarotspektren . . . . .	131
19.	Aufbau und Implementierung einer Heizzelle . . . . .	132
20.	Nahinfrarot-Elektroabsorption . . . . .	133
21.	Ergänzende Nahinfrarot- und Pake-Spektren . . . . .	137



---

# I. Wasserstoffbrücken und der Debye-Prozess

Wasserstoffbrücken-Bindungen sind in der Natur von fundamentaler Bedeutung z.B. für die Stabilisierung der doppelhelikalen Struktur der Desoxyribonukleinsäure (DNS) oder bei der Bildung von Sekundär-, Tertiär- und Quartärstrukturen bei Proteinen. Aber auch eine Vielzahl der physikalischen Eigenschaften von Wasser, *das* grundlegende Element für die Existenz irdischen Lebens, sind geprägt von Wasserstoffbrücken, so z.B. dessen flüssige Phase zwischen 0 °C und 100 °C oder seine hohe Dielektrizitätskonstante, die alltäglich bei der Verwendung eines Mikrowellengerätes ausgenutzt wird [Fra72].

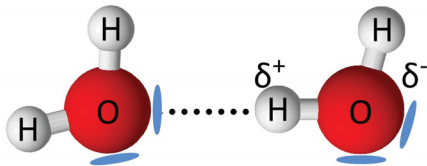


Abb. I.1. H-Brücke bei Wasser

Zur Untersuchung dieser anomal starken Mikrowellenabsorption wurde das Konzept der Wasserstoffbrücke (kurz H-Brücke) eingeführt [Lat20]. Darunter versteht man die attraktive Wechselwirkung eines kovalent gebundenen Protons mit einem freien Elektronenpaar eines anderen Moleküls, siehe Abbildung I.1, wofür die XH-Bindung allerdings polar sein muss. Die dann entstehende positive Partialladung  $\delta^+$  am Proton und damit auch die Bindungsenergie der H-Brücke ist umso größer, je elektronegativer das X-Atom ist. So findet man z.B. in Fluorwasserstoff HF aufgrund der hohen Elektronegativität von Fluor eine der stärksten Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül kann jedoch nicht nur eine sondern mehrere Wasserstoffbrücken-Bindungen gleichzeitig ausbilden, was zu einer weitreichenden intermolekularen Vernetzung führt. Aufgrund der zahlreichen Anomalien und seiner schlechten Unterkühlbarkeit eignet sich Wasser nur bedingt zur Untersuchung von H-Brücken. Bessere Modellsysteme sind z.B. Monohydroxy- (kurz Mono-) Alkohole mit nur einer Hydroxylgruppe, siehe Kapitel 3, die ebenfalls supramolekulare Wasserstoffbrücken-gebundene Strukturen bilden [Bro89] und in einem großen Temperaturbereich studiert werden können.

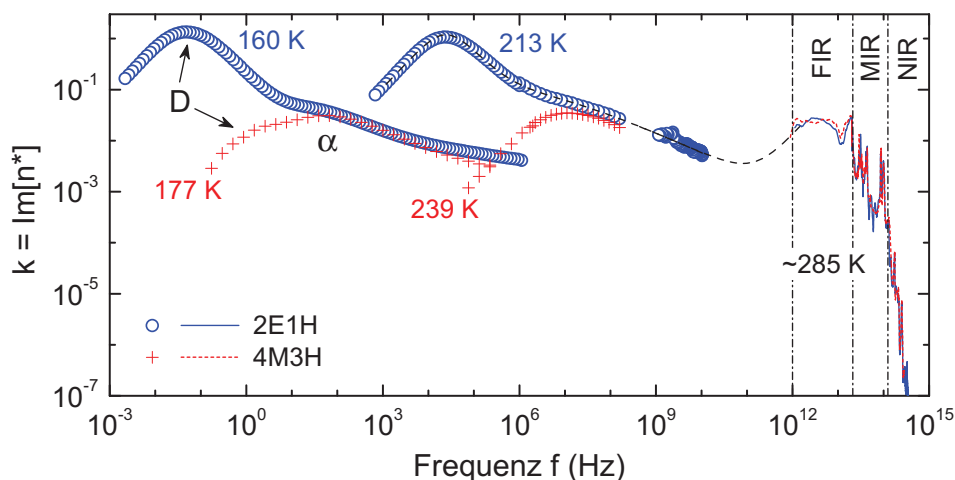


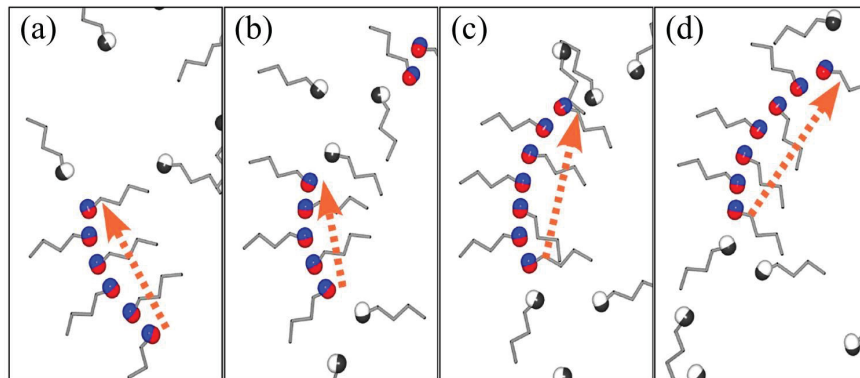
Abb. I.2. Imaginärteil  $k$  des komplexen Brechungsindex von 2E1H und 4M3H für jeweils drei Temperaturen. Strukturelle ( $\alpha$ ) und Debye-Relaxation (D) sind gekennzeichnet. Fern- (FIR), mittlere (MIR) und Nahinfrarotspektren (NIR) sind für  $\sim 285$  K abgebildet und durch vertikale Geraden getrennt. Die gestrichelte Linie dient der Vervollständigung. Nach [Bau15b].

Für zwei dieser Monoalkohole ist das elektrische Absorptionsspektrum in Form des Imaginärteils  $k$  des komplexen Brechungsindex  $n^* = n - ik$  in Abbildung I.2 dargestellt. Die Berechnung von  $k$  aus dielektrischen und Infrarotspektren ist in [Bau15b] aufgeführt. Auffällig ist, dass für 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H) neben der strukturellen ( $\alpha$ -) Relaxation ein langsamerer, mono-exponentieller sog. Debye-Prozess [Deb13] auftaucht, der das Spektrum dominiert. In 4-Methyl-3-Heptanol (4M3H) ist diese Debye-Relaxation hingegen nur als schwach ausgeprägte niederfrequente Schulter bei tiefen Temperaturen zu sehen. Zahlreiche Modelle wurden zur Aufklärung der mikroskopischen Ursachen des Debye-Prozesses entwickelt, oft mit mehr oder weniger großem Erfolg [Böh14]. Das kürzlich vorgestellte Modell transienter Ketten [El 08, Gai10b, Gai11] scheint hingegen vielversprechend zu sein.

### A. Das Modell transienter Alkohol-Ketten

Abbildung I.3 (a) zeigt Monoalkohol-Moleküle, die sich entweder frei bewegen (schwarz-weiß) oder Teil einer Wasserstoffbrücken-gebundenen Struktur sind (rot-blau). Die Dipolmomente der polaren OH-Bindungen einer solchen transienten Kette bilden einen supramolekularen End-zu-End-Vektor, der die in 2E1H bei 160 K um einen Faktor von  $\sim 33$  höhere elektrische Absorption des Debye-Prozesses verglichen mit der  $\alpha$ -Relaxation erklärt [Gai11], in Übereinstimmung mit Ergebnissen für 1-Butanol (BuOH) [Gai10b].

Die zeitliche Entwicklung der Alkohol-Kette ist in den Bildern I.3 (b), (c) und (d) visualisiert. Durch stetiges anfügen freier Monoalkohole an die Suprastruktur und gleichzeitiges aufbrechen bestehender Wasserstoffbrücken an den Enden reorientiert sich der End-zu-End-Dipolmomentvektor auf einer Zeitskala  $\tau_D \gg \tau_\alpha$ , die deutlich langsamer als die der strukturellen Relaxation ist. Diffusionsmessungen an BuOH [Led11] und 2E1H [Sch11] bestätigen, dass in diesen Debye-Flüssigkeiten einzelne Monoalkohole diffundieren. Durch den stochastischen Prozess der Assoziation und Dissoziation ist nur eine mittlere Kettenlänge existent und die Aufenthaltszeit  $\tau_{OH}$  eines Moleküls in einer Suprastruktur ist typischerweise  $\tau_D > \tau_{OH} > \tau_\alpha$  [Sch12].



**Abb. I.3.** (a) Schematische Darstellung des Modells transienter Alkohol-Ketten für BuOH. H-Brücken-gebundene Hydroxylgruppen (rot-blau) und freie Monoalkohole (schwarz-weiß) sind abgebildet. Der Pfeil repräsentiert den End-zu-End-Dipolmomentvektor, dessen zeitliche Evolution in (b), (c) und (d) dargestellt ist. Aus [Gai10b].

Aufgrund der sterisch gehinderten Hydroxylgruppe wird die Ausbildung langer linearer Alkohol-Ketten in 4M3H unterdrückt und zyklische oder ringförmige supramolekulare Strukturen dominieren [Joh68,Dan68a,Dan68b,Mur02,Sin13] in denen der End-zu-End-Dipolmomentvektor aller OH-Bindungen praktisch null ist, der Debye-Prozess verschwindet. Erst bei tiefen Temperaturen taucht dieser im Absorptionsspektrum von 4M3H als schwach ausgeprägte niederfrequente Schulter der  $\alpha$ -Relaxation auf, siehe Abbildung I.2.

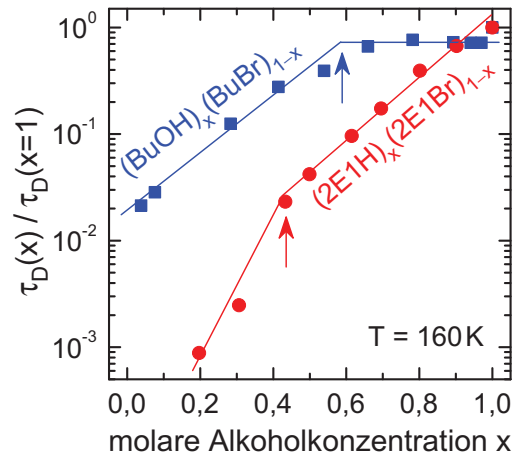
Da der Debye-Prozess in Monoalkoholen direkt mit Wasserstoffbrücken-gebundenen Strukturen verknüpft ist, erscheint es sinnvoll neben der dielektrischen Spektroskopie und kürzlich auch rheologischen Messungen [Gai14] experimentelle Methoden anzuwenden, die sensitiv auf die OH-Gruppe sind. Hierfür bietet sich z.B. die Kernmagnetische Resonanz (NMR) an deuterierten Hydroxyl-Gruppen an. Aber auch Protonen- oder  $^{17}\text{O}$ -NMR-Untersuchungen gewährleisten entsprechend hohe Sensitivität. Allerdings kann damit nicht zwischen offenen und geschlossenen Wasserstoffbrücken unterschieden werden. Interessant erscheint hierbei die Verwendung der Infrarotspektroskopie, dessen typische experimentelle Zeitskala mit  $f^{-1} \approx 10^{-12} - 10^{-15}$  s, siehe Abbildung I.2, kleiner ist als die mittlere Zeitskala  $\tau_{\text{OH}} > 10^{-11}$  s (für BuOH bei  $T < 300$  K [Gai10b]) des Schließens und Öffnens einer H-Brücke. Während eine Auflösung der Grundschiwingung gebundener und ungebundener Hydroxyl-Gruppen nur bei hohen Temperaturen möglich ist [Pao05,Pal06], wird bei der Betrachtung des ersten OH-Obertons solch eine Trennung über einen großen Temperaturbereich zugänglich. Ein möglicher Zusammenhang zwischen der Stärke des Debye-Prozesses und der Bandenstruktur von Nahinfrarotspektren wurde jedoch noch nicht systematisch untersucht. Dabei ergeben sich u.a. folgende Fragestellungen, deren Beantwortung Ziel dieser Arbeit ist:

- Wie wirkt sich die Stärke des Debye-Prozesses auf die Bandenstruktur im Bereich des ersten OH-Obertons aus? ( $\rightarrow$  Kapitel 7.3 und 7.5)
- Gibt es diesbezüglich Unterschiede in der thermischen Entwicklung einzelner OH-Banden? ( $\rightarrow$  Kapitel 8)
- Kann die mikroskopische Ursache der aus dielektrischen Messungen [Gai11, Led11] bekannten Verhaltensänderung nahe 250 K aufgeklärt werden? ( $\rightarrow$  Kapitel 14.2)

## **B. Der Debye-Prozess in Alkohol-Mischungen**

Neben dem Einfluss einer sterisch gehinderten Hydroxylgruppe oder einer Veränderung der Temperatur führt z.B. auch ein erhöhter Druck [Paw13] oder die Verdünnung von Monoalkoholen mit unpolaren Lösungsmitteln [Cza94] zu einer Beeinträchtigung des Wasserstoffbrücken-Netzwerkes. Durch den Einsatz polarer Substanzen wie z.B. bromierter Derivate

**Abb. I.4** Konzentrationsabhängiges Verhältnis der auf  $x = 1$  normierten Debye-Relaxationszeiten  $\tau_D$  für die binären Alkohol-Mischsysteme  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und  $(2\text{E1H})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  bei  $T \approx 160\text{ K}$ . Ein-gezeichnete Linien und Pfeile verdeutlichen das Auftreten einer kritischen Konzentration  $x_c$ . Nach [El 08, Pre12].



ist darüber hinaus eine Separation von struktureller und Debye-Relaxation möglich, die in der Alkohol-Mischung von 1-Butanol mit 1-Butylbromid  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  mehr als vier Frequenz-Dekaden beträgt [El 08, Led11, Pre12]. Kürzlich konnte außerdem die Stärke des Debye-Prozesses in einem Mischsystem  $(4\text{M3H})_x(2\text{H1D})_{1-x}$  bestehend aus zwei Monoalkoholen mit schwach ausgeprägten Debye-Relaxationen, 4M3H und 2-Hexyl-1-Dekanol (2H1D), um das Zehnfache erhöht werden [Bie14].

Bei einer Analyse konzentrationsabhängiger dielektrischer Spektren zeigte sich in  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  [El 08] und einem ähnlichen Mischsystem von 2E1H mit 2-Ethyl-1-Hexylbromid [Pre12] u.a. für die Debye-Relaxationszeiten  $\tau_D$  eine kritische Konzentration  $x_c$ , siehe Abbildung I.4, bei der eine deutliche Verhaltensänderung stattfindet. Da eine Verdünnung von Monoalkoholen deren mittleren Abstand zueinander erhöht und somit auch das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht beeinflusst, kann das Auftreten dieser kritischen Konzentration mit einer Veränderung der supramolekularen Aggregation in Verbindung gebracht werden. Dabei ist unklar, ob die Verringerung von  $\tau_D$  für molare Alkoholkonzentrationen  $x < x_c$  das Resultat einer kleiner werdenden Länge von BuOH-Ketten ist oder ob deren Anzahl sinkt. Erste Hinweise deuten daraufhin, dass die mittlere Kettenlänge konzentrationsunabhängig ist [El 08]. Dies soll durch zusätzliche Nahinfrarot-Experimente überprüft werden.

- Welchen Einfluss hat die Verdünnung mit bromierten Derivaten auf das Wasserstoffbrücken-Netzwerk? (→ Kapitel 9.2)
- Taucht bei der Analyse konzentrationsabhängiger Nahinfrarotspektren ebenfalls eine kritische Konzentration auf? (→ Kapitel 9.2 und 9.3)
- Wie wirkt sich die Verstärkung des Debye-Prozesses in einer  $(4\text{M3H})_x(2\text{H1D})_{1-x}$  Mischung auf die Bandenstruktur des ersten OH-Obertons aus? (→ Kapitel 9.3)

### **C. Universalität des Debye-Prozesses**

Das Auftreten einer mono-exponentiellen dielektrischen Relaxation ist jedoch nicht nur auf die Stoffgruppe der Monoalkohole beschränkt. Auch in sekundären Amiden mit einer polaren NH-Bindung bzw. in deren binären Mischsystemen zeigt sich ein ausgeprägter Debye-Prozess [Bas64, Dan68c, Bar02b, Wan05] und lässt ein ähnliches supramolekulares Aggregationsverhalten wie in Monoalkoholen vermuten [Was78, Lud98, Tra08]. Eine Überprüfung dieser These mit Methoden der Infrarot- und kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie ist Teil der vorliegenden Dissertation.

Für das Pharmazeutikum Ibuprofen mit einer funktionellen Carboxylgruppe konnte ebenfalls eine wenn auch schwache Debye-artige Relaxation nachgewiesen werden [Brá08, Aff10, ADR11]. Da für Carbonsäuren im Gegensatz zu linearen Monoalkohol-Ketten zyklische Dimerstrukturen die dominante supramolekulare Spezies sind [Abe14], stellt sich die Frage nach der Ursache des Debye-Prozesses in Ibuprofen. Kürzliche infrarotspektroskopische und dielektrische Untersuchungen vermuten eine Konformationsänderungen der Carboxylgruppe [ADR13], die jedoch auch mit der Existenz des sog.  $\gamma$ -Prozesses in Verbindung gebracht wird. Zur Aufklärung dieses komplexen Zusammenhanges bedarf es weiterer Experimente, die in Kapitel 13 in Form von Deuteronen-NMR-Untersuchungen durchgeführt werden.

- Zeigen Stoffe mit einer funktionellen NH-Gruppe ein ähnliches supramolekulares Aggregationsverhalten wie Monoalkohole? (→ Kapitel 8.4 und 12)
- Welche Bedeutung hat die Carboxylgruppe in Wasserstoffbrücken-gebundenem Ibuprofen für dessen Dynamik? (→ Kapitel 13)

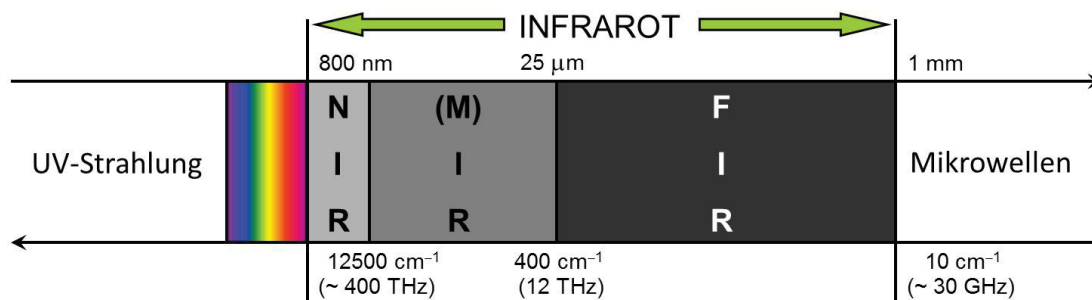
---

## II. Methodische Grundlagen

1.	Infrarotspektroskopie . . . . .	8
1.1.	Normalmoden . . . . .	9
1.2.	Der harmonische Oszillator . . . . .	10
1.3.	Infrarotabsorption . . . . .	11
1.4.	Anharmonizität . . . . .	13
1.5.	Gekoppelte Schwingungen . . . . .	15
2.	Kernmagnetische Resonanz . . . . .	17
2.1.	Der Kernspin im Magnetfeld . . . . .	17
2.2.	Interne und externe Wechselwirkungen des Kernspins . . . . .	18
2.3.	Relaxationsmechanismen . . . . .	21
2.4.	Gepulste Experimente . . . . .	24
2.5.	Das Pake-Spektrum . . . . .	29

# 1. Infrarotspektroskopie

Unter Infrarot oder Wärmestrahlung versteht man im Allgemeinen elektromagnetische Wellen mit Energien im Bereich zwischen sichtbarem Licht ( $\lambda < 800 \text{ nm}$ ) und Mikrowellenstrahlung ( $\lambda > 1 \text{ mm}$ ). Übergänge zwischen diesen Bereichen sind fließend und nicht exakt definierbar. Infrarotstrahlung selbst kann weiter unterteilt werden in fernes, mittleres und nahes Infrarot mit jeweils selektiver Anregbarkeit bestimmter Schwingungsformen.



**Abb. 1.1.** Einordnung von Infrarotstrahlung in das elektromagnetische Spektrum zwischen sichtbarem Licht und Mikrowellenstrahlung. Umrechnung der Einheiten mit  $\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\nu(\text{cm}^{-1})} = \frac{3 \times 10^5}{f(\text{THz})}$

**Ferninfrarot** Photonen in diesem Spektralbereich werden oft auch als Terahertzstrahlung oder Submillimeterwellen bezeichnet und decken den Energiebereich von  $10 \text{ cm}^{-1}$  -  $400 \text{ cm}^{-1}$  ab. Aufgrund der geringen Energien werden im Ferninfrarot (FIR) nur niederfrequente Schwingungen angeregt wie z.B. Vibrationen mit schweren Bindungspartnern oder Biegeschwingungen von Wasserstoffbrückenbindungen [Möl71].

**Infrarot** Der spektrale Bereich des mittleren Infrarots (MIR, oft auch nur IR) zwischen  $400 \text{ cm}^{-1}$  -  $4000 \text{ cm}^{-1}$  wird häufig zweigeteilt. Unterhalb von ca.  $1500 \text{ cm}^{-1}$  tauchen vor allem Biegeschwingungen kovalent gebundener Molekülgruppen auf, deren Absorptionsbanden stark überlagern und somit genaue Bandenzuordnungen schwierig sind. Dieser „Fingerprint“-Bereich ist molekülspezifisch und wird für qualitative Analysen genutzt. Bis ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  sind Absorptionsbanden von Streckenschwingungen zu finden.

Ein Vorteil der MIR Spektroskopie ist die starke Absorption von Flüssigkeiten was allerdings im Gegenzug die Probenpräparation erschwert, da dadurch häufig nur wenige  $\mu\text{m}$  dicke Proben verwendet werden können.

**Nahinfrarot** Im nahen Infrarot (NIR) von ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $12\,500 \text{ cm}^{-1}$  werden im Molekül vor allem Obertöne und Kombinationsschwingungen von OH, NH und CH Gruppen angeregt. Deren Absorptionsbanden überlagern oft und besitzen typischerweise Intensitäten, die um ca. eine Größenordnung kleiner sind als im Vergleich zum MIR. Dies erlaubt den Einsatz hoher Probendicken bis zu 10 mm.



In den folgenden Kapiteln 1.1 bis 1.5 werden die Grundkonzepte der Infrarotspektroskopie eingeführt und erläutert. Diese und weiterführende Grundlagen können z.B. in [Woo72, Mil02, Sie02, Hol04, Hak06, Sie08] nachgelesen werden.

## 1.1. Normalmoden

Organische Moleküle bestehen meistens aus einer Vielzahl von Atomen. Dennoch ist die Menge ihrer Freiheitsgrade  $f$  eingeschränkt. Im Allgemeinen gibt es bei  $N$  Atomen im Molekül  $3N$  Freiheitsgrade welche Vibration, Rotation und Translation beinhalten.

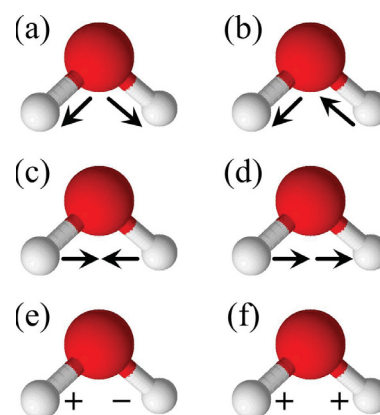
$$f = f_{\text{Vib}} + f_{\text{Rot}} + f_{\text{Trans}} = 3N \quad (1.1)$$

Durch kovalente Bindungen der Atome im Molekül reduziert sich die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade um jeweils 3 Translations- und Rotationsbewegungen. Für ein dreiatomiges Molekül wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  gibt es demnach  $f_{\text{Vib}} = 3 \cdot 3 - 6 = 3$  Grundschrwingungen, welche auch Normalmoden oder Grundmoden genannt werden (Abbildung 1.2). Sie lassen sich unterteilen in

(a), (b) Streckschwingungen  $\nu(\text{OH})$ , bei denen sich die Bindungslänge ändert, nicht aber der Bindungswinkel und (c) – (f) Deformationsschwingungen für den umgekehrten Fall. Letztere sind häufig entartet und man unterscheidet zwischen

(c), (d) Biegungen, die in der Molekülebene stattfinden  $\gamma(\text{OH})$  und

(e), (f) Deformationen, die senkrecht zur Molekülachse schwingen  $\delta(\text{OH})$ .



**Abb. 1.2.** (a) Symmetrische und (b) asymmetrische Streckschwingung, (c) Scheren-, (d) Schaukel-, (e) Torsions- und (f) Wippschwingung des Wassermoleküls. Die Bewegung des Sauerstoff-Atoms ist nicht abgebildet.

Für die Energien der Normalmoden gilt allgemein  $E(\nu_{\text{asym}}) > E(\nu_{\text{sym}}) > E(\delta)$  was anschaulich der mechanischen Beanspruchung des Moleküls entspricht. Ein Beispiel für die Schwingungsmoden eines komplexeren Moleküls (Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ist in [Hak06] zu finden.

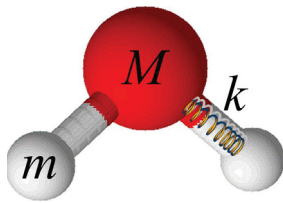
Die mathematische Beschreibung der  $l$ -ten Normalmode erfolgt durch eine sog. Normalcoordinate  $Q_l$  [Kri60, Woo72], welche die relative Position der oszillierenden Atome zum Schwerpunkt<sup>1</sup> des Systems angibt. Durch die Transformation von kartesischen zu Normalkoordinaten entkoppelt die Schwingungsgleichung und Normalmoden können unabhängig

<sup>1</sup>In Abbildung 1.2 oszilliert auch das Sauerstoff-Atom. Aufgrund der Massenverhältnisse ist die Amplitude dieser Bewegung klein und der Schwingungsschwerpunkt ist nahe dem Sauerstoff Massenschwerpunkt.

von einander betrachtet werden. Das schließt allerdings nicht die Wechselwirkung von Normalmoden untereinander aus. Bereits bei Raumtemperatur sind viele Grundsicherungen gleichzeitig angeregt was zu einer Überlagerung der Absorptionslinien im Infrarotspektrum führt. Eine genauere Betrachtung dieser gekoppelten Moden erfolgt im Kapitel 1.5. Zunächst soll allerdings das Modell des harmonischen Oszillators zur Beschreibung der Normalmoden erläutert werden.

## 1.2. Der harmonische Oszillator

Eine klassische Beschreibung zweiatomiger Molekülschwingungen gelingt bereits mit dem sog. Federmodell. Wie in Abbildung 1.3 anhand eines Wassermoleküls veranschaulicht,



kann die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen der Massen  $M$  und  $m$  durch eine Feder beschrieben werden wobei  $k$  die Stärke der Bindung parametrisiert. Je größer der Wert für  $k$  desto steifer bzw. härter ist diese Bindung. Bei Auslenkung aus der Ruhelage  $R_0$  wirkt eine rüchtreibende Kraft  $F_R$  womit sich das Schwingungspotential aus dem Hookeschen Gesetz bestimmen lässt.

**Abb. 1.3.** Veranschaulichung des Federmodells

$$V(r) = \int F_R dr = \frac{1}{2} k (r - R_0)^2 = \frac{1}{2} k Q^2 \quad (1.2)$$

Die Bewegungsgleichung der Molekülschwingung ergibt sich dann in Kombination mit dem Newtonschen Aktionsprinzip  $F_R = m_{\text{red}} \ddot{r}$  zu

$$\ddot{r} + \frac{k}{m_{\text{red}}} r = 0; \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{red}}}} \quad \text{mit} \quad m_{\text{red}} = \frac{mM}{m + M} \quad (1.3)$$

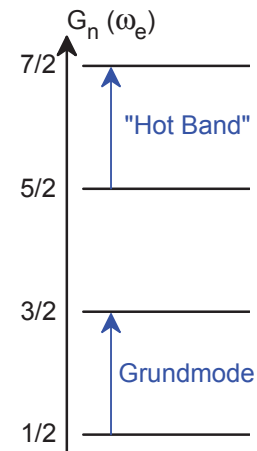
was der Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators entspricht. Die Frequenz der Schwingung  $\nu$  hängt dabei von der Federkonstante und der reduzierten Masse  $m_{\text{red}}$  ab.

Herzberg konnte 1947 zeigen, dass der harmonische Oszillator auch unter quantenmechanischer Betrachtung eine gute Näherung für Molekülschwingungen ist [Her47]. Als Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung  $\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$  folgen die Energieeigenwerte  $E_n$  ( $n \in [0, 1, 2, \dots]$ ) der Schwingungszustände. Für die Wellenfunktionen  $\Psi_n$  verwendet man Hermitesche Funktionen  $h_m(x)$ , die aus der Multiplikation Hermitescher Polynome  $H_m(x)$  mit einer Gaußschen Normalverteilung resultieren,  $h_m(x) = (2^m m! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_m(x) e^{-1/2x^2}$  [Bro05]. Die Eigenwerte  $E_n$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  beschreiben die Gesamtenergie des Systems. Eine für die Schwingungsspektroskopie typische Darstellung dieser Energieeigenwerte ist gegeben durch

$$G_n(\omega_e) = \frac{E_n}{hc} = \omega_e \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \left[ \omega_e = \frac{h\nu}{hc} \right] = \text{cm}^{-1} \quad (1.4)$$

wodurch Energie und harmonische Grundzustandsfrequenz  $\omega_e$  in inversen Zentimetern  $\text{cm}^{-1}$  ausgedrückt werden. Für verschiedene Schwingungsquantenzahlen  $n$  erkennt man, dass die Energieniveaus des harmonischen Oszillators  $G_n$  äquidistant sind (vgl. mit Abbildung 1.4) und Übergänge zwischen ihnen durch resonante Absorption elektromagnetischer Strahlung der Energie  $\Delta G = G_{n+1} - G_n = \omega_e$  induziert werden können. Die Anregung des Moleküls vom Grundzustand  $n = 0$  in den ersten angeregten Schwingungszustand  $n = 1$  entspricht der Grundmode.

Im Modell des harmonischen Oszillators sind nur Übergänge mit  $\Delta n = \pm 1$  erlaubt (siehe Kapitel 1.3). Dies schließt jedoch nicht die Existenz sog. „Hot Bands“ aus, deren Ausgangszustand stets ein angeregter Zustand ist. Aufgrund der Boltzmann-Statistik sind angeregte Zustände bei Raumtemperatur nur schwach besetzt und somit die Intensität von „Hot Bands“ entsprechend klein. Durch Temperaturerhöhung steigt die Besetzungszahl angeregter Zustände, was die Namensgebung erklärt. Aufgrund der Tatsache, dass „Hot Bands“ die gleiche Energie wie die Grundmode besitzen, sind sie (im Modell des harmonischen Oszillators) im Infrarotspektrum nicht von der Grundmode zu unterscheiden.



**Abb. 1.4.** Termschema des harmonischen Oszillators in Einheiten der Grundzustandsfrequenz  $\omega_e$ . Ein möglicher „heißer Übergang“ ist eingezeichnet.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass schwingende Moleküle auch rotieren können und zur Beschreibung das Modell des rotierenden Oszillators verwendet werden muss. Für Flüssigkeiten im Nahinfrarot spielt die Rotationsstruktur der Spektren allerdings keine Rolle da die Absorptionsbanden im Allgemeinen sehr breit sind. Eine Herleitung zur Beschreibung von Rotations-Schwingungsspektren findet sich z.B. in [Alp70, Hak06].

### 1.3. Infrarotabsorption

Eine phänomenologische Beschreibung der Abschwächung elektromagnetischer Strahlung durch Streuung, Beugung, Reflexion und Absorption ist gegeben durch das Lambert-Beersche Gesetz.

$$E = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) c d \quad (1.5)$$

$I_0$  misst die Intensität gegen eine Referenz (wie z.B. Luft, eine leere Küvette, das Lösungsmittel der Probe usw.) und  $I$  die durch eine Probe der Konzentration  $c$  und Schichtdicke  $d$  transmittierte Intensität. Ihr logarithmisches Verhältnis definiert die Extinktion  $E$ . Sind Verluste durch Streuung und Beugung vernachlässigbar klein, so spricht man von Absorbanz

A. Der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_N$  ist für jedes der  $N$  Teilchen in einem System verschieden und kann mit Hilfe der molaren Masse  $M$  und der Dichte  $\rho$  aus der Absorbanz bestimmt werden.

$$c : \text{molare Konzentration} \qquad c = \frac{n}{V} \qquad n = \frac{m}{M} \qquad \rho = \frac{m}{V} \qquad (1.6)$$

$$n : \text{molare Stoffmenge} \qquad \varepsilon(\lambda) = \frac{M}{\rho d} \cdot A(\lambda) \qquad (1.7)$$

$m, V$  : Masse und Volumen der Probe

Unter quantenmechanischer Betrachtung erfolgt eine Absorption elektromagnetischer Strahlung nur dann, wenn die Übergangsmatrix  $\underline{M}_{if}$  des Ausgangszustandes  $\Psi_i$  und des Endzustandes  $\Psi_f$  nicht verschwindet.

$$\underline{M}_{if} = \int \Psi_f^* \vec{e} \Psi_i dV \neq 0 \qquad (1.8)$$

Die Stärke bzw. Intensität der Absorption ist dabei direkt proportional zum Betragsquadrat der Übergangsmatrix,  $I \propto |\underline{M}_{if}|^2$ . Das elektrische Dipolmoment  $\vec{e}$ , welches in Abhängigkeit von der effektiven Ladung  $q_j$  des  $j$ -ten Atoms und dessen Position  $r_j$  gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \vec{e} &= \sum_j q_j \vec{r}_j \\ &= \vec{e}_e + \sum_l \left( \frac{\partial \vec{e}}{\partial Q_l} \right)_e Q_l + \frac{1}{2} \sum_l \left( \frac{\partial^2 \vec{e}}{\partial Q_l^2} \right)_e Q_l^2 + \mathcal{O}(Q_l^3). \end{aligned} \qquad (1.9)$$

kann auch mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung in Normalkoordinaten ausgedrückt werden.  $\vec{e}_e$  bezeichnet das elektrische Dipolmoment im Gleichgewicht. Einsetzen von Gleichung (1.9) in (1.8) ergibt für die Übergangsmatrix

$$\underline{M}_{if} = \vec{e}_e \int \Psi_f^* \Psi_i dV + \sum_l \left[ \left( \frac{\partial \vec{e}}{\partial Q_l} \right)_e \int \Psi_f^* Q_l \Psi_i dV \right] + \mathcal{O}(Q_l^2) \qquad (1.10)$$

Für ungleiche Zustände  $i \neq f$  verschwindet der erste Summand in Gleichung (1.10) aufgrund der Orthogonalität der Wellenfunktionen  $\Psi_{i,f}$  und ist somit für Absorption bzw. Emission unwichtig. Am zweiten Summanden erkennt man, dass

- (a) das elektrische Dipolmoment zwischen den an der Schwingung beteiligten Atomen mit der Frequenz der absorbierten Strahlung oszillieren können muss und
- (b) dass alle Zustände gleich sein müssen außer der  $l$ -te Zustand für den sich die Quantenzahl  $n$  nur um eins ändern darf. Dabei sind die harmonischen Wellenfunktionen  $\Psi_{i,f}$  das Produkt der Zustände der entsprechenden Normalmoden  $\Psi_{i,f} = \prod_l \Psi_{l(i,f)}$ .

Zusammenfassend bedeutet das für die Absorption von Infrarotstrahlung

$$\left( \frac{\partial \vec{e}}{\partial Q_l} \right)_e \neq 0 \qquad \Delta n = \pm 1 \qquad (1.11)$$

Dies ist die sog. eingeschränkte Auswahlregel. Die Bezeichnung liegt darin begründet, dass auch Grundmoden, bei denen sich das elektrische Dipolmoment nicht verändert wie z.B. die Streckschwingung in molekularem Wasserstoff, im Spektrum auftauchen können. Eine allgemeine Auswahlregel kann auf der Grundlage von Symmetriegruppen abgeleitet werden, siehe dazu z.B. [Woo72].

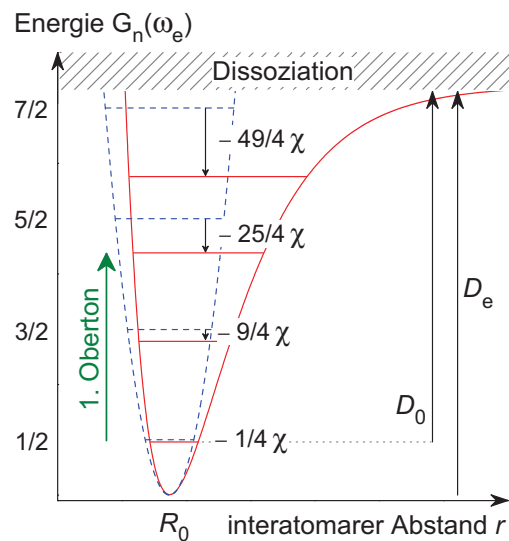
Bisher lieferte das Modell des harmonischen Oszillators eine gute Ausgangsbasis, um einige grundlegende Phänomene von Schwingungen zu erklären. Dennoch stößt das Modell bei der Erklärung von Dissoziationsvorgängen an seine Grenzen. Außerdem erlauben die Auswahlregeln in 1.11 nur Übergänge zwischen zwei benachbarten Energieniveaus, d.h. die Existenz von Oberschwingungen ist ausgeschlossen. Auch können Normalmoden nicht miteinander wechselwirken, was Kombinationsbanden verbietet. Durch die Erweiterung des Modells mit einem anharmonischen Potential werden diese Probleme behoben.

## 1.4. Anharmonizität

Um anharmonische Effekte wie Obertöne und Kombinationsmoden zu berücksichtigen, muss das Potential aus Gleichung (1.2) durch ein anharmonisches ersetzt werden [Mor29, Sch76]. Eine gute empirische Beschreibung eines realen Schwingungspotentials gelingt dabei oft mit dem sog. Morse-Potential

$$V(r) = D_e [1 - e^{-a(r-R_0)}]^2 \quad (1.12)$$

Die Dissoziationsenergie  $D_e$  gibt den Betrag an, ab dem die attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden Schwingungspartnern nicht mehr ausreicht und die kovalente Bindung aufbricht. Die tatsächlich für Dissoziation benötigte Anregungsenergie  $D_0$  ist um den Betrag der Grundzustandsenergie reduziert. Die molekulspezifische Konstante  $a = 2\pi\omega_e \sqrt{\frac{m_{\text{red}}}{2D_e}}$  beschreibt die Steifigkeit des Potentials [Her10]. Berücksichtigt man die Schwingungs-Anharmonizität bei der Berechnung der Energieniveaus (Kapitel 1.2) ergibt sich kein äquidistanter Energieabstand mehr wie beim harmonischen Oszillator (siehe Abbildung 1.5) sondern



**Abb. 1.5.** Harmonisches (blau, gestrichelt) und Morse-Potential (rot, voll). Die maßstabgetreue Niveauabsenkung für den anharmonischen Oszillator ist für  $\chi = 0,05$  dargestellt.

$$G_n(\omega_e) = \omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - \chi\omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (1.13)$$

Zusätzlich zur Energie des harmonischen Oszillators tritt nun ein Term zweiter Ordnung in  $n$  auf, wodurch die Energieniveaus abgesenkt werden. Der Parameter  $\chi$  ist die sog. Anharmonizitätskonstante und liegt typischerweise in der Größenordnung von wenigen Prozent [Gro88]. Durch Verknüpfung mit der harmonischen Grundzustandsfrequenz  $\omega_e$  kann die Anharmonizitätskonstante auch in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben werden,  $X = \chi\omega_e$ . Für die Dissoziationsenergie folgt damit  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4X}$  und die molekulspezifische Konstante  $a$  ergibt sich zu  $a = 2\pi\sqrt{2m_{\text{red}}X}$ .

Alternativ zum Morse-Potential kann die Beschreibung der Anharmonizität auch mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung des Schwingungspotentials aus Gleichung (1.2) erfolgen [Pao72, Sie02].

$$V = \frac{1}{2}kQ^2 + k_3Q^3 + \mathcal{O}(Q^4) \quad (1.14)$$

Kubische und höhere Terme in  $Q$  bezeichnet man als mechanische Anharmonizität und  $k_3Q^3$  wird als effektives Potential für Störungsrechnungen verwendet. Als Resultat erhält man erneut die Energieniveaus aus Gleichung (1.13). Zudem werden die Wellenfunktionen  $\Psi$  des harmonischen Oszillators derart verändert, dass die Übergangsmatrix aus Gleichung (1.8) nun auch für Übergänge mit  $\Delta n > 1$  ungleich null wird, also Obertöne erlaubt sind [Mil02], und Normalmoden miteinander wechselwirken können (siehe Kapitel 1.5).

Eine häufige Fragestellung in der Molekülspektroskopie ist die Größe der Abweichung vom harmonischen Oszillator, also die Bestimmung der Anharmonizitätskonstante. Aus Gleichung (1.13) folgt beim Übergang vom Grundzustand ( $n = 0$ ) zum ersten angeregten Zustand ( $n = 1$ ) für die Schwingungsfrequenz der Grundmode  $\bar{\nu}^{(1)}$

$$\begin{aligned} \bar{\nu}^{(1)} &= G_1(\omega_e) - G_0(\omega_e) = \omega_e - 2\chi\omega_e \\ \bar{\nu}^{(n)} &= n\omega_e [1 - (n+1)\chi] \end{aligned} \quad (1.15)$$

Den Betrag der Schwingungsfrequenz  $\bar{\nu}^{(n)}$  für beliebige Schwingungsmoden erhält man auf gleiche Weise. An Formel (1.15) erkennt man, dass für zwei Schwingungsfrequenzen mit  $n$  und  $n+1$  die Differenz

$$-X^{(n\ n+1)} = \frac{1}{n+1} \bar{\nu}^{(n+1)} - \frac{1}{n} \bar{\nu}^{(n)} < 0 \quad (1.16)$$

ungleich null ist und der Anharmonizitätskonstanten entspricht. Damit lässt sich  $X^{(12)}$  aus einer Messung der Wellenzahl von Fundamentalmode  $\bar{\nu}^{(1)}$  und erstem Oberton  $\bar{\nu}^{(2)}$  experimentell leicht bestimmen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass in allen folgenden Kapiteln die in der Literatur gebräuchliche Definition  $X^{(n\ n+1)} < 0$  verwendet wird.

Prinzipiell bekommt man so auch Zugang zu höheren Anharmonizitätskonstanten, welche im Allgemeinen nicht identisch sein müssen [Dur65, Fol70]. Die Tatsache, dass sich die relativen Intensitäten der Obertöne im Vergleich zur Fundamentalmode wie  $1 : \chi : \chi^2 : \dots$  verhalten,

schränkt die spektroskopische Bestimmung höherer Anharmonizitätskonstanten allerdings erheblich ein.

Neben der mechanischen Anharmonizität taucht eine weitere Abweichung vom idealen harmonischen Oszillator auf, welche durch die nicht-lineare  $Q$ -Abhängigkeit des elektrischen Dipolmoments  $\vec{e}$  aus Gleichung (1.9) entsteht. Diese sog. elektrische Anharmonizität tritt für jede heteronukleare Schwingung auf und bezieht sich auf den Term  $\frac{1}{2} \sum_l \left( \frac{\partial^2 \vec{e}}{\partial Q_l^2} \right)_e$  sowie höhere Ordnungen in  $Q_l$  [Gra91].

## 1.5. Gekoppelte Schwingungen

Aufgrund der mechanischen Anharmonizität verschwindet die Unabhängigkeit von Normalmoden und sie können miteinander wechselwirken. Solche gekoppelten Schwingungen gibt es stets nur innerhalb einer funktionellen Gruppe wie z.B. einer Hydroxyl- oder Methingruppe und die beteiligten Normalmoden müssen die gleiche Symmetrie aufweisen [Cal76]. Für den Fall einer OH Gruppe interagiert z.B. die Streckerschwingung  $\nu(\text{OH})$  mit einer Biegeschwingung  $\delta(\text{OH})$ . Die Energie  $G_{n,m}$  dieser Kombinationsschwingung  $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$  ergibt sich analog zu (1.13).

$$\begin{aligned}
 G_{n,m} &= \omega_\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) + \omega_\delta \left( m + \frac{1}{2} \right) && \text{harmonischer Oszillator} \\
 &- X_{\nu\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 - X_{\delta\delta} \left( m + \frac{1}{2} \right)^2 && \text{anharmonischer Oszillator} \\
 &- X_{\nu\delta} \left( n + \frac{1}{2} \right) \left( m + \frac{1}{2} \right) && \text{Wechselwirkung}
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Neben den Energien des harmonischen Oszillators und den entsprechenden anharmonischen Korrekturen taucht ein weiterer Term auf, welcher die Energie der Wechselwirkung charakterisiert. Für die Schwingungsfrequenzen der Normalmoden hat dies zur Folge, dass sie nun auch von  $X_{\nu\delta}$  abhängen

$$\begin{aligned}
 \bar{\nu}_\nu^{(1)} &= G_{10} - G_{00} = \omega_\nu - 2X_{\nu\nu} - \frac{1}{2}X_{\nu\delta} \\
 \bar{\nu}_\delta^{(1)} &= G_{01} - G_{00} = \omega_\delta - 2X_{\delta\delta} - \frac{1}{2}X_{\nu\delta} \\
 \bar{\nu}_{\nu\delta} &= \bar{\nu}_\nu^{(1)} + \bar{\nu}_\delta^{(1)}
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

und die Kombinationsbande im Infrarotspektrum bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}_{\nu\delta}$  auftaucht, die der Summe der beiden gekoppelten Normalmodenfrequenzen entspricht [Dun91]. Die Intensität der Kombinationsbande ist ähnlich der von Obertönen ungefähr eine Größenordnung kleiner verglichen mit der Intensität von Fundamentalmoden.

Im oben erwähnten Beispiel einer  $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$  Kombinationsschwingung werden zwei Normalmoden gleichzeitig angeregt. Unter der Voraussetzung, dass gleiche Schwingungssymmetrien vorliegen, sind weitere gekoppelte Oszillationen erlaubt. Man spricht von Resonanzen, wenn die Energien  $G_n$  der beteiligten Moden vergleichbar sind.

### Fermi-Resonanz

ist eine direkte Konsequenz von kubischen Termen in Gleichung (1.14) und bezeichnet die Resonanz einer Grundmode mit einem Oberton oder einer Kombinationsschwingung. Durch deren Wechselwirkung erhält man anstatt einer starken Absorption der Fundamentalmode und einer geringen Intensität z.B. des Obertons zwei ähnliche intensive Absorptionsbanden. Zusätzlich sind die Schwingungsfrequenzen der beteiligten Moden verschoben. Ein gutes Beispiel für Fermi-Resonanz ist die Kopplung des Obertons der Biegeschwingung von  $\text{CO}_2$  ( $\bar{\nu}^{(2)} = 2 \times 667 \text{ cm}^{-1} = 1334 \text{ cm}^{-1}$ ) mit der symmetrischen Streckschwingung ( $\bar{\nu}^{(1)} = 1337 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Spektrum erhält man dann zwei Banden bei  $1285 \text{ cm}^{-1}$  und  $1388 \text{ cm}^{-1}$  [Bon92], wobei hier der frequenz tiefere Oberton zu kleineren und die frequenz höhere Normalmode zu größeren Frequenzen verschiebt. Die Differenz  $\Delta\bar{\nu}$  der spektralen Positionen des so entstehenden Fermi-Dubletts ist dabei abhängig von der Anharmonizitätskonstanten  $X$  [Mon87].

$$\Delta\bar{\nu} = \sqrt{(\bar{\nu}^{(1)} - \bar{\nu}^{(2)})^2 + f(X)^2} \quad (1.19)$$

### Darling-Dennison-Resonanz

tritt für Wechselwirkungen von Obertönen untereinander auf. Diese „Resonanz zweiter Ordnung“ resultiert aus  $Q^4$  und noch höheren Termen in Gleichung (1.14) und bedarf somit einer hohen Anharmonizität. Ein typisches Beispiel für eine Darling-Dennison-Resonanz ist im Spektrum von Wasser zu finden. Die symmetrische und asymmetrische OH Streckschwingung besitzen ähnliche Energien aber unterschiedliche Schwingungssymmetrien weshalb eine Kopplung nicht erlaubt ist. Die entsprechenden Obertöne können allerdings durchaus miteinander wechselwirken. Für weitere Details sei der interessierte Leser auf [Dar40, Den40] verwiesen.



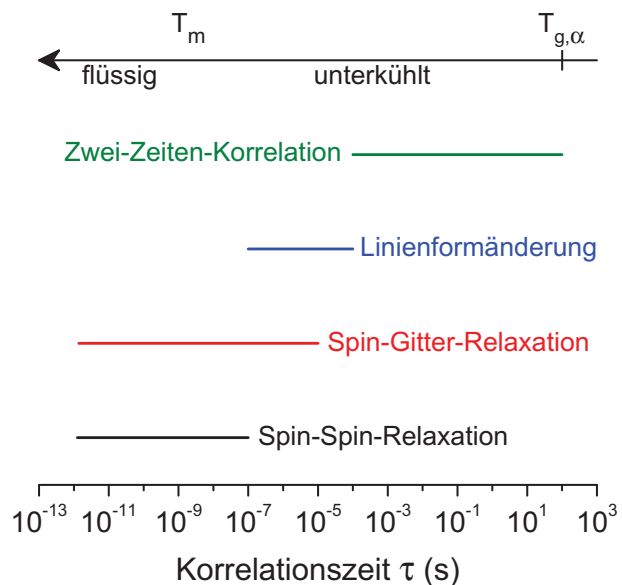
## 2. Kernmagnetische Resonanz

Neben der Infrarotspektroskopie, welche sensitiv auf Schwingungen einzelner Molekülgruppen ist, bietet die Kernspinresonanz (engl.: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance) eine weitere, äußerst vielseitige Methode zur Untersuchung der Struktur und Dynamik von Monoalkoholen. Mit hochaufgelösten  $^1\text{H}$ -Spektren erreicht man so z.B. eine sehr gute Unterscheidbarkeit von OH- und CH-Resonanzen und kann dadurch die chemische Verschiebung z.B. der Hydroxylgruppe in Methanol und Ethanol bei Temperaturvariation studieren [Arn51].

Darüber hinaus ist es möglich, bestimmte Atomkerne durch entsprechende Isotope zu ersetzen und somit selektiv ausgesuchte Molekülgruppen zu untersuchen. In dieser Arbeit soll dies anhand der Deuteronen-NMR gezeigt werden. Dabei wird das CH- oder OH-Proton durch schweren Wasserstoff  $^2\text{H}$  ersetzt, was die Untersuchung der Dynamik von Monoalkoholen über einen großen Temperatur- bzw. Korrelationszeiten-Bereich ermöglicht (siehe Abbildung 2.1).

Zunächst wird das Prinzip der NMR-Spektroskopie allgemein und der Deuteronen-NMR im Speziellen erläutert (Kapitel 2.1 und 2.2). Standardwerke für ein tiefer gehendes Studium sind u.a. [Abr61, SR94, Mac98, Fri06]. In den Kapiteln 2.3 und 2.4 werden anschließend experimentelle Methoden bzw. deren Grundlagen vorgestellt, um den Korrelationszeiten-Bereich aus Abbildung 2.1 abzutasten.

**Abb. 2.1** Zugang zu temperaturabhängigen Korrelationszeiten durch diverse NMR-Experimente. Der Übergang zwischen Flüssigkeit und unterkühltem Zustand bei einer beliebigen Schmelztemperatur  $T_m$  im Bereich von Nanosekunden ist ebenso probenspezifisch wie die dielektrische Glasübergangstemperatur  $T_{g,\alpha}$ . Nach [Böh01, Sch12].

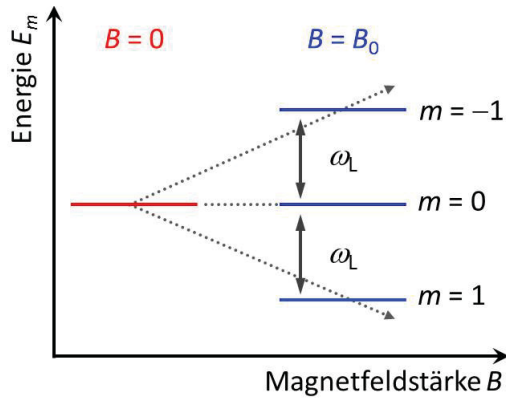


### 2.1. Der Kernspin im Magnetfeld

Jeder Atomkern mit einem nicht-verschwindenden Kernspin  $I \neq 0$  besitzt ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ . Beide sind über das kernspezifische gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  miteinander verknüpft

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2.1)$$

In einem externen statischen Magnetfeld  $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$  wechselwirkt die z-Komponente des magnetischen Moments mit dem  $\vec{B}_0$ -Feld. Die ohne Magnetfeld  $(2I + 1)$ -fach entarteten Energieniveaus  $E_m$  spalten dadurch äquidistant auf. Dies ist als Zeeman-Effekt bekannt.



**Abb. 2.2.** Schematische Darstellung des Zeeman-Effekts für  $I = 1$ . Mit steigender Magnetfeldstärke nimmt die Aufspaltung der Energieniveaus zu, angedeutet durch die gepunkteten Pfeile.

$$\begin{aligned}
 E_m &= - \mu_z \cdot B_0 \\
 &= - m\gamma\hbar \cdot B_0 = -m\hbar\omega_L
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

Die Variable  $m \in [-I, \dots, I]$  bezeichnet die magnetische Quantenzahl und  $\omega_L$  ist die Larmorfrequenz, welche der Energiedifferenz zweier benachbarter Niveaus mit  $\Delta m = \pm 1$  entspricht. Die Population der  $m$  Energiezustände unterliegt der Boltzmann-Statistik. So folgt z.B. für das Besetzungszahl-Verhältnis zwischen dem  $m = 1$  und  $m = 0$  Niveau im thermischen Gleichgewicht

$$\frac{N_{m=0}}{N_{m=1}} = e^{-(\Delta E/k_B T)} \approx 1 - \frac{\hbar\omega_L}{k_B T}
 \tag{2.3}$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ . Der Energieunterschied  $\Delta E$  ist selbst für hohe Magnetfelder klein im Vergleich zur thermischen Energie  $k_B T$  und das Besetzungszahl-Verhältnis liegt typischerweise in der Größenordnung von  $10^{-6}$ . Obwohl dieser Populationsunterschied sehr gering ist, resultiert daraus eine makroskopische Magnetisierung  $\vec{M}_0 = \sum_i \vec{\mu}_i$ , welche durch externe magnetische Felder  $\vec{B}_1$  manipuliert werden kann (siehe Kapitel 2.4). Zunächst soll aber die Energie des Kernspinsystems genauer betrachtet werden.

## 2.2. Interne und externe Wechselwirkungen des Kernspins

Abgesehen von der Energieniveau-Aufspaltung eines Kernspinsystems durch Anlegen eines externen  $\vec{B}_0$  Feldes gibt es weitere interne und externe Wechselwirkungen, welche die Gesamtenergie beeinflussen. So können z.B. Elektronen teilweise das externe Magnetfeld am Ort des Kerns abschirmen, was zu einer Verschiebung der Resonanzlinie im Spektrum führt (isotrope chemische Verschiebung). Die einzelnen Spins wechselwirken auch untereinander über die Felder der magnetischen Momente  $\vec{\mu}$  (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) oder indirekt über die skalare Kopplung (J-Kopplung), bei der gepaarte Bindungselektronen eine zentrale Rolle spielen.

Um diese Effekte bei der Berechnung der Gesamtenergie des Kernspinsystems zu berücksichtigen, bietet sich der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  an, welcher allgemein als Summe von externen

und internen Beiträgen geschrieben werden kann.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{\text{ext}} + \hat{H}_{\text{int}} \\ &= \overbrace{\hat{H}_{\text{Zeeman}} + \hat{H}_{\text{RF}}} + \sum_j \hat{H}_j\end{aligned}\quad (2.4)$$

Der Energieeigenwert des Zeeman-Hamiltonoperators  $\hat{H}_{\text{Zeeman}} = -\gamma\omega_L\hat{I}_z$  ist meistens der dominanteste Anteil. Veränderungen des Kernspinsystems durch Radiofrequenz-Pulse können mit  $\hat{H}_{\text{RF}} = -\gamma\hbar B_1\hat{I}_x$  beschrieben werden. Die Vielfalt interner Wechselwirkungen, hier als  $\hat{H}_{\text{int}} = \sum_j \hat{H}_j$  zusammengefasst, ist sensitiv auf strukturelle Änderungen oder dynamische Prozesse innerhalb der Probe. Der Index  $j$  bezeichnet verschiedene interne Wechselwirkungen wie chemische Verschiebung oder skalare Kopplung. Bisher unerwähnt blieb die Quadrupolwechselwirkung, welche im folgenden Kapitel 2.2.1 genauer betrachtet wird.

Die zeitliche Entwicklung des Spinsystems kann mit Hilfe der Liouville-von-Neumann Gleichung

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i\left[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)\right] \quad \text{mit} \quad \hat{\rho}(t) = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle\Psi_i| \quad (2.5)$$

beschrieben werden. Der Dichteoperator  $\hat{\rho}(t)$  ergibt sich dabei als Überlagerung der mit  $p_i$  gewichteten Einteilchen-Wellenfunktionen  $|\Psi_i\rangle$ . Zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung bietet sich eine Tensor-Zerlegung des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  in Orts- und Spinanteil an. Ist der Zeeman-Effekt die dominante Wechselwirkung, so kann die sog. Säkularnäherung verwendet werden. Des Weiteren erleichtert der Übergang in ein mit  $\omega_L$  rotierendes Koordinatensystem die Berücksichtigung von Einflüssen durch  $\hat{H}_{\text{RF}}$ .

### 2.2.1. Die Quadrupolwechselwirkung

Die in der Deuteronen-NMR dominante interne Wechselwirkung ist die Quadrupolwechselwirkung. Für Kernspins mit  $I \geq 1$  ist die elektrische Ladungsverteilung des Kerns nicht mehr kugelsymmetrisch. Dadurch entstehen höhere Momente wie das Quadrupolmoment  $Q_{ij}$ ,

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) dV \quad (2.6)$$

bei dem es sich um einen Tensor zweiter Stufe für die drei Raumrichtungen  $i, j = x, y, z$  mit der Elektronendichte-Verteilung  $\rho(\vec{r})$  handelt. Ist  $Q_{zz} > 0$ , so beschreibt das Quadrupolmoment ein prolates, für  $Q_{zz} < 0$  ein oblates Rotationsellipsoid.  $Q_{ij}$  wechselwirkt am Kernort mit dem elektrischen Feldgradienten Tensor (EFG-Tensor)  $\underline{\underline{V}}$ , wodurch die lokale elektrische Umgebung des Kerns, welche sensitiv auf Bindungs- und Koordinationsverhältnisse ist,

untersucht werden kann.

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \quad \text{elektrisches Potential } \Phi \quad (2.7)$$

Durch eine Transformation des EFG-Tensors in sein Hauptachsensystem liegt dieser in Diagonalgestalt vor und es lassen sich der Asymmetrieparameter  $\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$  sowie der Anisotropieparameter  $eq = V_{zz}$  definieren.

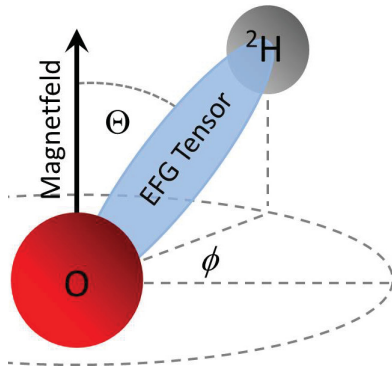
Die Energie der Quadrupolwechselwirkung, gegeben durch den Hamiltonian

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2\hat{I}(2\hat{I} - 1)} \hat{I} \underline{V} \hat{I} \quad \text{Elementarladung } e \quad (2.8)$$

ist klein für Deuteronen verglichen mit der Energie des Zeeman-Effekts und kann in erster Ordnung Störungsrechnung bestimmt werden. In Säkularnäherung ergibt sich

$$\hat{H}_Q = \frac{eqeQ}{8\hat{I}(2\hat{I} - 1)} \left[ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I} + 1) \right] \left[ 3\cos^2(\Theta) - 1 - \eta\sin^2(\Theta)\cos(2\phi) \right] \quad (2.9)$$

mit dem Polarwinkel  $\Theta$  und dem Azimutalwinkel  $\phi$ , welche die Lage des EFG-Tensors bezüglich des  $\vec{B}_0$  Feldes beschreiben (Abbildung 2.3). Für OD- und CD-Deuteronen sind Elektro-



**Abb. 2.3.** Relative Orientierung einer OD Bindungsachse (blau) bezüglich des externen Magnetfeldes.

nen der  $\sigma$ -Bindung hauptverantwortlich für die Ladungsdichteverteilung am Kern, dessen Geometrie aufgrund der Axialsymmetrie mit der  $z$ -Hauptachse des EFG Tensors übereinstimmt [Bec88]. Daraus resultiert für die kovalente OD- bzw. CD-Bindung ein axialsymmetrischer Tensor und in guter Näherung ( $\eta_{OD,CD} \leq 0,2$ ) kann die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\phi$  in Gleichung (2.9) vernachlässigt werden. Die Änderung der Energie der Quadrupolwechselwirkung hängt also lediglich vom Polarwinkel  $\Theta$  ab.

Analog zur Larmorfrequenz  $\omega_L$  beim Zeeman-Effekt kann hier die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  definiert werden als

$$\omega_Q(\Theta) = \frac{\delta_Q}{2} [3\cos^2(\Theta) - 1] \quad \text{mit} \quad \delta_Q = \frac{3eqeQ}{4\hbar} \quad (2.10)$$

mit  $\delta_Q$  als Anisotropieparameter. Häufig spricht man auch von der Quadrupolkopplungskonstanten  $\frac{4}{3}\delta_Q$ . Für die Energie der quadrupolar gestörten Energieniveaus folgt schlussendlich

$$E_m = -\hbar m \omega_L + \hbar(3m^2 - 2)\omega_Q(\Theta) \quad (2.11)$$

An Gleichung (2.11) erkennt man, dass die Energieniveaus der Kernspin-Zustände mit

$m = \pm 1$  um  $\hbar\omega_Q$  angehoben werden wohingegen das  $m = 0$  Niveau um den gleichen Betrag abgesenkt wird. Die Übergangsfrequenzen zwischen den Energieniveaus betragen nun  $\omega_L \pm 2\omega_Q$ .

## 2.3. Relaxationsmechanismen

Wie in Kapitel 2.2 erläutert, ist für Deuteronen die Quadrupolwechselwirkung die dominante interne Wechselwirkung und die Position der OD- oder CD-Bindungsachse relativ zum externen  $\vec{B}_0$  Feld bestimmt die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$ . Durch die lokale Sensitivität der Quadrupolwechselwirkung eben genau auf diese Winkeländerung ist es möglich, Reorientierungs- oder Sprungprozesse zu studieren. Dies gelingt mit Hilfe von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen (Kapitel 2.4.2) oder durch die Untersuchung temperaturabhängiger Relaxationen. Letztere können mit Hilfe der spektralen Dichtefunktion beschrieben werden.

### 2.3.1. Die spektrale Dichtefunktion

Neben den Radiofrequenz-Pulsen, die eine gezielte, extern gesteuerte Beeinflussung der Magnetisierung erlauben (siehe Kapitel 2.4), sind vor allem interne statistische Fluktuationen  $F(t)$  des Kernspinsystems (z.B. verursacht durch Reorientierungsprozesse) und die damit verbundenen veränderlichen Felder verantwortlich für die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung. Diese Fluktuationen können mit Hilfe einer normierten, über das Spin-Ensemble gemittelten Zwei-Zeiten-Autokorrelationsfunktion  $A(t)$  erfasst werden.

$$A(t) = \frac{\langle F(0) \cdot F(t) \rangle}{\langle F(0)^2 \rangle} \quad \langle \tau_c \rangle = \int_0^\infty A(t) dt \quad (2.12)$$

Eine charakteristische Zeitkonstante dieser Fluktuationen ist gegeben durch die mittlere Korrelationszeit  $\langle \tau_c \rangle$ . Durch die Fourier-Transformierte  $J(\omega)$  der Autokorrelationsfunktion erhält man Zugang zum Frequenzraum und kann die für die NMR typische Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationen beschreiben (siehe Kapitel 2.3.2).

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(t) e^{i\omega t} dt \quad (2.13)$$

Ist die Reorientierung der Fluktuationen isotrop und kann mit einer Zeitkonstanten  $\tau_c$  beschrieben werden, so kann man im einfachsten Fall eine exponentiell zerfallende Korrelationsfunktion  $A(t) \propto \exp(-t/\tau_c)$  annehmen und es ergibt sich die von Bloembergen, Purcell und Pound gefundene spektrale Dichtefunktion [Blo48]

$$J_{\text{BPP}}(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (2.14)$$

In den meisten Systemen unterscheiden sich die lokalen Umgebungen der Spins voneinander, so dass nicht nur *eine* Korrelationszeit existiert, sondern eine Verteilung  $g(\tau_c)$ . Im Experiment detektiert man dann häufig eine mit  $\beta \in [0, 1]$  gestreckte exponentielle Abnahme der Korrelationsfunktion (Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion). Dementsprechend verändert sich auch die spektrale Dichtefunktion und man findet z.B. für eine Cole-Davidson Korrelationszeiten-Verteilung [Dav50, Dav51]<sup>2</sup>

$$J_{\text{CD}}(\omega, \beta_{\text{CD}}, \tau_c(T)) = \frac{1}{\omega} \frac{\sin(\beta_{\text{CD}} \arctan(\omega\tau_c))}{(1 + \omega^2\tau_c^2)^{\beta_{\text{CD}}/2}} \quad (2.15)$$

mit dem Streckungsparameter  $0 < \beta_{\text{CD}} \leq 1$ . Die Korrelationszeit  $\tau_c$  ist im Allgemeinen von der Temperatur abhängig und kann häufig mit einem Arrhenius-Gesetz oder einer Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) Gleichung beschrieben werden.

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Arrhenius} \quad (2.16)$$

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{VFT} \quad (2.17)$$

Hierin ist  $\tau_0$  die inverse Anklopfrequenz und  $E_A$  die Energiebarriere (oder Aktivierungsenergie) für einen Reorientierungsprozess. Verschwindet die phänomenologische Divergenz-Temperatur  $T_0 \rightarrow 0$ , so entspricht  $B$  einer Aktivierungsenergie und Gleichungen (2.16) und (2.17) sind identisch.

### 2.3.2. Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation

Mit Hilfe der in Kapitel 2.3.1 abgeleiteten spektralen Dichtefunktion gelingt es, typische NMR-Relaxationsphänomene zu beschreiben. Im Equilibrium ist die Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}_0$  parallel zur Richtung von  $\vec{B}_0$  orientiert. Wird das System gestört, so kann man zwischen longitudinaler und transversaler Relaxation unterscheiden.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_z &= - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \\ \frac{d}{dt} M_{xy} &= - \frac{M_{xy}(t)}{T_2} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Die zeitlichen Entwicklungen der Magnetisierungskomponenten nach einer Störung zurück in den Gleichgewichtszustand können durch die Bloch-Gleichungen beschrieben werden [Blo46]: die longitudinale Magnetisierung relaxiert mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  und die transversalen Komponenten mit der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ . Die entsprechenden Re-

---

<sup>2</sup>Eine Reihe weiterer Korrelationszeiten-Verteilungen  $g(\tau_c)$  können z.B. in [Bec88] gefunden werden.

laxationsraten können als Funktion der Spektraldichte ausgedrückt werden [Tor82].

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} (\Delta\delta_Q)^2 [J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)] \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} (\Delta\delta_Q)^2 [3J(\omega_Q) + 5J(\omega_L) + 2J(2\omega_L)] \quad (2.20)$$

Die Abhängigkeit vom Azimutalwinkel  $\phi$  wurde aufgrund eines für OD- und CD-Bindungen geringen Asymmetrieparameters ( $\eta_{OD,CD} \leq 0,2$ ) vernachlässigt.  $(\Delta\delta_Q)^2$  kennzeichnet den fluktuierenden Anteil der Quadrupolkopplungskonstanten. In Kombination mit Gleichung (2.15) und (2.17) kann so die Temperaturverlauf der Relaxationszeiten beschrieben werden.

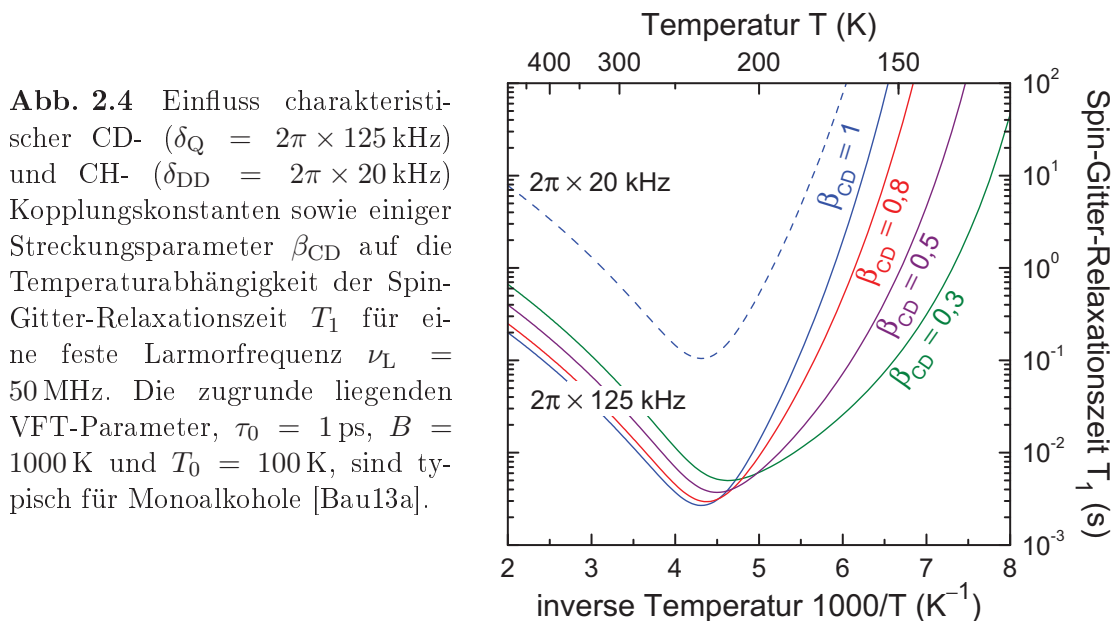
### Spin-Gitter-Relaxation

Zur Berechnung der  $T_1(T)$ -Kurven in Abbildung 2.4 wurden die VFT-Parameter festgesetzt, um den Einfluss typischer CD- und CH-Kopplungskonstanten sowie Streckungsparameter  $\beta_{CD}$  aufzuzeigen. Bei einer konstanten Larmorfrequenz  $\nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = 50$  MHz erhöht sich  $T_{1,min}$ , der minimale  $T_1$ -Wert, entsprechend dem inversen Verhältnis der Kopplungskonstanten um einen Faktor von  $(\delta_Q/\delta_{DD})^2 = (125/20)^2 = 39$ , siehe Gleichung (2.19). Eine Verringerung von  $\beta_{CD}$  führt zu einer asymmetrischen Verbreiterung der  $T_1$ -Kurven zu tiefen Temperaturen und sowohl die Höhe als auch die Position des  $T_1$ -Minimums werden verschoben.

Bei Auftragung der Spin-Gitter-Relaxationsrate gegen die mittlere Korrelationszeit zeigt sich für eine BPP-Spektraldichte (Gleichung (2.14)), dass die Position des  $T_1$ -Minimums mit

$$\omega_L\tau_1 = 0,6 \quad (2.21)$$

verschiebt. Durch Messung von  $T_1(T, \omega_L)$  erhält man somit direkten Zugriff auf  $\tau_c(T)$ .



Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit kann auch die Aktivierungsenergie  $B$  bestimmt werden, entweder durch einen Fit wie in Abbildung 2.4 dargestellt oder durch Betrachtung des Hochtemperaturlimes ( $\omega_L \tau_c \ll 1$ ), in dem die Spin-Gitter-Relaxation unabhängig von der Larmorfrequenz ist.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} (\Delta\delta_Q)^2 \beta_{CD} \tau_c(T) \quad (2.22)$$

In einem  $\ln(T_1)-T^{-1}$  Diagramm kann dann die Aktivierungsenergie direkt aus der Steigung der Hochtemperaturflanke abgelesen werden kann.

### Spin-Spin-Relaxation

Neben der Spin-Gitter-Relaxation stellt die Messung der  $T_2$ -Relaxationszeit ein weiteres Mittel zur Untersuchung der molekularen Dynamik dar. Liegt die charakteristische Zeitskala der Reorientierungsprozesse in der Größenordnung des inversen, fluktuierenden Anteils der Quadrupolkopplungskonstanten, also

$$\tau_2 \approx (\Delta\delta_Q)^{-1} \quad (2.23)$$

so gibt es ein Minimum im temperaturabhängigen  $T_2$ -Verlauf [Die95]. Für Flüssigkeiten oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt häufig eine isotrope Bewegung vor und die volle Kopplung muss berücksichtigt werden ( $\Delta\delta_Q = \delta_Q$ ). In der Deuteronen-NMR ist diese typischerweise von der Größenordnung  $2\pi \times 100$  kHz was eine Relaxationszeit von wenigen  $\mu$ s bedeutet.

## 2.4. Gepulste Experimente

Im vorherigen Kapitel 2.3 wurden NMR-typische Relaxationsphänomene besprochen und ihre Bedeutung für die Untersuchung molekularer Dynamik erläutert. Es bleibt zu klären, wie  $T_1$ - und  $T_2$ -Zeiten experimentell bestimmt werden können. Grundlegend dafür ist die Manipulation des Kernspinsystems mit Radiofrequenz- (RF-) Pulsen.

Durch Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes  $\vec{B}_1(t)$  kann die parallel zum externen Magnetfeld orientierte Gleichgewichtsmagnetisierung  $\vec{M}_0 \parallel \vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$  um die  $x$ - oder  $y$ -Achse rotiert werden. Entscheidend für den Rotationswinkel  $\varphi$  sind die Stärke des  $\vec{B}_1$  Feldes sowie die Einstrahldauer  $t_{\text{Puls}}$  des RF-Pulses

$$\varphi = \frac{\gamma B_1}{2} \cdot t_{\text{Puls}} \quad (2.24)$$

Eine Invertierung der Gleichgewichtsmagnetisierung z.B. bezüglich der  $x$ -Achse geschieht mit einem  $180^\circ_x$ -Puls. Für die in dieser Arbeit verwendeten  $\vec{B}_1$ -Felder betragen die Pulslängen für Deuteronen typischerweise wenige  $\mu$ s.

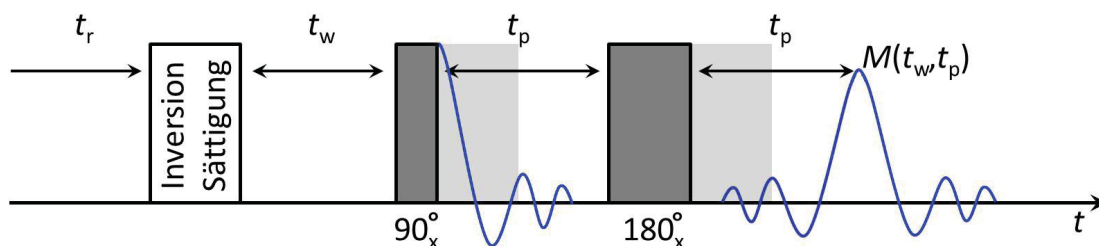


Wird die Gleichgewichtsmagnetisierung durch einen  $90_{x,y}^{\circ}$ -Puls in die Transversal-Ebene rotiert, so entsteht durch Induktion in der Detektionsspule ein Signal (Kerninduktionssignal). Neben den in Kapitel 2.3 erwähnten Relaxationsmechanismen führen auch Magnetfeldinhomogenitäten zum Zerfall transversaler Magnetisierung. Allgemein spricht man vom FID (**F**ree **I**nduction **D**ecay). Das Ensemble der dephasierenden Spins (Isochromaten) kann jedoch durch Echo-Pulsfolgen zur Rephasierung gebracht werden. Dadurch wird nicht nur das detektierte Signal unabhängig von Magnetfeldinhomogenitäten, sondern auch die experimentelle Totzeit des Spektrometers wird umgangen. Drei dieser Echo-Pulsfolgen werden im Folgenden erläutert.

### 2.4.1. Hahn- und Festkörper-Echo

Aufgrund des geringen Populationsunterschieds zweier benachbarter Kernspinniveaus (siehe Gleichung 2.3) müssen Experimente oft wiederholt werden, um ein gutes  $S/N$ -Verhältnis (engl.: Signal-to-Noise ratio) zu erzielen. Zwingend dafür erforderlich ist ein wohldefinierter Ausgangszustand des Kernspinsystems. Dies kann zum einen die (invertierte) Gleichgewichtsmagnetisierung sein was allerdings häufig lange Repetitionszeiten  $t_r$  zwischen den einzelnen Pulsfolgen erfordert. Abhilfe schafft die sog. Sättigungsmethode [Fre71], bei der die (beliebige) vorhandene Magnetisierung durch mehrere kurz hintereinander eingestrahlte  $90_x^{\circ}$ -Pulse isotrop im Raum verteilt wird und somit keine makroskopische Magnetisierung mehr vorhanden ist.

In Abbildung 2.5 ist die Pulsfolge eines Hahn-Echo-Experiments gezeigt. Inversion oder Sättigung gehören dabei nicht zum eigentlichen Hahn-Echo. Dieses besteht lediglich aus einem  $90_x^{\circ}$ -Puls, welcher die longitudinale Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene dreht, gefolgt von einem  $180_x^{\circ}$ -Refokussierungspuls. Letzterer bewirkt die Rephasierung der Isochromaten und nach der Evolutionszeit  $t_p$  taucht ein Echo im Zeitsignal auf. Das Hahn-Echo wird vor allem für Flüssigkeiten verwendet und refokussiert lineare Anteile in  $\hat{I}_z$  [Hah50].



**Abb. 2.5.** Schematische Darstellung eines Hahn-Echo-Experiments. Nach einer Sättigungspulsfolge oder einem  $180_{x,y}^{\circ}$ -Inversionspuls mit vorausgehender Repetitionszeit  $t_r$  folgt nach  $t_w$  das eigentliche Hahn-Echo. Die experimentelle Totzeit des Spektrometers ist grau markiert

Dem Hahn-Echo ähnlich ist das sog. Festkörper-Echo. Durch Austausch des  $180_x^\circ$ - mit einem phasenverschobenen  $90_y^\circ$ -Refokussierungspuls werden interne Wechselwirkungen refokussiert, die quadratisch oder bilinear in  $\hat{I}_z$  sind [SR94] wie etwa die Dipol-Dipol- oder die Quadrupolwechselwirkung. Wie der Name vermuten lässt, wird diese Echo-Pulsfolge vor allem in der festen Phase angewandt, wenn die Zeitskala der molekularen Dynamik in der Größenordnung der inversen Kopplungskonstanten liegt.

Die Amplitude  $M(t_w, t_p)$  des in Abbildung 2.5 auftretenden Echos ist abhängig sowohl von der Wartezeit  $t_w$  als auch von der Evolutionszeit  $t_p$ . Dementsprechend kann man sich zwei mögliche Experimente vorstellen, welche die  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationszeiten erfassen.

### Variation der Wartezeit

Nach einer Repetitionszeit  $t_r \approx 5T_1$  invertiert man die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$ , welche während  $t_w$  durch die Spin-Gitter-Relaxation ihrem Ausgangszustand entgegen strebt. Für eine feste Evolutionszeit kann somit durch Variation von  $t_w$  das  $T_1$ -Relaxationsverhalten untersucht werden. Typischerweise findet man für die Echoamplitude

$$M(t_w) = M_0 + (M_a - M_0) \exp \left[ - \left( \frac{t_w}{T_1} \right)^{1-\mu} \right] \quad (2.25)$$

$M_a$  bezeichnet die Ausgangsmagnetisierung, welche hier der invertierten Gleichgewichtsmagnetisierung entspricht. Der Parameter  $\mu$  beschreibt die Abweichung von einem rein exponentiellen Relaxationsverhalten.

### Variation der Evolutionszeit

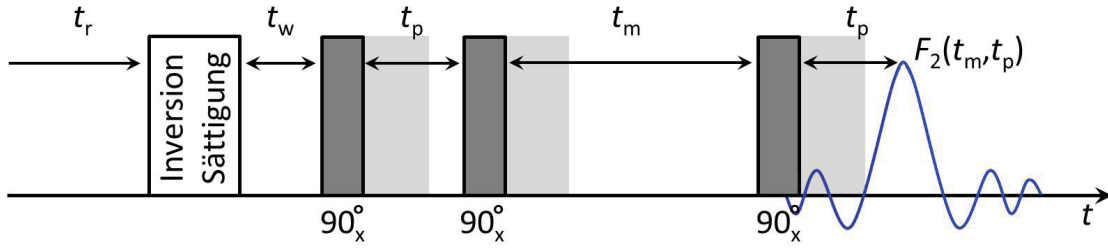
Lässt man hingegen die Wartezeit konstant und verändert stattdessen sukzessive die Evolutionszeit  $t_p$ , so erhält man Zugang zur Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ . Auch hier kann der Verlauf der Echoamplitude mit einer gestreckt exponentiellen Funktion beschrieben werden.

$$M(t_p) = M_a \exp \left[ - \left( \frac{2t_p}{T_2} \right)^{1-\mu^*} \right] + M_{\text{off}} \quad (2.26)$$

Im allgemeinen sind die Streckungsparameter  $\mu$  und  $\mu^*$  verschieden. Für lange Evolutionszeiten verschwindet die transversale Magnetisierung und nur noch das Rauschen  $M_{\text{off}}$  des Zeitsignals ist vorhanden.

#### **2.4.2. Das stimulierte Echo**

Durch Halbierung des  $180_x^\circ$ -Pulses im Hahn-Echo (siehe Abbildung 2.5) in zwei  $90_x^\circ$ -Pulse wird es experimentell möglich, langsame molekulare Reorientierungs- oder Sprungprozesse im Bereich von ms bis s zu studieren. Eine schematische Darstellung des stimulierten Echo-



**Abb. 2.6.** Schematische Darstellung eines stimulierten Echo-Experimentes. Für kurze Evolutionszeiten  $t_p$  verschwindet das Echo in der Totzeit des Spektrometers (grauschattiert). Ein vierter  $90_y^\circ$ -Puls nach  $t_p + t_4$  (nicht gezeigt) umgeht dieses Problem.

Experimentes ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Nach dem ersten  $90_x^\circ$ -Puls und der Evolutionszeit  $t_p$  folgt ein zweiter  $90_x^\circ$ -Puls (Speicherpuls), der die transversale Magnetisierung in  $z$ -Richtung dreht. Der anschließende Zerfall der Magnetisierung während der Mischzeit  $t_m$  geschieht dabei aufgrund

- (a) der Spin-Gitter-Relaxation, die allerdings erst für große Mischzeiten die Echoamplitude reduziert, sofern die Proben temperatur geeignet gewählt wurde.
- (b) der Reorientierung einer OD- (oder CD-) Bindungsachse relativ zum externen Magnetfeld. Ist dies der Fall, so ändert sich die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  aus Gleichung (2.10) und die beteiligten Kernspins tragen nicht mehr zum Echo nach dem dritten  $90_x^\circ$ -Puls bei.

Die Echoamplitude des stimulierten Echos  $F_2(t_m, t_p)$  hängt also direkt von der molekularen Dynamik der Probe ab und korreliert die Orientierung der OD- (oder CD-) Bindungsachse vor und nach der Mischzeit.

$$F_2(t_m, t_p) = \langle \exp[i\omega_Q(t_m)t_p] \exp[i\omega_Q(0)t_p] \rangle \quad (2.27)$$

Speichert man den Kosinus-Anteil der Zwei-Zeiten-Autokorrelationsfunktion aus Gleichung (2.27), so spricht man von einem Zeeman-Experiment. Beim Spin-Alignment-Experiment wird dagegen die Sinus Komponente gespeichert.<sup>3</sup> Sofern nicht anders erwähnt, werden in dieser Arbeit nur Zeeman-Experimente durchgeführt.

Mit zunehmender Mischzeit erhält man einen Korrelationsverlust, der sowohl mit  $T_1$  als auch mit einer für die Reorientierung des EFG-Tensors typischen Korrelationszeit  $\tau_c$  zerfällt.

$$F_2(t_m, t_p) = \left\{ M_a \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{\tau_c} \right)^\beta \right] + Z(t_p) \right\} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t_m}{T_1} \right)^{1-\mu} \right] \quad (2.28)$$

<sup>3</sup>Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_{1,Q}$  für Zeeman- oder Spin-Alignment-Experimente sind verschieden, da unterschiedliche Spinzustände an der Relaxation beteiligt sind.

Für lange Evolutionszeiten ist die Restkorrelation  $Z(t_p)$  in Gleichung (2.28) indirekt proportional zur Anzahl  $N$  der magnetisch unterscheidbaren Orientierungen einer OD- oder CD-Bindungsachse bzgl. des externen  $\vec{B}_0$ -Feldes, d.h.  $Z(t_p \rightarrow \infty) \propto 1/N$  [Rös94,Böh98,Gei98]. Da bei einem isotropen Prozess quasi beliebig viele magnetisch unterscheidbare Orientierungen angenommen werden können, nähert sich  $Z(t_p)$  für lange Evolutionszeiten null an [Now10]. Ist die Restkorrelation endlich, kann daraus die Anzahl der möglichen Sprungplätze  $N$  bestimmt werden.

Die Evolutionszeitabhängigkeit der Korrelationszeit  $\tau_c(t_p)$  bietet eine zusätzliche Informationsquelle für die in der Probe stattfindenden Bewegungsprozesse. Ist die Dynamik der OD- bzw. CD-Bindungsachse mit einer großen Winkeländerung  $\Delta\Theta$  verbunden, so verändert sich die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  nach Gleichung (2.10) bereits bei *einer* Reorientierung erheblich. Weitere Sprünge mit zunehmender Evolutionszeit beeinflussen  $\omega_Q$  dann nur noch wenig. Dementsprechend ist die mit der Dynamik verbundene Korrelationszeit  $\tau_c$  praktisch unabhängig von  $t_p$ . Liegt hingegen eine isotrope Rotationsdiffusion vor, so bewirken erst viele kleine Sprünge nach einer langen Evolutionszeit eine signifikante Änderung in  $\omega_Q$  und  $\tau_c$  zeigt eine typische  $t_p^{-2}$ -Abhängigkeit, siehe Gleichung (2.34).

Für einen Streckungsparameter  $0 < \beta < 1$  liegt eine Verteilung von Korrelationszeiten vor und die Korrelationszeit  $\tau_c$  spiegelt nur einen charakteristischen Wert wider. In Kombination mit der  $\Gamma$ -Funktion kann eine mittlere Zeitkonstante  $\langle \tau_c \rangle$  berechnet werden [Moy73].

$$\langle \tau_c \rangle = \Gamma(\beta^{-1}) \frac{\tau_c}{\beta} \quad (2.29)$$

### 2.4.3. Rotations- und Translationsdiffusion

Mit der stimulierten Echo-Pulsfolge aus Abbildung 2.6 erhält man Zugang zu Korrelationszeiten und kann viel über die molekulare Dynamik in der Probe lernen. Darüber hinaus ist es möglich, im magnetischen Gradientenfeld der Stärke  $g = \partial B_0 / \partial z$  den Translationsdiffusionskoeffizienten  $D_T$  zu bestimmen, um damit auf den hydrodynamischen Radius  $R_H$  der diffundierenden Teilchen zu schließen.

In Flüssigkeiten ist die Translation isotrop. Dadurch verändert sich sowohl die Position des Moleküls (Translationsdiffusion) als auch die Orientierung der Molekülachse (Rotationsdiffusion). Oberhalb von  $T \approx 1,2 T_g$  sind diese Bewegungen nicht unabhängig voneinander [Cha97], sondern über den hydrodynamischen Radius  $R_H$ , der zur Beschreibung der diffusiven Eigenschaften das Molekül als Kugel nähert, miteinander verknüpft.

$$D_T = \frac{4}{3} R_H^2 D_R \quad (2.30)$$

Man spricht von einer Rotations-Translations-Kopplung [Fuj92]. Analog zu  $D_T$  ist  $D_R$  der

Rotations-Diffusionskoeffizient. Mit Hilfe der Debye-Stokes-Einstein-Relation

$$D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta R_H^3} = [l(l+1)\tau_l]^{-1} \quad (2.31)$$

kann diesem in Verbindung mit der Viskosität  $\eta$  eine Korrelationszeit  $\tau_l$  zugeordnet werden [Tyr84].  $l$  ist hier der Grad des betrachteten Legendre-Polynoms, das heißt  $l = 1$  für dielektrische und  $l = 2$  für NMR-Zeitkonstanten. Durch die Rotations-Translations-Kopplung erhält man schließlich einen Ausdruck für den hydrodynamischen Radius,

$$R_H = \sqrt{\frac{3}{4}l(l+1)D_T\tau_l} \quad (2.32)$$

der über eine bekannte Zeitkonstante  $\tau_l$  mit dem Translations-Diffusionskoeffizienten verknüpft ist. Letzterer kann mit Hilfe von stimulierten Echo- und Hahn-Echo-Experimenten bestimmt werden, da im magnetischen Gradientenfeld die Position  $z(t)$  der Kernspins einen direkten Einfluss auf die Resonanzfrequenz hat.

$$\omega [z(t)] = \omega_L + \gamma g z(t) \quad (2.33)$$

Neben der  $T_1$ -Relaxation ist dann während der Mischzeit  $t_m$  Diffusion die Hauptursache für den Korrelationszerfall. Unter Voraussetzung einer isotropen Bewegung kann der exponentielle Echoabfall analog zu Gleichung (2.28) beschrieben und die Korrelationszeit in Relation zu  $D_T$  gebracht werden.

$$\tau_c = D_T^{-1} (\gamma g t_p)^{-2} = D_T^{-1} q^{-2} \quad (2.34)$$

In Analogie zur Neutronenstreuung wird das Produkt  $\gamma g t_p$  mit dem Betrag des Streuvektors  $q$  identifiziert. Durch Variation der Evolutionszeit  $t_p$  folgt schließlich der gesuchte Diffusionskoeffizient aus der Steigung in einem  $\tau_c$ - $q^{-2}$ -Diagramm.

Auf ähnliche Weise kann der Zerfall der Hahn-Echoamplitude zur Bestimmung des Translations-Diffusionskoeffizienten genutzt werden. Experimentell findet man eine  $t_p^3$ -Abhängigkeit [Ste65, Kim97].

$$M(t_p) = M_a \cdot \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma^2 g^2 t_p^3 D_T\right) + M_{\text{off}} \quad (2.35)$$

Durch Anpassung von Gleichung 2.35 an die experimentellen Daten folgt dann ebenfalls  $D_T$ .

## 2.5. Das Pake-Spektrum

Als letzter Punkt im NMR-Grundlagen-Kapitel soll auf das für Deuteronen typische sog. Pake-Spektrum [Pak48] eingegangen werden. In Pulverproben, Gläsern oder amorphen Substanzen sind in der Regel alle möglichen Orientierungen der OD-Bindungsachse bezüglich

des externen Magnetfeldes vorhanden. Die Häufigkeit  $P(\Theta)$  der auftretenden Winkel ist allerdings nicht konstant, sondern moduliert mit  $\sin(\Theta)$ . Die Berechnung des Spektrums ist für  $\eta = 0$  analytisch möglich, siehe z.B. [SR94].

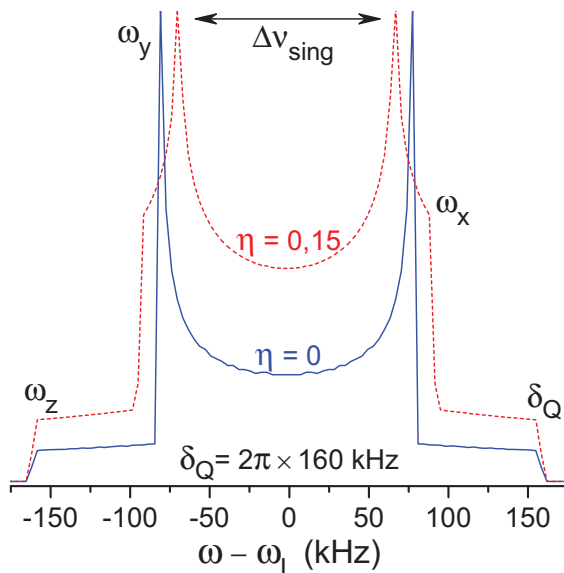
$$\begin{aligned} S(\omega_Q(\Theta)) &= P(\Theta) \left( \frac{d\omega_Q}{d\Theta} \right)^{-1} \\ &= \left[ 6\delta_Q \left( \omega_Q + \frac{1}{2}\delta_Q \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dadurch entsteht eine integrable Singularität bei  $\omega_Q = -\frac{1}{2}\delta_Q$ , die einem Winkel von  $\Theta = 90^\circ$  entspricht. Für Deuteronen ( $I = 1$ ) gibt es zwei mögliche Übergänge (siehe Abbildung 2.2), weshalb das Pake-Spektrum symmetrisch ist. Man erkennt an Gleichung (2.36), dass die Quadrupolkopplungskonstante einen entscheidenden Einfluss auf die Breite des Spektrums mit  $2\delta_Q$  hat. Auch der Abstand der beiden Singularitäten  $\Delta\nu_{\text{sing}}$  ist von  $\delta_Q$  abhängig

$$\Delta\nu_{\text{sing}} = \delta_Q(1 - \eta) \quad (2.37)$$

und verringert sich mit zunehmender Asymmetrie  $\eta$  des EFG-Tensors [Hae76].

Dynamische Prozesse können die Form von Spektren maßgeblich beeinflussen. Das in Abbildung 2.7 gezeigte starre Pake-Spektrum liegt nur vor, wenn die molekulare Dynamik in der Probe langsamer ist als die für die Modulation des NMR-Signals benötigte Zeit ( $\tau_c \gg \delta_Q^{-1}$ ). Im zweiten Grenzfall sehr schneller Bewegungen  $\tau_c \ll \delta_Q^{-1}$  tritt ein verschmälertes Spektrum auf. Der Übergangsbereich mit  $\tau_c \approx \delta_Q^{-1}$  wird als Bereich der Linienformänderung bezeichnet. Hier ändert sich die Form des Spektrums in Abhängigkeit von der Korrelationszeit  $\tau_c$ . Eine detaillierte Analyse des Einflusses von molekularer Dynamik auf Spektren ist z.B. in [SR94] zu finden.



**Abb. 2.7** Simulierte Pake-Spektren für eine OD-Bindung typische Quadrupolkopplungskonstanten von  $\delta_Q = 2\pi \times 160$  kHz, die an den Stufen abgelesen werden kann. Der Einfluss eines asymmetrischen EFG-Tensors ist für  $\eta = 0,15$  (rot gestrichelt) dargestellt und verringert den Abstand der beiden Intensitätsmaxima. Dadurch tritt neben den Hauptachsenfrequenzen  $\omega_z = \delta_Q$  und  $\omega_y$  nun auch  $\omega_x$  in Erscheinung. Es gilt  $\tau_c \gg \delta_Q^{-1}$ .

---

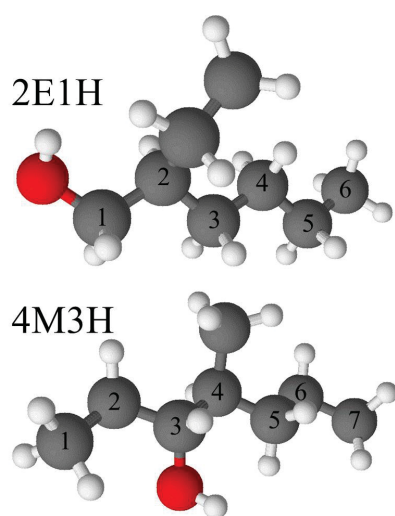
# III. Probensysteme und deren Präparation

3.	Mono- und Polyalkohole . . . . .	32
4.	Sekundäre Amide . . . . .	35
5.	Isotopomere von Ibuprofen . . . . .	36

Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Wasserstoffbrücken induzierter supramolekularer Aggregation, welche als Ursache für den dielektrisch detektierbaren Debye-Prozess angesehen wird. Um die Dynamik solcher Selbstorganisationsprozesse in einem großen Zeit- bzw. Frequenzbereich studieren zu können, sind gut unterkühlbare Probensysteme erforderlich. Zeigen diese Substanzen in Bezug auf den Debye-Prozess zusätzlich unterschiedliche dielektrische Dispersionsstärken, kann versucht werden, eine Verknüpfung mit Form und Größe Wasserstoffbrücken gebundener Cluster herzustellen. Der Einfluss sterischer Hinderung spielt dabei eine wesentliche Rolle. Auch die Frage nach der Universalität des Debye-Prozesses ist fundamental für das Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen und kann durch verschiedene funktionelle Gruppen wie z.B. OH, NH oder COOH überprüft werden.

Probensysteme, die diesen Anforderungen gerecht werden, sind z.B. bestimmte Alkohole, sekundäre Amide oder Carbonsäuren. Die genaue Auswahl der verwendeten Substanzen ist in den nächsten Kapiteln 3 – 5 wiedergegeben.

### 3. Mono- und Polyalkohole



**Abb. 3.1.** Räumliche Strukturen von 2E1H und 4M3H.

Monohydroxy- oder Monoalkohole sind aus einer lipophilen Kohlenwasserstoffkette und einer hydrophilen OH-Gruppe aufgebaut. Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch die räumlichen Strukturen von 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H) und 4-Methyl-3-Heptanol (4M3H) mit Sauerstoff- (rot), Kohlenstoff- (grau) und Wasserstoff-Atomen (weiß). Deren Nomenklatur basiert auf der Position (arabische Ziffern) von Ethyl- bzw. Methyl- und Hydroxylgruppe bezüglich der längsten Kohlenwasserstoffkette.

Aufgrund der hohen Polarität der funktionellen OH-Gruppe können sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden was mit einer im Vergleich zu entsprechenden Alkanen deutlichen Erhöhung der Schmelz- und Siedetemperatur einhergeht. Andererseits ist durch

die (verzweigte) aliphatische Kette eine gute Unterkühlbarkeit gewährleistet. Beide Monoalkohole können so in einem großen Temperaturbereich studiert werden.

2E1H und 4M3H sind außerdem Strukturisomere, d.h. sie besitzen die gleiche Anzahl an Atomen ( $C_8H_{18}O$ ), die aber räumlich unterschiedlich angeordnet sind: Die Hydroxylgruppe in 2E1H ist an das C-1-Atom gebunden, also endständig. Solche Monoalkohole werden im Folgenden als *1-ole* bezeichnet. Aufgrund der OH-Gruppe am dritten Kohlenstoff-Atom, welche zusätzlich durch die Nähe zur Methylgruppe sterisch gehindert ist, handelt es sich bei 4M3H um ein *3-ol*.



Um einen Vergleich mit der aus [Sch12] (und darin zitierter Arbeiten) bekannten Hydroxydynamik in 2E1H zu ermöglichen, wurde sowohl protoniertes als auch mit einer Isotopenreinheit von  $> 98$  Atom % D an der OH-Gruppe deuteriertes 4M3H mit magnetischer Resonanz untersucht.<sup>1</sup> Die Ergebnisse sind in Kapitel 11 zusammengefasst.

Durch 2E1H und 4M3H sind somit bereits einige der in der Einleitung genannten Proben-system-Anforderungen erfüllt: gute Unterkühlbarkeit, unterschiedliche dielektrische Dispersionsstärken und sterische Hinderung der Hydroxylgruppe. Zur Überprüfung der Universalität des Debye-Prozesses, zunächst nur in Monoalkoholen, sind im Rahmen dieser Dissertation eine Reihe weiterer 1-, 2- und 3-ole untersucht worden, siehe dazu Tabelle 3.1, die von den Firmen Sigma-Aldrich und Fluka typischerweise mit einer chemischen Reinheit von mindestens 95 % bezogen wurden.

Substanz	Abkürzung	Summenformel	$\rho$ ( $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ )	$M$ ( $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ )	$T_{\text{g},\alpha}$ (K)
1-Propanol	PrOH	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	0,800	60,10	99 <sup>(1)</sup>
1-Butanol	BuOH	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,810	74,12	114 <sup>(2)</sup>
2-Ethyl-1-Butanol	2E1B	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	0,830	102,17	129 <sup>(3)</sup>
2-Ethyl-1-Hexanol	2E1H	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	0,833	130,23	143 <sup>(4)</sup>
3,7-Dimethyl-1-Oktanol	3,7D1O	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	0,828	158,28	153 <sup>(4)</sup>
2-Butyl-1-Oktanol	2B1O	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	0,833	186,33	159 <sup>(5)</sup>
2-Hexyl-1-Dekanol	2H1D	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	0,836	242,44	171 <sup>(5)</sup>
2-Oktyl-1-Dodekanol	2O1dD	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}$	0,838	298,55	$\sim 180$ <sup>(6)</sup>
2-Dekyl-1-Tetradekanol	2D1tD	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$	0,840	354,65	$\sim 190$ <sup>(7)</sup>
3-Methyl-2-Butanol	3M2B	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	0,818	88,15	137 <sup>(4)</sup>
5-Methyl-2-Hexanol	5M2H	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	0,819	116,20	150 <sup>(3)</sup>
4-Methyl-3-Heptanol	4M3H	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	0,833	130,23	156 <sup>(4)</sup>
1-Butylbromid	BuBr	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	1,28	137,03	100 <sup>(2)</sup>
2-Ethyl-1-Hexylbromid	2E1Br	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	1,09	193,12	131 <sup>(8)</sup>

**Tab. 3.1.** Abkürzung, Summenformel, Dichte  $\rho$ , molare Masse  $M$  und Glasübergangstemperatur  $T_{\text{g},\alpha}$  der in dieser Arbeit verwendeten Monoalkohole. Die Einträge der Tabelle sind primär von 1- nach 3-ol und darin nach zunehmender molaren Masse sortiert. Die letzten beiden Einträge sind bromierte Derivate von BuOH und 2E1H ( [Sil14]<sup>(1)</sup>, [El 08]<sup>(2)</sup>, [Wan08]<sup>(3)</sup>, [Bau13a]<sup>(4)</sup>, [Gao13]<sup>(5)</sup>, [Gai]<sup>(6)</sup>, [Bie14]<sup>(7)</sup> [Hut07]<sup>(8)</sup>).

<sup>1</sup>Die chemische Synthese von 4M3H-OD wurde von Herbert Zimmermann, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Jahnstraße 29, 69120 Heidelberg, ☎+49 6221/486-253 durchgeführt.

Zusätzlich zur Dichte  $\rho$  und molaren Masse  $M$  der verwendeten Monoalkohole ist auch ein Wert für die Glasübergangstemperatur  $T_{g,\alpha}$  angegeben, welche über die Korrelationszeit  $\tau_\alpha$  der strukturellen Relaxation definiert ist

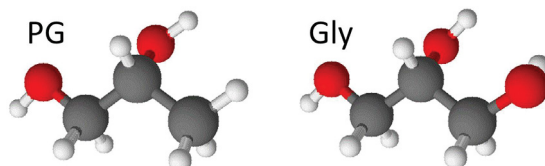
$$T_{g,\alpha} := T(\tau_\alpha = 100 \text{ s}) \quad (3.1)$$

und auch kinetische Glasübergangstemperatur genannt wird. Daneben gibt es noch weitere Definitionen, wie z.B. die aus der dynamischen Differenzkalorimetrie gewonnene Glasübergangstemperatur  $T_{g,\text{cal}}$ , welche die Enthalpieänderung beim flüssig-Glas-Übergang nutzt.

Neben Messungen an reinen Substanzen bieten sich auch Mischsysteme von Monoalkoholen untereinander oder mit bromierten Derivaten (siehe Tabelle 3.1) an, da so die Stärke des Debye-Prozesses experimentell beeinflusst werden kann [El 08, Pre12, Bie14]. Das Mischungsverhältnis der im Folgenden stets mit (Monoalkohol A) $_x$ (Monoalkohol B oder bromiertes Derivat) $_{1-x}$  bezeichneten binären Mischsystemen wird über die Stoffmengenkonzentration  $c$  eingestellt. Die molare Alkoholkonzentration  $x$  ergibt sich dabei nach Gleichung (1.6) über

$$c = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{n}{x} \quad \text{bzw.} \quad V = \frac{M}{\rho} \cdot x. \quad (3.2)$$

Eine Erweiterung der bisherigen Probensysteme mit mehrwertigen Alkoholen, sog. Polyalkoholen, ermöglicht es, die Auswirkungen von zwei oder drei Hydroxylgruppen auf das Wasserstoffbrücken-Netzwerk zu untersuchen. Dabei bietet sich die C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>1,2,3</sub>-Reihe mit 1-Propanol, 1,2-Propandiol (Propylenglykol, PG) und 1,2,3-Propantriol (Glycerol, Gly) aufgrund der Einfachheit der Moleküle an, siehe Abbildung 3.2. Außerdem sind PG und Gly wohl-studierte Systeme, die interessanterweise keinen Debye-Prozess zeigen [Dav51, Lun02, Köh10].



Substanz	Abkürzung	Summenformel	$\rho$ ( $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ )	$M$ ( $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ )	$T_{g,\alpha}$ (K)
Propylenglykol	PG	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1,04	76,09	168
Glycerol	Gly	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1,26	92,09	185

**Abb. 3.2.** Räumliche Strukturen von Propylenglykol (PG) und Glycerol (Gly) sowie deren Dichte  $\rho$ , molare Masse  $M$  und Glasübergangstemperatur  $T_{g,\alpha}$  [Lun02].

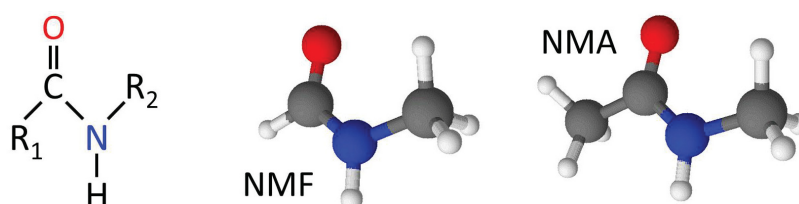
## 4. Sekundäre Amide

Bisher unberücksichtigt blieb die Frage nach der Universalität des Debye-Prozesses für Systeme, in denen Wasserstoffbrücken gebundene supramolekulare Strukturen nicht durch eine Hydroxylgruppe vermittelt werden. Zur Untersuchung dieser Thematik können z.B. Substanzen mit einer Amid- (OCNH) oder einer Carboxylgruppe (COOH) verwendet werden, da hier ebenfalls intermolekulare H-Brücken existieren. Ein Vertreter der Carbonsäuren (Ibuprofen) wird in Kapitel 5 näher betrachtet. Zunächst soll aber die Stoffklasse der sekundären Amide erläutert werden.

Sekundäre Amide gehören zur Gruppe der Carbonsäureamide, die Derivate des Ammoniaks sind, und können allgemein durch die links in Abbildung 4.1 dargestellte Strukturformel beschrieben werden. N-Methylformamid (NMF) mit  $R_1 = \text{H}$  und  $R_2 = \text{CH}_3$  ist das kleinste sekundäre Amid, gefolgt von N-Methylacetamid (NMA) mit  $R_{1,2} = \text{CH}_3$ . Ähnlich wie in Monoalkoholen gibt es in diesen sekundären Amid en eine starke dielektrische Absorption, die in ihrer Form Debye-artig ist [Bas64, Dan68c, Bar02b, Wan05].

Im Gegensatz zu den in Abbildung 3.1 gezeigten Monoalkoholen besitzen NMF und NMA keine langen verzweigten Kohlenwasserstoffketten wodurch sie schlecht unterkühlbar sind. So kristallisiert NMA bereits bei  $T_m(\text{NMA}) = 27 \dots 30^\circ\text{C}$  und NMF hat eine Schmelztemperatur von  $T_m(\text{NMF}) = -3,2^\circ\text{C}$ . Allerdings konnte mit einer molaren 60:40 Mischung aus NMF und N-Ethylacetamid (NEA) eine gute Unterkühlbarkeit erreicht werden. Wie dielektrische Messungen zeigten [Wan05], verringerte sich die Kristallisationsneigung in dieser  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  Mischung erheblich wobei die Form des Absorptionsmaximums die für reines NMF und NEA charakteristischen Eigenschaften behielt.

In [Wit12] wurde eine Reihe weiterer binärer Amid-Mischsysteme dielektrisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass für eine 60:40 Mischung aus NMF mit NMA im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  erzielt werden können. Die Substitution des NH-Protons in NMA durch ein Deuteron ist aus Sicht der chemischen Synthese jedoch deutlich einfacher. Dies begründete die Entscheidung,  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  mit Hilfe der Infrarotspektroskopie zu studieren (Kapitel 8.4) und die gewonnen Erkenntnisse anschließend



**Abb. 4.1.** Allgemeine Strukturformel sekundärer Amide sowie die räumlichen Strukturen von NMF und NMA.  $R_1$  und  $R_2$  sind Platzhalter für beliebige Reste (Atome oder Moleküle).

Substanz	Abkürzung	Summenformel	$\rho$ ( $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ )	$M$ ( $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ )	$T_{\text{g},\alpha}$ (K)
N-Methylformamid	NMF	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	1,00	59,07	145 <sup>(1)</sup>
N-Methylacetamid	NMA	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	0,957	73,09	–
Dimethylformamid	DMF	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	0,950	73,09	129 <sup>(2)</sup>
Dimethylacetamid	DMA	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	0,940	87,12	150 <sup>(2)</sup>

**Tab. 4.1.** Dichte  $\rho$ , molare Masse  $M$  und kinetische Glasübergangstemperatur  $T_{\text{g},\alpha}$  der in dieser Arbeit verwendeten sekundären Amide ( [Wan05]<sup>(1)</sup>, [Sar73]<sup>(2)</sup>).

durch NMR-Messungen am NH-deuterten Probensystem  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA-d}_1)_{0,4}$ <sup>2</sup> zu ergänzen (Kapitel 12).

Aufgrund der Methylierung des NH-Protons in Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMA) sind diese beiden Substanzen nicht in der Lage, H-Brücken zu bilden [Che00]. Ihre Nahinfrarotspektren bzw. das der binären Mischung  $(\text{DMF})_{0,6}(\text{DMA})_{0,4}$  kann dadurch als eine Art „nicht-kooperativer spektraler Untergrund“ betrachtet werden.

## 5. Isotopomere von Ibuprofen

Ibuprofen ((RS)-2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Abbildung 5.1) ist ein nichtsteroidales Pharmazeutikum, welches häufig zur Linderung von Schmerzen und zur Behandlung von Fieber und Entzündungen verwendet wird. Bei Raumtemperatur liegt es als pulverförmiges racemisches (RS)-( $\pm$ )-Gemisch der beiden Enantiomere (S)-(+)- (pharmakologisch wirksam) und (R)-(–)-Ibuprofen vor. Enantiomere sind Konfigurationsisomere, welche zur übergeordneten Gruppe der Stereoisomere gehören.

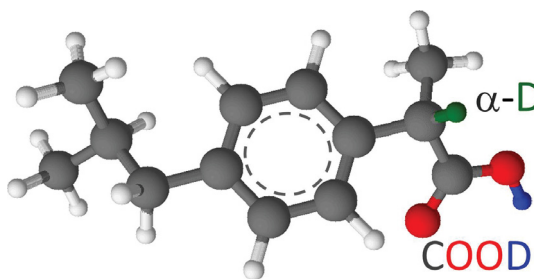
Mit nur  $21 \text{ mg l}^{-1}$  ist pulverförmiges Ibuprofen praktisch nicht wasserlöslich und für pharmazeutische Zwecke ungeeignet. Durch eine Amorphisierung kann die Wasserlöslichkeit allerdings deutlich erhöht werden. Dies gelingt z.B., so wie in dieser Arbeit durchgeführt, durch Schmelzen des Pulvers für mehrere Stunden bei  $T = 368 \text{ K} > T_{\text{m}} = 349 \text{ K}$  [Ler97, Adr10] und anschließendem Bad in flüssigem Stickstoff.<sup>3</sup> Dadurch wird die Schmelze schnell unterkühlt und in den Glaszustand überführt.

Verglichen mit Mono- und Polyalkoholen bzw. sekundären Amiden hat unterkühltes Ibuprofen eine relativ hohe Glasübergangstemperatur von  $T_{\text{g},\alpha} = 226 \text{ K}$  [Brá08] ( $T_{\text{g},\text{cal}} = 223 \text{ K}$  [Joh07]). In dielektrischen Spektren nahe und unterhalb dieser Temperatur zeigte sich, dass neben der Johari-Goldstein-Relaxation ( $\beta$ -Prozess) ein weiterer sog.  $\gamma$ -Prozess existiert, wel-

<sup>2</sup>NH-deutertes NMA wurde von der Firma EQ Laboratories, Graf-von-Seyssel-Str. 10, 86199 Augsburg mit einer chemischen Reinheit von 99,8% und einer Isotopenreinheit von  $> 99 \text{ Atom } \% \text{ D}$  erworben.

<sup>3</sup>Eine Reihe weiterer Methoden zur Amorphisierung von Pharmazeutika ist z.B. in [Wil08, Ben11] erläutert.

**Abb. 5.1** Räumliche Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Ibuprofen-Isotopomere  $\alpha$ -D und COOD.



cher vermutlich mit Fluktuationen der Carboxylgruppe verknüpft ist [Brá08]. In Carbonsäuren ist diese COOH-Gruppe ausschlaggebend für die (bevorzugte) Bildung H-Brücken gebundener zyklischer Di- und Trimere [Mei82, Don97, Aff10]. Liegt dem  $\gamma$ -Prozess demnach vielleicht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen diesen Suprastrukturen zugrunde? Zur Überprüfung dieser Hypothese bietet sich an der COOH-Gruppe deuteriertes Ibuprofen (kurz als COOD bezeichnet, siehe Abbildung 5.1) an, da so selektiv die molekulare Bewegung der Carboxylgruppe mit magnetischer Resonanz untersucht werden kann.

Oberhalb von  $T_{g,\alpha}$  taucht in Ibuprofen neben der strukturellen Relaxation ein im Vergleich dazu langsamerer Prozess auf, welcher eindeutig als Debye-Relaxation identifiziert werden konnte [Brá08, Adr10]. Interessanterweise scheint dieser aber im Gegensatz zu Monoalkoholen und sekundären Amiden nicht im Zusammenhang mit Wasserstoffbrücken gebundenen Suprastrukturen zu stehen: Bei einer Methylierung des COOH-Protons konnte der Debye-Prozess trotzdem noch im dielektrischen Spektrum beobachtet werden [Adr13]. Als Ursache dieser langsamen Relaxation wird eine Konformationsänderung der Propionylgruppe vermutet was eine  $^2\text{H}$ -NMR Untersuchung an COOH-deutertem Ibuprofen zusätzlich motiviert. Das Proton des C-1-Kohlenstoff-Atoms sollte ebenfalls sensitiv auf diese Bewegung sein.

Ausgangsmaterial für die Isotopenmarkierung war zunächst das pharmazeutisch aktive (S)-(+)-Enantiomer. Durch Deuterierung der Carboxylgruppe verändert sich die Chiralität nicht, d.h. die COOD-Probe liegt weiterhin in der (S)-(+)-Form vor. Bei der  $^2\text{H}$ -Markierung des C-1-Kohlenstoff-Atoms (kurz als  $\alpha$ -D-Probe bezeichnet) entsteht allerdings eine racemische Mischung. Um eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Isotopomere zu ermöglichen, wurde für eine dritte Probe (RS)-( $\pm$ )-Ibuprofen als Ausgangssubstanz verwendet und an der Carboxylgruppe deuteriert. Diese als COOD-RS bezeichnete Probe liegt somit als racemische Mischung vor.

Eine kurze Zusammenfassung der verwendeten Isotopomere von Ibuprofen ist in Tabelle 5.1 zu finden. Die Beschreibung der chemischen Synthese kann im Detail [Bau15c] entnommen werden.

Abkürzung	Ausgangsmaterial	Endchiralität	Atom % D
COOD	(S)-(+)	(S)-(+)	98
$\alpha$ -D	(S)-(+)	(R,S)-( $\pm$ )	98
COOD-RS	(RS)-( $\pm$ )	(RS)-( $\pm$ )	98

**Tab. 5.1.** In dieser Arbeit untersuchte Ibuprofen-Isotopomere. Aufgelistet sind Ausgangsmaterial, Chiralität des Endproduktes und Effizienz der Deuterierung. Die Synthese der Proben wurde von Herbert Zimmermann<sup>1</sup> durchgeführt.

---

# IV. Intramolekulare und externe Einflüsse auf OH- und NH-Obertonspektren

6.	Funktionelle Gruppen am Beispiel des Molekülrestes 2-Ethyl-1-Hexan	40
7.	Der erste OH-Oberton bei Monoalkoholen . . . . .	43
7.1.	Nomenklatur Wasserstoffbrücken gebundener OH-Gruppen .	43
7.2.	Prinzipielle Vorgehensweise bei der Obertonanalyse . . . . .	44
7.3.	Strukturelle Implikationen . . . . .	44
7.4.	Effekt der molaren Masse . . . . .	45
7.5.	Sterische Hinderung am Beispiel von <i>N</i> -Methyl-3-Heptanol .	47
8.	Temperaturabhängigkeit der OH- und NH-Oberschwingungen . . .	50
8.1.	Der Monoalkohol 1-Butanol . . . . .	50
8.2.	Einfluss sterischer Hinderung . . . . .	53
8.3.	Mono- und Polyalkohole im Vergleich . . . . .	56
8.4.	NH-Obertonspektren der Amid-Mischung . . . . .	58
9.	Binäre Mischungen mit Monoalkoholen . . . . .	63
9.1.	Spektraler Einfluss eines deuterierten Lösungsmittels . . . . .	63
9.2.	Monoalkohole verdünnt mit bromierten Derivaten . . . . .	64
9.3.	4-Methyl-3-Heptanol in Mischung mit Monoalkoholen . . . . .	67
10.	Anharmonizität in den Strukturisomeren 2E1H und 4M3H . . . . .	70

## 6. Funktionelle Gruppen am Beispiel des Molekülrestes 2-Ethyl-1-Hexan

Charakteristische Stoff- und Reaktionseigenschaften organischer Moleküle leiten sich im Wesentlichen vom Verhalten ihrer funktionellen Gruppe ab. Dabei handelt es sich z.B. um Carboxylgruppen in Säuren (COOH), Hydroxylgruppen in Alkoholen (OH) oder Amidgruppen (CONH) in sekundären Amiden.

In der Schwingungsspektroskopie ist das Konzept der funktionellen Gruppen von fundamentaler Bedeutung. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass im Modell des harmonischen Oszillators eine isolierte XH-Bindung stets bei der gleichen Wellenzahl im Infrarotspektrum absorbiert (vgl. mit Gleichung (1.3)). Durch *intramolekulare* Einflüsse wie z.B. der direkten Nachbarschaft der funktionellen Gruppe im Molekül oder *intermolekulare* Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken verschiebt sich die Schwingungsfrequenz, wodurch ein für eine funktionelle Gruppe charakteristischer Absorptionsbereich entsteht. In sog. Korrelationstabellen, siehe z.B. [Mil02, Wor08], sind diese Bereiche erfasst und man kann auf einfache Weise Absorptionsbanden bestimmten Molekülgruppen und deren Schwingungen zuordnen.

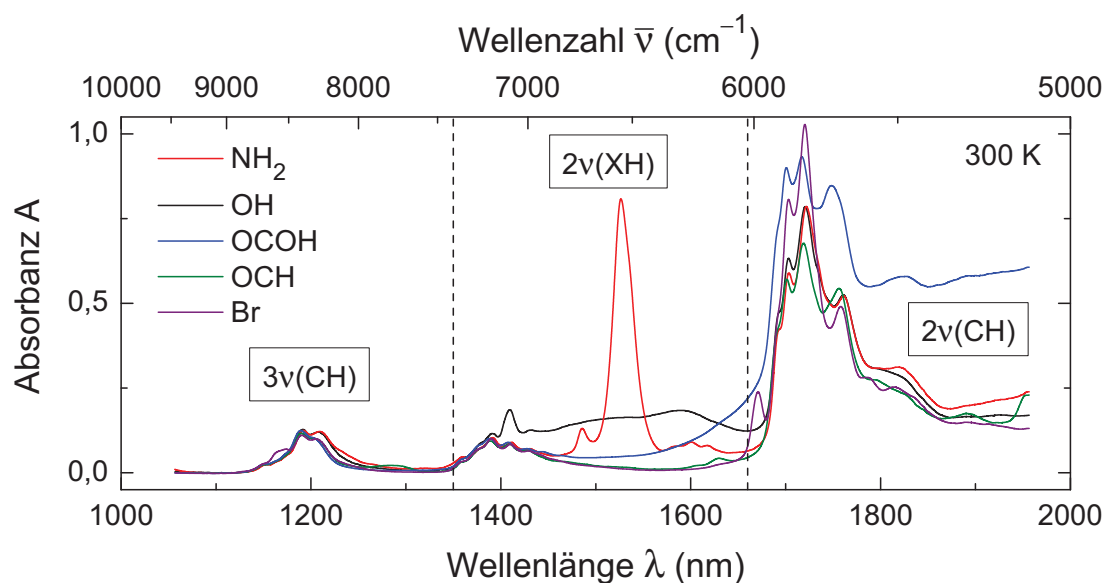
Am Beispiel des Molekülrestes 2-Ethyl-1-Hexan ( $C_8H_{18}$ ) sollen im Folgenden charakteristische Absorptionsbanden einiger typischer funktioneller Gruppen im Nahinfrarot vorgestellt werden. Dazu sind in Abbildung 6.1 Nahinfrarotspektren im Bereich von 1000 – 2000 nm abgebildet. Trotz der teils sehr unterschiedlichen Spektren können diese im Wesentlichen in drei Bereiche unterteilt werden [Wor08]:

- (i) der zweite Oberton von CH-Streckschwingungen  $3\nu(\text{CH})$  bei ca. 1200 nm,
- (ii) der erste Oberton der jeweiligen funktionellen Gruppe  $2\nu(\text{XH})$  zwischen 1350 – 1660 nm und
- (iii) der erste Oberton von CH-Streckschwingungen  $2\nu(\text{CH})$  für Wellenlängen von ca. 1660 – 1900 nm.

Aufgrund der Vielzahl von möglichen Schwingungsarten wie z. B. Streck- ( $\nu(\text{XH})$ ) oder Deformationsschwingungen ( $\delta(\text{XH})$ ) sowie deren Kombinationen, siehe Kapitel 1.1 und 1.5, existiert nicht nur eine scharfe Absorptionslinie im jeweiligen Obertonbereich, sondern eine Reihe teils stark überlappender Signale, welche für eine detaillierte Analyse oft störend sind. Mit Hilfe geeigneter Probensysteme wie z. B. verdünnter oder deuterierter Lösungen [Bou73, Dav88] oder aber auch durch den Einsatz zweidimensionaler Infrarotspektroskopie [Cza11] lassen sich jedoch viele Banden eindeutig bestimmten Schwingungsmoden zuordnen.

Der Fokus von Kapitel IV soll auf Veränderungen der Bandenstrukturen Wasserstoffbrücken bildender funktioneller Gruppen (z.B. OH oder NH) durch intra- oder intermolekulare Ein-





**Abb. 6.1.** Nahinfrarotspektren des Molekülrestes 2-Ethyl-1-Hexan bei 300 K mit verschiedenen funktionellen Gruppen. Dargestellt sind Aminogruppe ( $\text{NH}_2$ ), Hydroxylgruppe ( $\text{OH}$ ), Carboxylgruppe ( $\text{COOH}$ ), Aldehydgruppe ( $\text{OCH}$ ) und Brom ( $\text{Br}$ ). Vertikale Linien begrenzen ungefähr die Obertonbereiche.

flüsse liegen. Dementsprechend wird die Feinstruktur der ersten und zweiten CH-Oberschwingungsbanden nicht diskutiert und stattdessen auf [Mil02, Wor08] verwiesen, aus denen, sofern nicht anders angegeben, alle weiteren Bandenzuordnungen stammen.

Betrachten wir zunächst das Spektrum von 2-Ethyl-1-Hexylamin ( $\text{NH}_2$ -Gruppe) so tauchen eine sehr starke und mehrere kleine Banden im  $2\nu(\text{NH}_2)$  Bereich auf, welche u.a. der symmetrischen ( $2\nu_s(\text{NH}_2)$ , 1525 nm) und asymmetrischen ( $2\nu_a(\text{NH}_2)$ , 1485 nm) NH-Streckschwingung zugeordnet werden können.

Bei aliphatischen Verbindungen und somit auch bei allen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen treten zwischen 1350 und 1450 nm  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsschwingungen auf [Luc68], deren Positionen und Intensitäten nur sehr wenig von der betrachteten funktionellen Gruppe abhängen (siehe Abbildung 6.1) und nach einer Dichtekorrektur temperaturunabhängig sind [Cza00].

Im Gegensatz zu 2-Ethyl-1-Hexamin zeigt 2-Ethyl-1-Hexanal ( $\text{OCH}$ -Gruppe) zwischen 1350 und 1660 nm eine nur sehr schwache Absorptionsbande um 1620 nm. Der erste Oberton einer CO-Doppelbindung  $2\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 1725 \text{ cm}^{-1}$  liegt im MIR und deren zweite Oberschwingung bei etwa 1900 nm hat nur eine geringe Intensität.

Das NIR-Spektrum von 2-Ethyl-1-Hexansäure ( $\text{OCOH}$ -Gruppe) ist im  $2\nu(\text{OH})$ -Bereich geprägt von einem starken Überlapp der OH- mit den CH-Banden. Typischerweise würde man bei ca. 1445 nm eine Bande von freien, ungebundenen OH-Oszillatoren sehen [Iwa93], welche allerdings erst bei höheren Temperaturen auftritt (vgl. mit Nahinfrarotspektren von

Ibuprofen, Abbildung 21.1). Ursache ist die in Carbonsäuren starke Neigung zur Dimerbildung [Lei76,Aff10]. Letztere erzeugen eine sehr breite Bande bei ca. 1900 nm und überlappen wiederum mit einer  $2\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande.

Die Existenz des Brom-Atoms äußert sich nur indirekt durch das Auftreten einer  $\nu_s(\text{CH}) + \delta(\text{CH})$  Kombinationsschwingung bei 1670 nm [Ran53,Kay54].

Der Monoalkohol 2-Ethyl-1-Hexanol (OH-Gruppe) besitzt im  $2\nu(\text{OH})$ -Bereich eine schmale Bande bei ca. 1410 nm sowie drei breite Banden bei größeren Wellenlängen. Im nächsten Kapitel 7 wird auf die Spektren verschiedener Monoalkohole genauer eingegangen.

Zusammenfassung

Funktionelle Gruppen besitzen im Nahinfrarot (und auch im MIR) wohldefinierte Schwingungsfrequenzen. Dadurch wird eine selektive Untersuchung bestimmter Molekülgruppen möglich.

## 7. Der erste OH-Oberton bei Monoalkoholen

### 7.1. Nomenklatur Wasserstoffbrücken gebundener OH-Gruppen

Monoalkohole zeigen einige gut aufgelöste Bandenmaxima im ersten OH-Obertonbereich (siehe Abbildung 7.1). Die zugehörigen Streckschwingungen können eindeutig verschieden stark Wasserstoffbrücken gebundenen Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Eine mögliche Nomenklatur, welche in dieser Arbeit verwendet wird, erfolgt nach [Gra89] und basiert auf der Stärke kooperativer Effekte [Gup98, Kar02]. Einflüsse eines anharmonischen Schwingungspotentials werden dabei nicht berücksichtigt.

- $\alpha/\beta$  Der Schwingungszustand einer OH-Gruppe, die nicht durch Wasserstoffbrücken beeinflusst wird, also „frei“ schwingen kann, wird als  $\alpha$ -Zustand oder  $\alpha$ -Oszillator bezeichnet. Durch eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom dieser Hydroxylgruppe, welches dadurch als Protonenakzeptor fungiert, verändert sich die Ladungsverteilung der kovalenten Bindung und damit deren Federkonstante  $k$  kaum (vgl. mit Kapitel 1.2). Dementsprechend unterscheidet sich die Bindungsenergie dieses schwach gebundenen  $\beta$ -Zustandes nur wenig von der des  $\alpha$ -Oszillators was zu einer überlappenden aber dennoch schmalen  $\alpha/\beta$ -Bande bei ca. 1410 nm ( $7090\text{ cm}^{-1}$ ) im NIR-Spektrum führt.
- $\gamma$  Im Falle einer Proton abgebenden, terminalen Hydroxylgruppe ( $\gamma$ -Zustand), bei der das Proton über eine Wasserstoffbrücke an ein anderes Molekül gebunden ist, wird die kovalente OH-Bindung geschwächt.  $k$  und damit auch die Schwingungsfrequenz (siehe Gleichung (1.3)) sinken. Dementsprechend taucht die  $\gamma$ -Bande rotverschoben im Vergleich zur  $\alpha/\beta$ -Bande auf und befindet sich typischerweise bei  $\sim 1430\text{ nm}$  ( $6990\text{ cm}^{-1}$ ).
- $\delta$  Agiert eine Hydroxylgruppe als Protonendonator *und* -akzeptor ( $\delta$ -Zustand) wird die kovalente OH-Bindung von beiden Seiten geschwächt bzw. gestreckt. Die Bindungsstärke  $k$  sinkt und eine Rotverschiebung tritt auf. Hinzu kommt, dass in vielen Monoalkoholen bei Raumtemperatur (und darunter) Wasserstoffbrücken gebundene Suprastrukturen existieren, in denen mehrere  $\delta$ -OH-Gruppen miteinander vernetzt sind. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte an den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome zusätzlich. Dieser als Wasserstoffbrücken-Kooperativität [Kle87, Gup98, Kar02, Fil10] bezeichnete Effekt stärkt die H-Brücke und somit die supramolekulare Struktur, schwächt aber gleichzeitig die kovalente OH-Bindung.  $\delta$ -Absorptionsbanden finden sich typischerweise bei  $\sim 1590\text{ nm}$  ( $6290\text{ cm}^{-1}$ ).

Zwischen der terminalen  $\gamma$ -OH-Gruppe und den stark Wasserstoffbrücken gebundenen  $\delta$ -Zuständen gibt es weitere Banden, die kleinen Monoalkohol-Aggregaten zugeschrieben werden können. „Klein“ bedeutet hier, dass die Anzahl der an einer Suprastruktur beteiligten

Alkohol-Moleküle geringer ist als diejenige von Assoziaten, welche für die  $\delta$ -Bande verantwortlich ist. So befindet sich die Absorbanz (zyklischer) Dimere bei ca. 1460 nm ( $6850\text{ cm}^{-1}$ ) [Cza00, Cza03] und wird im Folgenden als  $\pi$ -Bande bezeichnet. Kleine Oligomere oder verzweigte Suprastrukturen treten ebenfalls zwischen 1460 und 1590 nm auf und sollen hier unter dem Begriff der  $\sigma$ -Bande zusammengefasst werden.

## 7.2. Prinzipielle Vorgehensweise bei der Obertonanalyse

Die in den folgenden Kapitel 7.3 – 9.3 gezeigten Nahinfrarotspektren werden im Wesentlichen hinsichtlich der Absorptions- oder Bandenmaxima  $A$  sowie deren spektraler Positionen  $\lambda$  analysiert.

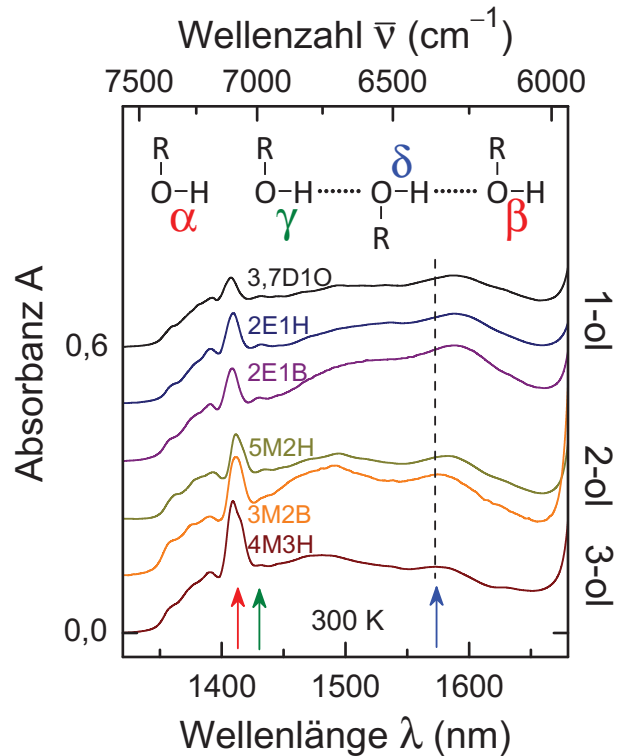
Durch das Lambert-Beersche Gesetz (1.5) ist die Absorbanz direkt mit der Konzentration  $c$  der absorbierenden Teilchen und dadurch mit deren Anzahl verknüpft. Die Intensität einer Bande gibt demnach Aufschluss über die Häufigkeit eines OH- oder NH-Oszillators und erlaubt, Rückschlüsse über die supramolekulare Struktur der untersuchten Flüssigkeit zu ziehen. Ist z.B. das  $\alpha/\beta$ -Bandenmaximum verglichen mit den Intensitäten der  $\pi$ -,  $\sigma$ - und  $\delta$ -Banden stark ausgeprägt, so existieren nur wenige Wasserstoffbrücken-gebundene Aggregate und die dominierende Spezies sind „freie“ Moleküle. Bei konstantem spektralen Untergrund kann so auch die Temperatur- (Kapitel 8) und Konzentrationsabhängigkeit (Kapitel 9) von Assoziationsgleichgewichten studiert werden.

Die spektralen Positionen von OH- und NH-Absorptionsmaxima werden teils stark von kooperativen Effekten und von der Anharmonizität des Schwingungspotentials beeinflusst. Da die Stärke der Wasserstoffbrücken-Kooperativität direkt mit der Anzahl an Molekülen in einer Suprastruktur verknüpft ist [Gup98, Kar02], kann über die Wellenlängen der  $\pi$ -,  $\sigma$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima auf die relative Größe der ihnen zugrunde liegenden Assoziante geschlossen werden. Dies ist die Basis der in Kapitel 7.1 durchgeführten Nomenklatur. Eine Rotverschiebung des  $\delta$ -Bandenmaximums z.B. durch Abkühlen der zu untersuchenden Probe kann so mit einer Größenzunahme stark Wasserstoffbrücken-gebundener Strukturen assoziiert werden. Der Einfluss von Anharmonizität wird dabei zunächst vernachlässigt und in Kapitel 10 für die beiden Strukturisomere 2E1H und 4M3H separat betrachtet.

## 7.3. Strukturelle Implikationen

Ein Blick auf Abbildung 7.1 lässt erkennen, dass spektrale Unterschiede bezüglich Intensität und Position einzelner Absorptionsbanden in den gezeigten Monoalkoholen existieren. So verschiebt z.B. die Position des  $\delta$ -Bandenmaximums,  $\lambda_\delta$ , von 4M3H zu den 2- oder 1-olen zu größeren Wellenlängen bzw. kleineren Energien. Das bedeutet, dass (i) die kovalenten

**Abb. 7.1** Nahinfrarotspektren einiger Monoalkohole bei  $T = 300\text{ K}$ , zum besseren Vergleich jeweils um Vielfache von 0,12 auf der Absorbanz-Achse verschoben [Bau13a]. Die Pfeile kennzeichnen die Positionen charakteristischer OH-Absorptionsbanden, die im Inset den entsprechenden Hydroxylgruppen zugeordnet sind:  $\alpha/\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ . Eine Rotverschiebung der  $\delta$ -Bande von 3-ol zu 1-ol ist durch die gestrichelte vertikale Linie angedeutet.



$\delta$ -OH-Bindungen in sterisch gehinderten Monoalkoholen weniger von H-Brücken beeinflusst werden oder (ii) die Wasserstoffbrücken selbst schwächer sind.

Interpretiert man (i) in Bezug auf Wasserstoffbrücken-Kooperativität, so nimmt diese mit zunehmender sterischer Hinderung der Hydroxylgruppe ab, was kleinere Monoalkohol-Assoziate in 2- oder 3-olen vermuten lässt. Eine ausgeprägte und teilweise dominierende  $\pi$ -Bande in deren Spektren bekräftigt diese Vermutung. Schwächere H-Brücken, wie in (ii) erwähnt, deuten auf verdrehte oder verbogene Überstrukturen wie z.B. ringförmige oder zyklische Aggregate hin, in Einklang mit der Tatsache, dass in 4M3H nur ein schwacher Debye-Prozess existiert [Bau13a] und somit lineare Suprastrukturen ausgeschlossen werden können.

Die Positionen der  $\alpha/\beta$ -Bandenmaxima,  $\lambda_{\alpha/\beta}$ , und der  $\gamma$ -Bandenmaxima,  $\lambda_{\gamma}$ , befinden sich praktisch unabhängig von den in Abbildung 7.1 betrachteten Monoalkoholen bei der gleichen Wellenlänge im Spektrum.

Mit Hilfe der  $\alpha/\beta$ - und  $\delta$ -Bandenintensitäten lassen sich Monoalkohole bezüglich ihrer Tendenz, supramolekulare Wasserstoffbrücken-gebundene Aggregate zu bilden, einordnen. Eine Diskussion dieses Aggregationspotentials  $p$  findet sich in 14.1.

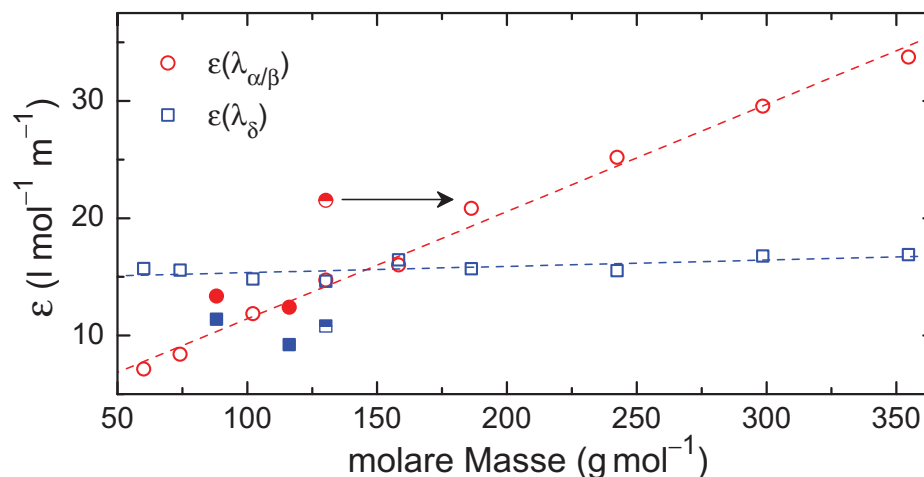
## 7.4. Effekt der molaren Masse

Obwohl die Dichte  $\rho$  der in Abbildung 7.1 gezeigten Monoalkohole nur um wenige Prozent variiert (siehe Tabelle 3.1), verringert sich die Dichte der Hydroxylgruppen in der Probe mit zunehmender molaren Masse  $M$ . Das tatsächliche Absorptionsvermögen bzw. den molaren

Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der OH-Gruppen erhält man mit Hilfe von Gleichung (1.7). Für einige Monoalkohole sowie für die Monoalkohol-Reihe  $C_{4n}H_{8n+2}O$  mit  $n = 2 \dots 6$  aus [Vyn13] ist  $\varepsilon$  in Abbildung 7.2 für typische OH-Banden dargestellt.

Die  $\delta$ -Bandenmaxima der 1-ol NIR-Spektren aus Abbildung 7.1 und aus [Vyn13] tauchen praktisch bei der gleichen Wellenlänge von  $\lambda_\delta \sim 1590$  nm auf. Die den Absorptionsbanden zu Grunde liegenden supramolekularen Strukturen besitzen demnach, ohne Berücksichtigung anharmonischer Effekte, gleich stark ausgeprägte Wasserstoffbrücken-Kooperativität und somit eine identische Anzahl an Monoalkohol-Molekülen. Dementsprechend wäre zu erwarten, dass auch die  $\delta$ -Bandenintensitäten der betrachteten 1-ole unter Berücksichtigung ihrer OH-Dichten in etwa gleich ist. In der Tat ist  $\varepsilon(\lambda_\delta)$  unabhängig von der molaren Masse, siehe Abbildung 7.2. Betrachtet man sich stattdessen die 2- oder 3-ole, so nimmt  $\varepsilon(\lambda_\delta)$  in Folge der sterisch gehinderten Hydroxylgruppe deutlich ab.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch in den Extinktionskoeffizienten der  $\alpha/\beta$ -Bandenmaxima: Für die 1-ole liegt eine im Wesentlichen lineare  $M$ -Abhängigkeit vor, wohingegen  $\varepsilon_{3M2B}(\lambda_{\alpha/\beta})$  und  $\varepsilon_{4M3H}(\lambda_{\alpha/\beta})$  deutlich davon abweichen. Eine mit  $M$  variierende  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsbanden-Intensität als spektraler Untergrund der  $\alpha/\beta$ -Banden kann bei genauer Betrachtung der  $C_{4n}H_{8n+2}O$  Spektren als Ursache ausgeschlossen werden. Vorstellbar wäre, dass sich durch die mit zunehmender molarer Masse stärkere räumliche Isolation der OH-Gruppen auch die Anzahl an  $\alpha$ -Oszillatoren erhöht. Die sterisch gehinderte Hydroxylgruppe in 4M3H wäre demnach genauso „verdünnt“ wie die in 2B1O (angedeutet durch den Pfeil in Abbildung 7.2) und hemmt folglich die Bildung stark Wasserstoffbrücken-gebundener Strukturen.



**Abb. 7.2.** Extinktionskoeffizienten der  $\alpha/\beta$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima verschiedener Monoalkohole in Abhängigkeit von  $M$ . Werte für 3M2B und 5M2H sind als volle Symbole dargestellt, für 4M3H als halboffene Zeichen. Gestrichelte Linien entsprechen linearen Fits, der Pfeil visualisiert die Verdünnung der OH-Gruppe in 4M3H.

## 7.5. Sterische Hinderung am Beispiel von *N*-Methyl-3-Heptanol

Bereits im Jahr 1968 untersuchte Walter Dannhauser die *N*-Methyl-3-Heptanol-Reihe (*N*-M3H) mit dielektrischer Spektroskopie und fand heraus, dass bei Raumtemperatur diejenigen Monoalkohole mit einer räumlich schwer zugänglichen Hydroxylgruppe zur Ringbildung neigen wohingegen solche mit einer endständigen OH-Gruppe bevorzugt lineare Ketten bilden [Dan68a, Dan68b]. 5M3H kommt in der *N*-M3H-Reihe eine Sonderstellung zu, da z.B. dessen Suprastrukturen in gleichem Maße sowohl ring- als auch kettenförmig sind [Sin13]. In dielektrischen Messungen von Singh und Richert [Sin12] konnte in 5M3H direkt eine (*E*-Feld getriebene) Ringöffnung beobachtet werden.

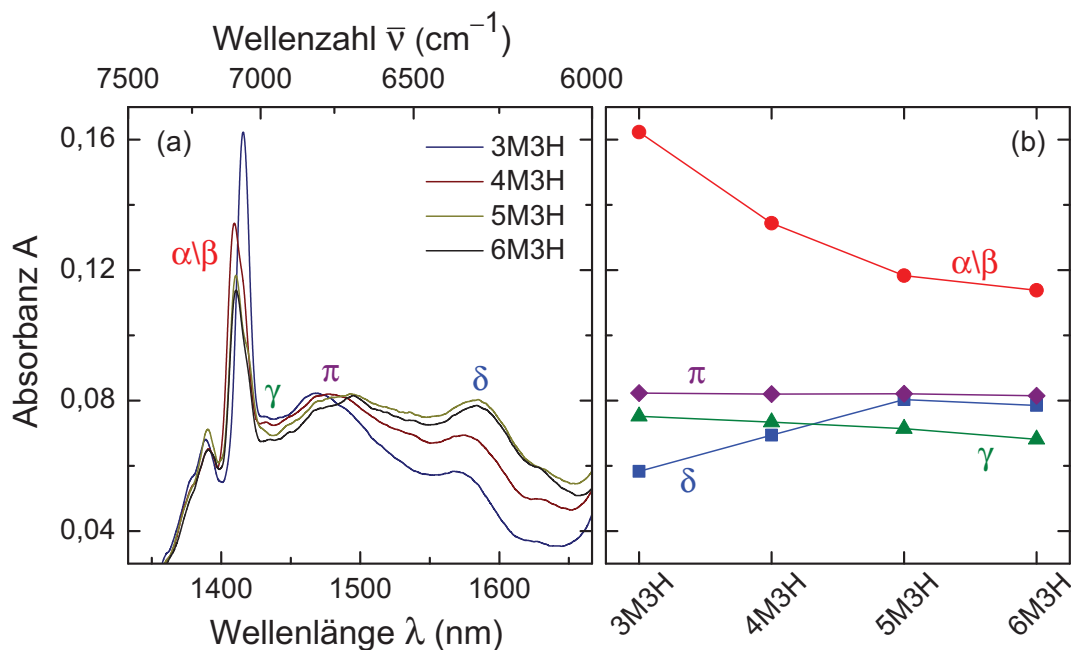
Die sterische Hinderung der Hydroxylgruppe in Monoalkoholen hat allerdings nicht nur Einfluss auf das dielektrische Spektrum, sondern wirkt sich auch auf die OH-Bandenstruktur sowohl im FIR [Möl71] und im MIR [Pal06, Mic07] als auch im Nahinfrarot aus. Für Obertonspektren soll dies im Folgenden anhand der *N*-M3H-Reihe gezeigt werden.

Abbildung 7.3 (a) zeigt Nahinfrarotspektren im Bereich des ersten OH-Obertons von 7500 bis 6000  $\text{cm}^{-1}$  für die *N*-Methyl-3-Heptanol-Serie mit  $N = 3, 4, 5$  und 6. Des Weiteren sind in (b) die Intensitäten der OH-Bandenmaxima in Abhängigkeit von der Methylgruppen-Position im Molekül dargestellt. Je weniger dabei die Hydroxylgruppe durch diese  $\text{CH}_3$ -Gruppe beeinflusst wird (von 3M3H nach 6M3H), desto geringer ist die Intensität der  $\alpha/\beta$ -Bande. Auch die  $\gamma$ -Bandenintensität nimmt leicht ab. Gleichzeitig steigt die Anzahl der  $\delta$ -OH-Gruppen an wohingegen die Intensität der  $\pi$ -Bande praktisch unabhängig von der Methylgruppen-Position im Molekül ist.

Mit abnehmender sterischer Hinderung der Hydroxylgruppe findet demnach eine Veränderung des OH-Populationsgleichgewichts statt: Während nur wenige 3M3H Moleküle zu großen Wasserstoffbrücken-gebundenen Suprastrukturen aggregieren, zu sehen an der geringen Intensität der  $\delta$ -Bande, sondern größtenteils frei oder schwach gebunden (starke  $\alpha/\beta$ -Bande) bzw. als Dimere vorliegen, verändert sich dieses Verhalten in 5M3H und 6M3H. Dort ist die Anzahl stark Wasserstoffbrücken-gebundener OH-Gruppen ( $\delta$ -Bande) deutlich erhöht wohingegen die Intensität der  $\alpha/\beta$ -Bande abgenommen hat.

Im vereinfachten Strukturmodell von Dannhauser, welches besagt, dass in den betrachteten Monoalkoholen bei Raumtemperatur vor allem ring- und kettenförmige Suprastrukturen dominieren, ist mit der schwach ausgeprägten  $\gamma$ -Bande eine weiterführende Analyse möglich.<sup>1</sup> Ihre Intensität kann als Indikator für die Anzahl linearer Monoalkohol-Ketten betrachtet

<sup>1</sup>Verzweigte supramolekulare Aggregate, in denen Sauerstoffatome als 2- oder sogar 3-fache Protonenakzeptoren fungieren, besitzen ebenfalls endständige  $\gamma$ -OH-Gruppen sind aber energetisch nicht stabil [Suh09] und tragen aufgrund anti-kooperativer Effekte nur wenig zum IR-Spektrum bei [Wei06]. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit verzweigter Cluster z.B. für Butanol bei Raumtemperatur mit 3% [Sil12] sehr gering.



**Abb. 7.3.** (a) NIR-Spektren ( $d = 1$  mm) der *N*-M3H-Reihe im ersten OH-Obertonbereich. Einige für Monoalkohole charakteristische OH-Banden sind nach Kapitel 7.1 bezeichnet. (b) Maximalintensitäten der in (a) gekennzeichneten Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Methylgruppen-Position.

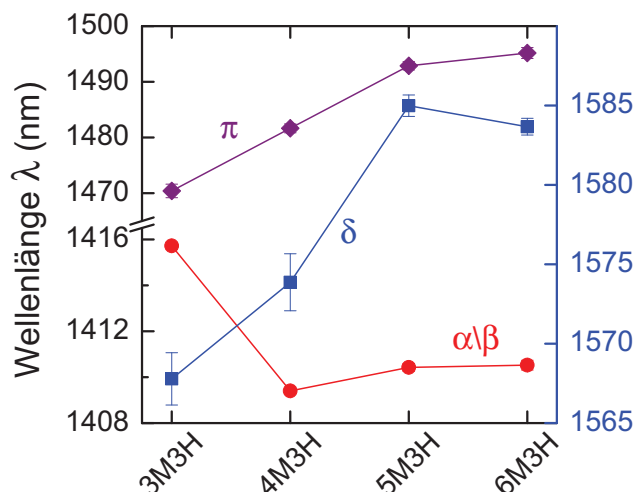
werden, denn, wie in Abbildung 7.1 gut zu erkennen ist, kommt unabhängig von der Länge solcher Ketten stets nur *eine*  $\gamma$ -OH-Gruppe vor. Über Gleichung (1.5) ist dessen Konzentration bzw. Anzahl direkt mit der Bandenintensität verknüpft, so dass diese als eine Art „Kettenzähler“ angesehen werden. Im Allgemeinen könnte auch die  $\beta$ -Bande für eine qualitative Analyse verwendet werden, allerdings überlappen im NIR  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustände sehr stark, so dass eine Trennung nicht möglich ist.

Betrachtet man Abbildung 7.3, so erkennt man die schwächer werdende Intensität der  $\gamma$ -Bande mit abnehmender sterischer Hinderung. In Kombination mit der Zunahme der  $\delta$ -Bandenintensität führt dies zu dem Schluss, dass im Vergleich von 3M3H mit 5M3H oder 6M3H zwar nicht mehr dafür aber größere lineare supramolekulare Strukturen existieren, in Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen von Dannhauser [Dan68a, Dan68b]. Die Intensität der  $\pi$ -Bande ist bei allen Monoalkoholen der *N*-M3H-Reihe quasi identisch. Die Bildung linearer Ketten durch eine besser zugängliche Hydroxylgruppe geht demnach nicht primär auf Kosten (zyklischer) Dimere sondern erfolgt durch das Einbinden freier OH-Gruppen in bereits bestehende Strukturen.

Die mit abnehmender sterischer Hinderung der Hydroxylgruppe stattfindende Bildung linearer Monoalkohol-Ketten spiegelt sich auch in einer Rotverschiebung des  $\delta$ -Bandenmaximums wider (siehe Abbildung 7.4). Durch Hinzufügen ungebundener Moleküle zu bereits bestehenden Suprastrukturen wird die kovalente OH-Bindung zusätzlich geschwächt und die Schwingungsfrequenz wird kleiner. Neben diesem kooperativen Effekt (siehe Kapitel 7.1) spielt die



**Abb. 7.4** Spektrale Positionen der Bandenmaxima aus Abbildung 7.3 (a). Die linke Ordinate mit einer Achsenunterbrechung zwischen 1416,5 und 1465 nm bezieht sich auf die  $\alpha/\beta$ - und  $\pi$ -Bande. Auf der rechten Seite ist die Wellenlänge der  $\delta$ -Bande angegeben. Fehlerbalken repräsentieren die spektrale Breite des Absorptionsmaximums.



Anharmonizität  $\chi$  des Schwingungspotentials eine entscheidende Rolle in der Rotverschiebung der  $\delta$ -Bande. Experimentelle Ergebnisse dazu finden sich in Kapitel 10.

Die Position des Absorptionsmaximums der  $\pi$ -Bande,  $\lambda_\pi$ , verschiebt ebenfalls zu größeren Wellenlängen. Da NIR-Banden von linearen und zyklischen Dimeren stark überlagern, kommt eine Veränderung der Population dieser beiden Strukturen als Ursache für die Rotverschiebung der  $\pi$ -Bande durchaus in Frage. Dies ist speziell für 5M3H und 6M3H möglich, in deren Spektrum neben dem Maximum bei ungefähr 1495 nm auch eine ausgeprägte Schulter bei ca. 1474 nm auftaucht.

Auffällig in Abbildung 7.4 ist außerdem die mit 6 nm starke Abweichung von  $\lambda_{\alpha/\beta}(3M3H)$  verglichen mit den restlichen Monoalkoholen der *N*-M3H-Reihe. Dafür verantwortlich ist die Substitution des C3-Protons in 3M3H durch eine Methylgruppe. Dies bewirkt eine Veränderung der Elektronendichteverteilung am C3-Kohlenstoffatom was wiederum die OH-Bindungsstärke beeinflusst (induktiver Effekt [vdM74, Cza98a]).

#### Zusammenfassung

Die Unterscheidung verschieden stark Wasserstoffbrücken-gebundener OH-Gruppen im Nahinfrarotspektrum erlaubt eine detaillierte Analyse der zugrunde liegenden Suprastrukturen. Neben der „Verdünnung“ der Hydroxylgruppe durch lange Alkylreste und deren Einfluss auf Aggregation sind auch sterische Effekte im NIR-Spektrum beobachtbar. So konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Stärke des Debye-Prozesses, der NIR-Bandenstruktur und Wasserstoffbrücken-gebundener Aggregate anhand der *N*-M3H-Reihe nachgewiesen werden.

## 8. Temperaturabhängigkeit der OH- und NH-Oberschwingungen

In Kapitel 6 wurde der Einfluss von molarer Masse oder sterischer Hinderung der OH-Gruppe auf Nahinfrarotspektren bei Raumtemperatur analysiert. Für die *N*-Methyl-3-Heptanol-Reihe konnte so die variierende Stärke des Debye-Prozesses direkt mit unterschiedlichen supramolekularen Aggregaten in Verbindung gebracht werden.

Darüber hinaus bietet die Variation externer Parameter wie etwa Temperatur- oder Druckänderung ebenso wie die Mischung von Monoalkoholen mit polaren oder unpolaren Flüssigkeiten eine weitere Möglichkeit, Informationen über supramolekulare Aggregation zu erhalten.

Zunächst wird am Beispiel des Monoalkohols 1-Butanol (BuOH), der eine ausgeprägte Debye-Signatur im dielektrischen Spektrum zeigt [Dan55, Mur93], die Temperaturabhängigkeit der OH-Obertonspektren analysiert. Anschließend werden analog zu den Kapiteln 7.4 und 7.5 Einflüsse von Alkylrestlänge und sterisch gehinderter OH-Gruppen auf die Temperaturabhängigkeit von NIR-Spektren betrachtet. Ein Vergleich von Mono- mit Polyalkoholen erscheint ebenso sinnvoll wie die Untersuchung eines Systems, in dem Suprastrukturen nicht durch eine Hydroxyl- sondern aufgrund einer NH-Wasserstoffbrücke gebildet werden.

### 8.1. Der Monoalkohol 1-Butanol

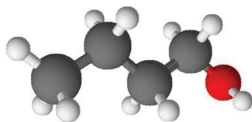
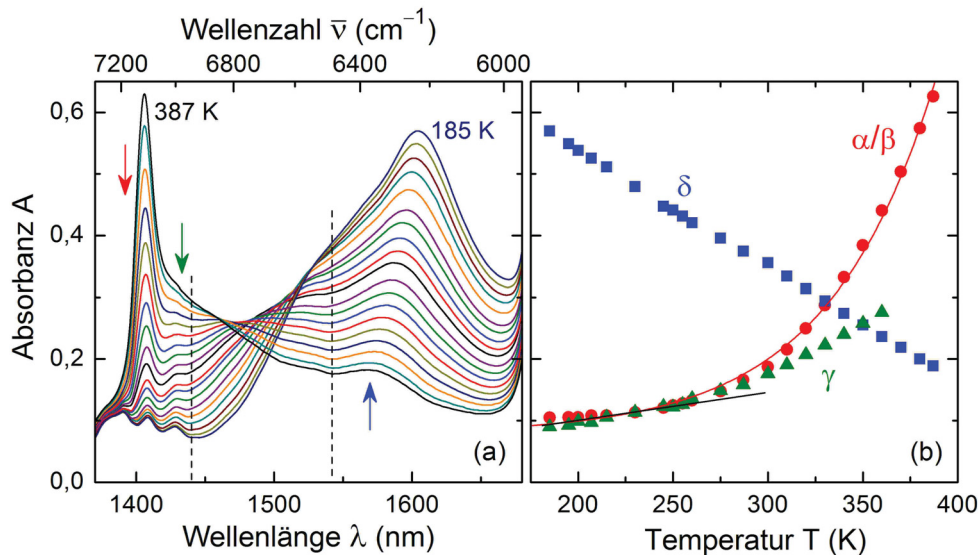


Abb. 8.1. 1-Butanol

1-Butanol ( $C_4H_{10}O$ ) mit seinen beiden Strukturisomeren 2-Butanol (*sec*-Butanol) und 3-Butanol (*tert*-Butanol) ist ein wohlstudiertes System. Eine Vielzahl unterschiedlicher experimenteller Methoden wie dielektrische Spektroskopie [Mur93], magnetische Kernspinresonanz [Gai10b], Röntgenstreuung [Vah95, Héd13]

oder Ramanspektroskopie [Hag97] wurden angewandt, um dynamische Prozesse und Strukturbildung in diesen Monoalkoholen zu verstehen. Auch temperaturabhängige NIR-Spektren sind in der Literatur zu finden, z.B. in [Ass71, Cza98a, Cza98b, Mae99], für 1-Butanol allerdings nur für Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$ .

Um ein möglichst vollständiges Bild der Temperaturabhängigkeit des ersten OH-Obertons in BuOH zu erhalten, sind in Abbildung 8.2 (a) NIR-Spektren über einen Temperaturbereich von mehr als 200 K abgebildet. In (b) sind die Absorptionsmaxima der  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Banden in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Ausgehend vom Spektren bei 387 K erkennt man eine exponentielle Abnahme der Anzahl freier bzw. schwach gebundener OH-Gruppen ( $\alpha/\beta$ -Zustände), die empirisch durch eine Funktion  $\propto \exp(k_B T/E_0)$  mit  $E_0 \approx 470 \text{ J mol}^{-1}$  gut beschrieben werden kann. Gleichzeitig nimmt die  $\delta$ -Bandenintensität mit ca.  $0,0019 \text{ K}^{-1}$  linear zu. Die Intensitätsabnahme der  $\gamma$ -Bande zeigt eine Steigungsänderung nahe 250 K, auf die in Kapitel 14.2 genauer eingegangen wird. Oberhalb von 360 K kann kein Absorp-



**Abb. 8.2.** (a) OH-Obertonspektren von BuOH im Temperaturbereich von 387 bis 185 K. Pfeile kennzeichnen die thermisch induzierte Veränderung der  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bandenintensität. Gestrichelte vertikale Linien markieren einen spektralen Übergangsbereich zwischen 1440 und 1540 nm. (b) Temperaturabhängigkeit der in (a) markierten Bandenmaxima. Ein Fit  $\propto \exp(k_B T/E_0)$  (rote Linie) und eine schwarze Gerade zur Visualisierung der Steigungsänderung nahe 250 K sind eingezeichnet.

tionsmaximum mehr für die  $\gamma$ -Bande abgelesen werden, da diese nur noch als Schulter der das Spektrum dominierenden  $\alpha/\beta$ -Bande auftaucht.

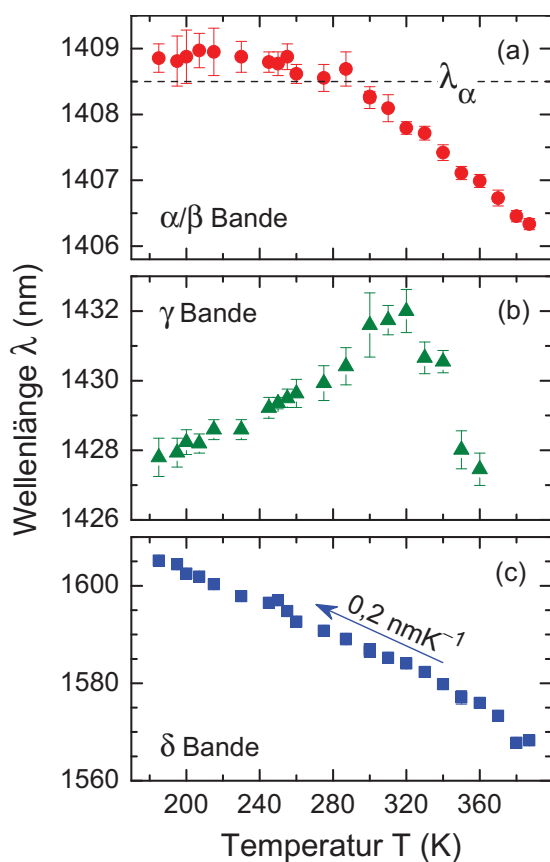
Für hohe Temperaturen ist leicht ersichtlich, dass die für Monoalkohole typische Energie einer (mittelstarken) Wasserstoffbrücke von  $E \sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Jef97] nicht ausreicht, um die Stabilität großer H-Brücken-gebundener Aggregate dauerhaft zu gewährleisten. Ein Großteil der Alkohol-Moleküle liegt somit frei oder schwach gebunden vor, was sich in der starken  $\alpha/\beta$ -Bandenintensität widerspiegelt. Dennoch ist die Intensität der  $\delta$ -Bande bei 387 K ungleich null und eine geringe Anzahl an Butanol-Clustern existiert. Auffallend ist außerdem der strukturlose Absorptionsabfall im Anschluss an die  $\alpha/\beta$ -Bande zwischen 1440 und 1540 nm. Vermutlich liegen hier stark verbreiterte Banden von Dimerstrukturen oder kleineren Oligomeren vor.

Kühlt man die BuOH Probe ab, so sinkt die Anzahl freier oder schwach gebundener Monoalkohol-Moleküle, gleichzeitig entstehen aber auch mehr stark Wasserstoffbrücken-gebundene OH-Gruppen ( $\delta$ -Bande). Aufgrund der abnehmenden  $\gamma$ -Bandenintensität, welche als „Kettenzähler“ angesehen werden kann, reduziert sich die Menge an BuOH-Ketten. Durch die Intensitätszunahme der  $\delta$ -Bande müssen diese linearen Suprastrukturen aber somit stetig länger werden.

Die thermisch induzierte Entwicklung des Aggregationsgleichgewichtes der für die Absorption zwischen 1440 und 1540 nm verantwortlichen Dimere und Oligomere ist anhand der reinen Nahinfrarotspektren schwer zu analysieren, da das Absorptionsmaximum in diesem spektra-

len „Übergangsbereich“ mit abnehmender Temperatur kontinuierlich zu größeren Wellenlängen verschiebt und schließlich mit der  $\delta$ -Bande überlappt. Besser dafür geeignet sind z.B. Differenzspektren oder aber auch die Betrachtung der Fläche unterhalb der NIR-Spektren, aus der sich ein Anzahlmaximum von Dimeren und Oligomeren bei ca. 350 K ableiten lässt (siehe Kapitel 14.2).

Unter bestimmten Annahmen kann aus den Bandenmaxima außerdem die Länge der linearen Ketten bzw. die durchschnittliche Clustergröße  $\langle n(T) \rangle$  berechnet werden (siehe dazu Kapitel 14.3). Als Ergebnis erhält man eine Clustergröße von  $\langle n \rangle = 3 \dots 12$  Moleküle pro Kette für Temperaturen von 360 bis 185 K.



**Abb. 8.3.** Temperaturabhängigkeit der spektralen Positionen von (a)  $\alpha/\beta$ -, (b)  $\gamma$ - und (c)  $\delta$ -Bandenmaximum. Fehlerbalken repräsentieren die spektrale Breite des jeweiligen Absorptionsmaximums. In (a) ist der Wert für  $\lambda_{\alpha}$  als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Neben den Bandenmaxima erlauben auch deren spektrale Positionen, speziell die der  $\delta$ -Bande,  $\lambda_{\delta}$ , Rückschlüsse auf strukturelle Prozesse in der Probe. Abbildung 8.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wellenlängen von  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bande der BuOH Spektren aus Abbildung 8.2 (a).

Die mit abnehmender Temperatur lineare Rotverschiebung des  $\delta$ -Bandenmaximums von  $0,2 \text{ nm K}^{-1}$  bzw.  $0,7 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist typisch für Monohydroxy-Alkohole [Ass71, Gup98, Kar02]. Ursache dafür sind die mit sinkender Temperatur stärker werdenden kooperativen Effekte durch eine größere Anzahl von BuOH Molekülen in einer linearen Kette. Dies schwächt die kovalente OH-Bindung bzw. der  $\text{O} \cdots \text{O}$  Abstand wird kleiner und die  $\delta$ -OH-Schwingungsfrequenz nach Gleichung (1.3) nimmt ab bzw.  $\lambda_{\delta}$  nimmt zu. Auch die Anharmonizität  $\chi$  des Vibrationspotentials spielt bei der  $\delta$ -Banden Rotverschiebung eine wichtige Rolle und wird in Kapitel 10 näher betrachtet.

In [Cza06, Mic07] wird die Wellenlänge des ersten  $\alpha$ -OH-Obertons für 1-Butanol bei Raumtemperatur zu  $\lambda_{\alpha} = 1408,5 \text{ nm}$  angegeben, in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten Daten. Für  $T < 300 \text{ K}$  verändert sich dieser Wert innerhalb der Fehlergrenzen praktisch nicht wohingegen für höhere Temperaturen eine Blauverschiebung der  $\alpha/\beta$ -Bandenposition

bezüglich  $\lambda_\alpha$  zu erkennen ist. Eine temperaturabhängige Populationsveränderung im Sinne von  $\alpha \rightarrow \beta$  kann ausgeschlossen werden, da aufgrund der Wasserstoffbrücken-Kooperativität  $\lambda_\alpha < \lambda_\beta$  gelten muss.

Für genügend hohe Temperaturen (oder Verdünnungen z.B. in  $\text{CCl}_4$  [Cza98a]) existieren in BuOH zwei Rotationsisomere. Darunter versteht man die Fähigkeit der Hydroxylgruppe, um die CO-Bindungsachse zu rotieren und zwei unterschiedliche Gleichgewichtsorientierungen (trans und gauche) einzunehmen. Der energetisch stabilere und damit bei hohen Temperaturen bevorzugt vorkommende trans-Rotamer besitzt eine Schwingungsfrequenz von  $7110 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1406,5 \text{ nm}$  [Cza06] und stimmt mit  $\lambda_{\alpha/\beta}(387 \text{ K})$  aus Abbildung 8.3 (a) überein. Eine Veränderung der Gleichgewichtspopulation vom gauche- zum trans-Rotamer könnte demnach als Ursache für die temperaturabhängige Blauverschiebung der  $\alpha/\beta$ -Bande in Frage kommen.

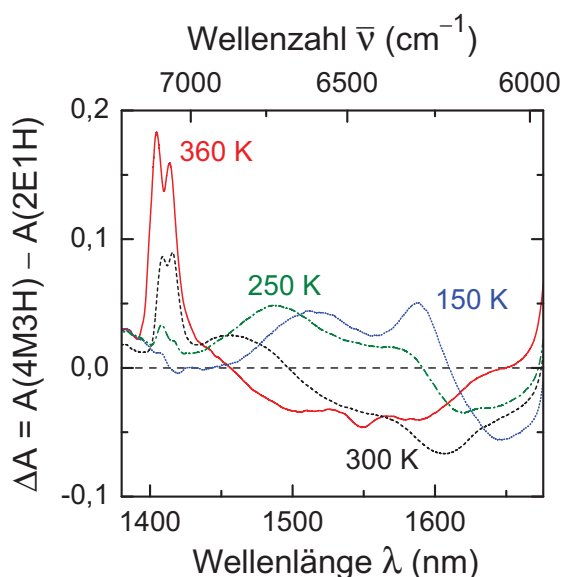
In Abbildung 8.3 (b) ist außerdem die Temperaturabhängigkeit des  $\gamma$ -Bandenmaximums dargestellt. Aufgrund eines starken Überlapps sowohl mit der  $\alpha/\beta$ - als auch mit den  $\pi$ - und  $\sigma$ -Banden ist eine Interpretation schwierig. Das Maximum zwischen 290 und 320 K könnte allerdings mit dem Anzahlmaximum der Dimere und Oligomere bei 295 K verknüpft sein.

## 8.2. Einfluss sterischer Hinderung

Aus der Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima konnte am Beispiel von 1-Butanol eine Verschiebung des Assoziationsgleichgewichts von freien Molekülen zu stark Wasserstoffbrücken-gebundenen Aggregaten gezeigt werden. Die Abnahme der  $\gamma$ -Bandenintensität und die Rotverschiebung des  $\delta$ -Bandenmaximums deuteten dabei auf länger werdende BuOH-Ketten.

Analog dazu nimmt im dielektrischen Spektrum von BuOH [Dan55, Mur93] und einer Reihe weiterer Monoalkohole [Sch95, Bau13a], darunter auch 2E1H [Hut07, Gai10a], die Dispersionsstärke  $\Delta\epsilon_D$  des Debye-Prozesses zu, wohingegen im Strukturisomer 4M3H dieser Prozess nur als schwache niederfrequente Schulter der strukturellen Relaxation auftaucht. Der dieser Beobachtung zugrunde liegende Unterschied zwischen Ring- (4M3H) und Kettenbildner (2E1H) ist bei Raumtemperatur sowohl im NIR-Spektrum (Abbildung 7.1) als auch im Differenzspektrum  $\Delta A(\lambda) = A(\lambda, 4M3H) - A(\lambda, 2E1H)$  (Abbildung 8.4) durch die unterschiedlich stark ausgeprägten  $\pi$ - und  $\delta$ -Banden gut zu erkennen.

Erhitzt man die Strukturisomere auf 360 K, so existieren in 4M3H verglichen mit 2E1H erheblich mehr freie oder nur schwach gebundene Alkohol-Moleküle (dominierende  $\alpha/\beta$ -Bande im Differenzspektrum), was auf eine geringere Wasserstoffbrücken-Kooperativität im sterisch gehinderten Monoalkohol deutet. Dementsprechend ist der Anteil Wasserstoffbrücken-gebundener Suprastrukturen für 4M3H im kompletten Bereich des ersten OH-Obertons geringer, siehe Abbildung 8.4.



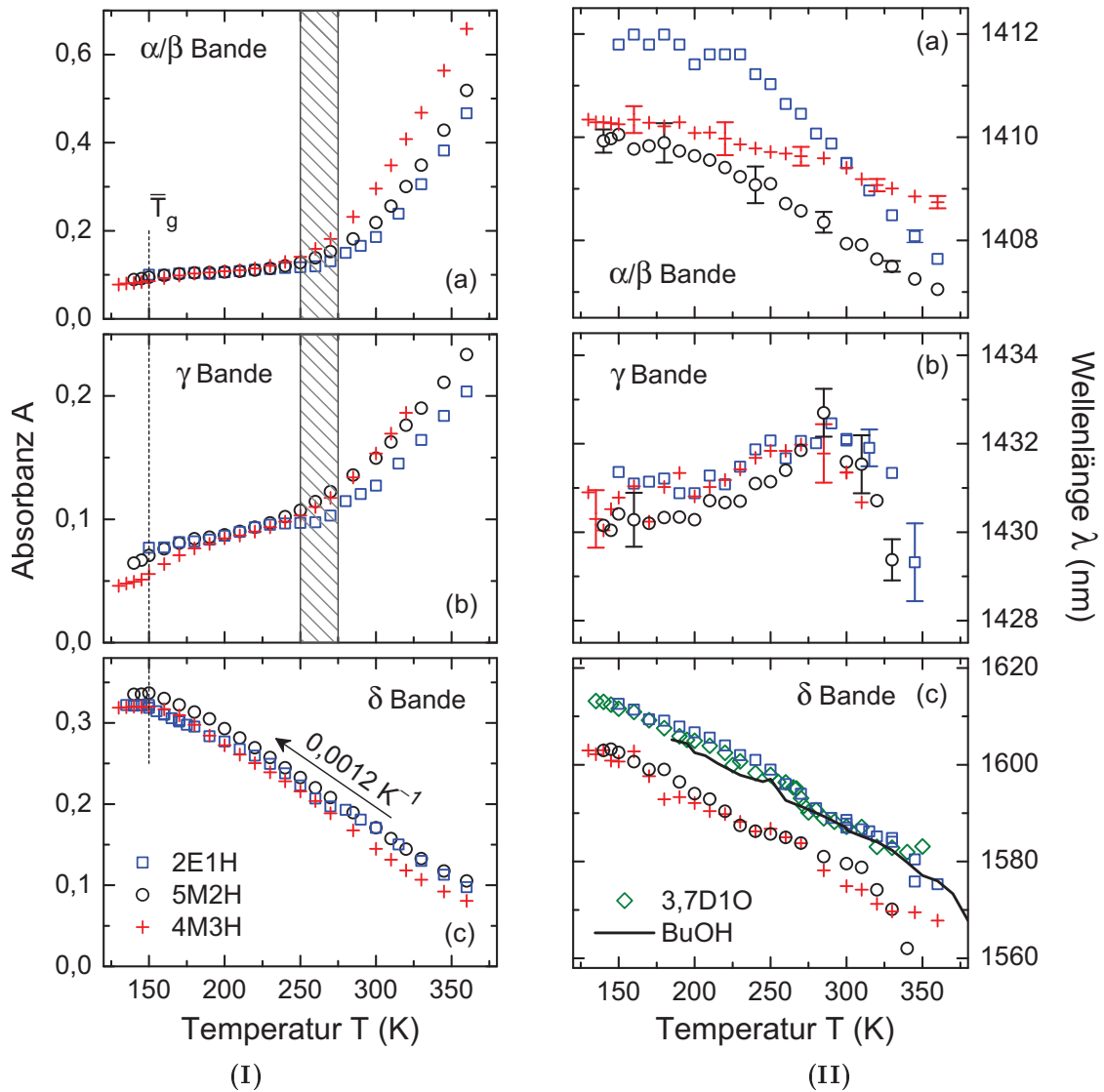
**Abb. 8.4.** Differenzspektren im ersten OH-Obertonbereich für 360, 300, 250 und 150 K.

Beim Unterkühlen der beiden Monoalkohole bis auf 150 K bleibt der strukturelle Unterschied zwischen Ring- und Kettenbildner weiterhin bestehen: Im Differenzspektrum ist die Absorbanz sowohl der  $\pi$ - als auch der  $\sigma$ -Bande in 4M3H erheblich größer, wohingegen in 2E1H stark H-Brücken-gebundene Assoziate die dominierende Spezies sind. Eine (partielle) Ringöffnung, wie für sterisch gehinderte Monoalkohole bei tiefen Temperaturen vermutet [Dan68a, Dan68b], kann durch die Zunahme der  $\sigma$ -Bandenintensität geschlussfolgert werden.

Die vollständige Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima sowie deren spektraler Positionen ist für 2E1H und 4M3H, sowie für einen weiteren sterisch gehinderten Monoalkohol 5-Methyl-2-Hexanol (5M2H) in Abbildung 8.5 zu sehen. Ebenso wie in 1-Butanol zeigt sich auch für diese Monohydroxy-Alkohole eine starke Nicht-Linearität in der Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ - und  $\gamma$ -Bandenintensität um 250 K was vermuten lässt, dass es sich bei dieser „250 K Anomalie“ um ein universelles Phänomen in Monoalkoholen handelt (siehe Kapitel 14.2). Die Absorbanz freier und schwach gebundener OH-Gruppen ( $\alpha/\beta$ -Bande) sättigt unabhängig von sterischer Hinderung oder molarer Masse für  $T \approx T_g$  bei ca. 0,1 und liegt damit knapp über der temperaturunabhängigen  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsbanden-Intensität von  $\sim 0,086$ , welche aus dem 2E1Br Spektrum (siehe Abbildung 9.2 (c)) abgeschätzt wurde.

Die Wellenlängen der  $\alpha/\beta$ -Banden von 2E1H und 5M2H sind für tiefe Temperaturen konstant und weisen eine mit zunehmender Temperatur stärker werdende Blauverschiebung von  $\Delta\lambda_{\alpha/\beta}(2E1H) \approx 4 \text{ nm}$  bzw.  $\Delta\lambda_{\alpha/\beta}(5M2H) \approx 3 \text{ nm}$  auf, analog zu 1-Butanol. Für 4M3H ist die Verschiebung der  $\alpha/\beta$ -Bandenposition mit  $\sim 1,5 \text{ nm}$  hingegen nur mäßig ausgeprägt, ein Indiz dafür, dass die Energien von gauche- und trans-Rotamer nahe beieinander liegen.

Die  $\gamma$ -Bandenmaxima sowohl von 4M3H als auch von 5M2H zeigen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  einen zusätzlichen Abfall der Intensität. Da dieser Wert kleiner ist als die  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsbanden-Intensität mit  $\sim 0,067$ , handelt es sich vermutlich um einen Messfehler. Aufgrund der Tatsache, dass das System für  $T < T_g$  sehr langsam auf äußere Störungen wie einen Temperatursprung reagiert, könnte die Probe dadurch ungleichmäßig kontrahieren bzw. sich von den Wänden der Küvette lösen. Die optische Weglänge wäre dann reduziert und die Absorbanz sinkt.

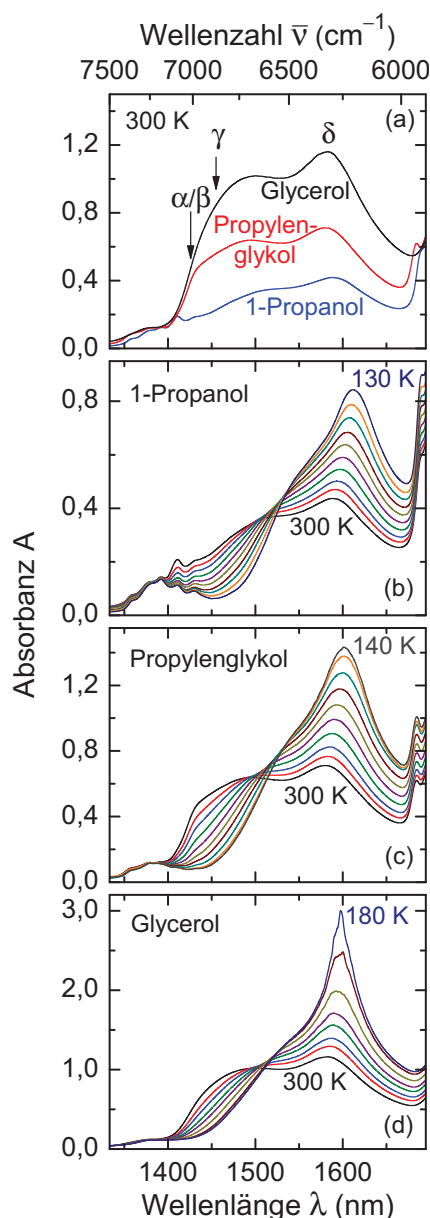


**Abb. 8.5.** Temperaturabhängigkeit der (I) Bandenmaxima und (II) deren spektraler Positionen von (a)  $\alpha/\beta$ -, (b)  $\gamma$ - und (c)  $\delta$ -Bande für verschiedene Monoalkohole. Der thermische Übergangsbereich zwischen Hoch- und Tieftemperaturverhalten (275 – 250 K) ist grau schraffiert. Eine mittleres  $\bar{T}_g = 150$  K der gezeigten Alkohole ist als gestrichelte Linie hinzugefügt.

Bei Betrachtung der  $\delta$ -Bandenpositionen fällt auf, dass für die hier betrachteten 1-ole (mit  $\delta$ -Bandenpositionen für 3,7-Dimethyl-1-Oktanol (3,7D1O))  $\lambda_\delta(T)$  praktisch identisch ist, wohingegen für 5M2H und 4M3H die  $\delta$ -Banden über den kompletten untersuchten Temperaturbereich bei kleineren Wellenlängen auftauchen. Die sterische Hinderung der OH-Gruppe reduziert also selbst bei tiefen Temperaturen die Fähigkeit, in ähnlich großen H-Brücken gebundenen Strukturen wie in 1-olen zu aggregieren.

Aus  $A(\lambda_\delta, T)$  ergibt sich kein signifikanter Zusammenhang mit sterischer Hinderung. Unterhalb von  $T_g$  ist die Zeitskala der molekularen Bewegung z.B. für 4M3H mit einigen 1000s (siehe Abbildung 11.3) langsamer als die Experimentierzeit und die Neueinstellung des  $\delta$ -Banden Populationsgleichgewichts wird nicht detektiert, die Absorbanz sättigt. Dies bietet allerdings eine interessante Möglichkeit, um physikalisches Altern zu studieren [Gai11].

## 8.3. Mono- und Polyalkohole im Vergleich



**Abb. 8.6.** (a) Vergleich der OH-Obertonspektren von PrOH, PG und Gly bei 300 K. (b),(c),(d) Temperaturabhängigkeit der in (a) gezeigten Spektren für 300, 285, 270, 250, 230, 210, 190, 170 und 150 K sowie der in den Bildern genannten tiefsten Temperatur. Die Spektren sind [Vyn13] entnommen.

Bei der bisherigen Betrachtung von OH-Obertonspektren lag der Fokus auf Monoalkoholen. Die Ergänzung der NIR-Analyse durch mehrwertige (engl.: polyhydric) Alkohole mit  $m \geq 2$  OH-Gruppen ist naheliegend, da in solchen Polyalkoholen die Tendenz, Wasserstoffbrücken-vernetzte Aggregate zu bilden, ebenfalls groß ist. Ein geeignetes System ist die  $C_3H_8O_m$ -Reihe mit 1-Propanol (PrOH), 1,2-Propandiol (Propylenglykol, PG) und 1,2,3-Propantriol (Glyzerin oder Glycerol, Gly).

Im Gegensatz zu PrOH [Sil14] ist das Absorptionsmaximum im dielektrischen Spektrum von PG [Köh10] und Gly [Lun02] nicht mehr Debye-artig sondern kann eindeutig der strukturellen Relaxation zugeordnet werden. In Monoalkoholen wird die Debye-Relaxation häufig mit der Reorientierung großer End-zu-End Dipolmomentvektoren langer Alkoholketten in Verbindung gebracht [Gai10b] was den Schluss nahe legt, dass in PG und Gly hauptsächlich stark verzweigte H-Brücken-gebundene Strukturen vorliegen.

Abbildung 8.6 (a) zeigt NIR Spektren von PrOH, PG und Gly im ersten OH-Obertonbereich bei 300 K. Ebenso wie in Monoalkoholen überlappen auch für Polyalkohole die Absorptionsbanden von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zuständen, hier allerdings, wie aus der Literatur bekannt [Hau09, Che13], bei  $\lambda_{\alpha/\beta} \approx 1426$  nm. Eine  $\delta$ -Bande stark H-Brücken-gebundener Hydroxylgruppen findet sich bei  $\lambda_{\delta} \approx 1590$  nm und nicht-kooperative Wasserstoffbrücken-gebundene  $\gamma$ -Zustände absorbieren bei  $\lambda_{\gamma} \approx 1455$  nm.

Während man für PG die  $\alpha/\beta$ -Bande noch relativ gut an einem Knick im Spektrum erkennen kann, wird diese in Gly ebenso wie die  $\gamma$ -Bande durch eine starke Absorption bei  $\sim 1500$  nm überdeckt. Eine eindeutige Zuordnung dieser Bande war bisher nicht erfolgreich. Häufig wurde als Ursache die Existenz *intramolekularer* H-Brücken diskutiert, MD Simula-



tionen liefern dafür aber nur eine geringe Bildungswahrscheinlichkeit [Roo97]. Durch einen Vergleich mit Monoalkoholen könnte man auch hier Dimere oder kleinere Oligomere erwarten.

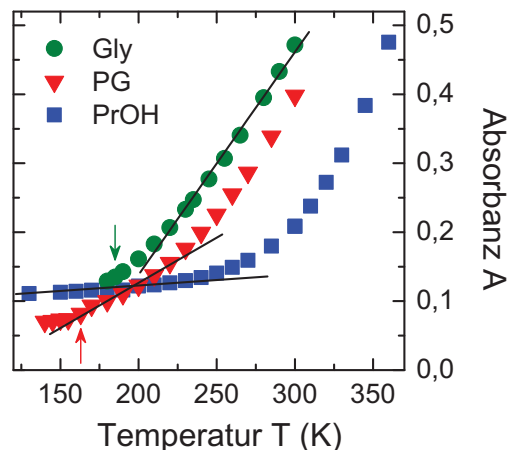
Aufgrund der doppelten bzw. dreifachen Anzahl an Hydroxylgruppen in Polyalkoholen ist die Fähigkeit, H-Brücken zu bilden im Vergleich mit PrOH stark erhöht und nur eine geringe Anzahl freier OH-Gruppen ist bei Raumtemperatur vorhanden. Ein Großteil der Moleküle liegt in H-Brücken-gebundenen Clustern vor, eine Unterscheidung zwischen linearen Alkoholketten wie in PrOH oder verzweigten Aggregaten ist allerdings nicht möglich.

Auch durch Variation der Temperatur (Abbildung 8.6 (b), (c) und (d)) ist aus Nahinfrarotspektren diesbezüglich keine neue Information zu gewinnen. Beim Abkühlen der Polyalkohole sinkt die Absorbanz im Bereich freier und ungebundener bzw. schwach gebundener OH-Gruppen zu Gunsten der  $\delta$ -Bandenintensität, die in PG aufgrund zweier Hydroxylgruppen linear mit  $0,004 \text{ K}^{-1}$  zunimmt, doppelt so stark wie in Monoalkoholen (siehe Kapitel 8.1), und deren Position eine Rotverschiebung mit  $\sim 0,14 \text{ nm K}^{-1}$  aufweist. Eine genaue Analyse dazu ist in [Vyn13] zu finden.

Interessant erscheint jedoch die Betrachtung der  $\alpha/\beta$ -Bande zur Überprüfung der „250 K Anomalie“. In Abbildung 8.7 ist die Temperaturabhängigkeit des  $\alpha/\beta$ -Bandenmaximums von PrOH mit der für Monoalkohole typischen Verhaltensänderung nahe 250 K zu sehen. Da sowohl in PG als auch in Gly die  $\alpha/\beta$ -Bande im untersuchten Temperaturbereich spektral nicht aufgelöst ist, wird stattdessen die Absorbanz bei der aus der Literatur bekannten Wellenlänge  $\lambda_{\alpha/\beta} = 1426 \text{ nm}$  abgelesen [Hau09, Che13]. Während sich für PG um 250 K eine wenn auch deutlich geringere Steigungsänderung verglichen mit PrOH ergibt, ist die Abnahme der  $\alpha/\beta$ -Bandenintensität für Gly praktisch linear. Erst in der Nähe von  $T_g$  ist eine Abweichung von der Linearität (auch in PG) zu beobachten.

Die Temperaturabhängigkeit von  $A(\lambda = 1460 \text{ nm}, T)$  bzw. der integrierten Absorbanz zwischen 1376 und 1525 nm liefert für Gly das gleiche Ergebnis [Vyn13]. Für PG zeigt sich mit diesen Werten allerdings keine Verhaltensänderung um 250 K.

**Abb. 8.7** Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -Bandenmaxima von PrOH bzw. der Absorbanz bei  $\lambda_{\alpha/\beta} = 1426 \text{ nm}$  für PG und Gly. Pfeile markieren die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und Geraden sind als optische Hilfe eingezeichnet.



## 8.4. NH-Obertonspektren der Amid-Mischung

Mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie konnten bisher einige interessante Aspekte über supramolekulare Strukturen H-Brücken-vernetzter Mono- und Polyalkohole in Erfahrung gebracht werden. Ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden Selbstaggregationsprozesse bedarf jedoch auch der Untersuchung von Systemen, in denen die Wasserstoffbrücke nicht durch eine OH-Gruppe, sondern wie z.B. in sekundären Amiden über eine NH-Gruppe vermittelt wird.

Letztere können allgemein durch die in Abbildung 4.1 dargestellte Strukturformel beschrieben werden. N-Methylformamid (NMF) und N-Methylacetamid (NMA) sind die kleinsten sekundären Amide und eignen sich aufgrund ihrer Amidgruppe (OCNH) hervorragend als Modellsystem zum Studium H-Brücken-vernetzter biologischer Moleküle. Dementsprechend gibt es alleine für NMA eine Vielzahl spektroskopischer Arbeiten, u.a. UV-, Raman- und FIR-Messungen am reinen Amid [Miz50, Hun06], NIR-Untersuchungen in verdünnten Lösungen mit  $\text{CCl}_4$  [Liu94] oder mit Wasser [Cza05] sowie Experimente mit Hilfe der 2D Korrelationspektroskopie [Liu96, Cza05].

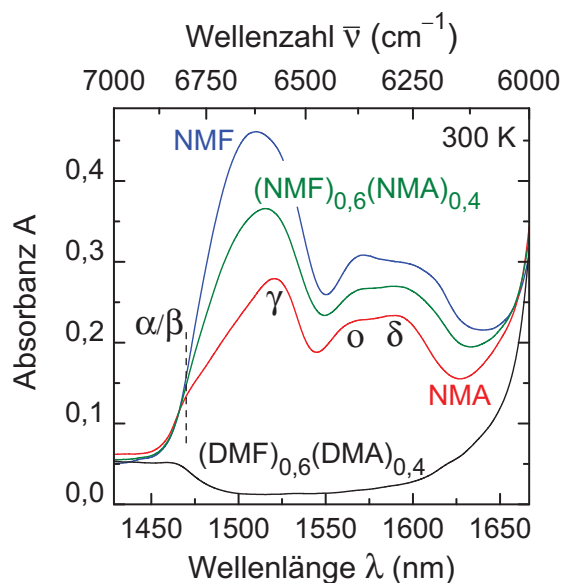
Auch dielektrische Messungen wurden an sekundären Amiden durchgeführt mit dem Resultat, dass der Hauptabsorptionsprozess im Spektrum, analog zur Situation in Monoalkoholen, dem Debye-Prozess zuzuordnen ist [Bas64, Dan68c, Bar02b, Wan05]. Aufgrund dessen großer Dispersionsstärke  $\Delta\epsilon_D$  lassen sich in sekundären Amiden Alkohol-ähnliche supramolekulare Assoziations- und Dissoziationsvorgänge mit großen linearen Strukturen vermuten. Aus theoretischen Berechnung konnten für NMA starke kooperative Effekte in vorwiegend linearen Suprastrukturen nachgewiesen werden [Lud98]. In schermechanischen Experimenten am binären Mischsystem  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  zeigte sich allerdings keine Signatur dieser Assoziation [Gai12], im Gegensatz zu Monoalkoholen [Gai14].

Es stellt sich nun die Frage, in wie weit sekundäre Amide mit Monoalkoholen vergleichbar sind, d.h. existieren tatsächlich ähnliche Suprastrukturen und wie verläuft deren Selbstorganisation?

### 8.4.1. NIR-Bandenordnung in sekundären Amid-Spektren

Abbildung 8.8 zeigt Nahinfrarotspektren von NMF und NMA sowie von deren Mischsystem  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  im spektralen Bereich des ersten NH-Obertons. Ebenfalls abgebildet ist das Spektrum der methylierten Mischung  $(\text{DMF})_{0,6}(\text{DMA})_{0,4}$ , welches als eine Art „nicht-kooperativer Untergrund“ betrachtet werden kann. Aufgrund der Substitution des NH-Protons durch eine Methylgruppe sind Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMA) nicht in der Lage, Wasserstoffbrücken zu bilden [Che00].

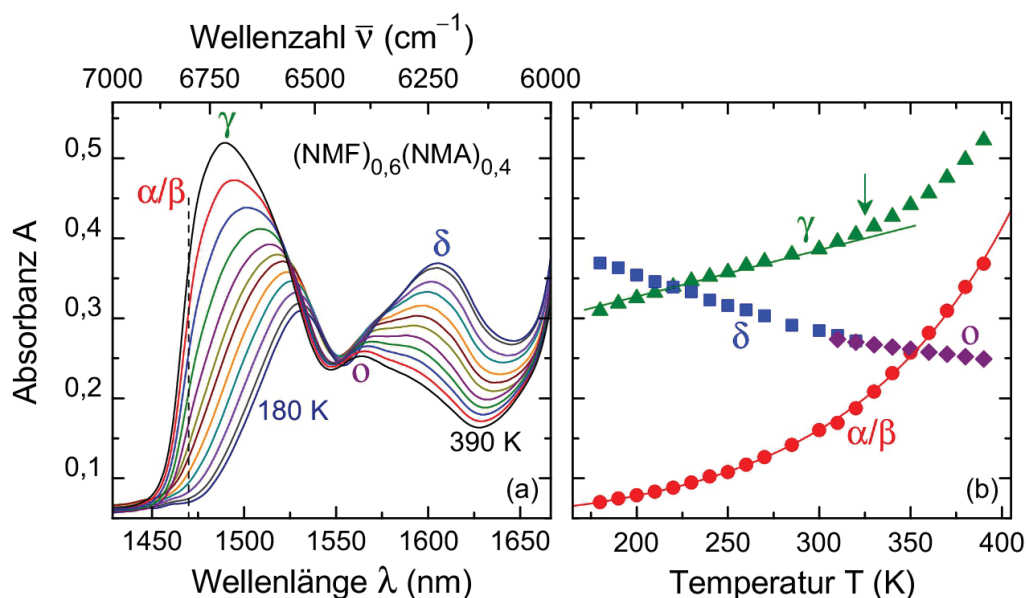
**Abb. 8.8** NIR-Spektren bei 300 K von reinem NMF und NMA, einer binären Mischung dieser sekundären Amide  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  sowie von dessen methyliertem Mischsystem  $(\text{DMF})_{0,6}(\text{DMA})_{0,4}$  im ersten NH-Oberton-Bereich zwischen 7000 und  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Die auftretenden Banden werden analog zur Nomenklatur in Monoalkoholen mit  $\alpha/\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$  und  $\delta$  bezeichnet (Kapitel 7.1).



Die Zuordnung der NIR-Banden ist in der Literatur wohl-bekannt [Miz50, Liu94, Liu96, Wor08] und deren Nomenklatur erfolgt in dieser Arbeit in Analogie zu Monoalkoholen (vgl. mit Kapitel 7.1).

- $\alpha/\beta$  Aufgrund der im Vergleich zur OH-Gruppe kleineren Polarität der kovalenten NH-Bindung ist auch dessen Federkonstante  $k$  geringer. Der erste Oberton der Streckschwingung freier bzw. schwach H-Brücken-gebundener NH-Gruppen  $2\nu(\text{NH})$  findet sich demnach bei größeren Wellenlängen, siehe Formel (1.3), für sekundäre Amide typischerweise bei  $\sim 1470\text{ nm}$  ( $6800\text{ cm}^{-1}$ ).
- $\gamma$  Die intensive Bande zwischen 1510 und 1520 nm ( $6630 - 6580\text{ cm}^{-1}$ ) wird durch terminale NH-Gruppen linearer Assoziate verursacht. Im Gegensatz zu Monoalkoholen gibt es für sekundäre Amide keine wohl-definierte  $\pi$ -Bande, sondern die Absorption linearer Dimerstrukturen überlappt mit der  $\gamma$ -Bande.
- $\sigma, \delta$  Stark Wasserstoffbrücken-gebundene NH-Gruppen innerhalb einer Suprastruktur sind aufgrund kooperativer Effekte [Gup98, Kar02] im Vergleich zur  $\alpha/\beta$ - oder  $\gamma$ -Bande deutlich rotverschoben. So taucht die Absorbanz linearer Oligomere bei ca. 1570 nm ( $6370\text{ cm}^{-1}$ ) und die größerer H-Brücken-gebundener Strukturen ab 1590 nm ( $6290\text{ cm}^{-1}$ ) auf.

Die geringen  $\alpha/\beta$ -Bandenintensitäten der in Abbildung 8.8 untersuchten Proben implizieren eine nur kleine Anzahl freier Amid-Moleküle. In Kombination mit den dominierenden  $\gamma$ -Banden lässt dies den Schluss zu, dass in sekundären Amiden lineare supramolekulare Strukturen existieren, ähnlich wie in Monoalkoholen, deren Häufigkeit bei Raumtemperatur allerdings deutlich größer ist.



**Abb. 8.9.** (a) Temperaturabhängige Nahinfrarotspektren der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Mischung im ersten NH-Oberton-Bereich zwischen  $7000$  und  $6000\text{ cm}^{-1}$  in  $20\text{ K}$  Schritten und für  $180\text{ K}$ . Die Absorbanz der  $\alpha/\beta$ -Bande, abgelesen bei  $\lambda_{\alpha/\beta} = 1470\text{ nm}$  (gestrichelte vertikale Linie), ist in (b) zusammen mit den  $\gamma$ -,  $o$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima als Funktion der Temperatur dargestellt. Die eingezeichnete Gerade betont die Steigungsänderung der  $\gamma$ -Bande bei der mit Pfeil markierten Temperatur von  $T \approx 325\text{ K}$ . Die Anpassung einer Funktion  $\propto \exp(k_{\text{B}}T/E_0)$  an  $A(\lambda_{\alpha/\beta})$  ergibt eine gute Übereinstimmung (rote Linie).

#### 8.4.2. Thermisch induzierte spektrale Veränderungen in $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$

Wie bereits für 1-Butanol und weitere Monoalkohole gezeigt (Kapitel 8.1 und 8.2), kann durch Variation der Temperatur eine Veränderung der Gleichgewichtspopulation H-Brücken-gebundener Aggregate erzielt und daraus Informationen über zugrunde liegende Assoziations- und Dissoziationsprozesse abgeleitet werden. Zum Vergleich dieser Selbstorganisationsprozesse mit denen anderer Wasserstoffbrücken-vernetzter Systeme sind in Abbildung 8.9 (a) Nahinfrarotspektren der binären  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Amid-Mischung im Temperaturbereich zwischen  $390$  und  $180\text{ K}$  gezeigt. Der temperaturabhängige Verlauf der Absorptionsmaxima kann (b) entnommen werden.

Die starke Absorbanz des  $\gamma$ -Bandenmaximums bei  $390\text{ K}$  deutet darauf hin, dass ein Großteil der Amid-Moleküle in kleinen linearen Strukturen vorliegt, bei denen es sich hauptsächlich um Dimere aber auch um kurze Oligomere handelt [Lud97a]. In Monoalkoholen existieren diese Assoziate ebenfalls bei hohen Temperaturen, deren Nahinfrarotspektrum wird allerdings von der Absorbanz freier bzw. nur schwach H-Brücken-gebundener OH-Gruppen dominiert, siehe z.B. Abbildung 8.2, im Gegensatz zur  $\alpha/\beta$ -Bande in  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$ .<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Aufgrund des starken Überlapps mit der  $\gamma$ -Bande wird die  $\alpha/\beta$ -Bandenintensität bei einer konstanten Wellenlänge von  $\lambda_{\alpha/\beta} = 1470\text{ nm}$  abgelesen. Allerdings kann eine Temperaturabhängigkeit von  $\lambda_{\alpha/\beta}$  wie in Monoalkoholen (Abbildung 8.5) für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  nicht ausgeschlossen werden.

Die Anpassung einer Funktion  $\propto \exp(k_B T/E_0)$  an die beim Abkühlen sinkende  $\alpha/\beta$ -Bandenintensität ergibt wie in Butanol eine gute Übereinstimmung. Der Fitparameter  $E_0 \approx 760 \text{ J mol}^{-1}$  ist verglichen mit dem Wert für Butanol  $E_0 \approx 470 \text{ J mol}^{-1}$  allerdings mehr als einhalb mal so groß.

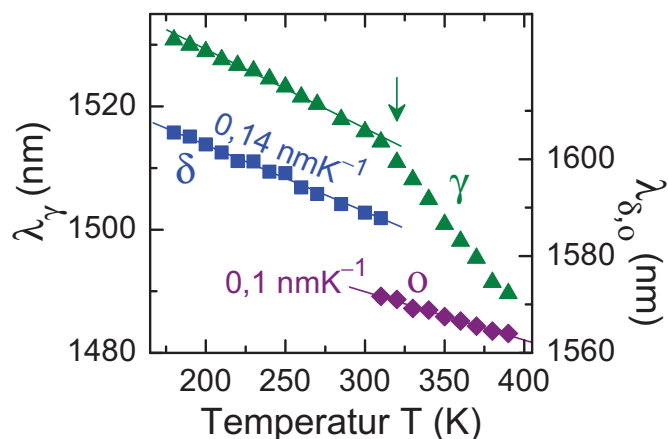
Einhergehend mit der abnehmenden Anzahl freier und schwach gebundener Amid-Moleküle sinkt auch die Absorption des  $\gamma$ -Bandenmaximums, das heißt u. a. die Menge linearer Dimere nimmt ab. Da gleichzeitig die Absorbanz der  $\alpha$ -Bande nur leicht ansteigt, müssen stattdessen größere lineare Strukturen entstehen. In der Tat wird die Intensität der langwelligeren  $\alpha$ -Bandenschulter mit abnehmender Temperatur größer bis diese bei ca. 320 K in das  $\delta$ -Bandenmaximum übergeht. Berechnungen für NMA ergeben im Temperaturbereich von 390 bis 300 K eine Abnahme der Anzahl linearer Dimerstrukturen um fast 25 % gleichzeitig aber nur einen 4 %-igen Anstieg von Oligomeren dafür eine Zunahme von Pentameren um 30 % [Lud97a], in guter qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen NH-Bandenmaxima für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$ .

Durch Abkühlen der Amid-Mischung zu noch tieferen Temperaturen steigt die  $\delta$ -Bandenintensität auf Kosten der Absorbanzen von  $\alpha/\beta$ - und  $\gamma$ -Bande weiter an. Freie Amid-Moleküle und lineare Dimere aggregieren demnach zu größeren H-Brücken-gebundenen Strukturen. Die Absorbanzzunahme des  $\delta$ -Bandenmaximums ist mit ca.  $0,0007 \text{ K}^{-1}$  allerdings deutlich geringer als für Butanol ( $0,0019 \text{ K}^{-1}$ ) oder Propylenglykol ( $0,0022 \text{ K}^{-1}$  [Vyn13]).

Ein linearer Fit an die Temperaturabhängigkeit der spektralen Position des  $\delta$ -Bandenmaximums in Abbildung 8.10 liefert mit  $0,14 \text{ nm K}^{-1}$  eine im Vergleich zu Monoalkoholen mit  $0,2 \text{ nm K}^{-1}$  (siehe Kapitel 8.2) etwas geringere Rotverschiebung. Ohne Berücksichtigung anharmonischer Effekte legt dies den Schluss nahe, dass die Wasserstoffbrücken-Kooperativität in  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  beim Abkühlen weniger stark zunimmt und somit die Amid-Ketten langsamer wachsen, in Übereinstimmung mit der geringeren Absorbanzzunahme des  $\delta$ -Bandenmaximums verglichen mit Monoalkoholen.

Bei der Betrachtung von  $\lambda_\gamma(T)$  fällt eine Steigungsänderung bei 320 K auf. Verringerte kooperative Effekte unterhalb dieser Temperatur können dabei als Ursache ausgeschlossen werden,

**Abb. 8.10** Spektrale Positionen der  $\gamma$ - (linke Skala),  $\alpha$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima (rechte Skala) aus Abbildung 8.9 in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein linearer Fit an  $\lambda_{\alpha,\delta}$  ergibt eine Wellenlängenänderung von 0,1 bzw.  $0,14 \text{ nm K}^{-1}$ . Die Steigungsänderung der  $\gamma$ -Bandenposition bei  $\sim 320 \text{ K}$  ist durch einen Pfeil markiert.



da beim Abkühlen H-Brücken-vernetzter Flüssigkeiten typischerweise größere Aggregate mit stärkerer Kooperativität entstehen. Eine Möglichkeit wäre, dass für  $T > 320$  K die Position des  $\gamma$ -Bandenmaximums hauptsächlich durch die Streckschwingung dimerer NH-Oszillatoren verursacht wird, für tiefere Temperaturen hingegen von endständigen NH-Gruppen. Die verringerte Absorbanzabnahme der  $\gamma$ -Bande für  $T < 320$  K in Kombination mit der gleichzeitigen Zunahme linearer Pentamere und somit auch die terminaler NH-Gruppen unterstützt diese Hypothese.

Interessant erscheint außerdem die Tatsache, dass nahe 320 K der Übergang vom  $\alpha$ - zum  $\delta$ -Bandenmaximum stattfindet und somit für tiefere Temperaturen große lineare Strukturen den Hauptanteil H-Brücken-gebundener Aggregate darstellen. Ähnlich wie für Monoalkohole in denen um 250 K ein Grenzbereich zwischen Hoch- und Tieftemperatur Verhalten existiert, scheint dies für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  bei ca. 320 K der Fall zu sein.

##### Zusammenfassung

Die Untersuchung thermisch induzierter spektraler Veränderungen ist grundlegend für das Verständnis von Selbstorganisationsprozessen in H-Brücken-vernetzten Flüssigkeiten. So konnte anhand temperaturabhängiger Nahinfrarotspektren eine Verschiebung der Gleichgewichtspopulation von Mono- und Dimeren bei hohen Temperaturen zu Oligomeren und großen linearen Aggregaten bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Die Steigungsänderung in der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsmaxima aber auch in deren spektralen Positionen bei 250 K für Monoalkohole bzw. bei 320 K für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  implizierte klare strukturelle Unterschiede beim Übergang vom Hoch- zum Tieftemperatur Bereich. Solch eine Änderung des Assoziationsverhaltens war für Propylenglykol nur noch bedingt und für Glycerol gar nicht mehr beobachtbar.

## 9. Binäre Mischungen mit Monoalkoholen

Die Verdünnung von Alkoholen mit unpolaren<sup>3</sup> Lösungsmitteln wie z.B.  $\text{CCl}_4$  erlaubt nicht nur den Zugriff auf Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  [Iwa93, Cza94], sondern bietet auch die Möglichkeit, Rückschlüsse auf supramolekulares Aggregationsverhalten zu ziehen.

Durch Mischung solcher unpolarer oder nur schwach polarer Substanzen mit Monoalkoholen wird das H-Brücken-Netzwerk maßgeblich gestört. Mischt man z.B. Butanol mit seinem bromierten Derivat Butylbromid (BuBr), bei dem die Hydroxylgruppe durch ein Br-Atom ersetzt wurde, so verringert sich die Elektronegativität der funktionellen Gruppe: Nach dem Pauling Modell beträgt die Elektronegativitätsdifferenz zwischen einem Sauerstoff- und einem Wasserstoffatom  $\Delta\chi = 1,24$ , für eine kovalente CBr-Bindung hingegen nur 0,41. Die Stabilität von Wasserstoffbrücken-Bindungen wird somit durch BuBr geschwächt, welches darüber hinaus *nur* als Protonenakzeptor fungieren kann und dadurch die Anzahl möglicher H-Brücken reduziert.

Der dielektrisch detektierbare Debye-Prozess, welcher durch supramolekulare Strukturen hoher Polarität verursacht wird, kann durch geeignete binäre Mischungen wie z.B. 5-Methyl-2-Heptanol mit 2-Methyl-4-Brombutan ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ) [Pow07] oder 2E1H mit BuBr [Mur02] näher studiert werden. So fand man in einer  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  Mischung eine Separation von struktureller und Debye-Relaxation um mehr als 4 Frequenz Dekaden [El 08, Pre12].  $x$  ist hier die molare Alkoholkonzentration nach Gleichung (3.2).

Neben unpolaren Stoffen bieten sich als Mischungspartner auch Monoalkohole selbst an, da so die Stärke des Debye-Prozess nicht nur verringert, sondern, wie kürzlich in einer  $(4\text{M3H})_x(2\text{H1D})_{1-x}$  Mischung gezeigt wurde [Bie14], auch auf das Zehnfache erhöht werden kann.

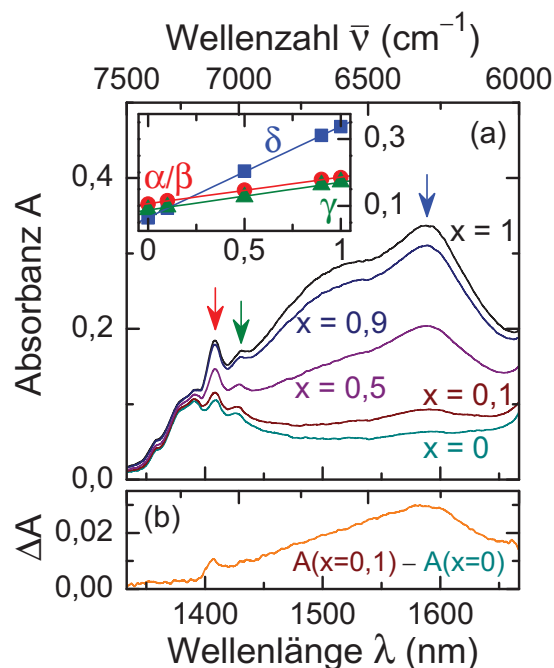
Zunächst soll kurz auf die Konzentrationsabhängigkeit einer deuterierten  $(\text{BuOH})_x(\text{BuOD})_{1-x}$  Mischung eingegangen werden. In den Kapiteln 9.2 und 9.3 werden dann binäre Mischsysteme mit bromierten Derivaten bzw. mit anderen Monoalkoholen analysiert.

### 9.1. Spektraler Einfluss eines deuterierten Lösungsmittels

Bei genügend starker Verdünnung eines Monoalkohols wie z.B. Butanol mit seinem OD-deuterierten Isotopomer könnte man sich vorstellen, dass kleinere Wasserstoffbrücken-gebundene BuOH-Aggregate räumlich von einander durch BuOD Moleküle separiert werden, was sich im Spektrum durch schmalere Absorptionsbanden und somit einer besser aufgelösten Bandenstruktur bemerkbar machen sollte. Im Gegensatz zum bromierten Derivat beeinflusst BuOD das H-Brücken-Netzwerk nicht und die erste OD-Oberschwingung taucht unter der

---

<sup>3</sup>Es ist notwendig, zwischen Bindungs- und Molekölularität zu unterscheiden, da z.B. die kovalenten CCl-Bindungen in  $\text{CCl}_4$  polar sind, das Molekül als ganzes allerdings unpolar ist.



**Abb. 9.1** (a) Nahinfrarotspektren des Mischsystems  $(\text{BuOH})_x(\text{BuOD})_{1-x}$  für fünf verschiedene Konzentrationen im spektralen Bereich des ersten OH-Obertons. Im Inset ist die lineare Konzentrationsabhängigkeit der durch die Pfeile markierten  $\alpha/\beta$  (●)-,  $\gamma$  (▲)- und  $\delta$ -Bandenintensitäten (■) abgebildet. (b) Differenzspektrum  $\Delta A(\lambda, x) = A(\lambda, x = 0, 1) - A(\lambda, x = 0)$ .

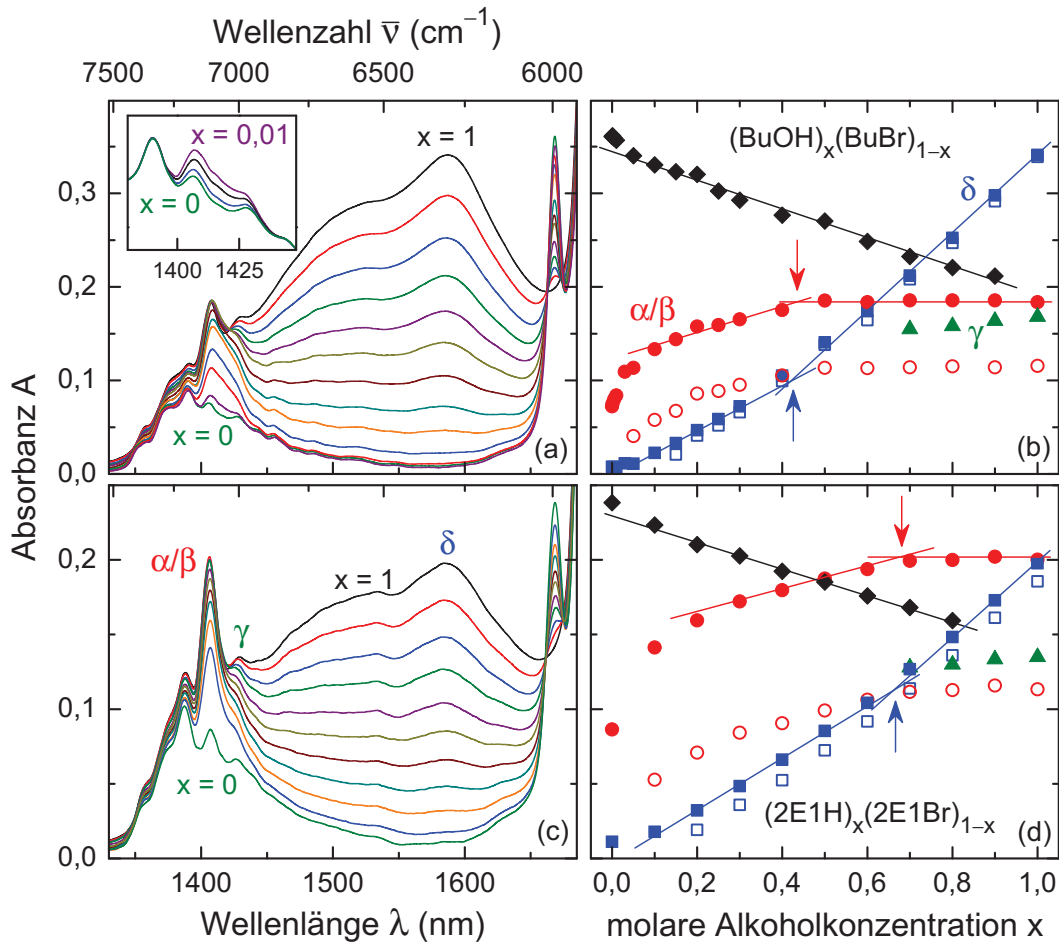
Annahme einer im Vergleich zur kovalenten OH-Bindung konstanten Bindungsstärke  $k$  erst bei ca.  $2\nu(\text{OD}) \approx 2^{-1/2} 2\nu(\text{OH})$  im Spektrum auf (siehe Gleichung (1.3)). Für die  $\delta$ -Bande in Butanol ( $T = 300\text{ K}$ ) ist dies bei ungefähr  $4450\text{ cm}^{-1}$  der Fall. Somit überlappen die spektralen Bereiche des ersten OH- und OD-Obertons nicht, was die Zuordnung möglicher Dimer-, Trimer- oder Tetramerstrukturen zu bestimmten Schwingungsfrequenzen vereinfacht.

Abbildung 9.1 (a) zeigt Nahinfrarotspektren im ersten OH-Oberton-Bereich einer  $(\text{BuOH})_x(\text{BuOD})_{1-x}$  Mischung. Im Inset ist gut zu erkennen, dass die Absorbanzen der betrachteten  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Banden linear mit sinkender BuOH Konzentration  $x$  abnehmen. Wie zu erwarten war, tritt durch die Mischung mit BuOD ein Verdünnungseffekt auf. Allerdings ergibt sich dadurch keine besser aufgelöste Bandenstruktur. In Abbildung 9.1 (b) ist das bezüglich des BuOD Spektrums korrigierte  $(\text{BuOH})_{0,1}(\text{BuOD})_{0,9}$  Differenzspektrum,  $\Delta A(\lambda, x = 0, 1) = A(\lambda, x = 0, 1) - A(\lambda, x = 0)$ , abgebildet. Lediglich die bereits im normalen Spektrum sichtbaren  $\alpha/\beta$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima sind klar zu erkennen. Vermutlich sind noch stärkere Verdünnungen mit  $x < 1\%$  notwendig, um Absorptionsbanden kleinerer H-Brücken-gebundener Strukturen aufzulösen.

## 9.2. Monoalkohole verdünnt mit bromierten Derivaten

Wie in der Einleitung von Kapitel 9 erwähnt, ermöglicht es das Studium binärer Mischsysteme von Monoalkoholen mit ihren bromierten Derivaten, insbesondere das Auftreten einer kritischen Konzentration  $x_c$  [El 08, Led11], Erkenntnisse in Bezug auf den dielektrisch detektierten Debye-Prozess zu gewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Kapitel 8.1 und 8.2 bereits temperaturabhängig untersuchten Monoalkohole BuOH und 2E1H mit BuBr bzw. 2E1Br verdünnt. Die resultierenden Nahinfrarotspektren sind in den Abbildungen 9.2 (a) und (c) zwischen 1330 und 1685 nm gezeigt.





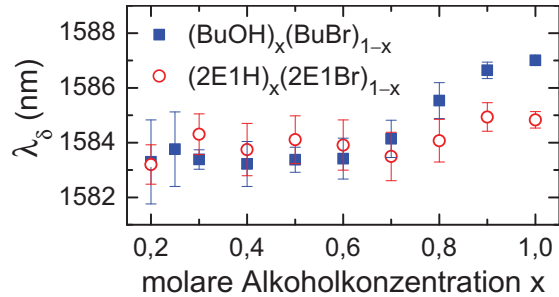
**Abb. 9.2.** NIR-Spektren von (a)  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und (c)  $(2\text{E1H})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  für  $x = 1 \dots 0$  in Schritten von 0,1 bei 300 K. In (a) sind zusätzlich  $x = 0,05$  und  $0,01$  sowie im Inset  $x = 0,005$  und  $0,001$  gezeigt. Die entsprechenden Absorptionsmaxima der  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Banden sowie der H-CBr Schwingung ( $\blacklozenge$ ) sind in (b) und (d) als volle Symbole abgebildet.  $\alpha/\beta$  ( $\circ$ )- und  $\delta$ -Bandenmaxima ( $\square$ ) aus Differenzspektren [Pre12] sind hinzugefügt. Eingezeichnete Linien und Pfeile dienen einer besseren Visualisierung der kritischen Konzentration von  $x_c^{\text{ir}} \approx 0,4$  für  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und  $x_c^{\text{ir}} \approx 0,7$  für  $(2\text{E1H})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  bzw. der linearen Konzentrationsabhängigkeit der H-CBr Schwingung.

Neben den für Monoalkohole typischen  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Banden gibt es sowohl in  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  als auch in  $(2\text{E1H})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  eine linear konzentrationsabhängige Absorptionsbande bei ca. 1668 nm. Da in diesem Wellenlängenbereich üblicherweise CH-Absorbanzen auftreten, handelt es sich um die kovalente H-CBr Schwingung [Ran53, Kay54]. Die Fundamentalmode der CBr Streckschwingung liegt zwischen 650 und 500  $\text{cm}^{-1}$  [Mil02]. Dementsprechend sind keine  $\nu(\text{CBr})$  Obertöne im NIR-Spektrum zu beobachten.

Ausgehend vom reinen Monoalkohol ( $x = 1$ ) sinkt die Absorbanz stark H-Brücken-gebundener Hydroxylgruppen ( $\delta$ -Bande). Dies kann (i) aus der Abnahme der OH-Dichte durch die Verdünnung mit BuBr bzw. 2E1Br analog zur  $(\text{BuOH})_x(\text{BuOD})_{1-x}$  Mischung (Abbildung 9.1) resultieren oder (ii) die Konsequenz eines gestörten H-Brücken-Netzwerkes sein.

Ersteres kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Absorbanzen der  $\alpha/\beta$ -Banden

ebenso linear abnehmen müssten, was jedoch nicht der Fall ist. Szenario (ii) würde in Anbetracht der wenn auch nur schwach sinkenden  $\gamma$ -Bandenintensitäten (zumindest solange sie eindeutig aus den Spektren ablesbar sind) implizieren, dass die Anzahl linearer Monoalkohol-Ketten abnimmt. Verringert sich zusätzlich die Kettenlänge, so müsste sich die spektrale



**Abb. 9.3.** Konzentrationsabhängigkeit von  $\lambda_\delta$  in  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und  $(\text{2E1H})_x(\text{2E1Br})_{1-x}$  bei 300 K.

Position der  $\delta$ -Bande,  $\lambda_\delta$ , auf Grund von Wasserstoffbrücken-Kooperativität zu kürzeren Wellenlängen verschieben. In der Tat ist dies für  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  der Fall (Abbildung 9.3), allerdings mit  $\Delta\lambda_\delta \leq 4$  nm viel geringer verglichen mit der thermisch induzierten Verschiebung (siehe Kapitel 8.1). In  $(\text{2E1H})_x(\text{2E1Br})_{1-x}$  ist die Position der  $\delta$ -Banden innerhalb der Fehlergrenzen hingegen konstant. Die mit abnehmendem  $x$  sinkende  $\delta$ -Bandenintensität resultiert demnach aus einer reduzierten Anzahl von Alkohol-Ketten (die in  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  etwas kürzer werden), in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus dielektrischen Messungen bei denen die Debye-Relaxationszeit  $\tau_D$  für  $x > x_c^{\text{diel}} \approx 0,5$  in  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  [El 08] bzw. für  $x > x_c^{\text{diel}} \approx 0,6$  in  $(\text{2E1H})_x(\text{2E1Br})_{1-x}$  [Pre12] unabhängig von der molaren Alkoholkonzentration ist.

Im Konzentrationsbereich  $x > x_c^{\text{ir}}$  ist außerdem die Absorbanz der  $\alpha/\beta$ -Banden bei beiden binären Mischungen konstant. Die durch eine Verdünnung der Monoalkohole induzierte Reduzierung der Alkoholkonzentration  $x$  geschieht folglich nicht aufgrund einer sinkenden Anzahl freier Alkohol-Molekül sondern durch das Aufbrechen H-Brücken-gebundener Aggregate.

Des Weiteren fällt bei genauer Betrachtung der  $\alpha/\beta$ - und  $\delta$ -Bandenintensitäten aus Abbildung 9.2 (b) auf, dass obwohl die NIR-spektroskopisch ermittelten kritischen Konzentrationen von  $x_c^{\text{ir}} \approx 0,4$  für  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und  $x_c^{\text{ir}} \approx 0,7$  für  $(\text{2E1H})_x(\text{2E1Br})_{1-x}$  deutlich voneinander abweichen, die Absorbanz Verhältnisse  $A(\lambda_\delta, x_c^{\text{ir}})/A(\lambda_{\alpha/\beta}, x_c^{\text{ir}}) \approx 0,55$  bei  $x_c^{\text{ir}}$  in beiden Mischungen aber identisch sind. Eine Diskussion dazu findet sich in Kapitel 14.1.

Für  $x < x_c$  verringert sich die Abnahme der  $\delta$ -Bandenintensität und auch  $A(\lambda_{\alpha/\beta})$  beginnt nun kleiner zu werden. Eine strukturelle Analyse ist jedoch aufgrund der fehlenden Information der  $\gamma$ -Bande schwierig. Im Konzentrationsbereich  $x < 0,1$  sind keine Wasserstoffbrücken-gebundenen Aggregate mehr vorhanden,  $A(\lambda > \lambda_{\alpha/\beta}, x < 0,1) \approx A(\lambda > \lambda_{\alpha/\beta}, x = 0)$ , sondern nur noch durch BuBr von der Umgebung isolierte ungebundene Alkohol-Moleküle.<sup>4</sup>

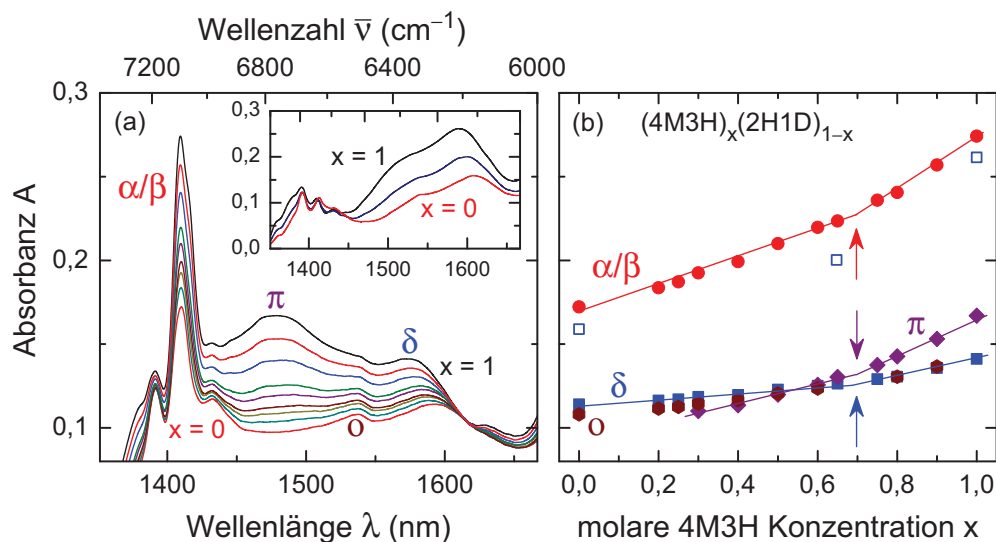
<sup>4</sup>Dies ermöglicht die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ . Aus den Gleichungen (1.6), (1.7) und (3.2) folgt  $A = \epsilon d \cdot \frac{\rho}{M} \cdot x = s \cdot x$  und man erhält aus der Steigung  $s$  der  $\alpha/\beta$ -Bande von  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  in Kombination mit  $\rho$  und  $M$  aus Tabelle 3.1 den Extinktionskoeffizienten zu  $\epsilon = 390 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

### 9.3. 4-Methyl-3-Heptanol in Mischung mit Monoalkoholen

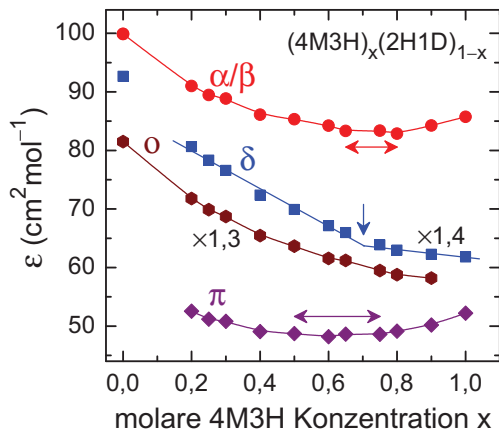
Die Vermischung von Monoalkoholen untereinander ist eine konsequente Erweiterung der Verdünnungs-Experimente mit bromierten Derivaten. Anstatt das Wasserstoffbrücken-Netzwerk durch BuBr oder 2E1Br nur destabilisierend zu beeinflussen, kann in einer Mischung von 4M3H mit einem Monoalkohol, der entweder einen starken oder einen schwachen Debye-Prozess zeigt, versucht werden, die Dispersionsstärke  $\Delta\epsilon_D$  einzustellen. Erstaunlicherweise konnte so im  $(4M3H)_{0,65}(2H1D)_{0,35}$  Mischsystem, bestehend aus zwei Monoalkoholen mit sehr schwachem Debye-Prozess, eine Erhöhung von  $\Delta\epsilon_D$  um einen Faktor 10 erreicht werden [Bie14]. Da die Dispersionsstärke des Debye-Prozesses ein Maß für die Länge Wasserstoffbrücken-gebundener Alkohol-Ketten ist, liegt die Vermutung nahe, dass auch NIR spektroskopisch nahe der kritischen Konzentration  $x_c^{\text{diel}} \approx 0,65$  eine Verhaltensänderung auftritt.

In Abbildung 9.4 (a) sind Nahinfrarotspektren der  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  Mischung bei 300 K abgebildet. Die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsmaxima ist in (b) dargestellt. In sehr guter Übereinstimmung mit dielektrischen Messungen ist für alle gezeigten Bandenmaxima eine Steigungsänderung bei  $x_c^{\text{ir}} \approx 0,7$  zu beobachten. In unterkühltem 4M3H, 2H1D und  $(4M3H)_{0,65}(2H1D)_{0,35}$  ergibt sich für die  $\delta$ -Bande eine Verstärkung der Verhaltensänderung um  $x_c^{\text{ir}}$ .

Da es sich hier im Gegensatz zu  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und  $(2\text{E1H})_x(2\text{E1Br})_{1-x}$  um die Mischung zweier Monoalkohole (unterschiedlicher molarer Massen) handelt, überlagert sich die Absorption im ersten OH-Oberton-Bereich und es ist schwierig, die einzelnen Anteile zu trennen. Außerdem deutet die mit zunehmender 2H1D Konzentration kontinuierliche Absorbanzabnahme der kompletten OH-Bandenstruktur auf einen starken Verdünnungseffekt.



**Abb. 9.4.** (a) NIR-Spektren von  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  für  $x = 1, 0,9, 0,8, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2$  und 0 bei 300 K und für  $x = 1, 0,65$  und 0 bei 210 K im Inset. Die Absorptionsmaxima der  $\alpha/\beta$ -,  $\pi$ -,  $\circ$ -, und  $\delta$ -Banden sind in (b) als Funktion der molaren 4M3H Konzentration  $x$  dargestellt, ebenso wie die  $\delta$ -Bandenmaxima bei 210 K ( $\square$ ). Eingezeichnete Linien und Pfeile betonen die Existenz einer kritischen Konzentration  $x_c \approx 0,7$ .



**Abb. 9.5** Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  der  $\alpha/\beta$ -,  $\pi$ -,  $o$ - und  $\delta$ -Absorptionsbanden von  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  aus Abbildung 9.4 (b). Horizontale Pfeile markieren einen konstanten  $\varepsilon$  Bereich und der vertikale Pfeil eine kritische Konzentration  $x_c^{ir} \approx 0,7$ . Zur besseren Übersicht sind die  $o$ - und  $\delta$ -Bande mit einem Faktor von 1,3 bzw. 1,4 skaliert.

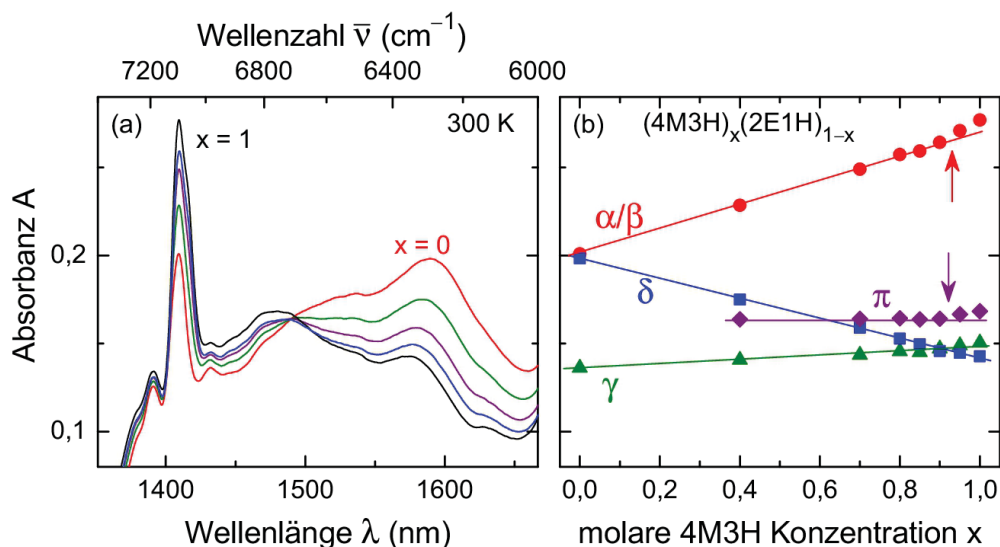
Beide Probleme können umgangen werden, wenn die Spektren mit den entsprechenden molaren Anteilen gewichtet werden. Der daraus resultierende Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  aus Gleichung (1.7), dargestellt in Abbildung 9.5, gibt dann die spektralen Änderungen der Bandenmaxima, korrigiert bezüglich der jeweiligen OH-Dichten, wider. Die Gesamtkonzentration der Mischung, welche sich aus den Einzelanteilen von 4M3H und 2H1D zusammensetzt,  $c_{ges} = c_{4M3H} \cdot x + c_{2H1D} \cdot (1 - x)$ , muss bei der Berechnung von  $\varepsilon$  berücksichtigt werden.

Erhöht man den molaren 2H1D Anteil in der Mischung, so sinkt die Anzahl der in Dimerstrukturen gebundenen Monoalkohole bis zu einer Konzentration von  $0,5 < x_c^{ir} < 0,75$  was die Vermutung nahe legt, dass die in 4M3H vorherrschenden, überwiegend ringförmigen supramolekularen Aggregate durch 2H1D aufgebrochen werden. Röntgenstreu-Experimente und dielektrische Messungen bekräftigen diese Hypothese: Aufgrund eines starken räumlichen Überlapps der Alkylreste von 4M3H und 2H1D sind zyklische Strukturen energetisch ungünstig und öffnen sich [Bie14]. Dieser Vorgang ist am effektivsten bei einer 1:1 Volumemischung bzw. bei einem molaren 4M3H zu 2H1D Verhältnis von 2:1.

Bei dieser Ringöffnung sollten demnach (kleinere) Oligomere aus 4M3H und 2H1D Molekülen entstehen, die Extinktionskoeffizienten der  $o$ - und  $\delta$ -Banden in Abbildung 9.5 steigen bis  $x_c^{ir}$  allerdings nur geringfügig an. Dies könnte darin begründet sein, dass in die heteromolekularen Oligomere nicht nur freie 2H1D Moleküle integriert werden, sondern auch solche aus bereits bestehenden 2H1D Oligomeren, was die  $o$ -Bandenintensität reduzieren würde.

Unterhalb von  $x_c^{ir}$  nehmen sowohl  $\varepsilon(\delta)$  als auch  $\varepsilon(o)$  durch den höheren molaren Anteil an 2H1D stark zu. Der ebenfalls ansteigende Extinktionskoeffizient der  $\pi$ -Bande impliziert eine größer werdende Anzahl zyklischer 2H1D Assoziante, in Übereinstimmung mit dielektrischen Messungen [Bie14].

Ebenso wie in den  $(BuOH)_x(BuBr)_{1-x}$  und  $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$  Mischsystemen aus Kapitel 9.2 ist das Absorbanz-Verhältnis  $A(\lambda_\delta, x_c^{ir})/A(\lambda_{\alpha/\beta}, x_c^{ir})$  auch in  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  ca. 0,55. Liegt dieser Konstanten eine grundlegende physikalische Eigenschaft zugrunde? Zur Untersuchung dieser Hypothese bietet sich das  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  Mischsystem an, da im Gegensatz zu 4M3H der Monoalkohol 2E1H einen ausgeprägten Debye-Prozess aufweist.



**Abb. 9.6.** (a) Konzentrationsabhängige NIR-Spektren von  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  für  $x = 1, 0,85, 0,7, 0,4$  und  $0$  jeweils bei  $300\text{ K}$ . Die Absorptionsmaxima der  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\pi$ - und  $\delta$ -Banden sind in (b) als Funktion der molaren 4M3H Konzentration  $x$  dargestellt. Eingezeichnete Linien und Pfeile deuten das mögliche Vorhandensein einer kritischen Konzentration  $x_c \approx 0,9$  an.

Abbildung 9.6 (a) zeigt konzentrationsabhängige NIR-Spektren von  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  bei  $300\text{ K}$ . Die in (b) abgebildeten Bandenmaxima zeigen auf den ersten Blick keine eindeutige kritische Konzentration. Berechnet man jedoch das konzentrationsabhängige Absorbanz-Verhältnis, so taucht der Wert  $0,55$  bei  $x \approx 0,9^5$  auf und in der Tat scheint die  $\alpha/\beta$ -Bande für  $x > 0,9$  stärker anzusteigen und die  $\pi$ -Bande vom konstanten Wert abzuweichen. Eine Diskussion dazu findet sich in Kapitel 14.1.

#### Zusammenfassung

Die Mischung von Monoalkoholen untereinander oder mit bromierten Derivaten ermöglicht es, konzentrationsabhängige strukturelle Umwandlungen zu studieren. In  $(\text{BuOH})_x(\text{BuBr})_{1-x}$  und  $(2E1H)_x(2E1Br)_{1-x}$  konnte so gezeigt werden, dass für  $x > x_c$  die Anzahl freier Monoalkohol auf Kosten Wasserstoffbrückengebundener Aggregate unverändert bleibt. Die Extinktionskoeffizienten der  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  Mischung deuteten auf eine konzentrationsabhängige Ringöffnung der 4M3H Suprastrukturen.

<sup>5</sup>Aus dielektrischen Messungen an  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  konnte auf eine kritische Konzentration von  $x_c = 0,7 \dots 0,8$  [Wit12] geschlossen werden.

## 10. Anharmonizität in den Strukturisomeren 2E1H und 4M3H

In den vorherigen Kapiteln bereits mehrmals erwähnt aber bisher nicht näher betrachtet, kann die Anharmonizität des Schwingungspotentials (siehe Kapitel 1.3 und 1.4) einen großen Einfluss auf die spektrale Position *und* die Intensität einer Absorptionsbande haben. Dabei sind sowohl mechanische als auch elektrische Anharmonizität mit teils gegensätzlichem Vorzeichen am Absorptionsprozess beteiligt [Pao72, Gra91] und wirken sich unterschiedlich auf Fundamentalmode bzw. Oberschwingungen aus. So besitzt die Absorptionsbande freier und schwach Wasserstoffbrücken-gebundener OH-Gruppen im MIR bei Raumtemperatur nur eine geringe Intensität, im NIR ist diese dagegen deutlich erkennbar [Bou72, Bou73].

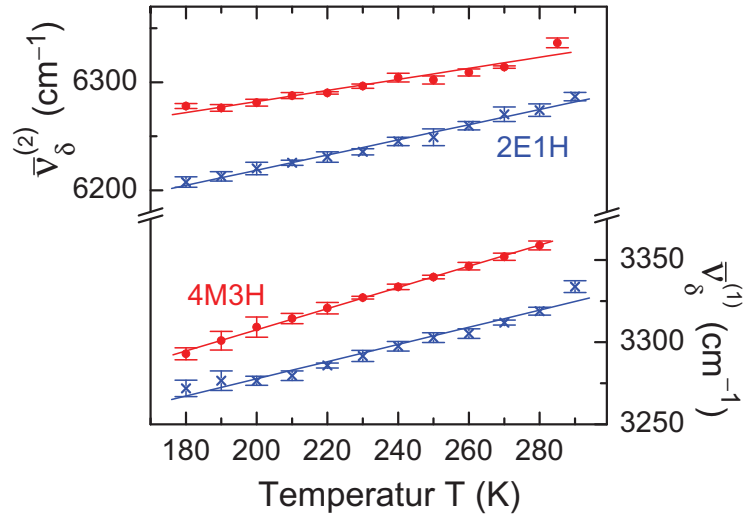
Andererseits beeinflusst aber auch z.B. die Stärke einer Wasserstoffbrücke die mechanische Anharmonizität [San06]. Dies zeigt eine Reihe von Experimenten wie u. a. die Deuterierung der OH-Gruppe in Alkoholen [Ass69], Verdünnungs-Experimente mit Cyclohexanol [Joh05] oder die Bestimmung der Anharmonizität in isolierten Alkohol-Dimeren [Kol14].

Aufgrund dieser engen Verknüpfung von Anharmonizität und Wasserstoffbrücken-Stärke erscheint es sinnvoll, die durch Temperatur- und Konzentrationsvariation erhaltenen Informationen über das Selbstorganisationsverhalten in Monoalkoholen und sekundären Amiden durch die Bestimmung von Anharmonizitätskonstanten zu überprüfen bzw. zu erweitern.

Im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Innsbruck [Bau15b] wurden Infrarotspektren von 2E1H und 4M3H im Bereich der Fundamentalmode gemessen. Die entsprechenden  $\delta$ -Bandenmaxima werden in Kapitel 14.2 betrachtet. An dieser Stelle soll der Fokus auf der Temperaturabhängigkeit der  $\delta$ -Bandenposition sowohl im MIR als auch im NIR und den daraus resultierenden Anharmonizitätskonstanten  $X_{\delta}^{(12)}$  nach Gleichung (1.16) liegen.

In Abbildung 10.1 fällt auf, dass im untersuchten Temperaturbereich die spektrale Position der  $\delta$ -Bande von 4M3H verglichen mit der von 2E1H stets blauverschoben ist, also bei größeren Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{\delta}^{(1),(2)}$  auftaucht. Basierend auf dem Modell des harmonischen Oszillators (siehe Kapitel 1.2) und unter der Annahme, dass die reduzierten Massen  $m_{\text{red}}$  der Hydroxylgruppen in beiden Monoalkoholen identisch sind, impliziert diese Blauverschiebung eine stärkere kovalente Bindung der sterisch gehinderten OH-Gruppe in 4M3H. Aufgrund zyklischer bzw. ringförmiger supramolekularer Strukturen sind H-Brücken in 4M3H „abgewinkelter“ als in linearen 2E1H Ketten, der O $\cdots$ H Abstand somit größer und die kovalente OH-Bindung wir weniger geschwächt. Inwieweit die Anharmonizität des Schwingungspotentials an der Blauverschiebung der  $\delta$ -Banden beteiligt ist, wird in Kapitel 15 thematisiert.

**Abb. 10.1** Spektrale Positionen der Fundamentalmode,  $\bar{\nu}_\delta^{(1)}$ , und der ersten OH-Oberschwingung,  $\bar{\nu}_\delta^{(2)}$ , der  $\delta$ -Bandenmaxima aus [Bau15b] bzw. aus Abbildung 8.5 in Abhängigkeit von der Temperatur. Eingezeichnete Geraden entsprechen linearen Fits. Die Fehler der Wellenzahlen resultieren aus der Breite der Bandenmaxima.

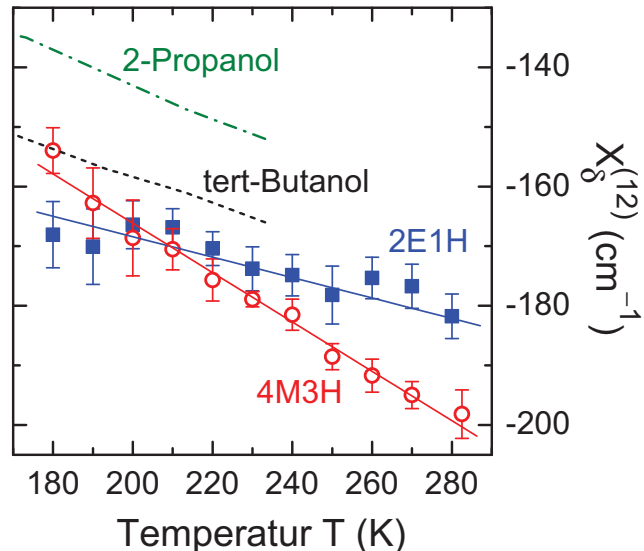


Mit sinkender Temperatur ist die  $\delta$ -Bandenposition im MIR und im NIR sowohl für 2E1H als auch für 4M3H rotverschoben und kann analog zu Kapitel 8.1 und 8.2 mit einer Zunahme kooperativer Effekte und damit einer Stärkung der H-Brücke interpretiert werden. Dabei ist die thermisch induzierte Wellenzahländerung der  $\delta$ -Bandenpositionen in beiden Monoalkoholen mit  $\Delta\bar{\nu}_\delta^{(1),(2)}/\Delta T \approx 0,6 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vergleichbar mit Literaturdaten für 2-Propanol ( $\Delta\bar{\nu}_\delta^{(1),(2)}/\Delta T = 0,59 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) bzw. tert-Butanol ( $\Delta\bar{\nu}_\delta^{(1),(2)}/\Delta T = 0,44 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [Ass71].

Aus den Wellenzahlen der  $\delta$ -Bandenpositionen in Abbildung 10.1 kann mit Hilfe von Gleichung (1.16) die Anharmonizitätskonstante  $X_\delta^{(12)}$ , dargestellt in Abbildung 10.2, berechnet werden. Ist diese für 4M3H oberhalb von  $\sim 240 \text{ K}$  noch kleiner als für 2E1H, gilt  $X_\delta^{(12)}(4\text{M3H}) > X_\delta^{(12)}(2\text{E1H})$  für  $T \leq 180 \text{ K}$ . Demnach ist das Schwingungspotential der sterisch gehinderten Hydroxylgruppe in 4M3H für  $T > 240 \text{ K}$  anharmonischer als in 2E1H, als direkte Konsequenz zyklischer und ringförmiger Suprastrukturen.

Beim Abkühlen der Monoalkohole wird das Schwingungspotential kontinuierlich harmonischer, in 4M3H mit  $\Delta X_\delta^{(12)}/\Delta T = -0,41 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  allerdings mehr als doppelt so stark

**Abb. 10.2** Temperaturabhängigkeit der  $\delta$ -Banden Anharmonizitätskonstanten für 2E1H und 4M3H. Zur Berechnung von  $X_\delta^{(12)}$  nach Gleichung (1.16) wurden die Werte aus Abbildung 10.1 verwendet. Fehlerbalken sind nach Gauß fortgepflanzte Ungenauigkeiten der Bandenpositionen. Literaturdaten für 2-Propanol und tert-Butanol [Ass71] sind ebenfalls eingezeichnet. Durchgezogene Geraden sind lineare Fits.



verglichen mit 2E1H ( $\Delta X_{\delta}^{(12)}/\Delta T = -0,17 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).<sup>6</sup> Dies könnte das Resultat der von Dannhauser *et al.* [Dan68a, Dan68b] vermuteten Ringöffnung zyklischer Wasserstoffbrückengebundener Aggregate in sterisch gehinderten Monoalkoholen sein. Die deutlich weniger abgewinkelte H-Brücke in den entstehenden linearen Suprastrukturen besitzt eine geringere Anharmonizität. Ein Vergleich der Tieftemperatur-Spektren beider Strukturisomere (Kapitel 8.2) zeigt allerdings auch, dass selbst bei 150 K nach wie vor zyklische Dimere in 4M3H existieren.

Zuletzt soll noch die Anharmonizitätskonstante  $X_{\alpha/\beta}^{(12)}$  betrachtet werden. Wie in der Einführung dieses Kapitels erwähnt, ist das  $\alpha/\beta$ -Bandenmaximum im MIR für Temperaturen unterhalb von  $\sim 270 \text{ K}$  kaum aufgelöst und die Bestimmung der Anharmonizitätskonstanten somit nicht möglich. Da allerdings nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -Bandenposition vorhanden ist (siehe Kapitel 8.2 und [Bau15b]), bietet  $X_{\alpha/\beta}^{(12)}$  bei Raumtemperatur eine gute Abschätzung. Sowohl für 4M3H als auch für 2E1H ist  $X_{\alpha/\beta}^{(12)}(285 \text{ K}) \approx -81 \text{ cm}^{-1}$ , in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [Sch76]. Im Vergleich mit Anharmonizitätskonstanten der  $\delta$ -Banden bei dieser Temperatur,  $X_{\delta}^{(12)} = -200 \dots -180 \text{ cm}^{-1}$ , wird der Einfluss von Wasserstoffbrücken klar ersichtlich.

##### Zusammenfassung

Die Bestimmung der Anharmonizitätskonstanten  $X_{\delta}^{(12)}$  ergab in 4M3H bei Raumtemperatur ein durch zyklische bzw. ringförmige Strukturen stark anharmonisches Schwingungspotential der Hydroxylgruppe. Beim Abkühlen sank die Anharmonizität in beiden Monoalkoholen.

---

<sup>6</sup>Berechnungen basierend auf Differenzspektren liefern identische Ergebnisse [Bau15b].



---

# V. NMR-Untersuchung der Hydroxyl-Dynamik in deuterierten Probensystemen

11.	Vergleich der OD-Dynamik in den Strukturisomeren 4M3H und 2E1H	74
11.1.	Longitudinales Relaxationsverhalten . . . . .	74
11.2.	Analyse von Korrelationszeiten . . . . .	76
12.	Wasserstoffbrücken-Dynamik im Amid-Mischsystem . . . . .	79
12.1.	Vergleich von Protonen- und Deuteronen- $T_1$ -Zeiten . . . . .	79
12.2.	ND-Dynamik in der unterkühlten Flüssigkeit . . . . .	81
12.3.	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten . . . . .	82
13.	Molekulare Bewegungen in selektiv deuteriertem Ibuprofen . . . . .	85
13.1.	Analyse der $T_1$ - und $T_2$ -Zeiten der Isotopomere . . . . .	85
13.2.	Zeitkonstanten der dynamischen Prozesse . . . . .	88

## 11. Vergleich der OD-Dynamik in den Strukturisomeren 4M3H und 2E1H

Die beiden Strukturisomere 4-Methyl-3-Heptanol (4M3H) und 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H) besitzen die gleiche Anzahl an Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atomen ( $C_8H_{18}O$ ) und somit auch identische molare Massen  $M = 130,23 \text{ g mol}^{-1}$  und Dichten  $\rho = 0,833 \text{ g ml}^{-1}$  (vgl. mit Tabelle 3.1). Ihre dielektrischen oder Schwingungsspektren (Abbildung I.2 und 7.1) zeigen allerdings erhebliche Unterschiede. Diese werden verursacht durch die Position der funktionellen OH-Gruppe, die sich bei 2E1H endständig (1-ol), bei 4M3H hingegen sterisch gehindert innerhalb des Moleküls befindet (3-ol). Als Resultat bilden sich unterschiedliche supramolekulare Wasserstoffbrücken-gebundene Strukturen: 2E1H bildet sog. transiente Ketten wohingegen 4M3H zur Ringbildung neigt [Gai10b, Gai11, Sch11, Sin12].

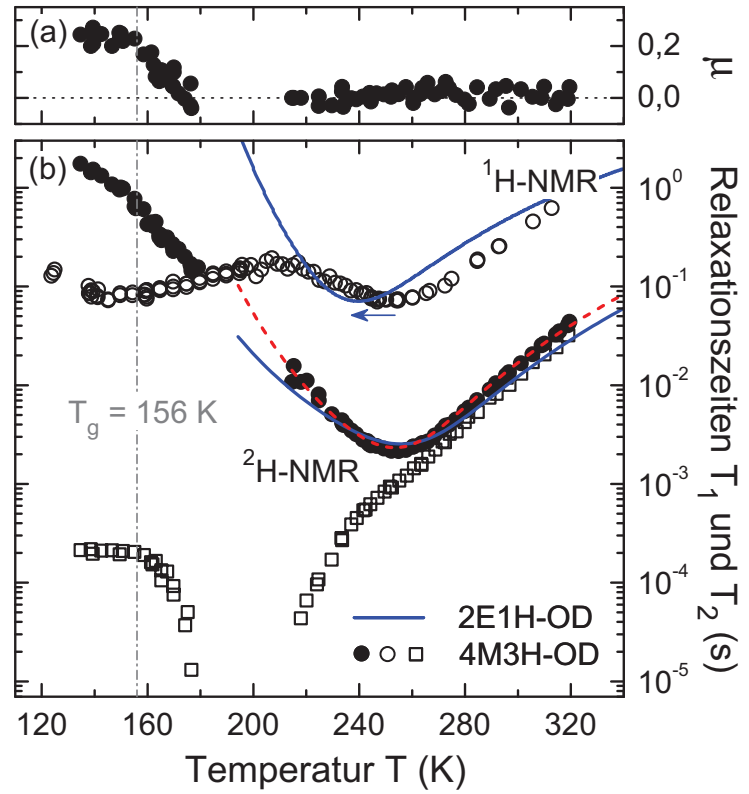
Im Folgenden soll mit Hilfe von Protonen- und Deuteronen-NMR der Einfluss der sterisch gehinderten Hydroxylgruppe in OD-deutertem 4-Methyl-3-Heptanol (4M3H-OD) auf die OD-Dynamik untersucht und mit entsprechenden Daten für 2E1H aus [Sch12] verglichen werden. Dabei ist die Analyse von  $^1\text{H}$ - $T_1$ -Relaxationszeiten sinnvoll, um zu entscheiden, ob die Bewegung der OH-Gruppe in 4M3H ebenso wie in 2E1H auf einer anderen Zeitskala  $\tau_{\text{OH}}$  als die strukturelle Relaxation  $\tau_\alpha$  stattfindet. Dies kann durch die Aufnahme von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen zusätzlich überprüft werden. Außerdem lässt die Evolutionszeit-Abhängigkeit der Korrelationszeit Rückschlüsse bezüglich der Geometrie der Hydroxylbewegung zu.

### 11.1. Longitudinales Relaxationsverhalten

In Abbildung 11.1 sind  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ - $T_1$ - sowie  $^2\text{H}$ - $T_2$ -Relaxationszeiten für 4M3H-OD zu sehen, welche durch Hahnecho- oder Festkörperecho-Pulsfolgen bestimmt wurden. Die aus  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen erhaltenen Spin-Gitter-Relaxationszeiten beinhalten Beiträge aller Protonen, auch die, des Hydroxylprotons, welches allerdings nur mit einem Anteil von  $1/18$  an der Gesamtdynamik beteiligt ist, so dass hier im Wesentlichen die Bewegung der Alkylkette beobachtet wird. Zum Vergleich sind zusätzlich Protonen- und Deuteronen-Relaxationszeiten für 2E1H aus [Sch12] abgebildet.

Für 4M3H-OD zeigt sich analog zu 2E1H-OD eine praktisch exponentielle  $T_1$ -Relaxation für Temperaturen bis kurz oberhalb der Glasübergangstemperatur, was häufig bei einer isotropen Reorientierung der OD-Bindungsachse beobachtet wird [Sch90]. Für  $T \leq T_g$  sättigt  $\mu$  bei ca. 0,2 und auch  $T_2 \approx 0,2 \text{ ms}$  ist konstant. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit steigt weniger stark an, verursacht durch den Übergang vom Ratenmittel  $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$  zum Zeitmittel  $\langle T_1 \rangle$  [Gei93]. Im Bereich von ca. 180 bis 220 K ist die Spin-Spin-Relaxationszeit kleiner als  $10 \mu\text{s}$ , so dass vorhandene Nicht-Gleichgewichtsmagnetisierung sehr schnell zerfällt. Dement-

**Abb. 11.1** (a) Abweichung der  $T_1$ -Relaxation in 4M3H-OD von rein exponentiellem Verhalten. (b) Protonen  $T_1$ - ( $\nu_L \approx 55$  MHz,  $\circ$ ) sowie Deuteronen  $T_1$ - ( $\nu_L = 46,5$  MHz,  $\bullet$ ) und  $T_2$ -Relaxationszeiten ( $\square$ ) von 4M3H-OD. Die rot gestrichelte Linie ist eine  $T_1$ -Fitkurve nach Gleichung (2.19) in Kombination mit (2.15). Die dafür verwendeten VFT-Parameter sind dielektrischen Daten aus [Bau13a] entnommen. Zum Vergleich sind für 2E1H Fitkurven sowohl für  $^1\text{H}$ - als auch  $^2\text{H}$ - $T_1$ -Zeiten aus [Sch11] als blaue Linien eingezeichnet. Der Pfeil deutet eine Verschiebung der  $T_{1,\text{min}}$ -Position an.



sprechend können in diesem Bereich auch keine  $T_1$ -Zeiten bestimmt werden.

Vergleicht man die Minima der  $^2\text{H}$ - $T_1$ -Kurven von 4M3H-OD und 2E1H-OD so stimmen diese praktisch überein: Beide liegen bei ca. 254 K mit  $T_{1,\text{min}} \approx 2$  ms. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der  $T_1$ -Relaxationszeiten mit der in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Methode liefert ein etwas größeres  $\beta_{\text{CD}}$  für 4M3H-OD verglichen mit 2E1H-OD (siehe Tabelle 11.1) und damit eine schmalere Verteilung an Korrelationszeiten. Der zweite freie Fitparameter  $\delta_{\text{Q}}$  stimmt innerhalb der Fehlergrenzen von  $2\pi \times (\pm 3)$  kHz mit dem von 2E1H-OD überein. Betrachtet man die Minima der  $^1\text{H}$ -Spin-Gitter Relaxationszeiten so ist  $T_{1,\text{min}}$  sowohl für 4M3H als auch für 2E1H um ca. zwei Dekaden größer was an der für eine CH-Bindung deutlich kleineren Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten  $\delta_{\text{DD}} = 2\pi \times 23$  kHz liegt [SR94]. Zusätzlich tritt ein zweites Minimum bei ca. 145 K auf, welches der schnellen  $\text{CH}_3$ -Rotation zugeordnet werden kann [Pös94]. Für 2E1H (und auch für 1-Butanol [Gai10b, Led11]) ist außerdem die Position des  $^1\text{H}$ - $T_1$ -Minimums um ca. 20 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Demnach

	$\tau_0$ (ps)	$B$ (K)	$T_0$ (K)	$\delta_{\text{Q}}$ ( $2\pi \times \text{kHz}$ )	$\beta_{\text{CD}}$	$\eta$
2E1H	70 <sup>(1)</sup>	1122 <sup>(1)</sup>	109 <sup>(1)</sup>	155 <sup>(2)</sup>	0,35 <sup>(2)</sup>	0,15 <sup>(2)</sup>
4M3H	180 <sup>(3)</sup>	1786 <sup>(3)</sup>	108 <sup>(3)</sup>	152	0,50	0,13

**Tab. 11.1.** VFT-Parameter der strukturellen Relaxation für 4M3H und 2E1H aus dielektrischen Messungen [Gai11]<sup>(1)</sup> [Bau13a]<sup>(3)</sup> und 2E1H  $T_1$ -Fitparameter [Sch11]<sup>(2)</sup>. Der Vollständigkeit halber ist der aus OD-Spektren abgelesene Asymmetrieparameter  $\eta$  hinzugefügt (siehe Abbildung 21.2).

ist die Dynamik der Alkylkette schneller als die Bewegung der Hydroxylgruppe. Für 4M3H lässt sich solch ein Unterschied nicht erkennen, beide Dynamiken finden auf einer ähnlichen Zeitskala statt. Die sterische Hinderung der OH-Gruppe beeinflusst somit nicht nur die Struktur supramolekularer Aggregate, sondern auch die Dynamik der Hydroxylgruppe selbst.

## 11.2. Analyse von Korrelationszeiten

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, können mit Hilfe von stimulierten Echo-Experimenten Probedynamiken im Millisekunden- bis Sekundenbereich abgetastet werden, die in Monoalkoholen typischerweise oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  statt. Für entsprechende Temperaturen sind normierte und bezüglich der  $T_1$ -Relaxation korrigierte  $F_2$ -Echoamplituden in Abbildung 11.2 zu sehen.

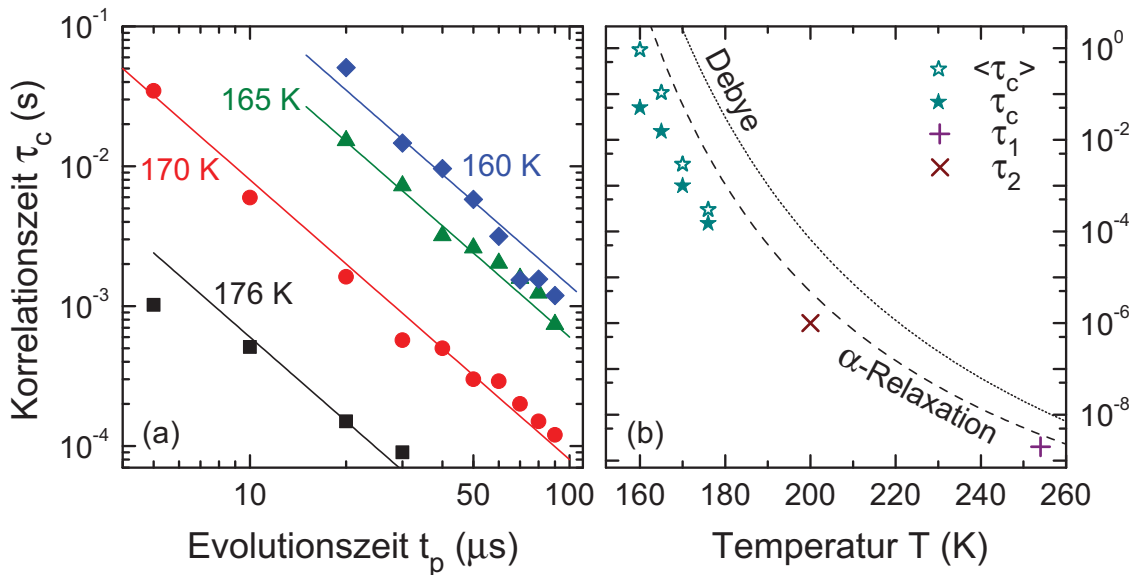
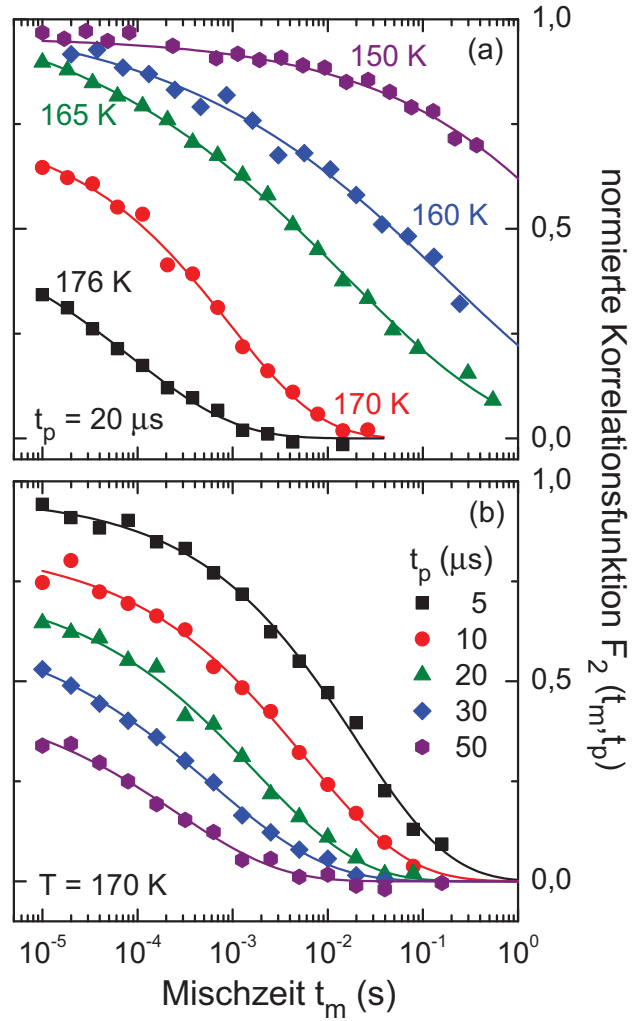
Die Restkorrelation  $Z(t_m > 10 \mu\text{s})$  in (a) ist für 176 bzw. 170 K null und impliziert eine isotrope Reorientierung der OD-Bindungsachse in 4M3H-OD. Für tiefere Temperaturen nahe bei  $T_g$ , speziell für 150 K, ist die Korrelationszeit in der Größenordnung von  $T_1$  und beide Zeiten überlagern sich, so dass eine genaue Analyse der Restkorrelation nicht möglich ist. Eine Anpassung der  $t_m$ -abhängigen Echoamplituden dieser Temperaturen nach Gleichung (2.28) mit einer verschwindenden Restkorrelation  $Z = 0$  liefert dennoch sehr gute Ergebnisse (volle Linien in Abbildung 11.2).

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  wird sowohl mit zunehmender Temperatur als auch mit größer werdender Evolutionszeit kürzer (Abbildung 11.3) und kann schlussendlich für  $T < T_g$  oder  $t_p > 100 \mu\text{s}$  im experimentellen Beobachtungsfenster (hier:  $10 \mu\text{s} - 1 \text{s}$ ) nicht mehr detektiert werden. Dabei zeigt die OD-Dynamik von 4M3H-OD in einem  $\lg(\tau_c)$ - $\lg(t_p)$ -Diagramm (a) für den untersuchten Temperaturbereich  $T > T_g$  eine  $t_p^{-2}$ -Abhängigkeit, typisch für eine isotrope Rotationsdiffusion der OD-Bindungsachse bzw. des Moleküls (siehe Kapitel 2.4.2). Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit ist für eine Evolutionszeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$  in Abbildung 11.3 (b) dargestellt.

Die Zeitkonstanten aus NMR-Messungen sind kürzer als die dielektrisch detektierten  $\alpha$ - und Debye-Relaxationzeiten. Auch mittlere Korrelationszeiten  $\langle \tau_c \rangle$  nach Gleichung (2.29) stimmen nicht exakt mit  $\tau_\alpha$  überein. Aus Abbildung 11.3 (a) wird jedoch ersichtlich, dass für eine verschwindende Evolutionszeit  $t_p \rightarrow 0$  die Korrelationszeit  $\tau_c$  länger wird und sich somit der Zeitskala der strukturellen Relaxation  $\tau_\alpha$  annähert.

Die im betrachteten Temperaturbereich detektierte Dynamik der Hydroxylgruppe entspricht demnach der Bewegung des 4M3H Moleküls als Ganzes. Korrelationszeiten aus  $T_1$ - und  $T_2$ -Minima bestätigen diesen Befund: Mit Gleichung (2.21) ergibt sich im  $T_1$ -Minimum sowohl für Protonen- als auch für Deuteronen-Messungen eine Korrelationszeit  $\tau_1$  von ungefähr 2 ns, die der strukturellen Relaxation zugeordnet werden kann.

**Abb. 11.2** Auf die Anfangswerte  $M_a(t_p, t_m \rightarrow 0)$  der numerischen Fits nach Gleichung (2.28) (volle Linien) normierte und bezüglich der  $T_1$ -Relaxation korrigierte stimulierte Echoamplituden für 4M3H-OD (a) in Abhängigkeit von der Temperatur mit festem  $t_p = 20 \mu\text{s}$  und (b) bei  $T = 170 \text{ K}$  für fünf verschiedene Evolutionszeiten. Gut zu erkennen ist die mit zunehmender Temperatur bzw. Evolutionszeit kürzer werdende Korrelationszeit. Der Streckungsparameter  $\beta$  variierte dabei zwischen 0,3 und 0,5.



**Abb. 11.3.** (a) Evolutionszeit-Abhängigkeit von  $\tau_c$  für vier Temperaturen. Die Geraden sind im doppelt-logarithmischen Diagramm  $\propto t_p^{-2}$ . (b) (Mittlere, nach Gleichung (2.29)) Korrelationszeiten  $\tau_c$  für eine feste Evolutionszeit von  $t_p = 20 \mu\text{s}$ .  $\tau_1$  und  $\tau_2$  der  $T_1$ - und  $T_2$ -Minima aus Abbildung 11.1 sind hinzugefügt. VFT-Kurven für die strukturelle (gestrichelt) und die Debye-Relaxation (gepunktet) aus [Bau13b] sind ebenfalls eingezeichnet.

Die Korrelationszeit  $\tau_2 \approx 1 \mu\text{s}$  aus dem  $T_2$ -Minimum bei ca. 200 K wird mit  $2\pi \times 152 \text{ kHz}$  aus Tabelle 11.1 nach Gleichung (2.23) abgeschätzt und zeigt ebenso wie  $\tau_1$  eine Übereinstimmung mit der  $\alpha$ -Relaxation.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Protonen- und Deuteronen-NMR konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zur OH-Gruppe in 2E1H, welche sich mit  $\tau_{\text{OH}}$  bewegt, im Strukturisomer 4M3H die Dynamik der Hydroxylgruppe auf der  $\tau_\alpha$ -Zeitskala stattfindet. Dies wurde durch Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen bestätigt. Eine bezüglich der strukturellen Relaxation aufgrund von Wasserstoffbrücken-gebundenen Suprastrukturen verlangsamte OD-Dynamik wie in 2E1H konnte für die sterisch gehinderte Hydroxylgruppe in 4M3H nicht nachgewiesen werden.

## 12. Wasserstoffbrücken-Dynamik im Amid-Mischsystem

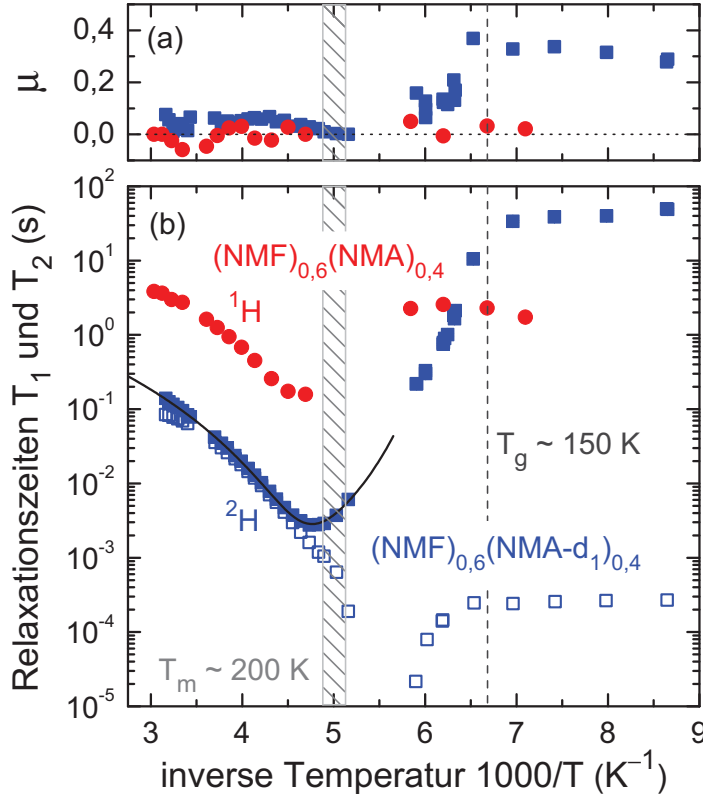
Temperaturabhängige Nahinfrarotspektren (siehe Kapitel 8.4.2) konnten für die Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  eine thermisch induzierte Verschiebung der Gleichgewichtspopulation von Dimeren und kleineren Oligomeren zu größeren linearen Aggregaten bei tiefen Temperaturen aufzeigen. Die Hauptabsorption in dielektrischen Spektren sekundärer Amide konnte eindeutig dem Debye-Prozess zugeordnet werden [Bas64, Dan68c, Bar02b, Wan05], dessen Dispersionsstärke  $\Delta\epsilon_D$  beim Abkühlen der Probe ansteigt und eine Zunahme der Kettenlänge linearer Amid-Strukturen widerspiegelt. Theoretische Berechnungen für NMF [Lud97b] und NMA [Lud98] oder  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen beider sekundärer Amide [Sei97] bestätigen dieses den Monohydroxy-Alkoholen sehr ähnliche Aggregationsverhalten.

In schermechanischen Messungen an einer ähnlichen Amidmischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  konnte jedoch keine Signatur großer Wasserstoffbrücken-gebundener Assoziate nachgewiesen werden [Gai12]. Im Monoalkohol 2E1H, der einen vergleichbaren Debye-Prozess aufweist, taucht hingegen eine niederfrequente Mode in rheologischen Spektren auf [Gai14]. Ein Vergleich der hydrodynamischen Radien  $R_H$ , siehe Gleichung (2.31), beider Substanzen verdeutlicht diesen Unterschied: Während 2E1H bei 143,5 K ein  $R_H \approx 10 \text{ \AA}$  besitzt, das mehr als dreimal so groß wie dessen van-der-Waals Radius ist,  $R_{\text{vdW}} \approx 3 \text{ \AA}$  [Edw70], entspricht der hydrodynamische Radius der Amid-Mischung bei 147 K mit  $R_H \approx 2 \text{ \AA}$  den Van-der-Waals Radien der Einzelmoleküle [Gai12]. Anhand von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  soll dieser Befund überprüft werden, wofür zunächst der Diffusionskoeffizient  $D_T$  bestimmt und anschließend in Kapitel 14.3 der hydrodynamische Radius berechnet wird.

Für 2E1H ergab sich bei den  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ - $T_1$ -Minimumpositionen ein Unterschied von ca. 20 K, als Resultat der durch Wasserstoffbrücken verlangsamten OD-Dynamik, siehe Kapitel 11. Im sterisch gehinderten Monoalkohol 4M3H, mit einem nur sehr schwach ausgeprägten Debye-Prozess, stimmten die Protonen- und Deuteronen- $T_1$ -Minima hingegen überein. Da in der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Amid-Mischung keine sterische Hinderung der NH-Gruppe vorliegt und aus dielektrischen Messungen ein starker Debye-Prozess bekannt ist, wäre hier eine ND-Dynamik wie in 2E1H zu erwarten. Dies soll durch Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten sowie durch stimulierte Echo-Experimente überprüft werden.

### 12.1. Vergleich von Protonen- und Deuteronen- $T_1$ -Zeiten

In Abbildung 12.1 sind  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ - $T_1$ -Relaxationszeiten für die  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Mischung bzw. für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA-d}_1)_{0,4}$  sowie die jeweils zugehörigen Streckungsparameter  $\mu$  dargestellt. Ab einer Temperatur von  $(200 \pm 5) \text{ K}$  kristallisieren die Proben, was allerdings mit einer Kühlrate von ca.  $10 \text{ K min}^{-1}$  umgangen werden kann. Außerdem sind Deuteronen- $T_2$ -Zeiten mit einer im Minimum bei ca. 180 K für einen isotropen Bewegungsprozess typischen



**Abb. 12.1** Temperaturabhängigkeit (a) der Abweichung von exponentieller  $T_1$ -Relaxation und (b) der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten.

Gezeigt sind  $^1\text{H}$ - $T_1$ -Zeiten für voll-protoniertes  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  im Gradientenfeld der Stärke  $g = 19,9 \text{ T/m}$  bei  $\nu_L = 53,4 \text{ MHz}$  ( $\bullet$ ) sowie  $^2\text{H}$ - $T_1$ - ( $\blacksquare$ ) und  $^2\text{H}$ - $T_2$ -Zeiten ( $\square$ ) von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA-d}_1)_{0,4}$  bei  $\nu_L = 46,5 \text{ MHz}$ . Die durchgezogene Linie entspricht einem  $T_1$ -Fit nach Gleichung (2.19) in Kombination mit (2.15). Kristallisationsbereich (schraffiert) und  $T_g$  (gestrichelt) sind ebenfalls eingezeichnet.

Größenordnung von  $1 \mu\text{s}$  [Die95] gezeigt. Solch kurze Spin-Spin-Relaxationszeiten sind experimentell nicht mehr zugänglich und verhindern darüber hinaus die Bestimmung der  $T_1$ -Zeiten.

Sowohl für  $^1\text{H}$ - als auch für  $^2\text{H}$ - $T_1$ -Relaxationszeiten findet sich ein Minimum bei ca. 210 K. Eine Verlangsamung der ND-Dynamik gegenüber der strukturellen Relaxation wie für die Bewegung der Hydroxylgruppe in 2E1H aufgrund supramolekularer Wasserstoffbrückengebundener Aggregate, kann anhand der Spin-Gitter-Relaxationszeiten für die ND-Bindung nicht nachgewiesen werden. Die höhere  $T_1$ -Minimumszeit von  $\sim 140 \text{ ms}$  für Protonen im Vergleich zu  $\sim 3 \text{ ms}$  für Deuteronen resultiert, wie bereits in Kapitel 11.1 erläutert, an der für CH-Bindungen kleineren Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten  $\delta_{\text{DD}} = 2\pi \times 23 \text{ kHz}$  [SR94]. Nach Gleichung (2.19) ergibt sich somit über  $(\delta_{\text{Q}}/\delta_{\text{DD}})^2 = (140/23)^2 \approx 37$  für  $^1\text{H}$ - $T_1$  verglichen mit  $^2\text{H}$ - $T_1$  ein größerer Wert. Dabei wurde  $\delta_{\text{Q}}$  aus Tieftemperatur-NMR-Spektren abgelesen, siehe Abbildung 21.3

Für eine quantitative Analyse der  $T_1$ -Zeiten nach der in Kapitel 2.3.2 erläuterten Methode, basierend auf einer Kombination der Gleichungen (2.15), (2.17) und (2.19), konnten keine dielektrischen  $\tau_{\alpha}$ -Zeitkonstanten verwendet werden. Die Anpassung zweier superponierter Havriliak-Negami Funktionen an die Dielektrik-Spektren der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Mischung lieferte keine physikalisch sinnvollen  $\alpha$ -Zeitkonstanten, da die strukturelle Relaxation eine im Vergleich zum Debye-Prozess zu geringe Dispersionsstärke zeigt [Wit12]. Dementsprechend sind die VFT-Parameter bei der  $T_1$ -Minimumsanalyse variabel. Mit einer konstanten Larmorfrequenz  $\nu_L = 46,5 \text{ MHz}$  und einer Quadrupolkopplungskonstanten  $\delta_{\text{Q}} = 2\pi \times 140 \text{ kHz}$



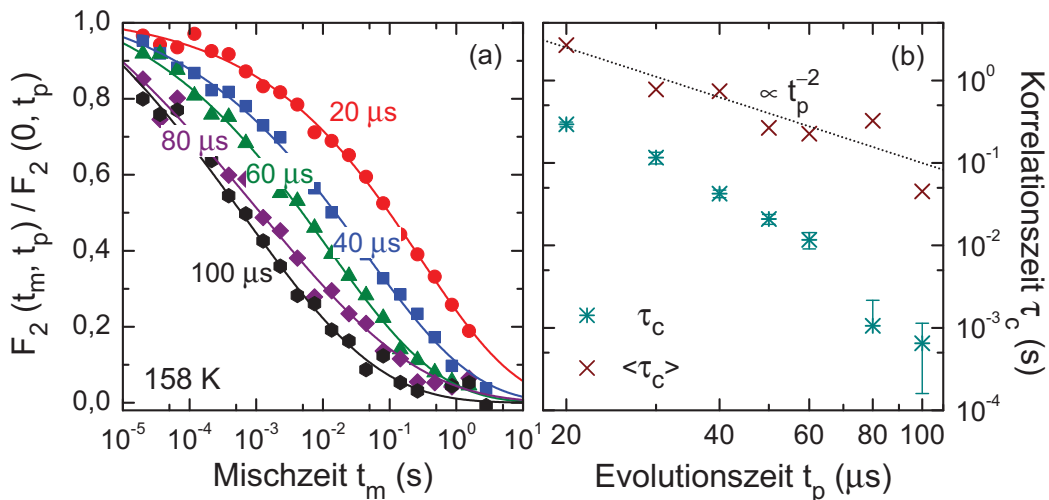
ergibt sich  $\tau_0 = 0,9$  ps,  $B = 628$  K und  $T_0 = 135$  K, vergleiche mit Abbildung 12.3. Der resultierende Streckungsparameter  $\beta = 0,48$  ist größer als für 2E1H mit  $\beta = 0,35$  und impliziert damit eine weniger breite Verteilung an Korrelationszeiten.

Die Abweichung von exponentieller  $T_1$ -Relaxation ist, wie für eine isotrope Reorientierung der ND-Bindungsachse zu erwarten, in der unterkühlten Flüssigkeit praktisch nicht vorhanden. Erst bei Annäherung an  $T_g \approx 150$  K steigt  $\mu$  der Deuteronen- $T_1$ -Relaxationszeiten an und sättigt schließlich bei ca. 0,3 wohingegen dieser für Protonen- $T_1$ -Messungen über den kompletten untersuchten Temperaturbereich nur geringfügig um null schwankt.

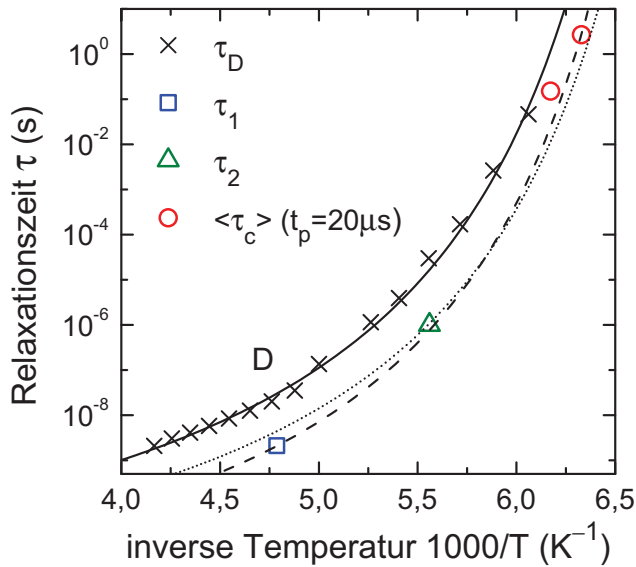
## 12.2. ND-Dynamik in der unterkühlten Flüssigkeit

Evolutionszeitabhängige stimulierte Echo-Experimente bei 158 K, siehe Abbildung 12.2, weisen die für eine isotrope Bewegung typischen Charakteristika auf: mit größer werdendem  $t_p$  sinkt die Korrelationszeit und  $\langle \tau_c \rangle$  nach Gleichung (2.29) zeigt einen  $t_p^{-2}$ -Verlauf. Für zwei Temperaturen sind mittlere Korrelationszeiten in Abbildung 12.3 abgebildet. Die mit Hilfe der stimulierten Echo-Spektroskopie detektierte Bewegung ist somit schneller, als die für  $\tau_D$  verantwortliche Dynamik.

Aufgrund der ähnlichen Larmor-Frequenzen von  $\nu_L = 53,4$  MHz für Protonen und  $\nu_L = 46,5$  MHz für Deuteronen ergibt sich in den  $T_1$ -Minima bei ca. 210 K nach Gleichung (2.21) eine Korrelationszeit von  $\tau_1 \approx 2$  ns. Wie in Abbildung 12.3 zu erkennen, ist  $\tau_1$  verglichen mit der Zeitkonstante des Debye-Prozesses bei dieser Temperatur um ca. eine Größenord-



**Abb. 12.2.** (a) Evolutionszeitabhängige stimulierte (Zeeman-) Echo-Experimente bei 158 K. Die  $F_2$ -Kurven sind bezüglich der  $T_1$ -Relaxation korrigiert und auf  $M_a$  normiert. Durchgezogene Linien sind numerische Anpassungen an die Echoamplituden nach Gleichung (2.28). (b) Mit zunehmendem  $t_p$  wird die Korrelationszeit  $\tau_c$  kleiner. Mittlere Zeitkonstanten  $\langle \tau_c \rangle$  nach Gleichung (2.29) berechnet, zeigen die für eine isotrope Molekularbewegung typische  $t_p^{-2}$ -Abhängigkeit (gepunktete Linie).



**Abb. 12.3** Dielektrische Relaxationszeiten  $\tau_D$  des Debye-Prozesses aus [Wit12]. Die durchgezogene Linie entspricht einem VFT-Fit an die Zeitkonstanten nach Gleichung (2.17) mit  $\tau_0 = 2,7$  ps,  $B = 670$  K und  $T_0 = 137$  K. Der Relaxationskarte hinzugefügt sind Korrelationszeiten aus  $^2\text{H}$ - $T_1$ - und  $^2\text{H}$ - $T_2$ -Minima sowie aus stimulierten Echo-Experimenten, die ebenfalls durch eine VFT-Gleichung beschrieben werden können (gestrichelte Linie). Die gepunktete Linie repräsentiert eine VFT-Funktion mit Werten der  $T_1$ -Minimumsanalyse.

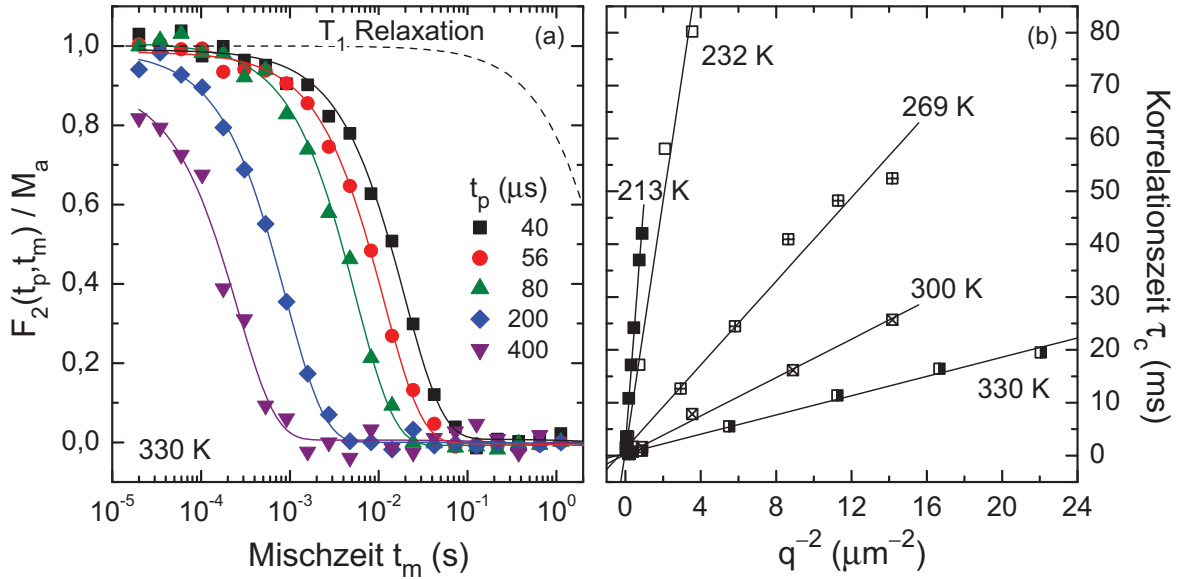
nung kürzer. Auch die Korrelationszeit  $\tau_2$ , die nach Gleichung (2.23) mit  $\delta_Q = 2\pi \times 140$  kHz zu  $\sim 1$   $\mu\text{s}$  abgeschätzt werden kann, weicht von  $\tau_D$  ab. Zusammen mit den Ergebnissen aus stimulierten Echo-Experimenten legt dies den Schluss nahe, dass die oberhalb von  $T_g$  untersuchte ND-Dynamik auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation stattfindet.

Die numerische Anpassung einer Vogel-Fulcher-Tamman Gleichung nach (2.17) an die  $\alpha$ -Relaxationszeiten aus Abbildung 12.3 resultiert in den Parametern  $\tau_0 = 0,3$  ps,  $B = 631$  K und  $T_0 = 137$  K, dargestellt als gestrichelte Linie. Die aus der  $T_1$ -Minimumsanalyse erhaltene VFT-Funktion (gepunktete Linie) weicht in diesem Temperaturbereich nur wenig davon ab. Allerdings ist zu beachten, dass  $\langle\tau_c\rangle$  aus stimulierten Echo-Experimenten aufgrund einer nicht-verschwindenden Evolutionszeit kürzer als  $\tau_\alpha$  ist und die gezeigten VFT-Fits somit die Temperaturabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten nicht exakt wiedergeben. Ein Vergleich der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$ -Zeitkonstanten mit denen, der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  Mischung bzw. der Reinstoffe NMF, NMA und NEA erfolgt in Kapitel 16.

### 12.3. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

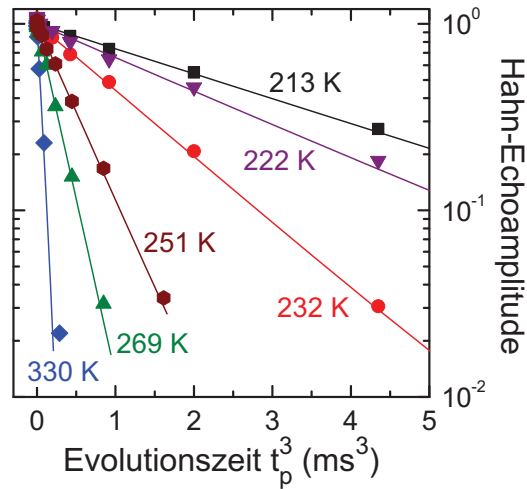
Neben den bisher analysierten Rotations-Korrelationszeiten im statischen  $B_0$ -Feld, können durch stimulierte Echo-Experimente im magnetischen Gradientenfeld der Stärke  $g$  auch Translations-Korrelationszeiten bestimmt werden, die mit einem Translations-Diffusionskoeffizienten verknüpft sind, siehe Kapitel 2.4.3. Dieser Diffusions-Parameter  $D_T$  ist auch durch Hahn-Echo-Messungen im Gradientenfeld zugänglich und erlaubt die Berechnung eines hydrodynamischen Radius  $R_H$ , der Aufschluss über die Größe der diffundierenden Teilchen gibt.

Abbildung 12.4 (a) zeigt exemplarisch für 330 K evolutionszeitabhängige stimulierte Echo-Experimente. Die mit einem Fit nach Gleichung 2.28 daraus gewonnenen Translations-Korrelationszeiten  $\tau_c$  sind in (b) als Funktion des Betrags des invers quadratischen Streuvektors



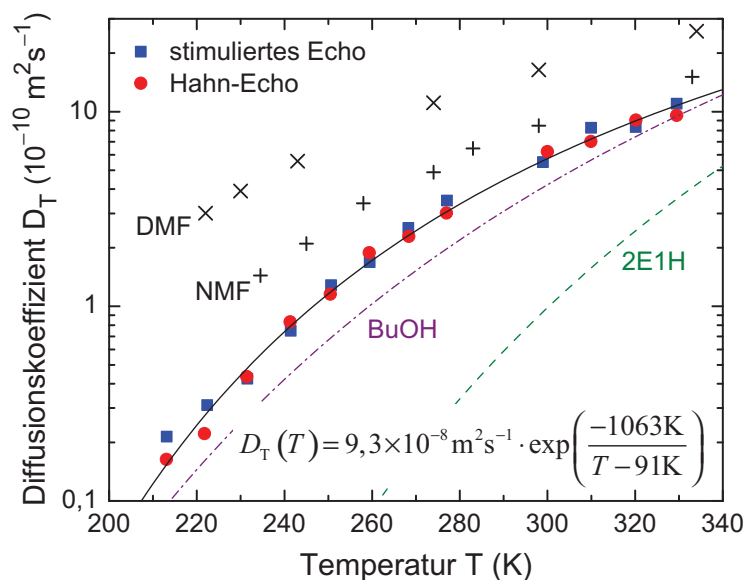
**Abb. 12.4.**  $^1\text{H}$  stimulierte Echo-Experimente zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Gradientenfeld ( $g = 19,9 \text{ T/m}$ ). (a)  $t_p$ -abhängige  $F_2$ -Echoamplituden bei  $T = 330 \text{ K}$ , normiert auf die Anfangswerte  $M_a(t_p, t_m \rightarrow 0)$  der numerischen Fits (volle Linien) nach (2.28) und korrigiert bezüglich der  $T_1$ -Relaxation (gestrichelte Linie). (b) Korrelationszeiten in Abhängigkeit von  $t_p$  bzw.  $q^{-2}$  nach (2.34) exemplarisch für fünf Temperaturen.

**Abb. 12.5** Offset-korrigierte und auf  $M_a$  normierte  $^1\text{H}$ -Hahn-Echoamplituden im magnetischen Gradientenfeld ( $g = 19,9 \text{ T/m}$ ) in Abhängigkeit von der Evolutionszeit  $t_p^3$  für sechs Temperaturen. Die Linien entsprechen numerischen Anpassungen nach Gleichung (2.35).



$q^{-2}$  abgebildet und können gut mit einer Funktion nach Gleichung (2.34) beschrieben werden. Dabei wächst die Steigung der Fitgeraden mit sinkender Temperatur was einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten entspricht. In Abbildung 12.6 ist die Temperaturabhängigkeit von  $D_T$  dargestellt.

Ergebnisse aus Hahn-Echo-Experimenten im magnetischen Gradientenfeld sind in Abbildung 12.5 zu sehen. Die mit Gleichung (2.35) abgeleitete  $t_p^3$ -Abhängigkeit der Hahn-Echoamplituden ist für die dargestellten (und alle weiteren) Temperaturen sehr gut erfüllt und eine Analyse mit Formel (2.35) liefert den Translations-Diffusionskoeffizienten, der zusammen mit den Ergebnissen aus stimulierten Echo-Experimenten in Abbildung 12.6 als Funktion der Temperatur dargestellt ist.



**Abb. 12.6** Diffusionskoeffizienten  $D_T$  aus stimulierten Echo-Experimenten (Abbildung 12.4) und Hahn-Echo-Messungen (Abbildung 12.5) für  $\text{NMF}_{0,6}\text{NMA}_{0,4}$ . Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit mit einer angepassten VFT-Funktion. Zum Vergleich sind Daten aus [Che00] für NMF (+) und DMF (x) bzw. für BuOH (Strich-Punkt) und 2E1H (Striche) aus [Sch12] gezeigt.

Die  $D_T$ -Werte aus beiden experimentellen Methoden sind praktisch identisch und eine mit sinkender Temperatur für glasbildende Flüssigkeiten typische nicht-lineare Abnahme tritt auf [Cha97]. Die Anpassung einer modifizierten VFT-Fitfunktion an  $D_T$  (siehe Formel in Abbildung 12.6) ergibt eine gute Übereinstimmung. Ebenfalls gezeigt sind Diffusionskoeffizienten von Dimethylformamid (DMF) und NMF aus [Che00]. Über Gleichung (2.32) ist  $D_T$  mit dem hydrodynamischen Radius aber auch mit einer Korrelationszeit verknüpft, so dass aus dem quasi identischen  $R_H \approx 3 \text{ \AA}$  der drei sekundären Amid-Proben auf eine schnellere Diffusion in DMF geschlossen werden kann, ein Indiz für Wasserstoffbrücken-gebundene Strukturen in NMF und  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$ . BuOH weist eine zur Amid-Mischung vergleichbare Temperaturabhängigkeit von  $D_T$  auf, wohingegen die  $D_T(T)$ -Kurve für 2E1H zu höheren Temperaturen verschoben ist. Eine Berechnung des hydrodynamischen Radius von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  mit Hilfe der in Abbildung 12.6 gezeigten Translations-Diffusionskoeffizienten erfolgt in Kapitel 14.3.2.

#### Zusammenfassung

Im Gegensatz zum Monoalkohol 2E1H, der wie die Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  einen starken Debye-Prozess aufweist, konnte für die Bewegung der NH-Gruppe keine von der strukturellen Relaxationszeit abweichende Zeitkonstante nachgewiesen werden. Stimulierte Echo-Experimente zeigten die für eine isotrope Bewegung charakteristischen Eigenschaften und der Diffusionskoeffizient ließ auf die Translation der Einzelmoleküle schließen.

## 13. Molekulare Bewegungen in selektiv deuteriertem Ibuprofen

Mit einem elektrischen Dipolmoment von  $1,56 - 1,83 \text{ D}^1$  [Vue07] kann Ibuprofen mit dielektrischer Spektroskopie untersucht werden. Dabei fand man eine niederfrequente Schulter im Hauptabsorptionsprozess, welche Debye-artig ist [Brá08]. Im Gegensatz zu Monoalkoholen und sekundären Amiden, die zu großen Suprastrukturen aggregieren, liegt Ibuprofen hauptsächlich in Dimer- und Tetramer-Assoziaten vor, was die Vermutung nahe legt, dass dem Debye-Prozess in Ibuprofen ein anderer Mechanismus zu Grunde liegen muss.

Temperatur- und druckabhängige Messungen [Adr11] versuchten ebenso wie z.B. Molekulardynamiksimulationen [Aff10] die Natur des Debye-Prozesses in Ibuprofen aufzuklären. Daraus entwickelte sich die Hypothese, Konformationsänderungen der Carboxylgruppe könnten für den Debye-Prozess verantwortlich sein, was kürzlich durch dielektrische und IR-spektroskopische Experimente an methyliertem ( $\text{COO-CH}_3$ ) Ibuprofen bekräftigt werden konnte [Adr13].

In dielektrischen Spektren glasbildender Substanzen tauchen für tiefe Temperaturen nahe  $T_g$  auch sekundäre Relaxationen auf. Für Ibuprofen ist dabei interessant, dass zusätzlich zum Johari-Goldstein-Prozess eine weitere, sehr viel schnellere Bewegung existiert. Die Ursache dieser  $\gamma$ -Relaxation wird dabei mit Fluktuationen der Carboxylgruppe in Verbindung gebracht [Brá08, Adr10], die genauen Ursachen blieben aber bisher ungeklärt.

Darüber hinaus zeigt Ibuprofen einen für kristalline Proben häufig auftretenden Polymorphismus [Ber02]. Phase I wurde dabei ausgiebig studiert, z.B. mit  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR [Car11a, Car11b]. Erst kürzlich wurde Phase II entdeckt und anschließend charakterisiert mit dem Ergebnis, dass die Wasserstoffbrücken-gebundenen Strukturen der beiden Polymorphe deutlich unterschiedlich sind [Dud08, Der10, Héd11, Dud13].

### 13.1. Analyse der $T_1$ - und $T_2$ -Zeiten der Isotopomere

In Abbildung 13.1 (a) sind Spin-Gitter-Relaxationszeiten als Resultat der Analyse des longitudinalen Magnetisierungsaufbaus mit Gleichung (2.25) gezeigt. Die im Inset vergrößerte Darstellung der  $T_1$ -Zeiten oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_{g,\text{cal}}$  lässt eine hervorragende Übereinstimmung der COOD- und COOD-RS-Proben, siehe Kapitel 5, erkennen. Einflüsse der Chiralität der Carboxylgruppe auf die  $T_1$ -Zeiten sind dementsprechend nicht vorhanden, was den Vergleich von COOD- mit  $\alpha$ -D-Ibuprofen erleichtert.

Diese beiden zuletzt genannten Isotopomere zeigen deutliche Unterschiede sowohl in der Posi-

<sup>1</sup>berechnet auf Basis der Dichte-Funktionaltheorie,  $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ Cm} = 0,206 \text{ eÅ}$

tion als auch in der Höhe der  $T_1$  Minima. So ist die Bewegung der Carboxylgruppe langsamer als die des C-1 Deuterons ( $\alpha$ -D-Probe) was an der um 10 K höheren  $T_1$ -Minimumstemperatur von  $\sim 320$  K ersichtlich wird. Vermutlich ist dafür die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen zwei oder mehreren COOD-Gruppen verantwortlich. Die dadurch entstehende supramolekulare Vernetzung schränkt die Bewegung der Carboxylgruppe ein und verlangsamt sie somit.

Für eine quantitative Analyse der  $T_1$ -Minima analog zu Kapitel 2.3.2 mit Hilfe der Gleichungen (2.15), (2.17) und (2.19), wird die Quadrupolkopplungskonstante  $\delta_Q$  aus Tieftemperatur-Festkörper-Echo-Spektren in Abbildung 21.4 abgelesen:  $\delta_Q^{\alpha-D} = 2\pi \times (124 \pm 4)$  kHz, ein für aliphatische CD-Bindungen typischer Wert [SR94]. Die Quadrupolkopplungskonstante der OD-Bindung beträgt ebenfalls  $\delta_Q^{\text{COOD}} = 2\pi \times (124 \pm 4)$  kHz in Übereinstimmung mit Ergebnissen für Ameisensäure (HCOOD) [Adr72]. Als letzter freier Fitparameter bleibt somit nur noch der Streckungsparameter der Cole-Davidson-Verteilung übrig, der für die COOD-Probe mit  $\beta_{\text{CD}}^{\text{COOD}} = 0,68$  etwas größer ist als für die  $\alpha$ -D-Probe,  $\beta_{\text{CD}}^{\alpha-D} = 0,54$ . Die Verteilung der Korrelationszeiten ist demnach für die Bewegung des  $\alpha$ -D-Deuterons breiter als für die, der Carboxylgruppe.

Die Temperaturabhängigkeit des in Gleichung (2.25) auftretenden Parameters  $\mu$  ist in Abbildung 13.1 (b) dargestellt. In unterkühltem Ibuprofen liegt zunächst ein einfach-exponentieller longitudinaler Magnetisierungsaufbau vor,  $\mu = 0$ . Dies ist eine typische Eigenschaft von Flüssigkeiten, in denen die isotrope Reorientierung der Moleküle schneller stattfindet als die Rückkehr der longitudinalen Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand [Sch90]. Bei Annäherung an  $T_{g,\text{cal}}$  friert die strukturelle ( $\alpha$ -) Relaxation in Ibuprofen langsam ein, vergleiche mit Abbildung 13.3, und  $\mu \neq 0$ .

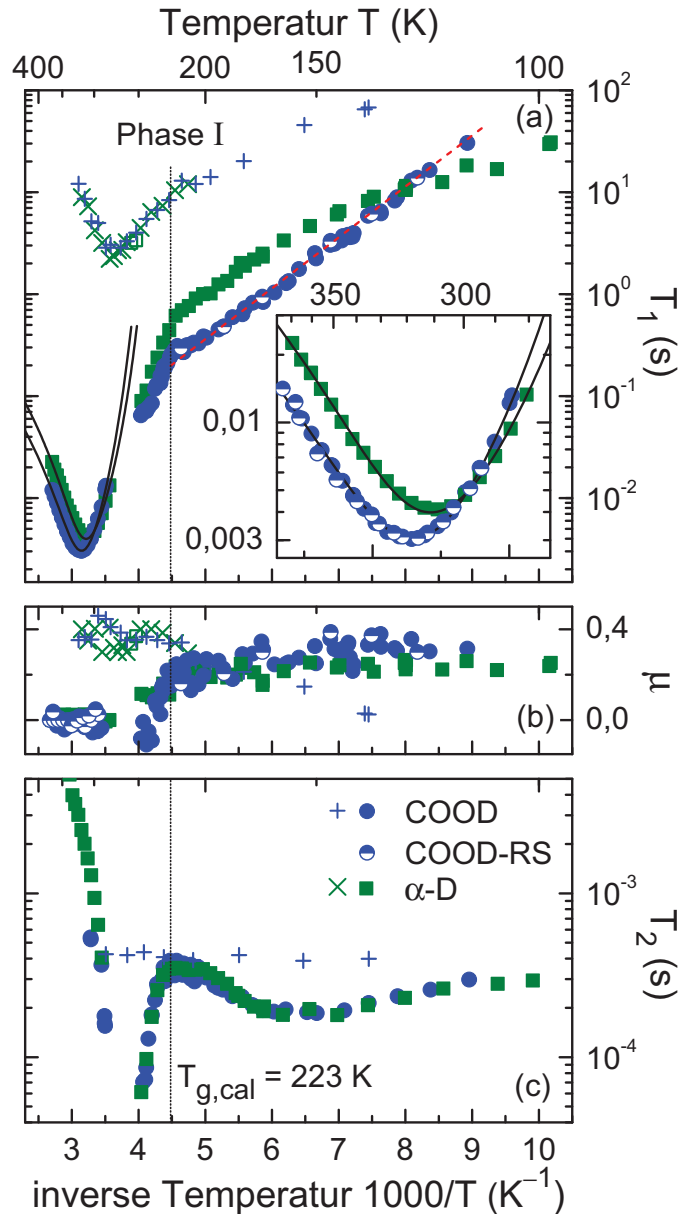
Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist die Abweichung von exponentieller  $T_1$ -Relaxation ungefähr konstant bei ca. 0,3. Dies ist erstaunlich, da für sehr tiefe Temperaturen normalerweise  $\mu \rightarrow 0$  geht [Böh01]. Finden keine langsamen molekularen Bewegungen mehr statt, verursacht Spin-Diffusion häufig eine einfach exponentielle  $T_1$ -Relaxation. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass auch im Glaszustand noch molekulare Dynamik existiert. Ein Blick auf die  $T_1$ -Relaxationszeiten für  $T < T_{g,\text{cal}}$  deutet dabei auf Bewegungsprozesse mit kleiner Aktivierungsenergie von  $\sim 9,6$  kJ mol $^{-1}$ . Obwohl sich der Temperaturverlauf der  $T_1$ -Zeiten beider Isotopomere unterschiedlich entwickelt, ist eine genauere Analyse der zugrunde liegenden Dynamiken nicht möglich. Als zusätzliche Sonde für molekulare Bewegungen kann die in Abbildung 13.1 (c) dargestellte  $T_2$ -Relaxationszeit in Betracht gezogen werden.

Beide Isotopomere zeigen im untersuchten Temperaturbereich einen identischen  $T_2$ -Verlauf. Die Spin-Spin-Relaxation ist somit nicht sensitiv auf etwaige Unterschiede der in COOD- und  $\alpha$ -D-Ibuprofen stattfindenden Bewegungsprozesse. Interessant ist jedoch, dass neben dem Minimum bei ca. 265 K mit einer  $T_2$ -Zeit in der Größenordnung von 1  $\mu$ s [Die95], ty-

**Abb. 13.1** (a) Spin-Gitter-Relaxationszeiten für COOD (●, +), COOD-RS (⊙) und  $\alpha$ -D (■, ×) in Abhängigkeit von der Temperatur mit  $\nu_L = 46,2$  MHz. Kreuze repräsentieren Messwerte von Phase I. Im Inset ist eine vergrößerte Ansicht der  $T_1$  Minima in unterkühltem Ibutrofen zu sehen. Die durchgezogenen Linien entsprechen numerischen Anpassungen auf Basis der Gleichungen (2.15), (2.17) und (2.19). Die dafür verwendeten VFT Parameter  $\tau_0 \approx 0,5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $B = 792 \text{ K}$  und  $T_0 = 205,6 \text{ K}$  wurden dielektrischen Messungen entnommen [Brá08]. Die gepunktete Linie markiert die kalorimetrische Glasübergangstemperatur  $T_{g,\text{cal}}$  unterhalb derer die gestrichelte rote Linie ein Arrhenius Gesetz mit  $E_A = 9,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach Gleichung (2.16) wiedergibt.

(b) Abweichung  $\mu$  von exponentiellem longitudinalem Magnetisierungsaufbau.

(c) Spin-Spin-Relaxationszeiten mit einem Minimum bei ca. 265 K, für das  $T_2$  Werte experimentell nicht mehr bestimmbar sind. Um 154 K zeigt sich ein weiteres, sehr breites  $T_2$  Minimum. In pulverförmigem COOD (Phase I) ist  $T_2 \approx 400 \mu\text{s}$  unabhängig von der Temperatur.



pisch für isotrope Reorientierungsprozesse, unterhalb von  $T_{g,\text{cal}}$  die  $T_2$ -Relaxationszeit nicht konstant ist sondern ein zweites Minimum bei ca. 154 K auftaucht. Dies impliziert einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus, in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen aus  $T_1$ -Messungen. Beide auftretenden  $T_2$ -Minima bieten die Möglichkeit, Zeitkonstanten der zugrunde liegenden molekularen Bewegungen zu erhalten, was im nächsten Kapitel 13.2 erläutert wird. Darüber hinaus kann auf die Geometrie des Bewegungsprozesses im Glaszustand geschlossen werden, siehe dazu Kapitel 17.

Zunächst soll aber noch auf NMR-Messungen an pulverförmigen COOD- und  $\alpha$ -D-Proben der Phase I eingegangen werden. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der beiden Isotopomere unterscheiden sich praktisch nicht und besitzen ein Minimum bei ca. 275 K. Die im Vergleich zur unterkühlten Flüssigkeit sehr große  $T_1$ -Minimumszeit von 2,5 s impliziert bei gleichbleibender spektraler Dichteverteilung einen kleinen Wert für  $\Delta\delta_Q$ , siehe Formel 2.19, was auf eine hochgradig anisotrope Bewegung der Carboxyl- und der  $\alpha$ -D-Gruppe in Phase I deutet.

Ausgehend von  $\mu \approx 0,4$  oberhalb von  $T_{g,cal}$  nimmt die Nicht-Exponentialität des longitudinalen Magnetisierungsaufbaus mit sinkender Temperatur ab. Dies wird vermutlich durch Spin-Diffusion verursacht, welche für tiefe Temperaturen stärker ausgeprägt ist.  $T_2^{COOD}$  ist mit  $\sim 400 \mu\text{s}$  im untersuchten Temperaturbereich konstant.

### 13.2. Zeitkonstanten der dynamischen Prozesse

Mit einer Larmorfrequenz von  $\nu_L = 46,2 \text{ MHz}$  ergibt sich für unterkühltes Ibuprofen im  $T_1$ -Minimum eine Korrelationszeit von  $\tau_1 \approx 2 \text{ ns}$ , siehe Gleichung (2.21). Die unterschiedliche Lage der  $T_1$ -Minima für COOD- und  $\alpha$ -D-Ibuprofen ist mit  $\sim 10 \text{ K}$  gering und beide Zeitkonstanten  $\tau_1^{COOD, \alpha-D}$  können eindeutig der strukturellen Relaxation zugeordnet werden, siehe Abbildung 13.3. Auch die Korrelationszeit  $\tau_2^{liq} \approx 1 \mu\text{s}$  im  $T_2$ -Minimum bei  $265 \text{ K}$ , berechnet nach Gleichung (2.23) mit  $\Delta\delta_Q = 2\pi \times 124 \text{ kHz}$ , gibt den  $\alpha$ -Prozess wider.

Die aus dem  $T_1$ -Minimum der pulverförmigen COOD- und  $\alpha$ -D-Proben erhaltene Korrelationszeit  $\tau_1^{Kristall} \approx 2 \text{ ns}$  befindet sich in der Relaxationskarte auf dem Ast zwischen struktureller Relaxation und  $\gamma$ -Prozess. Ein Vergleich mit  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen von Carignani *et al.* [Car11a], die für den  $\pi$ -Flip der Wasserstoffbrücken-gebundenen Dimer-Struktur in Ibuprofen einen Korrelationszeiten-Bereich nach Gleichung (2.16) mit  $\tau_0 = (3,5 \pm 2,9) \text{ ps}$  und einer Aktivierungsenergie  $E_A = (13 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$  angeben, zeigt gute Übereinstimmung.

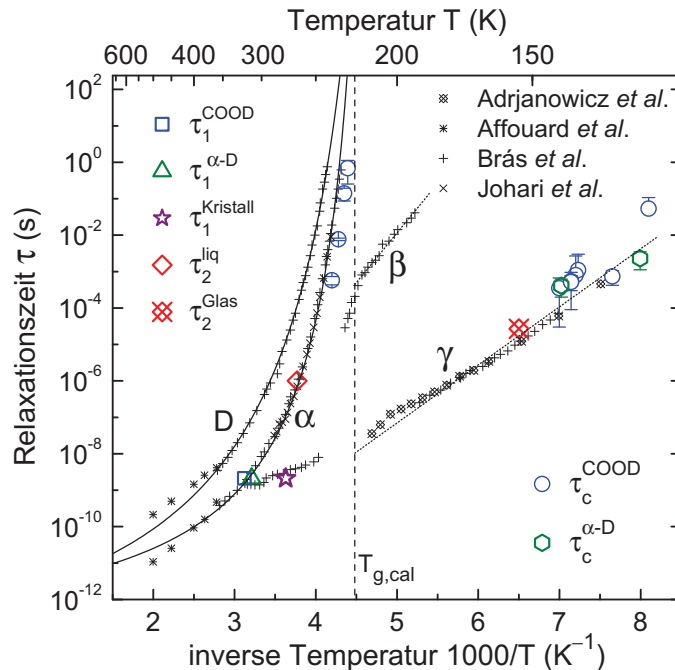
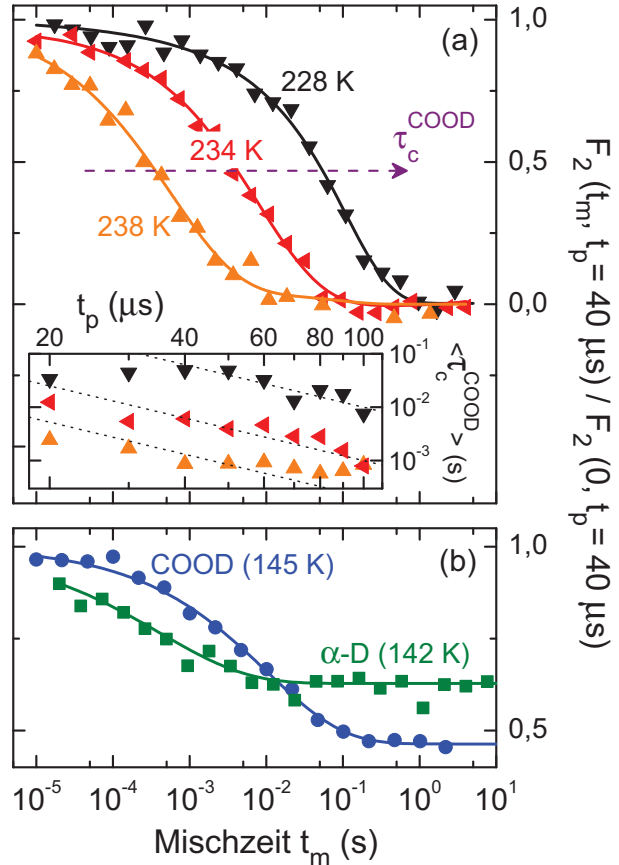
Die Korrelationszeit  $\tau_2^{Glas}$  der molekularen Bewegung unterhalb von  $T_{g,cal}$  kann aus dem  $T_2$ -Minimum bei ca.  $154 \text{ K}$  abgeschätzt werden. Die dabei zugrunde liegenden Annahmen und Voraussetzungen können im Detail [Nel13] entnommen werden und sind in Kapitel 17 kurz zusammengefasst. Als Resultat erhält man eine Korrelationszeit  $\tau_2^{Glas} \approx 27 \mu\text{s}$ , welche gut mit der dielektrisch bestimmten Relaxationszeit des  $\gamma$ -Prozesses übereinstimmt.

Zusätzlich zur Bestimmung der Korrelationszeiten im Bereich von  $10^{-9} - 10^{-6} \text{ s}$ , erlauben stimulierte Echo-Experimente den Zugriff auf dynamische Prozesse im Millisekunden- bis Sekundenbereich. Dabei wird eine Pulsfolge, wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, verwendet. Die Korrelationszeit  $\tau_c^{COOD}$  der in Abbildung 13.2 (a) dargestellten stimulierten Echoamplituden oberhalb von  $T_{g,cal}$  wird mit sinkender Temperatur immer länger wohingegen die Form der  $F_2$ -Kurven erhalten bleibt ( $\beta = 0,5 \pm 0,1$ ). Ein Blick auf die Relaxationskarte in Abbildung 13.3 zeigt, dass damit ebenso wie mit den Korrelationszeiten der  $T_1$ -Minima in unterkühltem Ibuprofen die strukturelle Relaxation abgetastet wird. Die im Inset gezeigte  $t_p$ -Abhängigkeit der nach Gleichung (2.29) bestimmten mittleren Korrelationszeiten ist im Wesentlichen von der Form  $\langle \tau_c^{COOD} \rangle \propto t_p^{-2}$ , ein Indiz für einen isotropen Reorientierungsprozess.

In Abbildung 13.2 (b) ist exemplarisch jeweils ein stimuliertes Echo-Experiment für COOD- und für  $\alpha$ -D-Ibuprofen gezeigt, die unterhalb des Tieftemperatur- $T_2$ -Minimums aufgenommen wurden.



**Abb. 13.2** Auf  $M_a$  normierte und bezüglich  $T_1$  korrigierte stimulierte Echoamplituden (Zeeman-Experiment) für eine feste Evolutionszeit von  $t_p = 40 \mu\text{s}$ . (a) Oberhalb von  $T_{g,cal}$  zerfällt die Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion vollständig und die Zeitkonstante  $\tau_c^{COOD}$  des zugrunde liegenden Reorientierungsprozesses nimmt mit sinkender Temperatur zu (gestrichelter Pfeil). Im Inset ist die  $t_p^{-2}$ -Abhängigkeit der mittleren Korrelationszeiten  $\langle \tau_c^{COOD} \rangle$  durch gepunktete Linien angedeutet. Durchgezogene Linien sind numerische Anpassungen an die Daten nach Gleichung (2.28). (b) Für Temperaturen unterhalb des  $T_2$ -Minimums,  $T < T(T_{2,min}) < T_{g,cal}$ , bleibt auch für lange Mischzeiten eine endliche Restkorrelation  $Z(t_p)$  bestehen.



**Abb. 13.3.** Relaxationskarte von Ibuprofen. Die in dieser Arbeit aus  $T_1$ - und  $T_2$ -Minima sowie aus stimulierten Echo-Experimenten erhaltenen Zeitkonstanten sind als große offene Symbole dargestellt. Um eine Zuordnung dieser Relaxationszeiten zu ermöglichen, sind dielektrische Daten aus [Joh07, Brá08, Adr10] und Zeitkonstanten aus Molekulardynamiksimulationen [Aff10] eingezeichnet. Durchgezogenen Linien sind numerische Anpassungen an die Relaxationszeiten des  $\alpha$ - und Debye-Prozesses nach Gleichung (2.17) mit Parametern aus [Brá08]. Für die sekundären Prozesse unterhalb von  $T_{g,cal}$  (gestrichelte Linie) sind Arrhenius Gesetze mit Aktivierungsenergien von  $E_\beta = (52 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$  für den  $\beta$ -Prozess und  $E_\gamma = (29 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$  für den  $\gamma$ -Prozess als gepunktete Linien dargestellt.

Numerische Anpassungen an die  $t_m$ -abhängigen Echoamplituden geben eine starke Nicht-Exponentialität der  $F_2$ -Kurven wieder ( $\beta = 0,3 \pm 0,1$ ). Die aus den Fits resultierenden Korrelationszeiten  $\tau_c^{\text{COOD}, \alpha\text{-D}}$  stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des  $\gamma$ -Prozesses überein und auch deren Temperaturabhängigkeit ist mit dem aus dielektrischen Zeitkonstanten bestimmten Arrhenius Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = (29 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$  kompatibel.

Im Gegensatz zu den in Abbildung 13.2 (a) abgebildeten  $F_2$ -Kurven, deren Korrelation aufgrund einer isotropen Reorientierung vollständig zerfällt, ist in (b) eine endliche Restkorrelation  $Z$  vorhanden, was eine anisotrope Bewegung mit einer begrenzten Zahl an Sprungplätzen impliziert. Eine Untersuchung der Geometrie dieser molekularen Dynamik wird in Kapitel 17 durchgeführt.

#### Zusammenfassung

Die Auswertung der  $T_1$ -Minima in unterkühltem Ibuprofen ergab eine durch Wasserstoffbrücken gehinderte Bewegung der Carboxylgruppe verglichen mit der  $\alpha$ -D-Dynamik. Die zugrunde liegenden Zeitkonstanten konnten eindeutig der strukturellen Relaxation zugeordnet werden, bestätigt durch stimulierte Echo-Experimente. Im Glaszustand tauchte ein zweites  $T_2$ -Minimum auf, welches durch den  $\gamma$ -Prozess verursacht wird. Hinweise auf einen Debye-Prozess wurden mit  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen nicht gefunden.

---

## VI. Diskussion

14.	Supramolekulares Aggregationsverhalten . . . . .	92
14.1.	Aggregationspotential bei Raumtemperatur . . . . .	92
14.2.	Hoch- und Tieftemperatur-Assoziation . . . . .	94
14.3.	Clustergröße supramolekularer Strukturen . . . . .	102
15.	Konsequenzen der Anharmonizität . . . . .	106
16.	Relaxationskarte sekundärer Amide . . . . .	109
17.	Geometrie des $\gamma$ -Prozesses in Ibuprofen . . . . .	111

## 14. Supramolekulares Aggregationsverhalten

Die mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie gewonnenen Ergebnisse aus den Kapiteln 6 – 9 liefern viele Informationen über die in Mono- und Polyalkoholen sowie in der sekundären Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  stattfindenden Assoziationsprozesse. Dennoch blieben einige Fragen unbeantwortet:

- (1) Kann die Fähigkeit, lineare Wasserstoffbrücken-gebundene Suprastrukturen zu bilden, quantifiziert werden? ( $\rightarrow$  Kapitel 14.1)
- (2) Welche Mechanismen liegen der in Monoalkoholen und in  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  auftretenden Verhaltensänderung bei einer Temperatur von 250 K bzw. bei 320 K zugrunde? ( $\rightarrow$  Kapitel 14.2)
- (3) Gibt es eine Möglichkeit, die Größe der supramolekularen Strukturen abzuschätzen? ( $\rightarrow$  Kapitel 14.3)

In den folgenden Kapiteln werden mögliche Antworten auf diese Fragen diskutiert.

### 14.1. Aggregationspotential bei Raumtemperatur

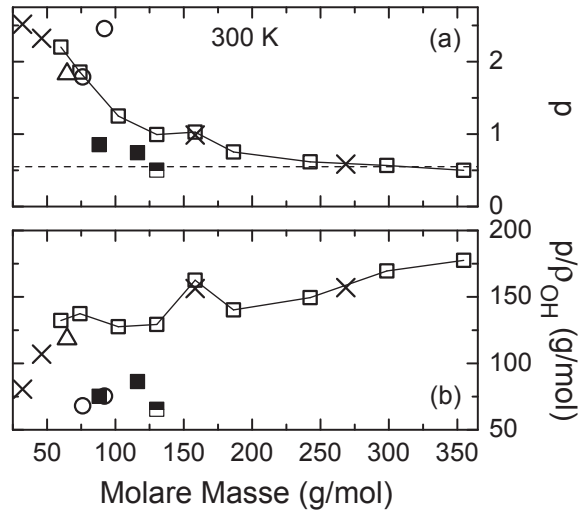
Bei Betrachtung der in Abbildung 7.1 gezeigten Nahinfrarotspektren von Monoalkoholen ist der Einfluss einer sterisch gehinderten OH-Gruppe auf das  $\delta$ -Bandenmaximum deutlich zu erkennen: dessen spektrale Position  $\lambda_\delta$  verschiebt mit abnehmender sterischer Hinderung zu größeren Wellenlängen und gleichzeitig steigt die Absorbanz  $A(\lambda_\delta)$  an. In Kapitel 7.3 wurde diese Beobachtung mit der Bildung linearer supramolekularer Aggregate in Verbindung gebracht. Um diese eher qualitative Assoziation zu quantifizieren und damit eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Proben zu gewährleisten, bietet sich die Einführung eines Aggregationspotentials  $p$  an.

$$p(T) = \frac{A(\lambda_\delta)}{A(\lambda_{\alpha/\beta})} \quad (14.1)$$

Die Absorbanz stark Wasserstoffbrücken-gebundener OH-Gruppen wird durch  $p$  in Relation zur Absorption freier oder nur schwach gebundener Hydroxylgruppen gesetzt. Demnach ist das Aggregationspotential ein Maß für die Fähigkeit einer Flüssigkeit, große Suprastrukturen zu bilden. Allerdings überlappt die  $\alpha/\beta$ -Bande stark mit einer  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsschwingung, wodurch auch Absorptionen von CH-Gruppen mit einfließen. Aufgrund der Tatsache, dass die spektrale Form der Kombinationsbande sowie dessen Absorbanz für Monoalkohole quasi identisch ist, siehe Kapitel 8.2, stellt das Aggregationspotential  $p$  trotzdem eine hilfreiche Vergleichsgröße dar.

In Abbildung 14.1 (a) sind  $p$ -Werte für die Monoalkohole aus Abbildung 7.1 und aus [Vyn13], für die Polyalkohole Propylenglykol und Glycerol aus Abbildung 8.6 sowie für die sekundäre

**Abb. 14.1** (a) Aggregationspotential nach Gleichung (14.1) bei 300 K der 1-ole ( $\square$ ), 2-ole ( $\blacksquare$ ) und 4M3H ( $\blacksquare$ ), sowie der Polyalkohole ( $\circ$ ) und der Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  ( $\triangle$ ) aus den Kapiteln 7.3, 8.3 und 8.4. Die gestrichelte Linie entspricht einem Wert von 0,55. In (b) ist das auf die OH-Dichte  $\rho_{\text{OH}} = m \cdot M^{-1}$  normierte Aggregationspotential dargestellt. Werte für Methanol und Ethanol [Dav88], Dekanol [Cza94] und Oktadekanol [Iwa95] sind als Kreuze ( $\times$ ) gezeigt.

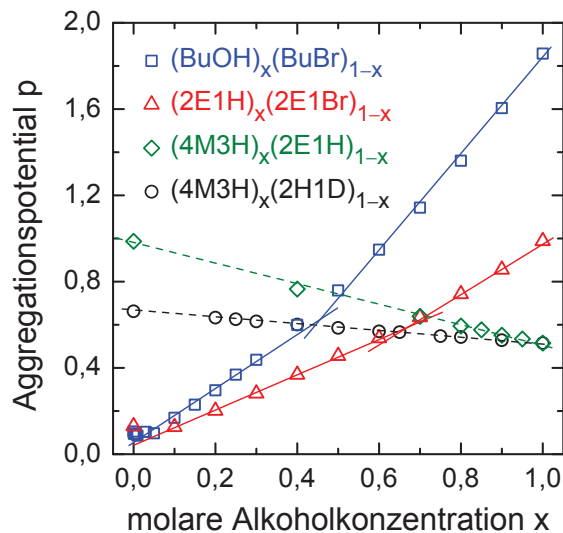


Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  aus Abbildung 8.8 gezeigt. Mit zunehmender molarer Masse  $M$  nimmt das Aggregationspotential für die betrachteten 1-ole ab. Während die Werte von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$ <sup>1</sup> und von Propylenglykol auf der  $p(M)$ -Kurve liegen, zeigt Glycerol ein erhöhtes Aggregationspotential. Für 3M2B, 5M2H und 4M3H ist dieses hingegen kleiner. Eine sterisch gehinderte Hydroxylgruppe vermindert somit die Tendenz, in Alkohol-Ketten zu aggregieren.

Ebenso wie bei der Betrachtung des Extinktionskoeffizienten (siehe Kapitel 7.4) kann auch für das Aggregationspotential der Einfluss der Molekülgröße bzw. der Dichte an Hydroxylgruppen im Molekül auf die Absorbanz der Bandenmaxima berücksichtigt werden. Durch die Normierung von  $p$  auf die OH-Dichte  $\rho_{\text{OH}} = m \cdot M^{-1}$  mit dem Parameter  $m$  aus Kapitel 8.3, der die Anzahl an Hydroxylgruppen im Molekül zählt, wird diese Berücksichtigung erzielt. Wie in Abbildung 14.1 (b) zu erkennen, resultiert die Normierung in einer mit zunehmender molaren Masse zunächst stark und dann nur noch leicht ansteigenden  $p\rho_{\text{OH}}^{-1}$ -Funktion der 1-ole. Der Wert für die Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  liegt nach wie vor nahe dieser Kurve.  $p\rho_{\text{OH}}^{-1}$  der Polyalkohole befindet sich nun allerdings im Bereich der 2- und 3-ole. Dies legt den Schluss nahe, dass ebenso wie die sterische Hinderung einer Hydroxylgruppe auch das Auftreten mehrerer OH-Gruppen innerhalb eines Moleküls die Bildung linearer Suprastrukturen vermindert. Anschaulich wird dies durch die Fähigkeit eines Glycerol Moleküls klar, gleichzeitig mehrere Wasserstoffbrücken-Bindungen zu bilden.

Die Einführung von  $p$  ist jedoch nicht grundlegend neu. In Kapitel 9 ergab die Berechnung des Verhältnisses  $A(\lambda_\delta, x_c^{\text{ir}})/A(\lambda_{\alpha/\beta}, x_c^{\text{ir}})$  bei der kritischen Konzentration  $x_c^{\text{ir}}$  in binären Alkohol-Mischsystemen  $\sim 0,55$ . Eine Einordnung dieses Wertes in das Aggregationspotential aus Abbildung 14.1 (a) impliziert dabei eine starke Verdünnung der Hydroxylgruppen oder eine ähnliche sterische Hinderung wie in 4M3H.

<sup>1</sup>Für die Amid-Mischung wurde eine mittlere molare Masse von  $M = 64,68 \text{ g mol}^{-1}$  verwendet.



**Abb. 14.2** Konzentrationsabhängigkeit des Aggregationspotentials nach Gleichung (14.1) der in dieser Arbeit untersuchten Alkohol-Mischsystemen bei 300 K. Die durchgezogenen Linien betonen das Auftreten einer kritischen Konzentration in den bromierten Mischsystemen. Für  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  und  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  ist eine lineare  $x$ -Abhängigkeit (gestrichelte Linien) vorhanden.

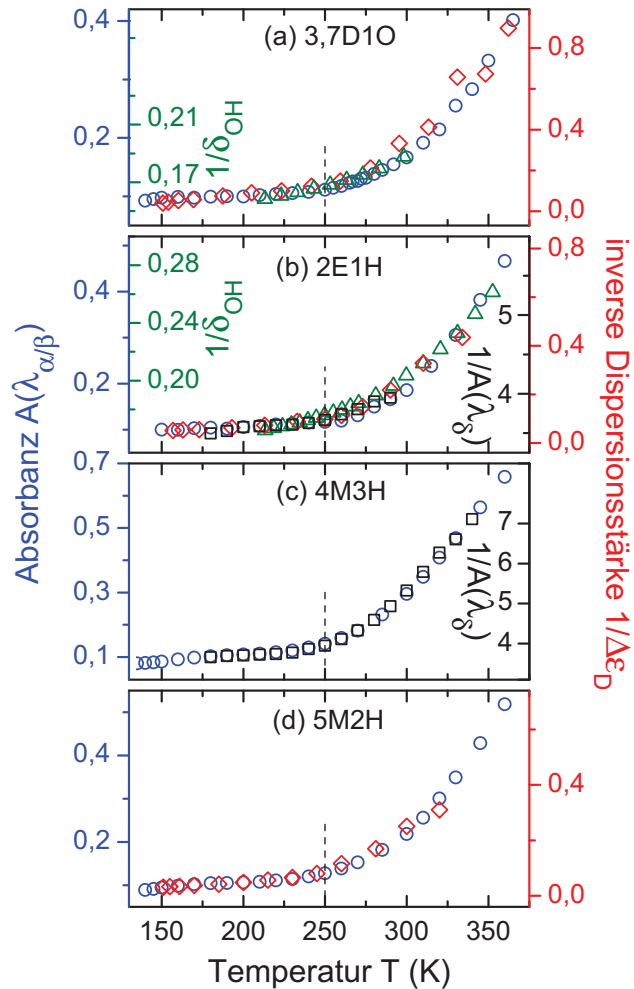
Betrachtet man die Konzentrationsabhängigkeit des Aggregationspotentials der in dieser Arbeit untersuchten Alkohol-Mischungen, siehe Abbildung 14.2, so fällt auf, dass weder in  $(4M3H)_x(2E1H)_{1-x}$  noch in  $(4M3H)_x(2H1D)_{1-x}$  die Signatur einer kritischen Konzentration auftaucht, wohingegen in den bromierten Mischsystemen  $x_c^{ir}$  nach wie vor existiert. Dabei liefert die Betrachtung von Extinktionskoeffizienten, auf  $\rho_{OH}$  normierte Aggregationspotentiale oder die Berechnung von  $p$  basierend auf Werten aus Differenzspektren stets das gleiche Ergebnis. Folglich muss die Aufklärung der physikalischen Ursache des bei der kritischen Konzentration konstanten Aggregationspotentials von  $\sim 0,55$  an dieser Stelle ausbleiben.

## 14.2. Hoch- und Tieftemperatur-Assoziation

Bei der Analyse temperaturabhängiger Nahinfrarotspektren im ersten OH-Oberton-Bereich war in allen untersuchten Monoalkoholen (und in Propylenglykol) eine Verhaltensänderung von  $A(\lambda_{\alpha/\beta})$  nahe 250 K zu beobachten. Auch in der Absorbanz der Fundamentalmode Wasserstoffbrücken-gebundener Hydroxylgruppen  $A(\lambda_{\delta})$  taucht ein Knick bei der gleichen Temperatur auf [Bau15b]. Diese Anomalie ist jedoch nicht nur präsent in der Schwingungsspektroskopie, sondern auch in dielektrischen und in hochaufgelösten  $^1H$ -NMR-Spektren: Sowohl die Dispersionsstärke des Debye-Prozesses  $\Delta\epsilon_D$  als auch die  $^1H$  isotrope chemische Verschiebung der Hydroxylgruppe  $\delta_{OH}$  weisen eine Steigungsänderung bei 250 K auf, siehe Abbildung 14.3. Die Temperaturabhängigkeiten dieser vier statischen physikalischen Größen stimmen dabei für (a) 3,7D1O, (b) 2E1H, (c) 4M3H und (d) 5M2H, sofern entsprechende Daten vorhanden sind, hervorragend überein. Im Folgenden sollen mögliche Ursachen für das Auftauchen der „250 K Anomalie“ ergründet werden.

Die inverse Dispersionsstärke des Debye-Prozesses nimmt beim Abkühlen der Monoalkohole 3,7D1O, 2E1H und 5M2H zunächst ab und ist unterhalb von 250 K nur noch schwach temperaturabhängig. Da  $\Delta\epsilon_D$  ein Maß für die Größe des End-zu-End-Dipolmomentvektors

**Abb. 14.3** Nahinfrarot  $\alpha/\beta$ -Bandenmaxima  $A(\lambda_{\alpha/\beta})$  ( $\circ$ , äußere linke Skala), inverse  $^1\text{H}$  chemische Verschiebung der Hydroxylgruppe  $1/\delta_{\text{OH}}$  in  $\text{ppm}^{-1}$  ( $\Delta$ , innere linke Skala), inverse MIR  $\delta$ -Bandenmaxima  $1/A(\lambda_{\delta})$  ( $\square$ , innere rechte Skala) und inverse dielektrische Dispersionsstärke des Debye-Prozesses  $1/\epsilon_{\text{D}}$  ( $\diamond$ , äußere rechte Skala) für (a) 3,7D1O, (b) 2E1H, (c) 4M3H und (d) 5M2H, skaliert auf die Temperaturabhängigkeit des Absorbanzmaximums der jeweiligen  $\alpha/\beta$ -Bande. Die Temperaturverläufe aller Größen einer Substanz stimmen gut überein. Nahe 250 K, markiert durch die gestrichelte vertikale Linie, zeigen die vier Monoalkohole ein anomales Verhalten. Nach [Bau13a].



und somit auch für die Länge von Alkohol-Ketten ist, impliziert dessen starker Anstieg bis  $\sim 250$  K schnell länger werdende lineare Strukturen. Für tiefere Temperaturen wächst die Kettenlänge dementsprechend kaum noch.

Die in Abbildung 14.3 (a) und (b) dargestellte  $^1\text{H}$  isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{OH}}(T)$  beschreibt die Abschirmung der Hydroxylgruppe, verursacht durch die lokale Elektronendichteverteilung am Proton, gegen das externe Magnetfeld  $B_0$ . Dadurch ist  $\delta_{\text{OH}}(T)$  prinzipiell sensitiv auf freie oder Wasserstoffbrücken-gebundene OH-Gruppen [Ger81]. Aufgrund des Effekts der Bewegungsverschmälnerung sind die entsprechenden Resonanzen im  $^1\text{H}$ -Spektrum jedoch nicht zu trennen und nur eine Linie wird beobachtet [Gai11].

Das mit sinkender Temperatur zu größeren Frequenzen verschiebende  $\delta_{\text{OH}}(T)$  von 3,7D1O und 2E1H [Gai11] kann auf stärker werdende kooperative Effekte zurück geführt werden: Je mehr Monoalkohole sich in einem Wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster befinden, desto größer ist deren Kooperativität und umso mehr wird die kovalente OH-Bindung geschwächt [Gup98, Kar02]. Die Partialladung des als Protonen-Akzeptor fungierenden Sauerstoff-Atoms erhöht sich und zieht den Schwerpunkt der Bindungs-Elektronendichteverteilung näher zu sich, was in einer geringeren Abschirmung des Protons resultiert. Demnach steigt die Wasserstoffbrücken-Kooperativität für  $T < 250$  K langsamer an.

Die Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -Bandenmaxima wurde ausführlich in Kapitel 8.2 erläutert und spiegelt die Abnahme der Anzahl freier bzw. schwach gebundener OH-Gruppen mit sinkender Temperatur wider. Gleichzeitig steigt aber auch die Intensität der  $\delta$ -Bande  $A(\lambda_\delta)$  sowohl im MIR (für 2E1H und 4M3H, siehe Abbildung 14.3 (b) und (c)) als auch im NIR und impliziert die Zunahme stark Wasserstoffbrücken-gebundener Hydroxylgruppen.

### Schlussfolgerungen

Die Temperaturabhängigkeiten von chemischer Verschiebung  $\delta_{\text{OH}}(T)$ , dielektrischer Dispersionsstärke  $\Delta\epsilon_{\text{D}}(T)$  und NIR- bzw. MIR-Absorbanz  $A(\lambda_\delta, T)$  deuten auf mit abnehmender Temperatur schnell wachsende supramolekulare Strukturen. Dies geschieht dabei zu einem Großteil auf Kosten ungebundener Monoalkohole, was durch die starke Abnahme der  $\alpha/\beta$ -Bande verdeutlicht wird. Dadurch ist unterhalb von  $\sim 250$  K die Anzahl freier Moleküle stark reduziert und die Aggregatgröße nimmt nur noch mäßig zu.

Für Propylenglykol (PG), das aufgrund seiner beiden OH-Gruppen bereits bei Raumtemperatur nur in geringem Maße ungebunden vorliegt, siehe Kapitel 8.3, ist eine im Vergleich zu 1-Propanol schwache Verhaltensänderung der  $\alpha/\beta$ -Bande nahe 250 K zu beobachten. In Glycerol hingegen, das bezüglich PG stärker vernetzt ist (Abbildung 14.1 (a)), kann die supramolekulare Aggregation beim Abkühlen nicht hauptsächlich auf Kosten freier Moleküle stattfinden und die Anomalie in  $A(\lambda_{\alpha/\beta})$  bei  $\sim 250$  K verschwindet.

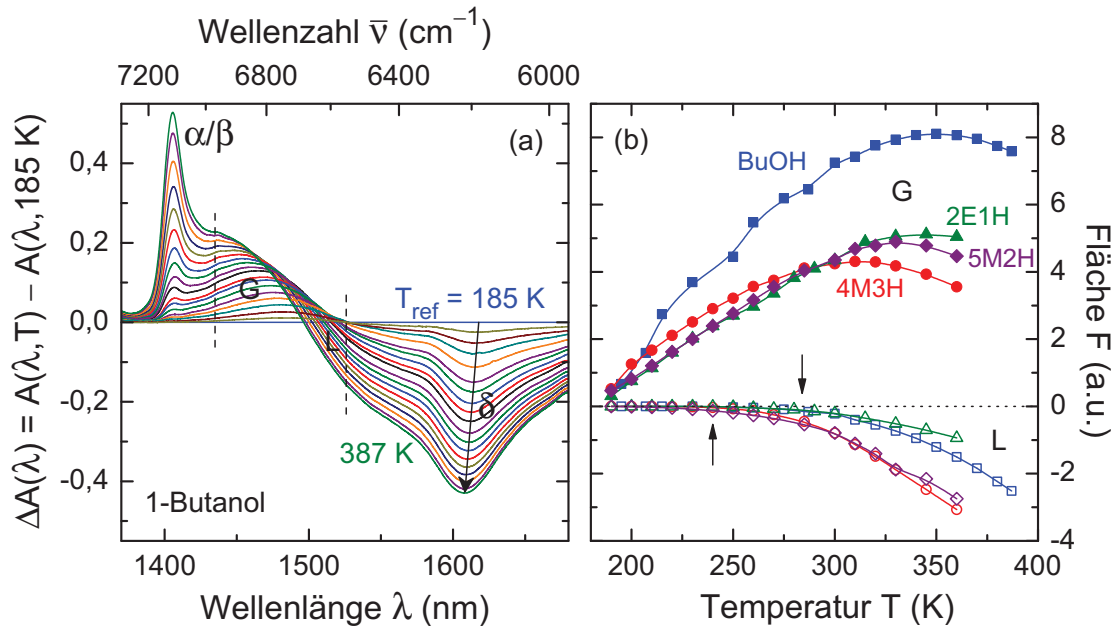
In der sekundären Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  taucht eine vergleichbare Verhaltensänderung neben der  $\alpha/\beta$ - auch in der  $\gamma$ -Bande bei einer deutlich höheren Temperatur von ca. 320 K auf (Kapitel 8.4.2). Gleichzeitig wechselt die Hauptabsorption gebundener NH-Gruppen von der  $\sigma$ - zur  $\delta$ -Bande. Aus freien Amid-Molekülen *und* Dimeren bilden sich demnach bevorzugt größere Cluster aber auch Oligomere. Dieses äußerst komplexe Selbstorganisationsverhalten verdeutlicht die Notwendigkeit, auch bei der Betrachtung von Aggregationsvorgängen in Monoalkoholen kleinere Wasserstoffbrücken-gebundene Strukturen zu berücksichtigen.

#### 14.2.1. Thermische Entwicklung kleiner Alkohol-Aggregate

Neben den wohldefinierten  $\alpha/\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima, die über einen großen Temperaturbereich eindeutig identifizierbar sind, ist die thermische Entwicklung von kleineren Aggregaten wie Dimere oder Oligomere aufgrund stark überlappender Banden nicht trivial am Nahinfrarotspektrum von Monoalkoholen abzulesen. Die Berechnung der Fläche  $F$  unterhalb von Differenzspektren  $\Delta A(\lambda, T) = A(\lambda, T) - A(\lambda, T_{\text{ref}})$  bietet zumindest einen ersten Ansatz, deren relativen Anteil am Assoziationsgleichgewicht zu untersuchen, da  $F$  ebenso wie die Absorbanz  $A$  direkt proportional zur Anzahl an OH-Oszillatoren ist.

Um den Einfluss überlappender Banden auf die  $\pi$ - und  $\sigma$ -Absorbanzen so gering wie möglich zu halten, wird für die hier betrachteten Monoalkohole die kurzweilige Integrationsgrenze





**Abb. 14.4.** (a) Differenzspektren von BuOH bezüglich  $T_{\text{ref}} = 185 \text{ K}$ . Die Blauverschiebung des  $\delta$ -Bandenmaximums zu höheren Temperaturen ist durch einen Pfeil angedeutet. Gestrichelte Linien kennzeichnen den Integrationsbereich. Die mit  $G$  und  $L$  markierten Flächen unterhalb der Spektren sind in (b) als Funktion der Temperatur dargestellt. Daten für 2E1H, 5M2H und 4M3H sind hinzugefügt.

bei 1440 nm gesetzt. Dies reduziert Beiträge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oszillatoren. Der Schnittpunkt des ersten Differenzspektrums für  $T > T_{\text{ref}}$  mit der Nullgeraden befindet sich bei  $\sim 1535 \text{ nm}$  und definiert die langwellige Integrationsgrenze. So ergeben sich zwei Flächen, die hier mit *Gain* (engl.: Gewinn) und *Loss* (engl.: Verlust) bezeichnet werden und deren Temperaturabhängigkeiten in Abbildung 14.4 (b) für die Monoalkohole BuOH, 2E1H, 5M2H und 4M3H dargestellt sind. Abgesehen von  $T_{\text{ref}} = 185 \text{ K}$  für 1-Butanol betrug die Referenztemperatur 180 K. Allerdings ist zu beachten, dass bei Wahl einer anderen Referenztemperatur sich die Positionen der Maxima in Abbildung 14.4 (b) verändern, da Differenzspektren nur *relative* spektrale Änderungen wider geben.

Während sich für BuOH und 2E1H bei ca. 350 K ein Maximum in  $G(T)$  ergibt, verschiebt dieses zu  $\sim 330 \text{ K}$  für 5M2H und zu  $\sim 310 \text{ K}$  für 4M3H. Mit zunehmender sterischer Hinderung der OH-Gruppe findet sich das Anzahlmaximum der diesem Wellenlängenbereich zugrunde liegenden Strukturen bei tieferen Temperaturen wieder. Die Flächenänderung  $L(T)$  wird beim Abkühlen kleiner und ist für die 1-ole ab ca. 285 K null, d.h. bezüglich des Assoziationsgleichgewichtes bei  $T_{\text{ref}} = 180 \text{ K}$  nimmt der Anteil entsprechender Assoziate mit sinkender Temperatur bis  $\sim 285 \text{ K}$  zu. Für die Monoalkohole 5M2H und 4M3H ist dies erst bei ca. 240 K der Fall.

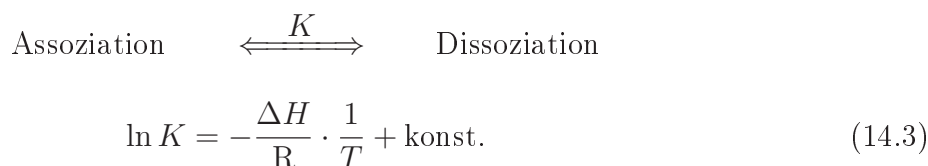
Die sterisch gehinderte OH-Gruppe verzögert demnach die thermisch induzierte Aggregation zu größeren Clustern. Außerdem sind weder in  $G(T)$  noch in  $L(T)$  Anzeichen einer „250 K Anomalie“ zu erkennen, so dass diese vermutlich einzig durch die Anzahl ungebundener Alkohol-Moleküle verursacht wird.

### 14.2.2. Reaktionsenthalpie und Energiedispersion thermisch induzierter Wasserstoffbrücken

Das in Gleichung 14.1 definierte Aggregationspotential  $p$  kann auch benutzt werden, um die Enthalpie  $H$  von Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten zu bestimmen. Allgemein ist  $H$  ein Maß für den Wärmehalt eines Systems und gegeben durch die Legendre-Transformierte der Inneren Energie  $U$ .

$$H = U + P \, dr^3 \quad (14.2)$$

Das Gleichgewicht zwischen Assoziation und Dissoziation kann durch äußere Einflüsse verändert werden. Die dabei umgesetzte Energie wird als Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  bezeichnet und ist über die Temperatur mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  verknüpft. Die resultierende Gleichung ist nach dem niederländischen Chemiker van't Hoff benannt und gilt bei konstantem Druck  $P$ .



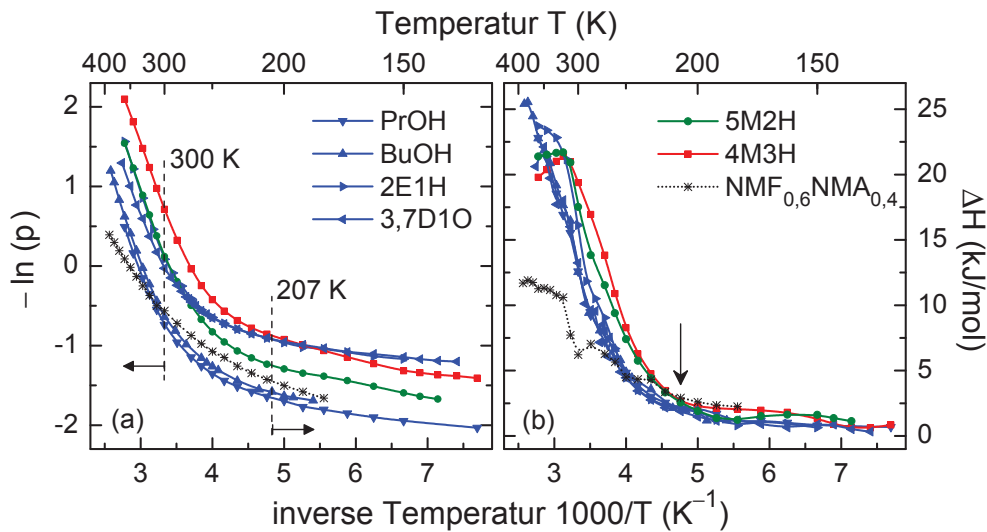
$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist die allgemeine Gaskonstante. Unter der Annahme, dass in einer Flüssigkeit ein Zweizustandsgleichgewicht zwischen freien Molekülen und Wasserstoffbrücken-gebundenen Hydroxylgruppen existiert, kann  $K$  aus den  $\alpha/\beta$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima in Nahinfrarotspektren abgeschätzt werden [Wor66].

$$\ln \frac{A(\lambda_{\alpha/\beta})}{A(\lambda_{\delta})} = \ln [p^{-1}(T)] \propto \ln K \quad (14.4)$$

Misst man die thermische Entwicklung von  $A(\lambda_{\alpha/\beta,\delta})$ , so folgt aus der Steigung in einem  $\ln [p^{-1}(T)] - T^{-1}$ -Diagramm die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ .

$$\Delta H(T) = -R \frac{\partial \ln [p^{-1}(T)]}{\partial (T^{-1})} \quad (14.5)$$

In Abbildung 14.5 (a) ist die Temperaturabhängigkeit von  $\ln [p^{-1}(T)] = -\ln [p(T)]$  für sechs Monoalkohole dargestellt. Mit sinkender Temperatur reduziert sich diese Größe und nimmt ab  $T \approx 250 \text{ K}$  nur noch geringfügig ab. Die Ableitung der  $\ln [p^{-1}(T)]$ -Kurven nach Gleichung 14.5 ergibt dabei ein quasi konstantes  $\Delta H = 1 \dots 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterhalb von  $\sim 210 \text{ K}$ , siehe Abbildung 14.5 (b). Die frei werdende Energie bei der Bildung einer neuen Wasserstoffbrücke durch das Hinzufügen eines ungebundenen Monoalkohols zu bereits bestehenden Suprastrukturen ist somit sehr gering. Dies bestätigt die bisherigen Aussagen aus Kapitel 14.2, dass unterhalb von  $\sim 250 \text{ K}$  freie Moleküle keine Rolle mehr für die supramolekulare Aggregation spielen.



**Abb. 14.5.** (a) Logarithmisches Aggregationspotential in Abhängigkeit von  $T^{-1}$ . Für  $T > 320$  K wurde für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  das  $\alpha$ -Bandenmaximum benutzt. Die gestrichelten Linien markieren die zur Berechnung der Energiedispersion verwendeten Temperaturbereiche. (b) Reaktionsenthalpien der in (a) gezeigten Substanzen. Der Pfeil symbolisiert eine Verhaltensänderung nahe 210 K.

Für hohe Temperaturen hingegen wird mit einer Reaktionsenthalpie von mehr als  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  ein nach [Jef97] für eine mittelstarke Wasserstoffbrücke ( $17 - 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) typischer Wert erreicht, in Übereinstimmung mit Ergebnissen z.B. für 1-Oktanol [Pa106]. Für 5M2H und 4M3H beträgt die maximale Reaktionsenthalpie nur ca.  $\Delta H \approx 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ein Indikator für leicht schwächere Wasserstoffbrücken in zyklischen und ringförmigen Aggregaten [Dan68b].

Auch für die sekundäre Amid-Mischung ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie in Abbildung 14.5 (b) gezeigt. Für Temperaturen unterhalb von 210 K nähert sich  $\Delta H$  den Werten der Monoalkohole an. Oberhalb von Raumtemperatur deutet der mit  $\sim 12 \text{ kJ mol}^{-1}$  für eine NH-Wasserstoffbrücke relativ kleine Wert [Des99] auf eine verglichen mit Monoalkoholen zu höheren Temperaturen verschobene supramolekulare Aggregation, in Einklang mit der Verhaltensänderung der  $\alpha/\beta$ - und  $\gamma$ -Banden bei 320 K (siehe Abbildung 8.9).

Bei Betrachtung von Nahinfrarotspektren z.B. der Monoalkohole in Abbildung 7.1 wird deutlich, dass das für Gleichung (14.4) angenommene Zweizustandsgleichgewicht nur eine grobe Näherung ist. Nicht nur freie und stark Wasserstoffbrücken-gebundene OH-Gruppen existieren, sondern es gibt auch supramolekulare Strukturen geringerer Kooperativität. Eine Verallgemeinerung von Gleichung (14.5) kann erreicht werden, in dem man die thermisch induzierten spektralen Änderungen des kompletten OH-Obertonbereichs berücksichtigt. Die daraus resultierende wellenlängenabhängige effektive Energie ist dann gegeben durch [Har90, Wal04, Pao05]:

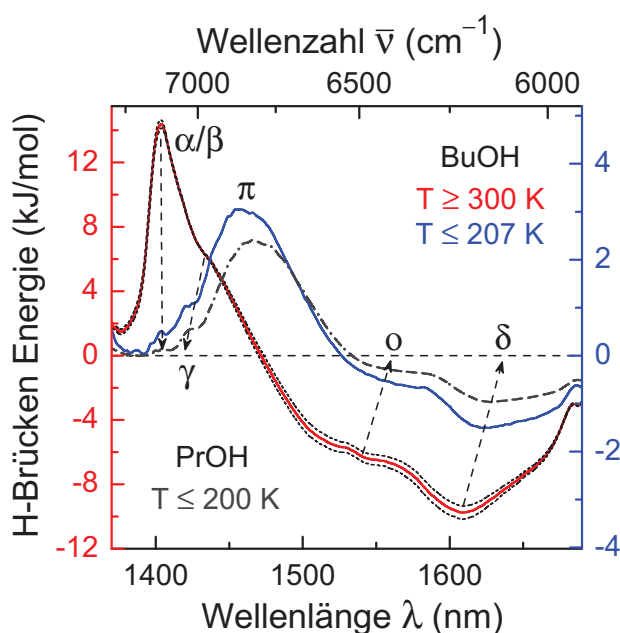
$$E(\lambda) = -R \frac{\partial \ln[A(\lambda, T)]}{\partial (T^{-1})} \quad (14.6)$$

Taucht in der Energiedispersion  $E(\lambda)$  ein Plateau auf, d.h.  $\partial E(\lambda)/\partial \lambda \rightarrow 0$ , deutet das auf die Existenz einer in diesem Bereich konstanter Energie spezifischen OH-Oszillator-Klasse.

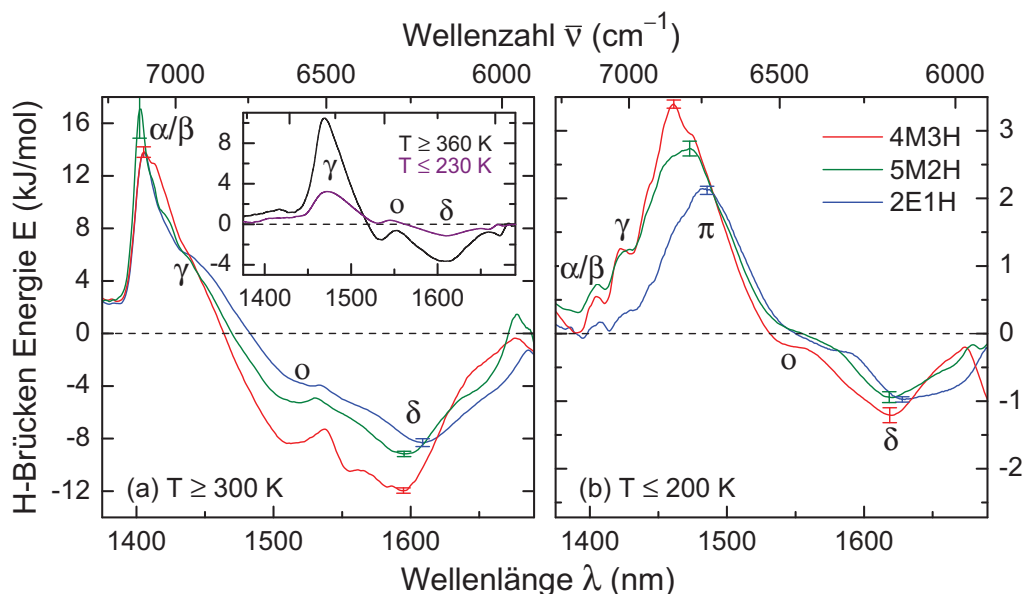
Zur Bestimmung von  $E(\lambda)$  nach Gleichung (14.6) werden, wie in Abbildung 14.5 (a) durch die gestrichelten Linien markiert, Temperaturen ab 300 K bzw. unterhalb von  $T \leq 207$  K verwendet. Die entsprechenden charakteristischen Hoch- und Tieftemperatur-Energiedispersionen sind exemplarisch für BuOH in Abbildung 14.6 dargestellt. Ebenfalls gezeigt ist  $E(\lambda, T \leq 200$  K) für PrOH, das verglichen mit BuOH über einen größeren Temperaturbereich bis 130 K berechnet wurde. Abgesehen von leicht abweichenden Absolutwerten sind die beiden Energiedispersionen identisch. Weitere Details zur Berechnung von  $E(\lambda)$  können [Bau15a] entnommen werden.

Für hohe Temperaturen sind in der Energiedispersion von BuOH drei Plateaus zu erkennen, die den  $\alpha/\beta$ -,  $o$ - und  $\delta$ -Oszillatoren zugeordnet werden können. Der  $\gamma$ -Zustand taucht nur als schwach ausgeprägte langwellige Schulter der  $\alpha/\beta$ -Bande auf. Aus der Energiedifferenz freier und stark Wasserstoffbrücken-gebundener OH-Gruppen kann die maximale Wasserstoffbrücken-Energie abgeschätzt werden. Mit  $E_{\max} = E(\lambda_{\alpha/\beta}) - E(\lambda_{\delta}) \approx 24$  kJ mol $^{-1}$  liegt dieser Wert nahe an der maximalen Reaktionsenthalpie  $\Delta H = 25$  kJ mol $^{-1}$ . Die Energien terminaler  $\gamma$ -Oszillatoren mit  $E_{\gamma} = E(\lambda_{\alpha/\beta}) - E(\lambda_{\gamma}) \approx 8$  kJ mol $^{-1}$  sowie die Kooperativitätsenergie linearer Alkohol-Ketten  $E_K = E(\lambda_{\gamma}) - E(\lambda_{\delta}) \approx 16$  kJ mol $^{-1}$  können ebenfalls mit Hilfe der Energiedispersion bestimmt werden und sind vergleichbar mit Werten für 1-Oktanol ( $E_{\gamma} = 7$  kJ mol $^{-1}$  und  $E_K = 20$  kJ mol $^{-1}$ ) von Paolantoni *et al.* [Pao05].

In der Tieftemperatur-Energiedispersion aus Abbildung 14.6 sind die  $o$ - und  $\delta$ -Zustände rotverschoben und die  $\alpha/\beta$ - und  $\gamma$ -Oszillatoren tauchen nur als schwache kurzwellige Schultern einer die Energiedispersion dominierenden Signatur von dimeren  $\pi$ -Zuständen auf. Die maxi-



**Abb. 14.6** Energiedispersionen für BuOH oberhalb von 300 K (linke Skala) und für  $T \leq 207$  K (rechte Skala) basierend auf NIR-Spektren aus Abbildung 8.2 und für PrOH unterhalb von 200 K (rechte Skala) mit Daten aus Abbildung 8.6. Gepunktete Linien kennzeichnen den statistischen Fehler in  $E(\lambda, T \geq 300$  K). Gestrichelte Pfeile verdeutlichen die thermisch induzierte Verschiebung der  $\alpha/\beta$ -,  $\pi$ -,  $o$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima.



**Abb. 14.7.** Energiedispersion von 2E1H, 5M2H und 4M3H für (a)  $T \geq 300$  K (mit einem Messartefakt bei ca. 1540 nm) und (b) unterhalb von 200 K. Diverse OH-Oszillator-Zustände sind entsprechenden Bereichen konstanter Energie zugeordnet. Typische Fehlerbalken sind eingezeichnet. Im Inset von (a) ist  $E(\lambda)$  der sekundären Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  in zwei Temperaturbereichen gezeigt.

male Wasserstoffbrücken-Energie reduziert sich auf  $E_{\max} = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  für PrOH) und impliziert, dass  $\alpha/\beta$ - und  $\gamma$ -Oszillatoren bei der Neueinstellung des Wasserstoffbrücken-Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes für  $T \leq 207$  K nur noch eine untergeordnete Rolle einnehmen, wohingegen dafür nun Dimere mit einer Wasserstoffbrücken-Energie von  $E'_{\max} = E(\lambda_{\pi}) - E(\lambda_{\delta}) \approx 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  hauptverantwortlich sind.

Die maximalen Wasserstoffbrücken-Energien von 5M2H,  $E_{\max}(5\text{M2H}) = (26 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ , 4M3H,  $E_{\max}(4\text{M3H}) = (26 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ , und 2E1H,  $E_{\max}(2\text{E1H}) = (22 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ , für  $T \geq 300$  K bzw.  $E_{\max} \approx 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterhalb von 200 K aus Abbildung 14.7 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Rotverschiebung der spektralen Positionen der  $\pi$ -Zustände von 4M3H zu 2E1H mit ca. 20 nm impliziert eine geringere Kooperativität der Dimere in den sterisch gehinderten Monoalkoholen.

Für die Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  ist  $E(\lambda)$  oberhalb von 360 K und für  $T \leq 230$  K im Inset von Abbildung 14.7 (a) gezeigt. Ein Vergleich von Hoch- und Tieftemperatur-Energiedispersionen ergibt im Gegensatz zu Monoalkoholen keine unterschiedlichen Bandenstrukturen und deutet ebenso wie bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie auf im Vergleich mit Monoalkoholen zu höheren Temperaturen verschobene Aggregationsvorgänge. Die maximale Wasserstoffbrücken-Energie beträgt  $E_{\max}^* = E(\lambda_{\gamma}) - E(\lambda_{\delta}) \approx 14 \text{ kJ mol}^{-1}$  und bestätigt die für eine NH-Wasserstoffbrücke zu niedrige Reaktionsenthalpie mit  $\Delta H = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Für  $T \leq 230$  K reduziert sich  $E_{\max}$  auf ungefähr  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 14.3. Clustergröße supramolekularer Strukturen

#### 14.3.1. Die mittlere Aggregatgröße

Mit Hilfe der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima aus Nahinfrarotspektren von Monoalkoholen kann eine mittlere Aggregatgröße  $\langle n \rangle$  abgeschätzt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass es sich bei den der  $\delta$ -Bande zugrunde liegenden supramolekularen Strukturen, wie dies für PrOH, BuOH, 2E1H und 3,7D1O der Fall ist [Wan04,Gai10b,Gai11,Sil14], um lineare Monoalkohol-Ketten handelt. Der Einfluss ringförmiger oder verzweigter Assoziate auf die Berechnung von  $\langle n \rangle$  wird abschließend kurz diskutiert.

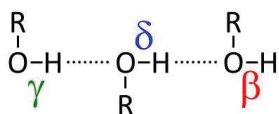


Abb. 14.8. OH-Oszillator-Zustände

In einem linearen Aggregat gibt es drei verschiedene OH-Oszillatoren: eine Proton aufnehmende ( $\beta$ ) und eine Proton abgebende ( $\gamma$ ) Hydroxylgruppe sowie  $\delta$ -Zustände von OH-Gruppen innerhalb eines Assoziats, die als Protonen-Donator *und* -Akzeptor fungieren, vgl. mit Abbildung 14.8. Demnach entspricht sowohl die Anzahl  $\Gamma$  von  $\gamma$ -Oszillatoren als auch die Menge an  $\beta$ -

Zuständen  $B$  der Summe von Monoalkohol-Ketten  $N$ , d.h.  $\Gamma = B = N$ . Ist die komplette Anzahl  $\Delta$  an stark Wasserstoffbrücken-gebundenen  $\delta$ -OH-Gruppen bekannt, so zählt der Faktor  $\Delta/\Gamma$  deren Anteil an *einer* Monoalkohol-Kette. Durch Berücksichtigung der beiden endständigen  $\beta$ - und  $\gamma$ -OH-Gruppen erhält man schließlich die mittlere Aggregatgröße.

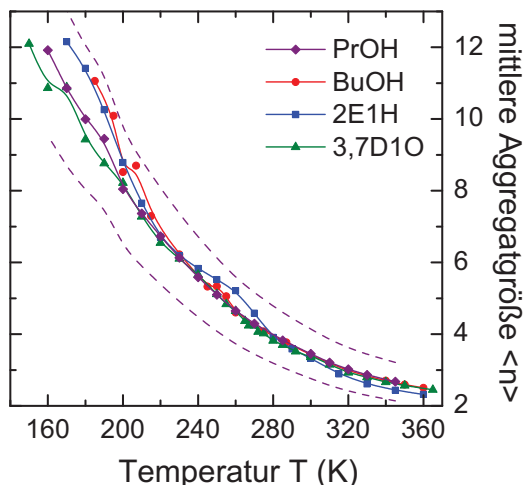
$$\langle n \rangle = \frac{\Delta}{\Gamma} + 2 \quad (14.7)$$

Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (1.5) ist bekannt, dass die Absorbanz  $A$  einer Infrarotbande direkt proportional zur Konzentration und somit auch zur Anzahl absorbierender Oszillatoren ist, d.h.  $A(\lambda_\gamma) = I_\Gamma \cdot \Gamma$  und  $A(\lambda_\delta) = I_\Delta \cdot \Delta$ . Die Proportionalitätsfaktoren  $I_\Gamma, \Delta$  entsprechen den jeweiligen Oszillator-Stärken. Wie in Kapitel 6 angemerkt, überlappen die  $\alpha/\beta$ - und  $\gamma$ -Banden zwischen 1350 und 1450 nm stark mit einer  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsschwingung, dessen temperaturunabhängige Intensität  $U_\Gamma$  bei der Berechnung von  $\langle n \rangle$  berücksichtigt werden muss. Auch im Bereich des  $\delta$ -Bandenmaximums gibt es einen spektralen Untergrund  $U_\Delta$ . In Kombination mit Gleichung (14.7) ergibt sich damit

$$\langle n \rangle = \frac{I_\Gamma}{I_\Delta} \cdot \frac{A(\lambda_\delta) - U_\Delta}{A(\lambda_\gamma) - U_\Gamma} + 2 \quad (14.8)$$

Für Butanol und 2E1H können aus den Nahinfrarotspektren ihrer bromierten Derivate BuBr und 2E1Br (Abbildung 9.2) die Untergrundbeiträge zu  $U_\Gamma \approx 0,06$  und  $U_\Delta \approx 0,01$  abgeschätzt werden. Da die Intensität der  $\nu_s(\text{CH}_{3,2,1}) + \delta(\text{CH}_{3,2,1})$  Kombinationsschwingung quasi unabhängig von der molaren Masse ist, siehe Abbildung 6.1, findet dieses  $U_\Gamma$  auch bei der Berechnung der mittleren Aggregatgröße von PrOH und 3,7D1O Verwendung. Der spektrale Untergrund der  $\delta$ -Bande ist für diese Monoalkohole nicht bekannt, wird jedoch mit  $U_\Delta \approx 0,01$  analog zu BuOH und 2E1H angenommen.

**Abb. 14.9** Mittlere Aggregatgröße  $\langle n \rangle$  nach Gleichung (14.8) mit Hilfe der temperaturabhängigen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Bandenmaxima aus Abbildung 8.2 und 8.5 sowie für PrOH aus [Vyn13] berechnet. Für alle Monoalkohole wurde  $U_\Gamma \approx 0,06$  und  $U_\Delta \approx 0,01$  sowie  $I_\Gamma/I_\Delta \approx 0,5$  angenommen. Die gestrichelten Linien entsprechen einem 20 %-igen Fehler der mittleren Aggregatgröße von PrOH.



Das Verhältnis der Oszillator-Stärken  $I_\Gamma/I_\Delta$  kann aus Differenzspektren abgeschätzt werden [Pao05, Pal06]. Zunächst wählt man als Referenz das bei der niedrigsten Temperatur gemessene Nahinfrarotspektrum, vgl. mit Abbildung 14.4 (a). Mit steigender Temperatur entsteht dann eine Region, in der die Absorbanz bzgl.  $T_{\text{ref}}$  zunimmt ( $1380 \text{ nm} \lesssim \lambda \lesssim 1540 \text{ nm}$ ) und ein Bereich abnehmender Absorption ( $1540 \text{ nm} \lesssim \lambda \lesssim 1690 \text{ nm}$ ). Die entsprechenden Flächen unterhalb der Differenzspektren werden mit  $G$  bzw.  $L$  bezeichnet. In einem  $G$ - $|L|$ -Diagramm kann dann eine Gerade an die Daten angepasst werden, aus dessen Steigung sich schließlich  $I_\Gamma/I_\Delta \approx 0,5$  für die hier betrachteten 1-Alkohole ergibt.

Abbildung 14.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit der mittleren Aggregatgröße. Für  $T \geq 300 \text{ K}$  beträgt  $\langle n \rangle \approx 3$ , in Übereinstimmung mit Monte Carlo Simulationen aus denen für Methanol, PrOH und BuOH eine durchschnittliche Clustergröße von 3 – 6 Monoalkoholen bei Raumtemperatur folgt [Sil12]. Bei der Analyse von Röntgenstreu-Experimenten an 1-Alkoholen ergibt sich bei Raumtemperatur eine obere Grenze von 10 Molekülen in einer linearen Kette [Vah95].

Mit sinkender Temperatur steigt die mittlere Aggregatgröße in Abbildung 14.9 auf bis zu  $12 \pm 2$  an. Die relative Unsicherheit in  $\langle n \rangle$  von ca. 20% folgt aus einem durch das Spektrometer bedingten experimentellen Fehler in  $A$ . Systematische Unsicherheiten, die z.B. durch Annäherung der  $\gamma$ -Bandenintensität an  $U_\Gamma$  bei tiefen Temperaturen entstehen, erhöhen zusätzlich den Fehler der mittleren Aggregatgröße, können aber nur schwer erfasst werden. Der Vergleich mit einer End-zu-End Kettenlänge von 5 – 10 Alkohol-Molekülen aus dielektrischen Daten [Gai10b] ergibt allerdings eine gute Übereinstimmung.

Bilden sich verzweigte supramolekulare Aggregate, so entstehen je nach Bindungsart zusätzliche  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Gruppen. Letztere besitzen eine Wahrscheinlichkeit von  $< 0,1\%$  und können bei der folgenden Betrachtung vernachlässigt werden [Pyl10]. Durch Hinzufügen eines freien Monoalkohols zu einer bestehenden linearen Kette an einer nicht-endständigen Position

wird ein  $\alpha$ - in einen  $\gamma$ -Zustand umgewandelt. Somit steigt  $A(\lambda_\gamma)$  bei gleich bleibender Anzahl stark Wasserstoffbrücken-gebundener Hydroxylgruppen an und  $\langle n \rangle$  sinkt.

Aggregieren hingegen zwei Cluster miteinander, so bleibt die Anzahl an  $\gamma$ -OH-Gruppen unverändert wohingegen sich durch die Umwandlung eines  $\beta$ - in einen  $\delta$ -Oszillators die Absorbanz  $A(\lambda_\delta)$  erhöht. Somit steigt  $\langle n \rangle$  an. Die genauen Aggregationsvorgänge bei der Entstehung verzweigter Assoziate sind nicht bekannt und deren Einfluss auf die mittlere Aggregatgröße kann nicht berücksichtigt werden. Mit einer Verzweigungswahrscheinlichkeit für 1-Monoalkohole von typischerweise weniger als 10% [Leh10,Sil12] ist dieser Effekt allerdings klein.

Für sterisch gehinderte Monoalkohole wie 4M3H, für die Ringe oder zyklische Assoziate die dominanten Suprastrukturen darstellen [Sin12], ist eine Berechnung der mittleren Aggregatgröße nach Gleichung (14.8) nicht aussagekräftig, da in ringförmigen Strukturen keine  $\gamma$ -Oszillatoren existieren.

### 14.3.2. Der hydrodynamische Radius

Um den Einfluss von Wasserstoffbrücken-Bindungen auf die Größe supramolekularer Aggregate bzw. deren Diffusionsverhalten weiter zu untersuchen, bietet sich der hydrodynamische Radius an. Nach Gleichung (2.32) ist  $R_H$  direkt mit dem Translations-Diffusionskoeffizienten verknüpft, dessen Temperaturabhängigkeit in Kapitel 12.3 präsentiert wurde. Zusammen mit dielektrischen ( $l = 1$ ) oder NMR- ( $l = 2$ ) Zeitkonstanten kann daraus dann  $R_H$  bestimmt werden.

Abbildung 14.10 zeigt hydrodynamische Radien basierend auf der Debye-Relaxationszeit  $\tau_D$  aus [Wit12]. Für  $T \geq 300$  K ist  $R_H^D$  praktisch identisch mit dem aus [Edw70] berechneten van-der-Waals Radius von  $R_{vdW}(\text{NMF}) = 2,8 \text{ \AA}$ .<sup>2</sup> Bei hohen Temperaturen ist demnach nur die Translation der Einzelmoleküle zu beobachten. Für die aus der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Mischung bestehenden Reinstoffe NMF und NMA sowie für DMF und DMA konnte ein identisches Diffusionsverhalten nachgewiesen werden [Che00].

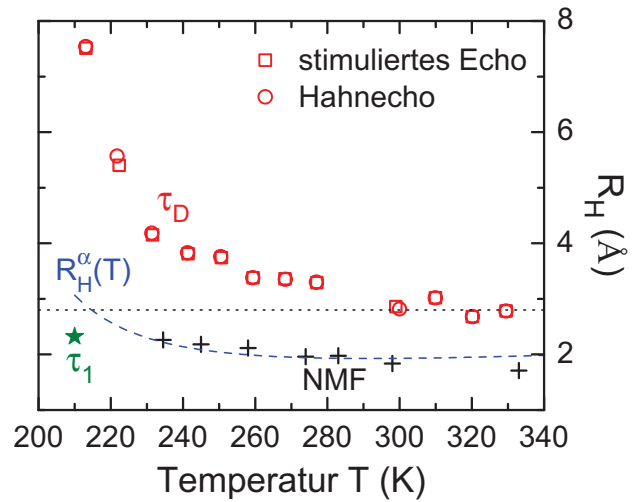
Mit abnehmender Temperatur steigt der hydrodynamische Radius in Abbildung 14.10 stark nicht-linear an und deutet auf die Diffusion Wasserstoffbrücken-gebundener Suprastrukturen, analog zur Situation in den Monoalkoholen BuOH und 2E1H [Sch12]. Assoziiert man  $2R_{vdW}$  mit der Ausdehnung eines Moleküls und  $2R_H^D$  mit der mittleren Länge einer Wasserstoffbrücken-gebundenen Kette, so gibt das Verhältnis  $R_H^D/R_{vdW}$  die durchschnittliche Anzahl an Amidinen im linearen Aggregat wider. Mit  $R_H^D/R_{vdW} \approx 3$  bei 213 K ist dieser Wert allerdings nur halb so groß wie das für Monoalkohole berechnete  $\langle n \rangle \approx 6$ , siehe Abbildung 14.9, und kann lediglich als Indikator supramolekularer Strukturen angesehen werden.

---

<sup>2</sup> $R_{vdW}(\text{NMA}) = 3,0 \text{ \AA}$



**Abb. 14.10**  $R_{\text{H}}^{\text{D}}$  berechnet mit  $\tau_{\text{D}}$  aus [Wit12] und Diffusionskoeffizienten aus Abbildung 12.6.  $R_{\text{H}}^{\alpha}$  basierend auf der Korrelationszeit  $\tau_1$  im  $T_1$ -Minimum (Kapitel 12.1) ist als Stern hinzugefügt. Die gestrichelte Linie repräsentiert  $R_{\text{H}}^{\alpha}(T)$ , welche mit einer an die  $\alpha$ -NMR-Zeitkonstanten angepassten VFT-Gleichung bestimmt wurde.  $R_{\text{vdW}}(\text{NMF}) = 2,8 \text{ \AA}$  ist als gepunktete Linie eingezeichnet.  $R_{\text{H}}$  für NMF mit Korrelationszeiten aus  $^1\text{H}$ - und  $^{15}\text{N}$ - $T_1$ -Raten [Sei97] in Kombination mit Diffusionskoeffizienten aus [Che00] sind ebenfalls abgebildet.



Auch die Zeitskala der strukturellen Relaxation kann zur Berechnung des hydrodynamischen Radius verwendet werden. Dafür wird die VFT-Funktion, die bei der Anpassung an die NMR-Zeitkonstanten der strukturellen Relaxation in Kapitel 12.2 erhalten wurde, mit der modifizierten VFT-Diffusionsgleichung über Formel (2.32) kombiniert,

$$R_{\text{H}}^{\alpha}(T) = \sqrt{9/2 \cdot \tau(T) \cdot D_{\text{T}}(T)}$$

$$\tau(T) = 0,3 \text{ ps} \cdot \exp\left(\frac{631 \text{ K}}{T - 137 \text{ K}}\right) \quad D_{\text{T}}(T) = 9,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-1063 \text{ K}}{T - 91 \text{ K}}\right)$$

und ist in Abbildung 14.10 als gestrichelte Linie dargestellt. Für  $T < 210 \text{ K}$  sind keine experimentellen Diffusionskoeffizienten mehr vorhanden und die Unsicherheit in  $R_{\text{H}}^{\alpha}(T)$  wird zu groß. Oberhalb dieser Temperatur stimmt  $R_{\text{H}}^{\alpha}(T)$  allerdings mit den aus [Sei97] berechneten hydrodynamischen Radien von NMF überein und auch das mit Hilfe von  $\tau_1$  aus dem  $T_1$ -Minimum gewonnene  $R_{\text{H}}^{\alpha} = 2,4 \text{ \AA}$  liegt nahe dieser Kurve. Die mit Zeitkonstanten der strukturellen Relaxation bestimmten hydrodynamischen Radien sind kleiner als der van-der-Waals Radius, was jedoch häufig beobachtet wird [Rös90].

Einen ganz anderen Zugang zu  $R_{\text{H}}$  bietet die aus schermechanischen Messungen erhaltene Viskosität  $\eta$ , siehe Gleichung (2.31). Gainaru *et al.* [Gai12] konnten so für die  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  Mischung bei  $155 \text{ K}$  einen hydrodynamischen Radius von ca.  $2 \text{ \AA}$  ableiten. Auch dieser Wert ist kleiner als die van-der-Waals Radien der Einzelmoleküle ( $R_{\text{vdW}}(\text{NEA}) \approx 3 \text{ \AA}$  [Edw70]) und stimmt sehr gut mit den für  $T > 200 \text{ K}$  bestimmten hydrodynamischen Radien der  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  Mischung überein.

## 15. Konsequenzen der Anharmonizität

In den Kapiteln 7 und 8 wurde die thermisch induzierte Rotverschiebung der  $\delta$ -Bandenmaxima durch stärker werdende kooperative Effekte erklärt und die gleichzeitige Zunahme der  $\delta$ -Bandenintensität mit einer Neueinstellung des Populationsgleichgewichts assoziiert. Der Einfluss eines anharmonischen Schwingungspotentials, siehe Gleichung (1.12), auf die Wellenzahlen  $\bar{\nu}_\delta^{(1,2)}$  der Fundamentalmode und des ersten Obertons stark Wasserstoffbrückengebundener Hydroxylgruppen bzw. auf deren Absorbanzmaxima  $A(\bar{\nu}_\delta^{(1,2)})$  blieb dabei allerdings unberücksichtigt.

Bereits in den 1970-iger Jahren erkannte man jedoch, dass sowohl elektrische als auch mechanische Anharmonizität (siehe Kapitel 1.4), teilweise mit gegensätzlichem Vorzeichen, die Absorption von OH-Streckschwingungen beeinflussen [Pao72]. So ist in Nahinfrarotspektren von Monoalkoholen das  $\alpha/\beta$ -Bandenmaximum deutlich stärker ausgeprägt als dies für die OH-Fundamentalmode der Fall ist [Bou72, Bou73].

In einer aktuellen Arbeit zeigt C. Sandorfy, dass mit zunehmender Stärke einer Wasserstoffbrücke die mechanische Anharmonizität des Schwingungspotentials erhöht wird [San06]. Yu *et al.* konnten hingegen mit Hilfe von Simulationen eine Korrelation zwischen der durch eine Wasserstoffbrücke bewirkten Längenänderung einer kovalenten OH-Bindung und der im Infrarotspektrum auftretenden Rotverschiebung des  $\delta$ -Bandenmaximums nachweisen [Yu12]. Wie und in welchem Maße beeinflusst Anharmonizität nun die Schwingungsspektren Wasserstoffbrückengebundener Systeme?

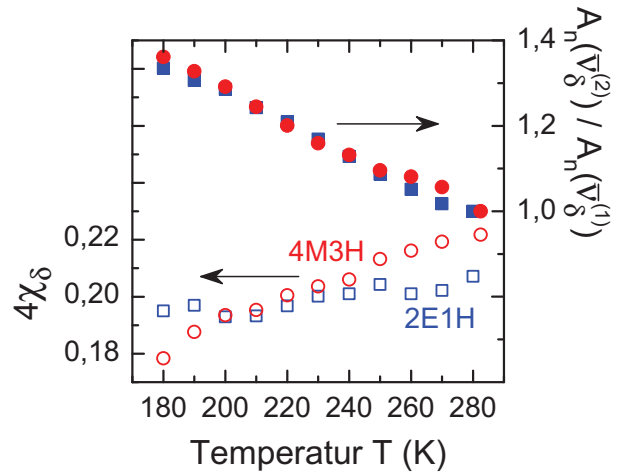
Zunächst liegt der Fokus auf thermisch induzierten Veränderungen der OH-Absorbanzmaxima. Durch Annahme einer simplen Radialabhängigkeit der elektrischen Anharmonizität wird es möglich, das Verhältnis des Nahinfrarot- zum MIR- $\delta$ -Bandenmaximum abzuschätzen [Gro88].

$$\frac{A(\bar{\nu}_\delta^{(2)})}{A(\bar{\nu}_\delta^{(1)})} = 4\chi_\delta \frac{1 - 5\chi_\delta}{(1 - 3\chi_\delta)^2} \approx 4\chi_\delta (1 + \chi_\delta) \quad (15.1)$$

Die dimensionslose Anharmonizitätskonstante  $\chi_\delta$  ist über  $X_\delta^{(12)} = \chi_\delta \omega_\delta$  mit der harmonischen Grundzustandsfrequenz  $\omega_\delta$  der  $\delta$ -Bande verknüpft, siehe Kapitel 1.4, und beträgt typischerweise nur wenige Prozent [Gro88]. Dadurch kann der zweite Term in Gleichung (15.1) entwickelt werden und man erhält im Wesentlichen den Faktor  $4\chi_\delta$ .

Die Temperaturabhängigkeit des Absorbanz-Verhältnisses  $A_n(\bar{\nu}_\delta^{(2)})/A_n(\bar{\nu}_\delta^{(1)})$  ist in Abbildung 15.1 (rechte Skala) gezeigt, welches zur besseren Vergleichbarkeit auf 280 K für 2E1H und auf 282,5 K für 4M3H normiert wurde. Für beide Monoalkohole steigt dieses Verhältnis mit abnehmender Temperatur praktisch linear um ca. 35 % an, was eine verglichen mit der Fundamentalmode stärkere Absorbanz-Zunahme des Obertons impliziert. Wäre die Hauptursache

**Abb. 15.1** Temperaturabhängigkeit des nach Gleichung (15.1) berechneten Absorbanz-Verhältnisses. Die linke Skala repräsentiert den Anharmonizitätsterm  $4\chi_\delta(1 + \chi_\delta) \approx 4\chi_\delta$  (offene Symbole) mit Werten aus Abbildung 10.2 und die rechte Skala auf Bandenmaxima basierende Daten aus [Bau15b] (volle Symbole). Letztere sind zur besseren Vergleichbarkeit auf 280 K für 2E1H bzw. auf 282,5 K für 4M3H normiert.



dafür ein mit sinkender Temperatur zunehmend anharmonischeres Schwingungspotential, so sollte der rechte Term aus Gleichung (15.1) mit  $4\chi_\delta(1 + \chi_\delta) \approx 4\chi_\delta$  ebenfalls ansteigen. Wie in Abbildung 15.1 (linke Skala) zu erkennen, nimmt die Anharmonizität beim Abkühlen der Monoalkohole allerdings ab und kann somit nicht die treibende Kraft für den Anstieg von  $A_n(\bar{\nu}_\delta^{(2)})/A_n(\bar{\nu}_\delta^{(1)})$  sein. Die Absorbanz-Zunahme der  $\delta$ -Bandenmaxima mit sinkender Temperatur wird demnach hauptsächlich von einer steigenden Anzahl stark Wasserstoffbrückengebundener Hydroxylgruppen verursacht.

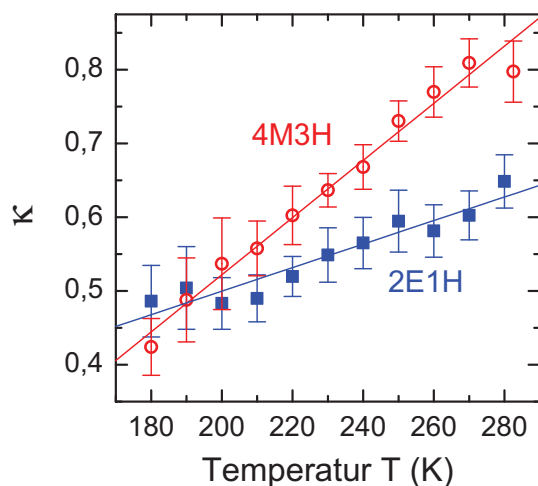
Um zu klären, inwieweit Anharmonizität an der Rotverschiebung der  $\delta$ -Bandenmaxima beim Abkühlen der Monoalkohole beteiligt ist, bietet sich, basierend auf Überlegungen aus [Ass71], folgende Vorgehensweise an: Mit Hilfe von Gleichung (1.15) berechnet sich die harmonische Grundzustandsfrequenz  $\omega_e(T)$  allgemein zu

$$\omega_e(T) = 3\bar{\nu}^{(1)}(T) - \bar{\nu}^{(2)}(T) \quad (15.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der  $\alpha/\beta$ -Bandenposition ist im Nahinfrarot (siehe Abbildung 8.5) und im MIR [Bau15b] nur gering und für die beiden Monoalkohole 2E1H und 4M3H ergibt sich im Wesentlichen  $\omega_{\alpha/\beta} \approx 3790 \text{ cm}^{-1}$ . Die Grundzustandsfrequenz der  $\delta$ -Bande,  $\omega_\delta(T)$ , kann mit den in Abbildung 10.1 gezeigten Werten bestimmt werden und dessen *relative* thermisch induzierte Änderung berechnet sich anschließend über  $\Delta\omega(T) = \omega_{\alpha/\beta} - \omega_\delta(T)$ . Auf gleiche Weise kann die Wellenzahländerung der Fundamentalmode,  $\Delta\bar{\nu}^{(1)}(T) = \bar{\nu}_{\alpha/\beta}^{(1)} - \bar{\nu}_\delta^{(1)}(T)$ , berechnet werden. Die Größe

$$\kappa(T) = \frac{\Delta\bar{\nu}^{(1)} - \Delta\omega}{\Delta\bar{\nu}^{(1)}} \quad (15.3)$$

gibt schlussendlich den Anteil der Anharmonizität an der Rotverschiebung der  $\delta$ -Bande im MIR wider. Für  $\Delta\bar{\nu}^{(1)} = \Delta\omega$  liegt ein harmonisches Schwingungspotential vor und  $\kappa$  wird null. Verschwindet hingegen  $\Delta\omega$ , so stimmen die Grundzustandsfrequenzen der  $\alpha/\beta$ - und  $\delta$ -OH-Oszillatoren überein und es gibt keine Wasserstoffbrücken-Kooperativität,  $\kappa = 1$ .



**Abb. 15.2** Temperaturabhängigkeit des Anteils von Anharmonizität an der Rotverschiebung der  $\delta$ -Bandenmaxima von 2E1H und 4M3H, berechnet nach Gleichung (15.3) mit Wellenzahlen aus Abbildung 10.1. Fehlerbalken spiegeln die Unsicherheit in der spektralen Position der  $\delta$ -Bandenmaxima wider. Eingezeichnete Linien entsprechen Fitgeraden an die Daten.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  ist in Abbildung 15.2 dargestellt. Für  $T \geq 260$  K beträgt der Anteil der Anharmonizität an der Rotverschiebung der  $\delta$ -Bande für 4M3H innerhalb der Fehlergrenzen ca. 80 %. Die bei hohen Temperaturen in 4M3H aufgrund der sterisch gehinderten Hydroxylgruppe dominierenden ringförmigen supramolekularen Aggregate besitzen gewinkelte Wasserstoffbrücken und sind eher klein. Dadurch sind kooperative Effekte nur geringfügig ausgeprägt. Auch für 2E1H überwiegt der Anharmonizität-Anteil an der Rotverschiebung mit ca. 65 % bei  $T = 280$  K. Für beide Monoalkohole zeigt sich allerdings mit sinkender Temperatur eine Abnahme von  $\kappa$  als Indikator für wachsende Wasserstoffbrücken-Kooperativität und damit größer werdende supramolekulare Strukturen.

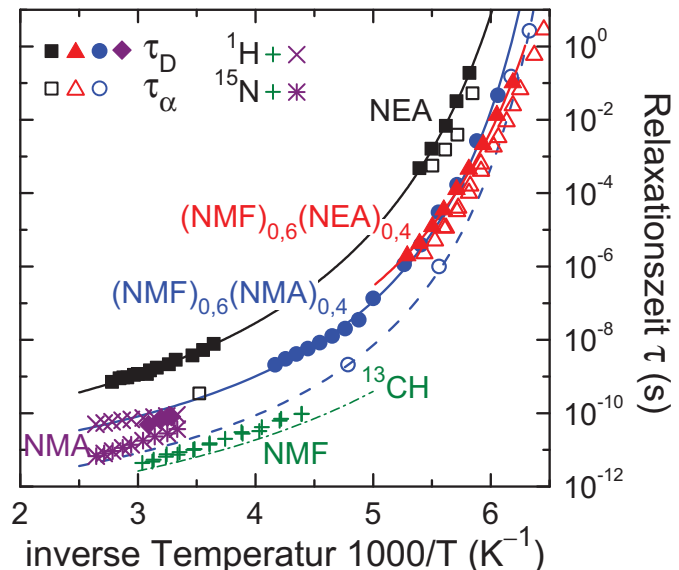
## 16. Relaxationskarte sekundärer Amide

Um einen Vergleich der in Kapitel 12.2 mit Hilfe von Deuteronen-NMR bestimmten Korrelationszeiten für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA-d}_1)_{0,4}$  mit anderen sekundären Amiden bzw. Amid-Mischungen zu ermöglichen, sind in Abbildung 16.1 u.a. dielektrische Relaxationszeiten von NEA und  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  dargestellt. Sowohl die Zeitkonstanten des Debye-Prozesses  $\tau_D$  als auch die, der strukturellen Relaxation  $\tau_\alpha$  sind für das reine sekundäre Amid länger verglichen mit den binären Mischsystemen, deren  $\tau_D(T)$  im untersuchten Temperaturbereich nur wenig voneinander abweichen.

Dabei ist das Verhältnis beider Relaxationszeiten  $\tau_D/\tau_\alpha$  für NEA und  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  mit  $\sim 3$  bei 180 K vergleichbar mit dem des sterisch gehinderten Monoalkohols 4M3H ( $\tau_D/\tau_\alpha \approx 3 - 5$ ), der einen schwach ausgeprägten Debye-Prozess aufweist [Bau13a]. Für sekundäre Amide ist allerdings ebenso wie für 2E1H die Dispersionsstärke des Debye-Prozesses groß, für den Monoalkohol beträgt  $\tau_D/\tau_\alpha$  jedoch  $10^2 - 10^3$ . Dieses kleine  $\tau_D/\tau_\alpha$ -Verhältnis für NEA und  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  könnte daran liegen, dass sich der End-zu-End-Dipolmomentvektor linearer Amid-Ketten schneller reorientiert. Für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  ist  $\tau_D/\tau_\alpha(182 \text{ K}) \approx 15$  etwas größer verglichen mit den anderen Amid-Systemen, allerdings gibt die in Abbildung 16.1 gestrichelt gezeichnete VFT-Gleichung aus Kapitel 12.2 nur einen mit großen Unsicherheiten (vier Datenpunkte für den Fit) belasteten Temperaturverlauf der strukturellen Relaxation wider. Außerdem ist die Entkopplung beider Zeitkonstanten temperaturabhängig. So ist für NEA  $\tau_D/\tau_\alpha \approx 12$  bei 286 K.

Neben dielektrischen Relaxationszeiten sind in Abbildung 16.1 auch Korrelationszeiten für NMF und NMA aus  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Messungen dargestellt [Sei97]. Während für NMF die Zeitkonstanten der Bewegungen des Stickstoff- und Wasserstoff-Atoms der NH-Bindung mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , siehe Gleichung (2.16), identisch sind, entkoppeln diese Dynamiken in NMA: Die Bewegung des Protons mit einer

**Abb. 16.1** Dielektrische Relaxationszeiten von NEA und  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$  aus [Wan05], von NMA aus [Oma80] bzw. von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  aus [Wit12].  $^2\text{H}$ -NMR-Zeitkonstanten für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  aus Abbildung 12.3 sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Relaxationszeiten der NH-Bindung von NMA und NMF aus [Sei97] sind ebenfalls abgebildet. Eingezeichnete Linien geben VFT-Fits an die Daten wider, bei NMF (Strich-Punkt) mit Parametern aus [Sei97] für die Bewegung des  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Atoms der CH-Bindung.



Aktivierungsenergie von  $E_A = 22,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist schneller als die des Stickstoff-Atoms mit  $E_A = 20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Reorientierung der  $^{13}\text{CH}$ -Bindung, repräsentiert durch eine VFT-Gleichung mit  $\tau_0 = 1,18 \times 10^{-13} \text{ s}$ ,  $T_0 = 116,9 \text{ K}$  und  $B = 674 \text{ K}$ , findet auf einer kürzeren Zeitskala als die Bewegung der NH-Bindung statt, was auf die Existenz von Wasserstoffbrücken deutet.

Der VFT-Parameter  $B = 670 \text{ K}$  der Temperaturabhängigkeit von  $\tau_D$  für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  entspricht dem der  $^{13}\text{CH}$ -Bindung in NMF und ist um etwa  $1/3$  kleiner verglichen mit  $B = 905 \text{ K}$  für NEA. Die Divergenz-Temperaturen weichen mit  $T_0(\text{NEA}) = 133 \text{ K}$  und  $T_0((\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}) = 137 \text{ K}$  kaum voneinander ab. Für ein konstantes  $\tau_0 = 5 \text{ ps}$  erhält man für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NEA})_{0,4}$   $B = 779 \text{ K}$  und  $T_0 = 129 \text{ K}$ . Aufgrund des kleinen untersuchten Temperaturbereichs ist eine Analyse von  $\tau_D(T)$  für diese Amid-Mischung allerdings mit großen Fehlern behaftet.

Interessant erscheint die Tatsache, dass die Korrelationszeiten der Bewegung des Protons der NH-Bindung in NMA gut mit  $\tau_D(T)$  für  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  übereinstimmen. Die Unsicherheit bei der VFT-Beschreibung struktureller Relaxationszeiten von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  erschwert die Zuordnung weiterer Zeitkonstanten. Allerdings liegen sowohl die Korrelationszeiten des Stickstoff-Atoms in NMA als auch die der NH-Bindung in NMF nahe der  $\tau_\alpha(T)$ -Kurve von  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$ . Dies lässt vermuten, dass vor allem das Wasserstoff-Atom der NH-Bindung in NMA an der Debye-Relaxation der sekundären Amid-Mischung beteiligt ist.

## 17. Geometrie des $\gamma$ -Prozesses in Ibuprofen

In Kapitel 13 konnte anhand von  $^2\text{H}$ -NMR-Experimenten an verschiedenen Ibuprofen-Isotopomeren einiges über die Carboxyl-Dynamik in Erfahrung gebracht werden. Dabei zeigte sich auch ein direkter Zusammenhang zwischen dem dielektrisch detektierten  $\gamma$ -Prozess und der anisotropen Bewegung der COOH-Gruppe im Glaszustand, für die im Folgenden ein Sprungwinkel und anschließend die Anzahl magnetisch unterscheidbarer Orientierungen abgeschätzt werden soll.

Existiert ein Minimum in der Spin-Spin-Relaxationszeit, so gilt bei der entsprechenden Temperatur  $\Delta\omega_{\text{Q}}\tau_2 \approx 1$ , siehe Gleichung 2.23. Im Rahmen der Anderson-Weiss Theorie [Kla62, Kim97] wurde diese Beziehung für eine Vielzahl von Bewegungen, darunter auch anisotrope Reorientierungen, abgeleitet. Ist der fluktuierende Anteil der Quadrupolfrequenz  $\Delta\omega_{\text{Q}}$  bekannt, so kann die Zeitkonstante  $\tau_2$  bestimmt werden. Gleichzeitig erhält man aber auch Zugriff auf den Sprungwinkel  $\delta\Theta$  der zugrunde liegenden molekularen Bewegung.

Die Berechnung von  $\Delta\omega_{\text{Q}}$  (im Detail in [Nel13] erklärt) gelingt über die Ableitung der Quadrupolfrequenz  $\omega_{\text{Q}}$  (Formel (2.10)) nach dem Polarwinkel  $\Theta$  (vgl. mit Abbildung 2.3)

$$\frac{\Delta\omega_{\text{Q}}}{\Delta\Theta} = -3/2 \Delta\delta_{\text{Q}} \sin(2\Theta)\delta\Theta \quad (17.1)$$

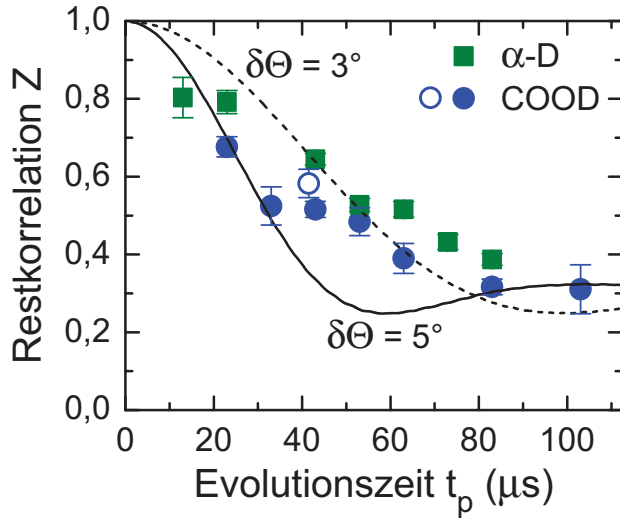
Dabei wurde die Azimutalwinkel-Abhängigkeit vernachlässigt, was durch einen für Deuteronen typischen Asymmetrieparameter von  $\eta \leq 0,1$  in guter Näherung gerechtfertigt ist. Assoziiert man mit dem Term  $3/2 \Delta\delta_{\text{Q}} \delta\Theta$  einen reduzierten Anisotropieparameter und setzt voraus, dass sowohl die spektrale Dichtefunktion als auch die Quadrupolkopplungskonstante in Formel (2.20) für die zugrunde liegenden isotropen und anisotropen Prozesse gleich sind, so kann ein Ausdruck für  $\Delta\omega_{\text{Q}}$  abgeleitet werden,

$$\frac{\Delta\omega_{\text{Q}}}{\omega_{\text{Q}}} \approx \sqrt{\frac{T_{2,\text{iso}}}{T_{2,\text{min}}}} \propto 3/2 \delta\Theta \quad (17.2)$$

der durch das Verhältnis der  $T_2$ -Minimumszeiten gegeben ist. Typischerweise in der Größenordnung von  $1 \mu\text{s}$  [Die95], ist  $T_{2,\text{iso}}$  deutlich kleiner als die Spin-Spin-Relaxationszeit im Tieftemperatur- $T_2$ -Minimum mit  $T_{2,\text{min}} = 180 \mu\text{s}$ . Als Resultat erhält man einen Sprungwinkel von  $\delta\Theta \sim 3^\circ$  für die dem anisotropen Prozess in Kapitel 13.2 zugeordnete  $\gamma$ -Relaxation.

Die Korrelationszeit  $\tau_2$  folgt schlussendlich aus der Kombination von Gleichung (17.1) mit dem Mittelwert  $\langle \sin(2\Theta) \rangle \approx 1/2$  und  $\Delta\omega_{\text{Q}}\tau_2 \approx 1$  zu

$$\tau_2 \approx \sqrt{\frac{4 T_{2,\text{min}}}{T_{2,\text{iso}}}} \quad (17.3)$$



**Abb. 17.1**  $t_p$ -Abhängigkeit der Restkorrelation stimulierter Echos im Glaszustand für  $T < T(T_{2,\min})$ . Neben  $Z(t_p)$  aus Zeeman-Messungen ( $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ) ist zusätzlich die Restkorrelation eines Spin-Alignment-Experiments ( $\circ$ ) abgebildet. Fehlerbalken resultieren aus der Ungenauigkeit einer numerischen Anpassung an die Echoamplituden u. a. aus Abbildung 13.2 (b) mit Gleichung (2.28). Ergebnisse aus random-walk Simulationen [Nel13] sind für  $\delta\Theta = 3^\circ$  und  $\delta\Theta = 5^\circ$  als gestrichelte bzw. durchgezogene Linie dargestellt.

Dadurch ergibt sich für die Temperatur, bei der das  $T_2$ -Minimum auftritt eine Zeitkonstante von  $\tau_2^{\text{Glas}} \approx 27 \mu\text{s}$ .

Neben der auf  $T_2$  basierenden groben Abschätzung des Sprungwinkels mit vielen Näherungen erlaubt die Evolutionszeit-Abhängigkeit der Endzustandsamplitude  $Z(t_p)$ , siehe Abbildung 17.1, ebenfalls die Bestimmung von  $\delta\Theta$ . Dazu ist ein Vergleich mit random-walk Simulationen nötig, für die ein Kegelmodell verwendet wurde [Nel13]: Die OD Bindungsachse befindet sich dabei auf dem Kegelmantel und das Deuteron kann zwischen  $N = 4$  gleich wahrscheinlichen Plätzen auf dem Rand der Kegelgrundfläche hin und her springen. Wenngleich auch keine perfekte Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment besteht, so befindet sich doch der Großteil der Endzustandsamplituden zwischen den simulierten  $Z(t_p)$ -Kurven. Ein Sprungwinkel von  $3^\circ$  bis  $5^\circ$  scheint demnach die molekulare Bewegung des  $\gamma$ -Prozesses gut zu beschreiben, in Konsens mit der  $T_2$  basierten Methode.

Die bei der Simulation angenommen vier Sprungplätze werden durch den Kehrwert der Endzustandsamplitude für lange Evolutionszeiten bestätigt: Mit  $Z \approx 0,25 \dots 0,4 \propto 1/N$  ergeben sich drei bis vier magnetisch unterscheidbare Orientierungen, die während eines Sprungprozesses besetzt werden können.

Abschließend sei angemerkt, dass die hier abgeleiteten geometrischen Details des  $\gamma$  Prozesses sowohl für COOD als auch für  $\alpha$ -D gelten, also *nicht* durch die Existenz von Wasserstoffbrücken Bindungen beeinflusst werden. Dies wird bestätigt durch dielektrische Messungen von Adrjanowicz *et al.* [Adr13], die in methyliertem Ibuprofen ( $\text{COO-CH}_3$ ) ebenfalls eine  $\gamma$ -Relaxation mit vergleichbarer Aktivierungsenergie nachweisen konnten.



---

## VII. Zusammenfassung

Die Untersuchung von Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichten und dynamischen Prozessen der in diesen Arbeiten betrachteten Debye-Flüssigkeiten mit Methoden der Infrarot- und kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie zielte darauf ab, die mikroskopischen Ursachen der Debye-Relaxation besser zu verstehen.

Anhand von Nahinfrarotspektren konnte ein Zusammenhang zwischen der Stärke des Debye-Prozesses, der sterischen Hinderung einer Hydroxylgruppe und supramolekularen Wasserstoffbrücken-gebundenen Strukturen hergestellt werden. Für 1-Alkohole wie Propanol, Butanol oder 2E1H mit stark ausgeprägten Debye-Relaxationen dominieren lineare transiente Ketten großer Wasserstoffbrücken-Kooperativität, die unabhängig vom Alkylrest bei Raumtemperatur aus ca. 3 Molekülen bestehen. Im sterisch gehinderten 4M3H konnte der bei 300 K nicht vorhandene Debye-Prozess auf kleine zyklische Dimerstrukturen zurückgeführt werden. 2-Alkohole wie 3M2B oder 5M2H aggregieren praktisch in gleichem Maße zu linearen und ringförmigen Suprastrukturen.

Die thermische Entwicklung der Bandenstruktur des ersten OH-Obertons zeigte beim Abkühlen der 1-Alkohole eine Verschiebung des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichts von Monomeren zu linearen Ketten mit bis zu 12 Molekülen, einhergehend mit einer Zunahme kooperativer Effekte und einer Abnahme der Anharmonizität des Schwingungspotentials. Da unterhalb von ca. 250 K unabhängig von der sterischen Hinderung der Hydroxylgruppe quasi keine ungebundenen Hydroxylgruppen mehr vorhanden sind, findet die Aggregation zu größeren supramolekularen Strukturen nun auf Kosten bereits existierender Wasserstoffbrücken-gebundener Assoziate, bevorzugt Dimere, statt. Entsprechend gering ist die Änderung der Reaktionsenthalpie bei dieser Neueinstellung des Populationsgleichgewichts.

Für 4M3H sind im Vergleich zu den 1-Alkoholen auch bei tiefen Temperaturen mehr kleine Aggregate geringer Wasserstoffbrücken-Kooperativität vorhanden und eine Zeitskala  $\tau_{\text{OH}}$  wie in 2E1H konnte nicht detektiert werden. Allerdings deutete die mit sinkender Temperatur stark zunehmende Anharmonizitätskonstante auf eine (partielle) Ringöffnung, begleitet vom Erscheinen eines schwach ausgeprägten Debye-Prozesses im dielektrischen Spektrum.

Neben Veränderungen von Assoziationsgleichgewichten bei Temperaturvariation wurde auch der Einfluss einer variablen Alkoholkonzentration in binären Mischsystemen untersucht. Vor allem durch Zugabe von bromierten Derivaten wird das Wasserstoffbrücken-Netzwerk maßgeblich destabilisierend beeinflusst. Dabei ist die Anzahl freier Monoalkohol-Moleküle oberhalb einer kritischen Konzentration praktisch konstant, was auf Kosten der Menge linearer Aggregate gleichbleibender Kooperativität und somit auch Kettenlänge geschieht. Bei genügend kleinen Alkoholkonzentrationen ist allerdings auch die kontinuierliche Neubildung transienter Ketten nicht mehr möglich.

Für das Mischsystem der Monoalkohole 4M3H mit 2H1D konnte kein direkter Beweis einer Verstärkung des Debye-Prozesses nachgewiesen werden. Allerdings war der Anteil zyklischer

Assoziante bei der kritischen Konzentration minimal, ein Indiz für eine Ringöffnung.

In der sekundären Amid-Mischung  $(\text{NMF})_{0,6}(\text{NMA})_{0,4}$  konnte ein den Monoalkoholen ähnliches supramolekulares Aggregationsverhalten nachgewiesen werden. So nimmt auch hier der Anteil linearer Suprastrukturen mit sinkender Temperatur zu, einhergehend mit einem Anstieg des aus Diffusionsmessungen berechneten hydrodynamischen Radius. Die Dissoziation von Dimeren zu Monomeren findet jedoch bei einer weitaus höheren Temperatur statt, was mit einer im Vergleich zu Monoalkoholen um 70 K verschobenen Verhaltensänderung verbunden ist. Ein detaillierter Vergleich des Aggregationsverhaltens beider Stoffklassen ist aufgrund der Komplexität ihrer Selbstorganisationsvorgänge in dieser Arbeit jedoch nicht möglich.

Durch gezielte Isotopenmarkierung wurde mit Hilfe der Deuteronen-NMR die Dynamik von Ibuprofen näher untersucht. Während Wasserstoffbrücken-Bindungen die Bewegung des Pharmazeutikums auf der Zeitskala der strukturellen Relaxation beeinflussen, sind diese für den schnellen  $\gamma$ -Prozess, bei der eine Kleinwinkelbewegung der Carboxyl- und der Propionylgruppe zwischen drei bis vier magnetisch unterscheidbaren Plätzen stattfindet, unbedeutend. Eine Signatur des schwachen Debye-Prozesses wurde nicht gefunden.

Insgesamt konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Stärke der Debye-Relaxation in Wasserstoffbrücken-gebundenen Substanzen und der Struktur supramolekularer Aggregate hergestellt werden. Die thermische Entwicklung dieser Suprastrukturen wurde über einen großen Temperaturbereich studiert und resultierte in einem komplexen Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht. Ein Zugriff auf die Dynamik des Debye-Prozesses ist mit den in dieser Arbeit durchgeführten Infrarot- und NMR-Experimenten nicht möglich.

Schlussendlich stellt sich noch die Frage: Ist also das Vorhandensein einer langsamen Debye-Relaxation generell nur an die Existenz von linearen Wasserstoffbrücken-gebundenen Suprastrukturen geknüpft? Für Monoalkohole und sekundäre Amide scheint dies tatsächlich der Fall zu sein. Allerdings ist diese These bereits bei der Beschreibung des Debye-Prozesses für überwiegend zyklisch aggregierendes Ibuprofen nicht mehr gültig. In einer kürzlich erschienen Studie [Abe14] wird vermutet, dass genau diese Wasserstoffbrücken-gebundenen Dimere verantwortlich sind für den Debye-Prozess in Ibuprofen. Während ähnliche Pharmazeutika wie etwa Flurbiprofen [Rod14] oder Acetaminophen [Kwo13] ebenfalls eine Debye-Relaxation aufweisen, ist diese in Ketoprofen nicht vorhanden [Sai13]. Die Aufklärung der mikroskopischen Ursachen des schwachen Debye-Prozesses in solchen Systemen wird auch in Zukunft ein interessantes Forschungsgebiet darstellen.



---

## VIII. Literaturverzeichnis

- [Abe14] M. T. O. Abe, N. T. Correia, L. C. Valdes, J. M. B. Ndjaka und F. Affouard. *Local molecular organizations of ibuprofen, flurbiprofen and ketoprofen in the liquid phase: Insights from molecular dynamics simulations*. Journal of Molecular Liquids (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.08.015>.
- [Abr61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon, Oxford, 1961).
- [Adr72] G. J. Adriaens und J. L. Bjorkstam. *Deuteron NMR in Formic and Acetic-Acid Single-Crystals*. Journal of Chemical Physics **56**, 1223 (1972).
- [Adr10] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, Z. Wojnarowska, M. Dulski, L. Hawelek, S. Paulus, M. Paluch und W. Sawicki. *Dielectric Relaxation and Crystallization Kinetics of Ibuprofen at Ambient and Elevated Pressure*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 6579 (2010).
- [Adr11] K. Adrjanowicz, Z. Wojnarowska und M. Paluch. *Thermodynamic Scaling of Molecular Dynamics in Supercooled Ibuprofen*. Journal of Physical Chemistry B **115**, 4559 (2011).
- [Adr13] K. Adrjanowicz, K. Kaminski, M. Dulski, P. Wlodarczyk, G. Bartkowiak, L. Popenda, S. Jurga, J. Kujawski, J. Kruk, M. K. Bernard und M. Paluch. *Communication: Synperiplanar to anti-periplanar conformation changes as underlying the mechanism of Debye process in supercooled ibuprofen*. Journal of Chemical Physics **139**, 111103 (2013).
- [Aff10] F. Affouard und N. T. Correia. *Debye Process in Ibuprofen Glass-Forming Liquid: Insights from Molecular Dynamics Simulation*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 11397 (2010).
- [Alp70] N. L. Alpert, W. E. Keiser und H. A. Szymanski. *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy* (Plenum Press, New York, USA, 1970), 2 Auflage.
- [And00] S. S. Andrews und S. G. Boxer. *Vibrational Stark Effects of Nitriles I. Methods and Experimental Results*. Journal of Physical Chemistry A **104**, 11853 (2000).
- [Arn51] J. T. Arnold und M. E. Packard. *Variations in Absolute Chemical Shift of Nuclear Induction Signals of Hydroxyl Groups of Methyl and Ethyl Alcohol*. Journal of Chemical Physics **19**, 1608 (1951).
- [Ass69] M. Asselin, G. Bélanger und C. Sandorfy. *Anharmonicity and Hydrogen Bonding - Isotopic Substitution*. Journal of Molecular Spectroscopy **30**, 96 (1969).
- [Ass71] M. Asselin und C. Sandorfy. *A Low Temperature Study of Self-Associated Alcohols in the Near-Infrared*. Journal of Molecular Structure **8**, 145 (1971).
- [Bar02a] S. J. Barlow, G. V. Bondarenko, Y. E. Gorbaty, T. Yamaguchi und M. Poliakov. *An IR Study of Hydrogen Bonding in Liquid and Supercritical Alcohols*. Journal of Physical Chemistry A **106**, 10452 (2002).
- [Bar02b] J. Barthel, R. Buchner und B. Wurm. *The dynamics of liquid formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide and N-Methylacetamide. A dielectric relaxation study*. Journal of Molecular Liquids **98–99**, 51 (2002).
- [Bas64] S. J. Bass, W. I. Nathan, R. M. Meighan und R. H. Cole. *Dielectric Properties of Alkyl Amides. II. Liquid Dielectric Constant and Loss*. Journal of Physical Chemistry **68**, 509 (1964).

- [Bau13a] S. Bauer, K. Burlafinger, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, W. Hiller, A. Loidl und R. Böhmer. *Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **138**, 094505 (2013).
- [Bau13b] S. Bauer, H. Wittkamp, S. Schildmann, M. Frey, W. Hiller, T. Heckscher, N. B. Olsen, C. Gainaru und R. Böhmer. *Broadband dynamics in neat 4-methyl-3-heptanol and in mixtures with 2-ethyl-1-hexanol*. Journal of Chemical Physics **139**, 134503 (2013).
- [Bau15a] S. Bauer, K. Moch, P. Münzner, S. Schildmann, C. Gainaru und R. Böhmer. *Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids **407**, 384 (2015).
- [Bau15b] S. Bauer, J. Stern, F. Böhm, C. Gainaru, M. Havenith, T. Loerting und R. Böhmer. *Vibrational study of anharmonicity, supramolecular structure, and hydrogen bonding in two octanol isomers* (2015). Vibrational Spectroscopy (eingereicht).
- [Bau15c] S. Bauer, M. Storek, C. Gainaru, H. Zimmermann und R. Böhmer. *Molecular dynamics in supercooled and glassy ibuprofen: Deuteron magnetic resonance and high-resolution rheology study* (2015). Journal of Physical Chemistry B (eingereicht).
- [Bec88] P. A. Beckmann. *Spectral Densities and Nuclear Spin Relaxation in Solids*. Physics Reports **171**, 85 (1988).
- [Ben11] C. J. Benmore und J. K. R. Weber. *Amorphization of Molecular Liquids of Pharmaceutical Drugs by Acoustic Levitation*. Physical Review X **1**, 011004 (2011).
- [Ber02] J. Bernstein. *Polymorphism in molecular crystals* (Oxford University Press, Clarendon, Oxford, 2002).
- [Böh98] R. Böhmer und G. Hinze. *Reorientations in Supercooled Glycerol Studied by Two-Dimensional Time-Domain Deuteron Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **109**, 241 (1998).
- [Böh01] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze und E. Rössler. *Dynamics of supercooled liquids and glassy solids*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **39**, 191 (2001).
- [Böh14] R. Böhmer, C. Gainaru und R. Richert. *Structure and dynamics of monohydroxy alcohols - Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye*. Physics Reports **545**, 125 (2014).
- [Bie14] S. P. Bierwirth, T. Büning, C. Gainaru, C. Sternemann, M. Tolan und R. Böhmer. *Supramolecular x-ray signature of susceptibility amplification in hydrogen-bonded liquids*. Physical Review E **90**, 052807 (2014).
- [Blo46] F. Bloch. *Nuclear induction*. Physical Review **70**, 460 (1946).
- [Blo48] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound. *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. Physical Review **73**, 679 (1948).
- [Bon92] A. S. Bonanno, J. M. Ollinger und P. R. Griffiths. *The Origin of Band Positions and Widths in Near Infrared Spectra*. K. Hildrum, T. Isaakson, T. Naes und A. Tandberg (Editoren), *Near Infrared Spectroscopy, Bridging the Gap Between Data Analysis and NIR Applications*, (19 – 28) (Ellis Horwood, New York, 1992).
- [Bou72] C. Bourdéron, J. J. Péron und C. Sandorfy. *Vibrational overtone study of association in liquid methanol*. Journal of Physical Chemistry **76**, 864 (1972).
- [Bou73] C. Bourdéron und C. Sandorfy. *Association and the assignment of the OH overtones in hydrogen bonded alcohols*. Journal of Chemical Physics **59**, 2527 (1973).

- [Brá08] A. R. Brás, J. P. Noronha, A. M. M. Antunes, M. M. Cardoso, A. Schönhals, F. Affouard, M. Dionísio und N. T. Correia. *Molecular Motions in Amorphous Ibuprofen As Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B **112**, 11087 (2008).
- [Bro89] C. Brot. *Hydrogen bonded clusters of alcohol molecules in inert solvents: a chain statistic approach*. Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters **11**, 246 (1989).
- [Bro05] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik* (Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2005), 6 Auflage.
- [Cal76] S. Califano. *Vibrational States* (John Wiley & Sons, New York, 1976).
- [Car11a] E. Carignani, S. Borsacchi und M. Geppi. *Detailed Characterization of the Dynamics of Ibuprofen in the Solid State by a Multi-Technique NMR Approach*. European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry **12**, 974 (2011).
- [Car11b] E. Carignani, S. B. A. Marini, B. Mennucci und M. Geppi.  *$^{13}\text{C}$  Chemical Shielding Tensors: A Combined Solid-State NMR and DFT Study of the Role of Small-Amplitude Motions*. Journal of Physical Chemistry C **115**, 25023 (2011).
- [Cha95] A. Chattopadhyay und S. G. Boxer. *Vibrational Stark Effect Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society **117**, 1449 (1995).
- [Cha97] I. Chang und H. Sillescu. *Heterogeneity at the glass transition: Translational and rotational self-diffusion*. Journal of Physical Chemistry B **101**, 8794 (1997).
- [Che00] L. Chen, T. Groß und H. D. Lüdemann.  *$T, p$ -Dependence of Self-Diffusion in the Lower  $N$ -methylsubstituted Amides*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **214**, 239 (2000).
- [Che13] Y. Chen, Y. Ozaki und M. A. Czarnecki. *Molecular structure and hydrogen bonding in pure liquid ethylene glycol and ethylene glycol-water mixtures studied using NIR spectroscopy*. Physical Chemistry - Chemical Physics **15**, 18694 (2013).
- [Cza94] M. Czarnecki, M. Czarnecka, Y. Liu, Y. Ozaki, M. Suzuki und M. Iwahishi. *FT-NIR study of dissociation of decan-1-ol in the liquid phase - I*. Spectrochimica Acta A **51**, 1005 (1994).
- [Cza98a] M. A. Czarnecki, H. Maeda, Y. Ozaki, M. Suzuki und M. Iwahashi. *Resolution Enhancement and Band Assignments for the First Overtone of OH Stretching Modes of Butanols by Two-Dimensional Near-Infrared Correlation Spectroscopy. 2. Thermal Dynamics of Hydrogen Bonding in  $n$ - and tert-Butyl Alcohol in the Pure Liquid States*. Journal of Physical Chemistry A **102**, 9117 (1998).
- [Cza98b] M. A. Czarnecki, H. Maeda, Y. Ozaki, M. Suzuki und M. Iwahashi. *Resolution Enhancement and Band Assignments for the First Overtone of OH Stretching Modes of Butanols by Two-Dimensional Near-Infrared Correlation Spectroscopy. Part 1: sec-butanol*. Journal of Applied Spectroscopy **52**, 994 (1998).
- [Cza00] M. A. Czarnecki. *Effect of Temperature and Concentration on Self-Association of Octan-1-ol Studied by Two-Dimensional Fourier Transform Near-Infrared Correlation Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A **104**, 6356 (2000).
- [Cza03] M. A. Czarnecki und K. Orzechowski. *Effect of Temperature and Concentration on Self-Association of Octan-3-ol Studied by Vibrational Spectroscopy and Dielectric Measurements*. Journal of Physical Chemistry A **107**, 1119 (2003).
- [Cza05] M. A. Czarnecki und K. Z. Haufa. *Effect of Temperature and Concentration on the Structure of  $N$ -Methylacetamide-Water Complexes: Near-Infrared Spectroscopic Study*. Journal of Physical Chemistry A **109**, 1015 (2005).

- [Cza06] M. A. Czarnecki, D. Wojtków und K. Haufa. *Rotational isomerism of butanols: Infrared, near-infrared and DFT study*. Chemical Physics Letters **431**, 294 (2006).
- [Cza11] M. A. Czarnecki. *Two-Dimensional Correlation Analysis of Hydrogen-Bonded Systems: Basic Molecules*. Applied Spectroscopy Reviews **46**, 67 (2011).
- [Dan55] W. Dannhauser und R. H. Cole. *Dielectric Properties of Liquid Butyl Alcohols*. Journal of Chemical Physics **23**, 1762 (1955).
- [Dan68a] W. Dannhauser. *Dielectric Relaxation in Isomeric Octyl Alcohols*. Journal of Chemical Physics **48**, 1918 (1968).
- [Dan68b] W. Dannhauser. *Dielectric Study of Intermolecular Association in Isomeric Octyl Alcohols*. Journal of Chemical Physics **48**, 1911 (1968).
- [Dan68c] W. Dannhauser und G. P. Johari. *Intermolecular association and dielectric relaxation in some liquid amides*. Canadian Journal of Chemistry **46**, 3143 (1968).
- [Dar40] B. T. Darling und D. M. Dennison. *The Water Vapor Molecule*. Physical Review **57**, 128 (1940).
- [Dav50] D. W. Davidson und R. H. Cole. *Dielectric relaxation in glycerine*. Journal of Chemical Physics **18**, 1417 (1950).
- [Dav51] D. W. Davidson und R. H. Cole. *Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol*. Journal of Chemical Physics **19**, 1484 (1951).
- [Dav88] C. M. C. Davies und S. G. Rutland. *Identification of an OH, CH combination band in the near infrared spectrum of ethanol*. Spectrochimica Acta **44A**, 1143 (1988).
- [Deb13] P. Debije. *Zur Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung*. Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft **15**, 777 (1913).
- [Den40] D. M. Dennison. *The Infra-Red Spectra of Polyatomic Molecules. Part II*. Reviews of Modern Physics **12**, 175 (1940).
- [Der10] P. Derollez, E. Dudognon, F. Affouard, F. Danède, N. T. Correia und M. Descamps. *Ab Initio Structure Determination of Phase II of Racemic Ibuprofen by X-ray Powder Diffraction*. Acta Crystallographica Section B **66**, 76 (2010).
- [Des99] G. R. Desiraju und T. Steiner. *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [Die95] G. Diezemann und H. Sillescu. *Dipolar interactions in deuteron spin systems. II. transverse relaxation*. Journal of Chemical Physics **103**, 6385 (1995).
- [Don97] J. Dong, Y. Ozaki und K. Nakashima. *Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid)*. Macromolecules **30**, 1111 (1997).
- [Dud08] E. Dudognon, F. Danède, M. Descamps und N. T. Correia. *Evidence for a New Crystalline Phase of Racemic Ibuprofen*. Pharmaceutical Research **25**, 2853 (2008).
- [Dud13] E. Dudognon, N. T. Correia, F. Danède und M. Descamps. *Solid-Solid Transformation in Racemic Ibuprofen*. Pharmaceutical Research **30**, 81 (2013).
- [Dun91] J. L. Duncan. *The determination of vibrational anharmonicity in molecules from spectroscopic observations*. Spectrochimica Acta A **47**, 1 (1991).
- [Dur65] G. Durocher und C. Sandorfy. *Anharmonicity and Hydrogen Bonding. Part II. Examples of Moderately Strong O-H ... Y Bonds*. Journal of Molecular Spectroscopy **15**, 22 (1965).



- [Edw70] J. T. Edwards. *Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation*. Journal of Chemical Education **47**, 261 (1970).
- [El 08] T. El Goresy und R. Böhmer. *Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: A dielectric study*. Journal of Chemical Physics **128**, 154520 (2008).
- [Fil10] I. A. W. Filot, A. R. A. Palmans, P. A. J. Hilbers, R. A. van Santen, E. A. Pidko und T. F. A. de Greef. *Understanding Cooperativity in Hydrogen-Bond-Induced Supramolecular Polymerization: A Density Functional Theory Study*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 13667 (2010).
- [Fol70] A. Foldes und C. Sandorfy. *Anharmonicity, solvent effects, and hydrogen bonding: NH stretching vibrations*. Canadian Journal of Chemistry **48**, 2197 (1970).
- [Fra72] F. Franks. *Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 1: The Physics and Physical Chemistry of Water*. Bd. 1; Bd. 7 (Plenum Press, New York, 1972).
- [Fre71] R. Freeman und H. D. W. Hill. *Fourier transform study of NMR spin-lattice relaxation by progressive saturation*. Journal of Chemical Physics **54**, 3367 (1971).
- [Fri06] H. Friebolin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [Fuj92] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu und G. Fleischer. *Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition*. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter **88**, 195 (1992).
- [Gai] C. Gainaru. Private Kommunikation.
- [Gai10a] C. Gainaru und R. Böhmer. *Coupling of the electrical conductivity to the structural relaxation, absence of physical aging on the time scale of the Debye process, and number of correlated molecules in the supercooled monohydroxy alcohol 2-ethylhexanol*. Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 542 (2010).
- [Gai10b] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. A. Rössler und R. Böhmer. *Nuclear-magnetic-resonance measurements reveal origin of the Debye process in monohydroxy alcohols*. Physical Review Letters **105**, 258303 (2010).
- [Gai11] C. Gainaru, S. Kastner, F. Mayr, P. Lunkenheimer, S. Schildmann, H. J. Weber, W. Hiller, A. Loidl und R. Böhmer. *Hydrogen-bond equilibria and life times in a monohydroxy alcohol*. Physical Review Letters **107**, 118304 (2011).
- [Gai12] C. Gainaru, T. Hecksher, N. B. Olsen, R. Böhmer und J. C. Dyre. *Shear and dielectric responses of propylene carbonate, tripropylene glycol, and a mixture of two secondary amides*. Journal of Chemical Physics **137**, 064508 (2012).
- [Gai14] C. Gainaru, R. Figuli, T. Hecksher, B. Jakobsen, J. C. Dyre, M. Wilhelm und R. Böhmer. *Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response*. Physical Review Letters **112**, 098301 (2014).
- [Gao13] Y. Gao, W. Tu, Z. Chen, Y. Tian, R. Liu und L. Wang. *Dielectric relaxation of long-chain glass-forming monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **139**, 164504 (2013).
- [Gei93] B. Geil und G. Hinze. *Influence of data treatment on the shape of  $^2\text{H}$  NMR  $T_1$  curves*. Chemical Physics Letters **216**, 51 (1993).
- [Gei98] B. Geil, F. Fujara und H. Sillescu.  *$^2\text{H}$  NMR Time Domain Analysis of Ultraslow Reorientations in Supercooled Liquids*. Journal of Magnetic Resonance **130**, 18 (1998).
- [Ger81] D. Gerritzen und H. H. Limbach. *Kinetic and Equilibrium Isotope Effects of Proton-Exchange and Autoprotolysis of Pure Methanol Studied by Dynamic NMR-Spectroscopy*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics **85**, 527 (1981).

- [Gra89] H. Graener, T. Q. Ye und A. Laubereau. *Ultrafast dynamics of hydrogen bonds directly observed by timeresolved infrared spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **90**, 3413 (1989).
- [Gra91] H. Graener. *Anharmonicity and Overtone Spectra of OH Stretching Vibrations*. Journal of Physical Chemistry **95**, 3450 (1991).
- [Gro88] W. Groh. *Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers*. Die Makromolekulare Chemie **189**, 2861 (1988).
- [Gup98] R. B. Gupta und R. L. Brinkley. *Hydrogen-Bond Cooperativity in 1-Alkanol+n-Alkane Binary Mixtures*. Aiche Journal **44**, 207 (1998).
- [Hae76] U. Haeberlen. *High resolution NMR in solids: selective averaging* (Academic Press, New York, 1976).
- [Hag97] H. Hagemann, J. Mareda, C. Chiancone und H. Bill. *Conformational studies of 2-butanol using temperature-dependent Raman measurements and MM3 calculations*. Journal of Molecular Structure **410–411**, 357 (1997).
- [Hah50] E. L. Hahn. *Spin echoes*. Physical Review **80**, 580 (1950).
- [Hak06] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2006), 5. Auflage.
- [Han67] P. Handler und D. E. Aspnes. *Electric-Field-Induced Spectral Shifts of the OH Vibrational Absorption Line in Alcohols*. Journal of Chemical Physics **47**, 473 (1967).
- [Har90] D. E. Hare und C. M. Sorensen. *Raman spectroscopic study of dilute HOD in liquid H<sub>2</sub>O in the temperature range 31.5°C to 160°C*. Journal of Chemical Physics **93**, 6954 (1990).
- [Hau09] K. Z. Haufa und M. A. Czarnecki. *Effect of temperature and water content on the structure of 1,2-propandiol and 1,3-propandiol: Near-infrared spectroscopic study*. Vibrational Spectroscopy **51**, 80 (2009).
- [Héd11] A. Hédoux, Y. Guinet, P. Derollez, E. Dudognon und N. T. Correia. *Raman Spectroscopy of Racemic Ibuprofen: Evidence of Molecular Disorder in Phase II*. International Journal of Pharmaceutics **421**, 45 (2011).
- [Héd13] A. Hédoux, Y. Guinet, L. Paccou, P. Derollez und F. Danède. *Vibrational and structural properties of amorphous n-butanol: A complementary Raman spectroscopy and X-ray diffraction study*. Journal of Chemical Physics **138**, 214506 (2013).
- [Her47] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (D. Van Nostrand Company Inc., New York, USA, 1947).
- [Her10] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik* (Springer, Berlin-Heidelberg, 2010).
- [Hir01] H. Hiramatsu, C. Kato und H. Hamaguchi. *Development of infrared electroabsorption spectroscopy for liquids*. Chemical Physics Letters **347**, 403 (2001).
- [Hir02] H. Hiramatsu und H. Hamaguchi. *Association structures of N-methylacetamide in solution studied by infrared electroabsorption spectroscopy*. Chemical Physics Letters **361**, 457 (2002).
- [Hol04] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England, 2004), 4. Auflage.
- [Hun06] N. T. Hunt und K. Wynne. *The effect of temperature and solvation on the ultrafast dynamics of N-methylacetamide*. Chemical Physics Letters **431**, 155 (2006).

- [Hut07] H. Huth, L. M. Wang, C. Schick und R. Richert. *Comparing calorimetric and dielectric polarization modes in viscous 2-ethyl-1-hexanol*. Journal of Chemical Physics **126**, 104503 (2007).
- [Iwa93] M. Iwahashi, N. Hachiya, Y. Hayashi, H. Matsuzawa, M. Suzuki, Y. Fujimoto und Y. Ozaki. *Dissociation of Dimeric cis-9-Octadecenoic Acid in Its Pure Liquid State As Observed by Near-Infrared Spectroscopic Measurements*. Journal of Physical Chemistry **97**, 3129 (1993).
- [Iwa95] M. Iwahashi, N. Hachiya, Y. Hayashi, H. Matsuzawa, Y. Liu, M. A. Czarnecki, Y. Ozaki, T. Horiuchi und M. Suzuki. *Self-Association of cis-9-Octadecen-1-ol in the Pure Liquid State and in Decane Solutions As Observed by Viscosity, Self-Diffusion, Nuclear Magnetic Resonance, Electron Spin Resonance, and Near-Infrared Spectroscopic Measurements*. Journal of Physical Chemistry **99**, 4155 (1995).
- [Jal07] E. Jalviste und N. Ohta. *Theoretical foundation of electroabsorption spectroscopy: Self-contained derivation of the basic equations with the direction cosine method and the Euler angle method*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **8**, 30 (2007).
- [Jef97] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding* (Oxford University Press, New York, USA, 1997).
- [Joh68] G. P. Johari und W. Dannhauser. *Dielectric Study of the Pressure Dependence of Intermolecular Association in Isomeric Octyl Alcohols*. Journal of Chemical Physics **48**, 5114 (1968).
- [Joh05] U. John und K. P. R. Nair. *Near IR overtone spectral investigations of cyclohexanol using local mode model - evidence for variation of anharmonicity with concentration due to hydrogen bonding*. Spectrochimica Acta Part A **61**, 2555 (2005).
- [Joh07] G. P. Johari, S. Kim und R. M. Shanker. *Dielectric relaxation and crystallization of ultraviscous melt and glassy states of aspirin, ibuprofen, progesterone, and quinidine*. Journal of Pharmaceutical Sciences **96**, 1159 (2007).
- [Kar02] A. Karpfen. *Cooperative effects in hydrogen bonding*. Advances in Chemical Physics **123**, 469 (2002).
- [Kay54] W. Kaye. *Near-infrared spectroscopy, A Review: I. Spectral identification and analytical applications*. Spectrochimica Acta **6**, 257 (1954).
- [Köh10] M. Köhler, P. Lunkenheimer, Y. Goncharov, R. Wehn und A. Loidl. *Glassy dynamics in mono-, di- and tri-propylene glycol: From the  $\alpha$ - to the fast  $\beta$ -relaxation*. Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 529 (2010).
- [Kim97] R. Kimmich. *Tomography, Diffusometry, Relaxometry* (Springer Verlag, Berlin, 1997).
- [Kim13] H. Kim und M. Cho. *Infrared Probes for Studying the Structure and Dynamics of Biomolecules*. Chemical Reviews **113**, 5817 (2013).
- [Kla62] J. R. Klauder und P. W. Anderson. *Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments*. Physical Review **125**, 912 (1962).
- [Kle87] H. Kleeberg, D. Klein und W. A. P. Luck. *Quantitative Infrared Spectroscopic Investigation of Hydrogen-Bond Cooperativity*. Journal of Physical Chemistry **91**, 3200 (1987).
- [Kol14] F. Kollipost, K. Papendorf, Y.-F. Lee, Y.-P. Lee und M. A. Suhm. *Alcohol dimers - how much diagonal OH anharmonicity?* Physical Chemistry Chemical Physics **16**, 15948 (2014).
- [Kri60] S. Krimm. *Infrared Spectra of High Polymers*. Fortschritte in der Hochpolymer Forschung **2**, 51 (1960).

- [Kwo13] H. J. Kwon, T. H. Kim, J. H. Ko und Y. H. Hwang. *Relaxation phenomena in supercooled liquid and glassy acetaminophen studied by dielectric, photon correlation and Brillouin light scattering spectroscopies*. Chemical Physics Letters **556**, 117 (2013).
- [Lat20] W. M. Latimer und W. H. Rodebush. *Polarity and Ionization from the Standpoint of the Lewis Theory of Valence*. Journal of the American Chemical Society **42**, 1419 (1920).
- [Led11] C. Lederle, W. Hiller, C. Gainaru und R. Böhmer. *Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: II. A comparison of rotational and translational motions*. Journal of Chemical Physics **134**, 064512 (2011).
- [Leh10] J. Lehtola, M. Hakala und K. Hämäläinen. *Structure of Liquid Linear Alcohols*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 6426 (2010).
- [Lei76] L. Leiserowitz. *Molecular Packing Modes: Carboxylic Acids*. Acta Crystallographica Section B **32**, 775 (1976).
- [Ler97] S. Lerdkanchanaporn und D. Dollimore. *A thermal analysis study of Ibuprofen*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **49**, 879 (1997).
- [Liu94] Y. Liu, M. A. Czarnecki und Y. Ozaki. *Fourier Transform Near-Infrared Spectra of N-methylacetamide: Dissociation and Thermodynamic Properties in Pure Liquid Form and in CCl<sub>4</sub> Solutions*. Applied Spectroscopy **48**, 1095 (1994).
- [Liu96] Y. Liu, Y. Ozaki und I. Noda. *Two-Dimensional Fourier-Transform Near-Infrared Correlation Spectroscopy Study of Dissociation of Hydrogen-Bonded N-Methylacetamide in the Pure Liquid State*. Journal of Physical Chemistry **100**, 7326 (1996).
- [Luc68] W. A. P. Luck und W. Ditter. *Zur Bestimmung der Wasserstoffbrückenbindung im Oberschwingungsgebiet*. Journal of Molecular Structure **1**, 261 (1967-1968).
- [Lud97a] R. Ludwig, F. Weinhold und T. C. Farrar. *Structure of Liquid N-Methylacetamide: Temperature Dependence of NMR Chemical Shifts and Quadrupole Coupling Constants*. Journal of Physical Chemistry A **101**, 8861 (1997).
- [Lud97b] R. Ludwig, F. Weinhold und T. C. Farrar. *Theoretical study of hydrogen bonding in liquid and gaseous N-methylformamide*. Journal of Chemical Physics **107**, 499 (1997).
- [Lud98] R. Ludwig, O. Reis, R. Winter, F. Weinhold und T. C. Farrar. *Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids: Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Liquid N-Methyl-acetamide Studied by IR Spectra*. Journal of Physical Chemistry B **102**, 9312 (1998).
- [Lun02] P. Lunkenheimer und A. Loidl. *Dielectric spectroscopy of glass-forming materials:  $\alpha$ -relaxation and excess wing*. Journal of Chemical Physics **284**, 205 (2002).
- [Mac98] R. S. Macomber. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy* (John-Wiley and Sons, New York, 1998).
- [Mae99] H. Maeda, Y. Wang, Y. Ozaki, M. Suzuki, M. A. Czarnecki und M. Iwahashi. *A near-infrared study of hydrogen bonds in alcohols - comparison of chemometric and spectroscopic analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **45**, 121 (1999).
- [Mei82] B. H. Meier, F. Graf und R. R. Ernst. *Structure and dynamics of intramolecular hydrogen bonds in carboxylic acid dimers: A solid state NMR study*. Journal of Chemical Physics **76**, 767 (1982).
- [Mic07] N. Michniewicz, M. A. Czarnecki und J. P. Hawranek. *Near-infrared spectroscopic study of liquid porpanols*. Journal of Molecular Structure **181**, 844 (2007).

- [Mil02] C. E. Miller. *Chemical Principles of Near-Infrared Technology*. J. M. Chalmers und P. R. Griffiths (Editoren), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Volume 1, Kapitel 2, (19–37) (Wiley, Chichester, 2002).
- [Miz50] S.-I. Mizushima, T. Simanouti, S. Nagakura, K. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba und O. Fujioka. *The Molecular Structure of N-Methylacetamide*. Journal of the American Chemical Society **72**, 3490 (1950).
- [Möl71] K. D. Möller und W. G. Rothschild. *Far-Infrared Spectroscopy* (Wiley-Interscience, New York, USA, 1971).
- [Mon87] J. Monecke. *Theory of Fermi Resonances in Raman and Infrared Spectra*. Journal of Raman Spectroscopy **18**, 477 (1987).
- [Mor29] P. M. Morse. *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*. Physical Review **34**, 57 (1929).
- [Moy73] C. Moynihan, L. Boesch und N. LaBerge. *Decay function for electric-field relaxation in-vitreous ionic conductors*. Physics and Chemistry of Glasses **14**, 122 (1973).
- [Mur93] S. S. N. Murthy und S. K. Nayak. *Experimental study of the nature of the glass transition process in monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **99**, 5362 (1993).
- [Mur02] S. S. N. Murthy und M. Tyagi. *Experimental study of the high frequency relaxation process in monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **117**, 3837 (2002).
- [Nel13] H. Nelson, S. Schildmann, A. Nowaczyk, C. Gainaru, B. Geil und R. Böhmer. *Small-Angle Water Reorientations in KOH Doped Hexagonal Ice and Clathrate Hydrates*. Physical Chemistry Chemical Physics **15**, 6355 (2013).
- [Now10] A. Nowaczyk. *Die Gastdynamik von Tetrahydrofuran in Clathrat-Hydraten*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2010).
- [Oh90] D. H. Oh und S. G. Boxer. *Electrochromism in the Near-Infrared Absorption Spectra of Bridged Ruthenium Mixed Valence Complexes*. Journal of the American Chemical Society **112**, 8161 (1990).
- [Oma80] M. M. Omar. *Dielectric Properties of Pure Liquid N-Methyl Acetamide*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I **76**, 711 (1980).
- [Pak48] G. E. Pake. *Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: Fine structure of the proton line*. Journal of Chemical Physics **16**, 327 (1948).
- [Pal06] F. Palombo, P. Sassi, M. Paolantoni, A. Morresi und R. S. Cataliotti. *Comparison of Hydrogen Bonding in 1-Octanol and 2-Octanol as Probed by Spectroscopic Techniques*. Journal of Physical Chemistry B **110**, 18017 (2006).
- [Pao72] T. D. Paolo, C. Bourdéron und C. Sandorfy. *Model calculations on influence of mechanical and electrical anharmonicity on infrared intensities - relation to hydrogen-bonding*. Canadian Journal of Chemistry **50**, 3161 (1972).
- [Pao05] M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi und R. S. Cataliotti. *Infrared study of 1-octanol liquid structure*. Chemical Physics **310**, 169 (2005).
- [Paw13] S. Pawlus, M. Wikarek, C. Gainaru, M. Paluch und R. Böhmer. *How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol?* Journal of Chemical Physics **139**, 064501 (2013).
- [Pow07] G. Power, J. K. Vij und G. P. Johari. *Relaxations and nano-phase-separation in ultraviscous heptanol-alkyl halide mixture*. Journal of Chemical Physics **126**, 034512 (2007).

- [Pre12] M. Preuß, C. Gainaru, T. Hecksher, S. Bauer, J. C. Dyre, R. Richert und R. Böhmer. *Experimental studies of Debye-like process and structural relaxation in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-hexyl bromide*. Journal of Chemical Physics **137**, 144502 (2012).
- [Pös94] M. Pöschl und H. G. Hertz. *Intramolecular thermal motions in liquid n-propanol (+ glycerol), a proton magnetic relaxation study. 2*. Journal of Physical Chemistry **98**, 8195 (1994).
- [Pyl10] T. Pylkkänen, J. Lehtola, M. Hakala, A. Sakko, G. Monaco, S. Huotari und K. Hämäläinen. *Universal Signature of Hydrogen Bonding in the Oxygen K-Edge Spectrum of Alcohols*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 13076 (2010).
- [Ran53] D. H. Rank, H. D. Rix und T. A. Wiggins. *Some Bands of Methyl Bromide in the Near Infrared under High Resolution*. Journal of the Optical Society of America **43**, 157 (1953).
- [Rod14] A. C. Rodrigues, M. T. Viciosa, F. Danède, F. Affouard und N. T. Correia. *Molecular mobility of amorphous S-flurbiprofen: a dielectric relaxation spectroscopy approach*. Molecular Pharmaceutics **11**, 112 (2014).
- [Roo97] L. J. Root und B. J. Berne. *Effect of pressure on hydrogen bonding in glycerol: A molecular dynamics investigations*. Journal of Chemical Physics **107**, 4350 (1997).
- [Rös90] E. Rössler. *Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids*. Physical Review Letters **65**, 1595 (1990).
- [Rös94] E. Rössler und P. Eiermann. *Reorientational Dynamics in Supercooled m-Tricresyl Phosphate ? Its Relation to Main and Secondary Relaxation ?  $^{31}\text{P}$  Nuclear-Magnetic-Resonance Study of Relaxation, Line-Shape, and Stimulated Echo*. Journal of Chemical Physics **100**, 5237 (1994).
- [Sai13] U. Sailaja, M. S. Thayyil, N. S. K. Kumar und G. Govindaray. *Molecular Dynamics in Liquid and Glassy States of Non-Steroidial Anti-Inflammatory Drug: Ketoprofen*. European Journal of Pharmaceutical Sciences **49**, 333 (2013).
- [San06] C. Sandorfy. *Hydrogen bonding: How much anharmonicity?* Journal of Molecular Structure **790**, 50 (2006).
- [Sar73] E. J. Sare und C. A. Angell. *Glass-Forming Composition Regions and Glass Transition Temperature in Nonaqueous Electrolyte Solutions*. Journal of Solution Chemistry **2**, 53 (1973).
- [Sch76] P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy. *The Hydrogen Bond - Recent developments in theory and experiments II: Structure and spectroscopy* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam New York Oxford, 1976).
- [Sch90] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann und H. Sillescu. *Nonexponential  $^2\text{H}$  Spin-Lattice Relaxation as a Signature of the Glassy State*. Chemical Physics Letters **166**, 381 (1990).
- [Sch95] B. Schiener und R. Böhmer. *Dielectric relaxation in supercooled 1-propanol*. Journal of Non-Crystalline Solids **182**, 180 (1995).
- [Sch11] S. Schildmann, A. Reiser, R. Gainaru, C. Gainaru und R. Böhmer. *Nuclear magnetic resonance and dielectric noise study of spectral densities and correlation functions in the glass forming monoalcohol 2-ethyl-1-hexanol*. Journal of Chemical Physics **135**, 174511 (2011).
- [Sch12] S. Schildmann. *Aufklärung der molekularen Dynamik in glasbildenden Monoalkoholen mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2012).
- [Sei97] C. G. Seipelt und M. D. Zeidler. *Correlation Times and Quadrupole Coupling Constants in Liquid N-Methylformamide and N-Methylacetamide*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry **101**, 1501 (1997).

- [Sie02] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata und H. M. Heise. *Near-Infrared Spectroscopy - Principles, Instruments, Applications* (Wiley, Weinheim, 2002).
- [Sie08] F. Siebert und P. Hildebrandt. *Vibrational Spectroscopy in Life Science* (Wiley, Weinheim, 2008).
- [Sil12] P. Sillrén, J. Bielecki, J. Mattsson, L. Börjesson und A. Matic. *A statistical model of hydrogen bond networks in liquid alcohols*. Journal of Chemical Physics **136**, 094514 (2012).
- [Sil14] P. Sillrén, A. Matic, M. Karlsson, M. Koza, M. Maccarini, P. Fouquet, M. Götz, T. Bauer, R. Gulich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, J. Mattsson, C. Gainaru, E. Vynokur, S. Schildmann, S. Bauer und R. Böhmer. *Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, near-infrared, and dielectric spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **140**, 124501 (2014).
- [Sin12] L. P. Singh und R. Richert. *Watching Hydrogen-Bonded Structures in an Alcohol Convert from Rings to Chains*. Physical Review Letters **109**, 167802 (2012).
- [Sin13] L. P. Singh, C. Alba-Simionesco und R. Richert. *Dynamics of glass-forming liquids. XVII. Dielectric relaxation and intermolecular association in a series of isomeric octyl alcohols*. Journal of Chemical Physics **139**, 144503 (2013).
- [SR94] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).
- [Ste65] E. O. Stejskal und J. E. Tanner. *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient*. Journal of Chemical Physics **42**, 288 (1965).
- [Suh09] M. A. Suhm. *Hydrogen Bond Dynamics in Alcohol Clusters*. Advances in Chemical Physics **142**, 1 (2009).
- [Tor82] D. A. Torchia und A. Szabo. *Spin-lattice relaxation in solids*. Journal of Magnetic Resonance **49**, 107 (1982).
- [Tra08] S. Trabelsi, F. Hammami, S. Nasr und M. C. Bellissent-Funel. *Neutron and X-ray scattering experiments on fully deuterated liquid N-methylacetamide CD<sub>3</sub>CONDCD<sub>3</sub> at various temperatures and under pressure*. Journal of Molecular Structure **891**, 388 (2008).
- [Tyr84] H. Tyrrell und K. Harris. *Diffusion in liquids: A theoretical and experimental study* (Butterworths, London, 1984).
- [Vah95] K. S. Vahvaselkä, R. Serimaa und M. Torkkeli. *Determination of Liquid Structures of the Primary Alcohols Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol and 1-Octanol by X-ray Scattering*. Journal of Applied Crystallography **28**, 189 (1995).
- [vdM74] J. H. van der Maas und E. T. G. Lutz. *Structural information from OH stretching frequencies monohydric saturated alcohols*. Spectrochimica Acta A **30**, 2005 (1974).
- [Vue07] M. L. Vueba, M. E. Pina und L. A. E. B. de Carvalho. *Titel fehlt noch*. Journal of Pharmaceutical Sciences **97**, 834 (2007).
- [Vyn13] Y. Vynokur. *Nah-Infrarot-Spektroskopie der OH- und NH-Streckschwingung in wasserstoffbrückenbildenden Systemen*. Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund (2013).
- [Wal04] G. E. Walrafen. *Effects of equilibrium H-bond distance and angle changes on Raman intensities of water*. Journal of Chemical Physics **120**, 4868 (2004).
- [Wan04] L. M. Wang und R. Richert. *Dynamics of glass-forming liquids. IX. Structural versus dielectric relaxation in monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **121**, 11170 (2004).

- [Wan05] L.-M. Wang und R. Richert. *Identification of dielectric and structural relaxations in glass-forming secondary amides*. Journal of Chemical Physics **123**, 054516 (2005).
- [Wan08] L.-M. Wang, Y. Tian, R. Liu und R. Richert. *Calorimetric versus kinetic glass transitions in viscous monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **128**, 084503 (2008).
- [Was78] R. G. Wassink und P. Bordewijk. *Dielectric Relaxation Of Some Amides In Carbon Tetrachloride*. Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes **13**, 299 (1978).
- [Wei06] M. Weimann, M. Farnik, M. A. Suhm, M. E. Alikhani und J. Sadlej. *Cooperative and anitcooperative mixed trimers of HCl and methanol*. Journal of Molecular Structure **790**, 18 (2006).
- [Wil08] J. F. Willart und M. Descamps. *Solid state amorphization of pharmaceuticals*. Molecular Pharmaceutics **5**, 905 (2008).
- [Wit12] H. Wittkamp. *Dielektrische Untersuchung von Glasbildnern mit Debye-Prozessen*. Masterarbeit, Technische Universität Dortmund (2012).
- [Woo72] L. A. Woodward. *Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy* (University Press, Oxford, 1972).
- [Wor66] J. D. Worley und I. M. Klotz. *Near-Infrared Spectra of H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O Solutions*. Journal of Chemical Physics **45**, 2868 (1966).
- [Wor08] J. Workman und L. Weyer. *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy* (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2008).
- [Yu12] Z. Yu, M. Ning und W. Wei-Zhou. *Correlation between Bond-Length Change and Vibrational Frequency Shift in Hydrogen-Bonded Complexes Revisited*. Acta Physico - Chimica Sinica **28**, 499 (2012).



---

## IX. Publikationen

- (2012) M. Preuß, C. Gainaru, T. Hecksher, S. Bauer, J. C. Dyre, R. Richert und R. Böhmer. *Experimental studies of Debye-like process and structural relaxation in mixtures of 2-ethyl-1-hexanol and 2-ethyl-1-hexyl bromide*. Journal of Chemical Physics **137**, 144502 (2012).
- (2013) S. Bauer, K. Burlafinger, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, W. Hiller, A. Loidl und R. Böhmer. *Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols*. Journal of Chemical Physics **138**, 094505 (2013).
- S. Bauer, H. Wittkamp, S. Schildmann, M. Frey, W. Hiller, T. Hecksher, N. B. Olsen, C. Gainaru und R. Böhmer. *Broadband dynamics in neat 4-methyl-3-heptanol and in mixtures with 2-ethyl-1-hexanol*. Journal of Chemical Physics **139**, 134503 (2013).
- (2014) P. Sillrén, A. Matic, M. Karlsson, M. Koza, M. Maccarini, P. Fouquet, M. Götz, Th. Bauer, R. Gulich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, J. Mattsson, C. Gainaru, E. Vynokur, S. Schildmann, S. Bauer und R. Böhmer. *Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, near-infrared, and dielectric spectroscopy*. Journal of Chemical Physics **140**, 124501 (2014).
- (2015) S. Bauer, K. Moch, P. Münzner, S. Schildmann, C. Gainaru und R. Böhmer. *Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids **407**, 384 (2015).
- S. Bauer, M. Storek, C. Gainaru, H. Zimmermann und R. Böhmer. *Molecular motions in supercooled and glassy ibuprofen: Deuteron magnetic resonance and high-resolution rheology study*. Journal of Physical Chemistry B. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01072>.
- S. Bauer, J. Stern, F. Böhm, C. Gainaru, M. Havenith, T. Loerting und R. Böhmer. *Vibrational study of anharmonicity, supramolecular structure, and hydrogen bonding in two octanol isomers*. Vibrational Spectroscopy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2015.05.001>.



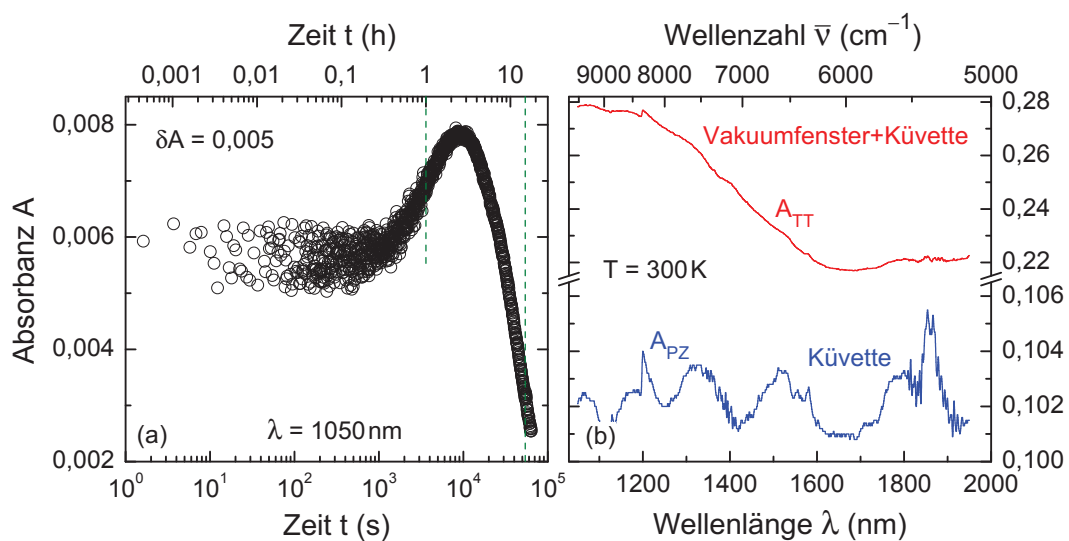
# X. Anhang

## 18. Untergrund- und Dichte-Korrektur der Nahinfrarotspektren

Das zur Aufnahme der Nahinfrarotspektren verwendete CARY 2300 UV/VIS-NIR-Photospektrometer der Firma Varian besitzt einen Drift der gemessenen Absorbanz, siehe Abbildung 18.1 (a). Die bei einer Wellenlänge von 1050 nm aufgenommene  $A(t)$ -Kurve streut bis ca. einer halben Stunde deutlich um einen Wert von 0,0055 und fällt nach einem Maximum bei  $\sim 3$  h steil ab. Dementsprechend kann nach einer Warmlaufphase des Spektrometers von ungefähr einer Stunde mit den Messungen begonnen werden. Da die Dauer der Experimente in dieser Arbeit typischerweise nicht länger als 15 h beträgt, ergibt sich eine durch das Spektrometer verursachte Absorbanz-Drift von  $\delta A \approx 0,005$ , die nicht in die Korrektur mit einfließt.

Berücksichtigt werden muss allerdings die Absorption der leeren Probenzelle  $A_{PZ}$  für Messungen mit  $T \geq 300$  K. Dabei handelt es sich, sofern nicht anders angegeben, stets um eine Küvette vom Typ 110-QX der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von  $d = 2$  mm, deren wellenlängenabhängige Absorbanz in Abbildung 18.1 (b) zu sehen ist. Für Experimente unterhalb von 300 K kommt aufgrund des Tieftemperatur-Aufbaus, für Details siehe [Bau13a], zusätzlich zu  $A_{PZ}$  die Absorption der Vakuumfenster, resultierend in  $A_{TT}$ , hinzu.

Nach Aufnahme der Nahinfrarotspektren werden diese je nach Experiment zunächst bezüglich des Untergrundes korrigiert. Da allerdings auch Reflexionen an Vakuum-Glas- oder



**Abb. 18.1.** (a) Zeitabhängigkeit der ohne Probe gemessenen Absorbanz  $A(\lambda = 1050 \text{ nm})$  des Spektrometers bei Raumtemperatur. Die gestrichelten Linien geben den Experimentier-Zeitraum wider. (b) Untergrundbeiträge der Vakuumfenster inkl. leerer Probenzelle ( $p = 0,1 \text{ mbar}$ ) und der leeren Küvette alleine bei 300 K.

Glas-Flüssigkeit-Grenzschichten auftreten, ist die Korrektur nicht perfekt und führt zu teilweise negativen Absorbanz-Werten. Um dies zu beheben, werden die Spektren anschließend bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{skal}} = 1050 \text{ nm}$ , bei der keine Absorption im Nahinfrarot stattfindet [Wor08], auf Null skaliert.

Zusätzlich müssen die Nahinfrarotspektren aufgrund einer falschen Justage des Spektrometers um wenige Nanometer (typischerweise ca. +4 bis +6 nm) verschoben werden. Hierfür bietet sich vor jeder Messung die Aufnahme eines Referenzspektrums wie etwa BuOH an, dessen Bandenmaxima gut dokumentiert sind, siehe z.B. [Cza98a].

Bei Variation der Temperatur verändert sich die Dichte  $\rho$  der zu untersuchenden Probe, was nach Gleichung (1.5) auch die Absorbanz beeinflusst. Typischerweise zeigt die Intensität des zweiten CH-Obertons  $3\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$  bei ca. 1190 nm, siehe Kapitel 6, keine Temperaturabhängigkeit und eignet sich für eine Dichte-Korrektur, bei der die Nahinfrarotspektren bezüglich der Absorbanz  $A(\lambda_0 \approx 1190 \text{ nm}, T_0 = 300 \text{ K})$  normiert werden [Bar02a, Pao05].

Ausgehend von der gemessenen Absorbanz  $A_{\text{exp}}(\lambda, T)$  ergibt sich mit der Korrektur bzgl. des Untergrundes und der Dichte-Korrektur die tatsächliche Absorbanz  $A(\lambda, T)$  schließlich zu

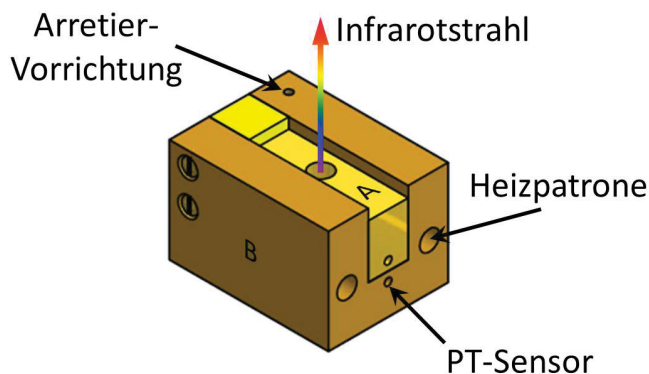
$$A(\lambda, T) = A_{\text{skal}}(\lambda, T) \cdot \frac{A_{\text{skal}}(\lambda_0, T)}{A_{\text{skal}}(\lambda_0, T_0)} \quad \text{mit}$$

$$A_{\text{skal}}(\lambda, T) = A_{\text{exp}}(\lambda, T) - A_{\text{PZ}}, A_{\text{TT}} + A(\lambda_{\text{skal}}, T).$$

## 19. Aufbau und Implementierung einer Heizzelle

Zur Vergrößerung des Temperaturbereichs für Nahinfrarot-Experimente wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Heizzelle konstruiert, siehe Abbildung 19.1, mit der die zu untersuchenden Proben bis auf 390 K (und darüber hinaus) erwärmt werden können.

Zwischen die beiden Teile A und B, die aus einer thermisch gut leitenden Messinglegierung ( $\text{CuZn}_4\text{OPb}_2$ ) bestehen, kann die Probenzelle platziert werden. Durch eine variable Arretier-Vorrichtung wird die Küvette in der Heizzelle festgehalten. Zum Erwärmen werden zwei



**Abb. 19.1** Heizzelle für Temperaturen ab  $T \geq 300 \text{ K}$ . Zum Erwärmen des Messingblocks werden zwei Hochleistungsheizpatronen vom Typ HLP der Firma Türk+Hillinger benutzt. Die Arretier-Vorrichtung, bestehend aus einer Messingschraube und einer Kupferplatte (nicht gezeigt) dient zum Fixieren einer NIR-Küvette zwischen den Bauteilen A und B. Zur Temperatur-Bestimmung werden zwei PT-1000 (M222, Klasse B) verwendet.

Hochleistungsheizpatronen mit einem Durchmesser von 6,5 mm und einer Leistung von 100 W bei maximal 50 V verwendet, die von einem Lakeshore 340 Temperatur-Regler kontrolliert werden. Zwei Platin-Messwiderstände (Pt-1000) dienen zur Einstellung und Überprüfung der Proben temperatur, die auf  $\pm 0,1$  K genau ist und zwischen den beiden Temperatursensoren einen Gradienten von  $\sim 0,4$  mK mm $^{-1}$  aufweist. Zur Kompensation unterschiedlicher Kabel-längen bzw. Widerstände werden die Platin-Messwiderstände mit einer Vierleitermessung an den Temperatur-Regler angeschlossen.

Zur erfolgreichen Implementierung in das Spektrometer muss die Heizzelle vom Detektor thermisch abgeschirmt werden. Dafür wird ein Stahlzylinder mit nur geringer Wärmeleitfähigkeit verwendet, in den Durchlässe für den Infrarotstrahl gefräst sind. Zum Abtransport von Stauwärme innerhalb des Zylinders und um die Proben temperatur möglichst konstant zu halten, wird ein handelsüblicher PC-Lüfter eingesetzt. Die geometrische Ausrichtung des kompletten Aufbaus erfolgt durch Minimierung der gemessenen Absorbanz bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm.

## 20. Nahinfrarot-Elektroabsorption

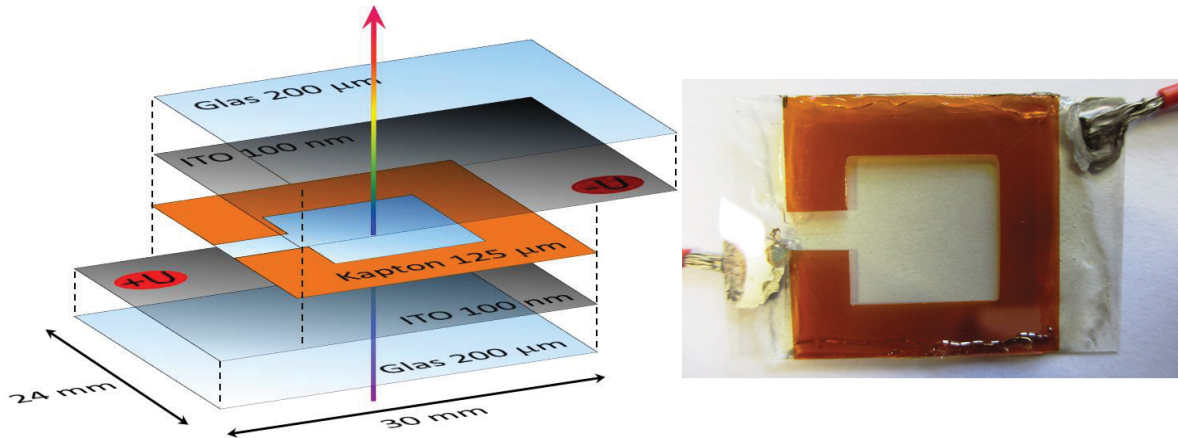
Der Einfluss von Temperatur- oder Konzentrationsvariation auf die Bandenstruktur im Bereich des ersten OH- und NH-Obertons von Monoalkoholen bzw. der sekundären Amid-Mischung (NMF) $_{0,6}$ (NMA) $_{0,4}$  wurde in den Kapiteln 8 und 9 ausgiebig behandelt. Eine weitere interessante Möglichkeit das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht zu stören, bietet das Anlegen eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$  an die Probe. Wie in den Kapiteln 1.3 und 1.4 erläutert, ist sowohl die Intensität als auch die spektrale Position einer Infrarotbande vom elektrischen Dipolmoment  $\vec{e}$  der betrachteten kovalenten Bindung abhängig. Die elektrisch induzierte Verschiebung  $\tilde{\nu}$  einer Bande (Schwingungs-Stark-Effekt) und die Veränderung dessen Absorptionsmaximums  $\tilde{A}$  können somit als Funktion des  $\vec{E}$ -Feldes formuliert werden [Jal07, Kim13].

$$\tilde{\nu} = -\vec{e}\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E}\tilde{\alpha}\vec{E} \quad (20.1)$$

$$\tilde{A}(\tilde{\nu}) = \left(f\vec{E}\right)^2 \left[ aA(\tilde{\nu}) + b\tilde{\nu}\frac{d}{d\tilde{\nu}}\left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}}\right) + c\tilde{\nu}\frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2}\left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}}\right) \right] \quad (20.2)$$

$\vec{e}$  und  $\tilde{\alpha}$  repräsentieren Veränderungen des elektrischen Dipolmoments bzw. des Polarisierbarkeitstensors,  $f \approx 1, 1 - 1, 3$  ist ein skalarer Korrekturfaktor, der lokale Felder berücksichtigt und  $a, b, c$  sind Koeffizienten, die von molekularen Größen abhängen [And00].

Diese auch als Infrarot-Elektroabsorption bekannte Technik wurde vor allem im Bereich der Fundamentalmode z.B. von CN-Streckschwingungen [Cha95, And00] oder von Oszillationen einer Hydroxylgruppe [Han67], einer NH-Gruppe [Hir02] oder anderen polaren Substan-



**Abb. 20.1.** Infrarot-Elektroabsorptions-Zelle (IEA-Zelle). Zwei mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Deckgläser ( $24 \times 30$  mm) sind durch eine nicht leitende Folie aus Kapton voneinander getrennt. Rote Flächen repräsentieren Kontaktpunkte aus Silberleitpaste. Schichtdicken und geometrische Abmessungen sind angegeben.

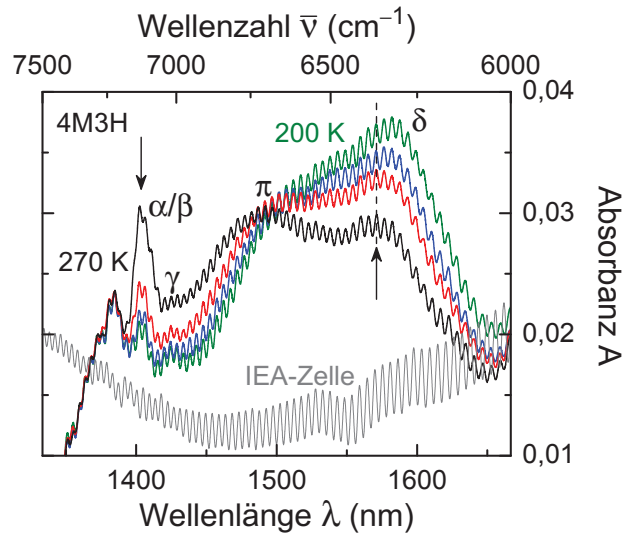
zen [Hir01] angewandt. Experimentelle Arbeiten im spektralen Bereich des Nahinfrarot sind allerdings selten [Oh90] und temperaturabhängige Messungen sind meines Wissens nicht vorhanden.

Aus diesem Anlass wurde für die vorliegende Dissertation eine Infrarot-Elektroabsorptions-Zelle (IEA-Zelle, siehe Abbildung 20.1) konstruiert, die für Nahinfrarot-Experimente bei tiefen Temperaturen konzipiert ist. Der prinzipielle Aufbau besteht aus zwei dünnen Mikroskopie-Deckgläsern, die nicht leitend durch eine Folie aus Kapton (Typ HN der Firma colorprint tech-films) mit einer Schichtdicke von  $125 \mu\text{m}$  voneinander getrennt sind. Zur Gewährleistung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. um ein elektrisches Feld in der Probe aufzubauen wird auf die Deckgläser eine ca.  $100 \text{ nm}$  dicke Indiumzinnoxid-Schicht (engl.: Indium Tin Oxide, ITO) aufgedampft. Nach Temperierung der beschichteten Deckgläser ist deren Absorbanz im Bereich des ersten OH-Obertons nur geringfügig wellenlängenabhängig, siehe Abbildung 20.2. Der diagonal über die ITO-Oberfläche gemessene Widerstand beträgt  $R = 100 - 200 \Omega$ , die Kapazität der IEA-Zelle hat einen Wert von  $C = 47 \text{ pF}$ .

Wie in Abbildung 20.1 zu erkennen, ist in die Kapton-Folie eine Aussparung zum Befüllen der IEA-Zelle geschnitten, die für Tieftemperatur-Messungen mit einem Zwei-Komponenten-Kleber verschlossen wird. Die beiden Deckgläser sind mit einem Versatz von ca.  $6 \text{ mm}$  zueinander an die isolierende Kapton-Schicht geklebt, um die Befestigung von Drähten mit Hilfe von Silberleitlack (rote Ellipsen) zu ermöglichen.

Die mit Probe befüllte IEA-Zelle wird am Kaltkopf einer Kältemaschine, der sich in einer Vakuumkammer befindet, befestigt und in den Probenstrahl des Infrarot-Spektrometers gebracht. Die an der IEA-Zelle befestigten Kabel werden über spezielle Vorrichtungen aus dem Vakuum geführt und an eine Gleichspannungsquelle (Agilent 34401A Digital Multimeter) angeschlossen. Um Interferenz-Effekte, die zwischen den beiden Deckgläsern entstehen,

**Abb. 20.2** Nahinfrarotspektren von 4M3H im ersten OH-Oberton-Bereich aufgenommen mit Hilfe der IEA-Zelle aus Abbildung 20.1 bei 270, 240, 220 und 200 K. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Absorbanz der  $\alpha/\beta$ -Bande (angedeutet durch einen Pfeil) und gleichzeitig steigt die Intensität des  $\delta$ -Bandenmaximums, begleitet von einer Rotverschiebung (gestrichelte Linie). Die Absorbanz einer leeren IEA-Zelle ist hinzugefügt.

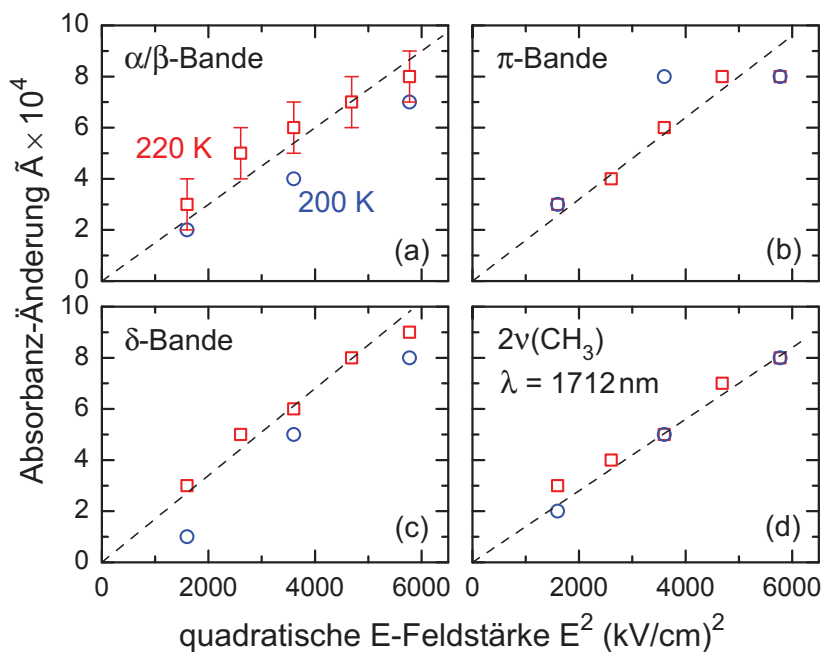


soweit möglich zu kompensieren, wird eine baugleiche leere IEA-Zelle durch eine geeignete Haltevorrichtung im Referenzstrahl positioniert. Anschließend wird die bei einer Wellenlänge von 550 nm vom Detektor gemessene Absorbanz analog zu Kapitel 19 minimiert.

Nach erfolgreicher geometrischer Ausrichtung wird die IEA-Zelle mit einer Rate von ca.  $2\text{ K min}^{-1}$  bei einem Unterdruck von  $p \approx 500\text{ mbar}$  abgekühlt und für einige Temperaturen werden Nahinfrarotspektren aufgenommen, siehe Abbildung 20.2. Ein Vergleich mit Abbildung 7.1 zeigt, dass die Bandenstruktur dieser Spektren sowie deren Temperaturentwicklung alle für 4M3H charakteristischen Merkmale aufweist: stark ausgeprägte  $\alpha/\beta$ - und  $\pi$ -Banden bei 270 K, die Abnahme von  $A(\lambda_{\alpha/\beta})$  sowie die gleichzeitige Zunahme des  $\delta$ -Bandenmaximums begleitet von einer Rotverschiebung mit sinkender Temperatur. Eine vollständige Kompensation der Interferenz-Effekte konnte bei dieser Messung nicht erreicht werden.

Legt man nun z.B. bei  $T = 220\text{ K}$  ein  $\vec{E}$ -Feld an und misst erneut das Nahinfrarotspektrum, so ist die zu erwartende elektrisch induzierte Änderung der Absorbanz in der gleichen Größenordnung wie der durch die Zeitabhängigkeit der Absorbanz vom Spektrometer verursachte Fehler, siehe Abbildung 18.1. Abhilfe schafft der kurzzeitige (5 – 10 s) Aufbau eines elektrischen Feldes, wodurch sich das Absorptionsmaximum der betrachteten Bande erhöht. Dieser Effekt ist allerdings sehr klein und liegt in der Größenordnung von  $10^{-4}$ . Nach Entfernen der angelegten Spannung erreicht das Bandenmaximum innerhalb weniger Sekunden wieder dessen Ausgangswert.

Die relative Absorbanz-Änderung  $\tilde{A} = A(\tilde{\nu}, U) - A(\nu, U = 0\text{ V})$  wurde für vier Bandenmaxima im Nahinfrarotspektrum von 4M3H jeweils einmal gemessen und ist in Abbildung 20.3 als Funktion der quadratischen E-Feldstärke  $E^2 = (U/d)^2$  mit  $d = 125\text{ }\mu\text{m}$  dargestellt. Sowohl für die OH- als auch für die CH-Absorptionsmaxima zeigt sich der nach Gleichung (20.2) zu erwartende lineare  $\tilde{A}(E^2)$ -Verlauf. Dabei stimmt die Steigung  $\tilde{A}/E^2 \approx 0,16\text{ mm}^2\text{ kV}^{-2}$  der



**Abb. 20.3.** Relative Absorbanz-Änderung  $\tilde{A}$  der (a)  $\alpha/\beta$ -, (b)  $\pi$ - und (c)  $\delta$ -Bandenmaxima sowie für die (d)  $\text{CH}_3$ -Schwingungsbande bei 1712 nm von 4M3H, jeweils bei 220 und 200 K. Die maximale Spannung beträgt  $U = 950$  V. Gestrichelte Linien repräsentieren an die Daten bei 220 K angepasste Ursprungsgeraden. Charakteristische Fehler von  $\pm 10^{-4}$  sind für  $\tilde{A}$  in (a) gezeigt.

$\alpha/\beta$ -,  $\pi$ - und  $\delta$ -Banden bei 220 K überein und ist etwas größer als für den ersten Oberton der  $\text{CH}_3$ -Schwingung mit  $\tilde{A}/E^2 = 0,14 \text{ mm}^2 \text{ kV}^{-2}$ . Dies könnte aus der im Vergleich mit einer kovalenten CH-Bindung größeren Polarität einer OH-Bindung resultieren. Weitere Schlussfolgerungen sind jedoch aufgrund der geringen Datenmenge und fehlender Literatur nicht möglich.

Zusätzliche Experimente z.B. an sekundären Amiden mit einem größeren elektrischen Dipolmoment der NH-Bindung bieten einen guten Ausgangspunkt. Auch die Verwendung von polarisiertem Licht oder die Veränderung des Einfallswinkels der Infrarotstrahlung können den bisherigen Erkenntnisstand vertiefen. Dabei ist es sinnvoll, die selbst bei sehr guter geometrischer Ausrichtung der beiden IEA-Zellen auftretenden wellenlängenabhängigen Interferenzeffekte weiter zu minimieren. Hierfür bietet sich z.B. eine Fourier-Analyse an. Auch die Konstruktion einer Haltevorrichtung für die IEA-Zellen mit variabler  $\mu\text{m}$ -Positionierung sowohl in x-, y- und z-Richtung als auch bei Dreh- und Kippbewegungen kann eine Verringerung der Interferenz-Effekte ermöglichen.



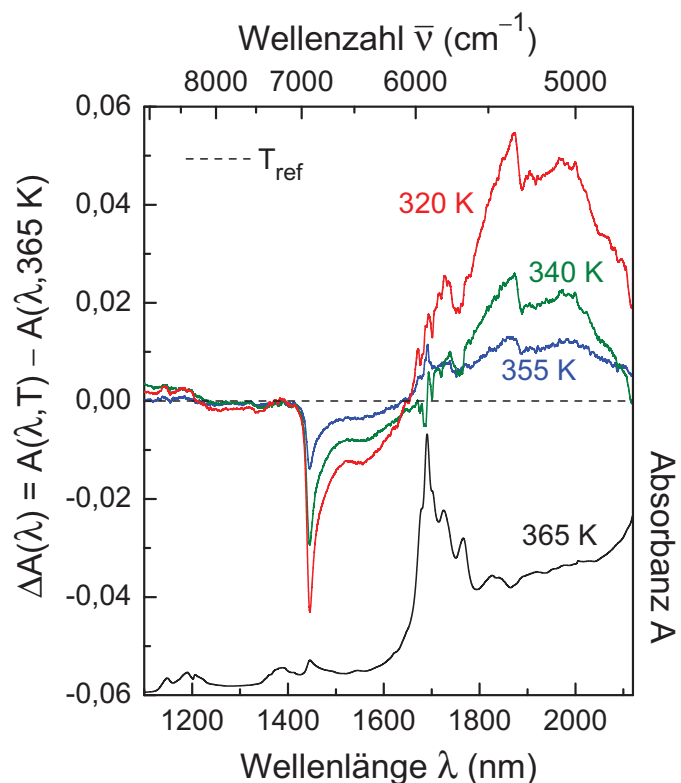
## 21. Ergänzende Nahinfrarot- und Pake-Spektren

Abschließend sind in diesem Kapitel noch Nahinfrarot- und Pake-Spektren gezeigt, die im Haupttext nicht eingebunden wurden.

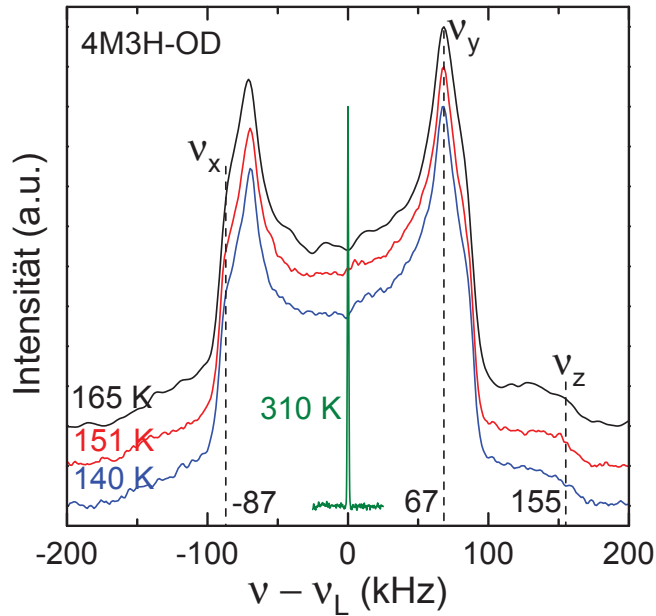
In der unteren Hälfte von Abbildung 21.1 ist das Nahinfrarotspektrum von geschmolzenem Ibuprofen bei  $T = 365\text{ K}$  dargestellt. Gut zu erkennen ist der große Intensitäts-Unterschied der Absorbanzen von zweitem und erstem CH-Oberton bei ca.  $1200\text{ nm}$  bzw. bei  $1700\text{ nm}$ , der proportional zur Anharmonizität  $\chi$  ist, vergleiche mit Kapitel 1.4. Die thermische Entwicklung der Bandenstruktur ist durch Differenzspektren  $\Delta A(\lambda, T) = A(\lambda, T) - A(\lambda, 365\text{ K})$  für drei Temperaturen visualisiert. Dabei sinkt der Anteil ungebundener Carboxylgruppen, die bei ca.  $1445\text{ nm}$  absorbieren, im Vergleich zum Assoziationsgleichgewicht bei  $365\text{ K}$  beim Abkühlen der Ibuprofen Schmelze. Gleichzeitig nimmt die Anzahl Wasserstoffbrücken-gebundener Aggregate im Wellenlängen-Bereich zwischen  $1650$  und  $2120\text{ nm}$  zu.

Die Aufnahme von Pake-Spektren kann, wie in Kapitel 2.5 kurz erwähnt, Details z.B. über die Geometrie der in der untersuchten Probe stattfindenden molekularen Bewegungen liefern. Entsprechende Festkörperecho-Spektren mit variierender Evolutionszeit  $t_p$  sind in dieser Arbeit allerdings nicht dokumentiert, können aber z.B. für BuOH und 2E1H in [Sch12] gefunden werden. Stattdessen sind hier NMR-Spektren, die mit einer Festkörperecho-Pulsfolge nach Kapitel 2.4.1 bei einer festen Evolutionszeit  $t_p$  aufgenommen wurden, für die deuterierten Probensysteme aus den Kapiteln 11, 12 und 13 präsentiert.

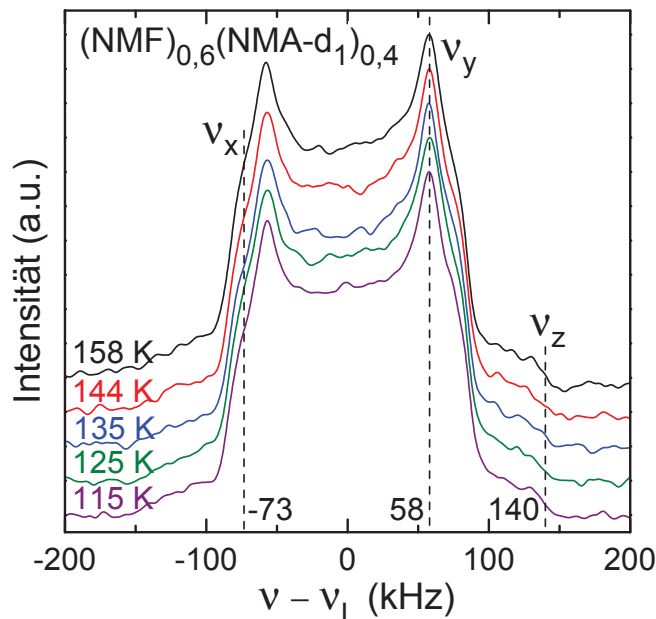
**Abb. 21.1** Differenzspektren von (RS)-(±)-Ibuprofen im Bereich von  $1100 - 2120\text{ nm}$  für eine Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 365\text{ K}$  (gestrichelte Linie), für die zusätzlich das Nahinfrarotspektrum in der unteren Hälfte der Abbildung dargestellt ist. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Anteil freier, ungebundener Ibuprofen Moleküle (Bande bei ca.  $1445\text{ nm}$ ), wohingegen die Anzahl Wasserstoffbrücken vernetzter Aggregate (breite Absorptionsbande zwischen  $1650$  und  $2120\text{ nm}$ ) zunimmt.



Ein Vergleich der in Abbildung 21.2 gezeigten Pake-Spektren von 4M3H-OD für Temperaturen nahe  $T_g$  mit der Resonanzlinie bei 310 K verdeutlicht die Auswirkung der Bewegungsverschmälerung bei hohen Temperaturen. Spektrale Größen wie etwa die Quadrupolkopplungskonstante  $\delta_Q = \nu_z$  oder der Asymmetrieparameter  $\eta = 1 - \frac{\Delta\nu_{\text{sing}}}{\delta_Q}$  sind für die hier gezeigten Pake-Spektren von 4M3H-OD, (NMF)<sub>0,6</sub>(NMA)<sub>0,4</sub> (Abbildung 21.3) und Ibuprofen (Abbildung 21.4) praktisch konstant.



**Abb. 21.2**  $^2\text{H}$ -NMR Spektren von 4M3H-OD, normiert auf die jeweilige Maximalintensität und zur besseren Übersicht vertikal verschoben. Für Temperaturen nahe  $T_g = 156\text{ K}$  wurde ein Festkörperecho mit einem Pulsabstand von  $t_p = 40\ \mu\text{s}$  verwendet (siehe Kapitel 2.4.1). Gestrichelte Linien kennzeichnen die Positionen der Hauptachsenfrequenzen  $\nu_x$ ,  $\nu_y$  und  $\nu_z$  in kHz. Für 310 K ist ein bewegungsverschmälertes Spektrum gezeigt.



**Abb. 21.3** Abgebildet sind  $^2\text{H}$ -NMR Spektren der Amidmischung (NMF)<sub>0,6</sub>(NMA-d<sub>1</sub>)<sub>0,4</sub>, normiert auf die jeweilige Maximalintensität und zur besseren Übersicht auf der Intensitätsachse vertikal verschoben. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Festkörperecho mit  $t_p = 20\ \mu\text{s}$  verwendet. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Positionen der Hauptachsenfrequenzen  $\nu_x$ ,  $\nu_y$  und  $\nu_z$ . Nach Gleichung (2.37) ergibt sich daraus der Asymmetrieparameter  $\eta \approx 0,17$ .

**Abb. 21.4**  $^2\text{H}$ -NMR Spektren (a) von COOD und (b) von  $\alpha$ -D Ibuprofen, normiert auf die jeweilige Maximalintensität und zur besseren Übersicht vertikal verschoben. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Festkörperecho mit  $t_p = 40 \mu\text{s}$  verwendet. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Positionen der Hauptachsenfrequenzen  $\nu_x$ ,  $\nu_y$  und  $\nu_z$  in kHz, mit deren Hilfe sich nach Gleichung (2.37) der Asymmetrieparameter zu  $\eta^{\text{COOD}} = (0,09 \pm 0,03)$  und  $\eta^{\alpha\text{-D}} = (0,02 \pm 0,02)$  ergibt. Bewegungsverschmälerte Spektren sind für 309 K und 290 K gezeigt.

