

^2H NMR-Untersuchungen zur Aufklärung struktureller und dynamischer Eigenschaften von n-Alkanen in Harnstoff-Clathraten

Der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von
Judith Schmider
aus Schiltach

Hauptberichter: Prof. Dr. K. Müller
Mitberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1999

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1996 bis Dezember 1999 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart unter Anleitung von Prof. Dr. Klaus Müller erstellt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung, die mir während des gesamten Verlaufs der Arbeit durch seine zahlreichen, wertvollen Anregungen und Diskussionen zuteil wurde.

Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli danke ich für seine Tätigkeit als Mitberichter.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises, namentlich Shashikala Singh, Sabine Ternieden, Frank Berger, Gerald Fritsch, René Lehnert, Ansgar Liebelt, Jörg Schuhmacher und Peter Wolfangel danke ich für die gute Zusammenarbeit und das von Kollegialität geprägte Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt Frau H. Seidel, die mir diese Arbeit durch die Darstellung der deuterierten Verbindungen sehr erleichtert hat.

Frau D. Müller danke ich für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten sowie für die Einführung in die Meßtechnik der Differentialkalorimetrie.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie sowie Herrn J. Hußke und Herrn W. Hopf danke ich für die Ausführung zahlreicher Arbeiten.

Jutta, Manuela und Paul danke ich für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich während des gesamten Studiums und der sich anschließenden Promotion in vielfacher Hinsicht unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 n-Alkan/Harnstoff-Clathrate	5
2.1 STRUKTUREIGENSCHAFTEN	5
2.2 UNTERSUCHTE SYSTEME	9
3 Theorie	11
3.1 DYNAMISCHE ^2H NMR-SPEKTROSKOPIE	11
3.2 BEWEGUNGSMODELLE	26
4 Ergebnisse und Diskussion	31
4.1 DAS N-HEXADECAN/HARNSTOFF-SYSTEM	31
4.1.1 EIGENSCHAFTEN DES INNEREN KETTENBEREICHS	34
4.1.2 EIGENSCHAFTEN DES KETTENENDES	48
4.1.3 SPIN-SPIN-RELAXATIONSUNTERSUCHUNGEN	59
4.2 DAS N-PENTADECAN/HARNSTOFF-SYSTEM	63
4.3 DAS N-NONADECAN- UND N-EICOSAN/HARNSTOFF-SYSTEM	77
4.4 VERGLEICH DER GASTMOLEKÜLEIGENSCHAFTEN	92
4.4.1 ORDNUNGSVERHALTEN	92
4.4.2 KETTENLÄNGENABHÄNGIGKEIT DER DYNAMISCHEN EIGENSCHAFTEN	100
5 Experimentelle Durchführung	110
5.1 SYNTHESE	110
5.2 DIFFERENTIALTHERMOANALYSE	113
5.3 ^2H NMR-SPEKTROSKOPIE	116
5.4 COMPUTERSIMULATION	117
6 Zusammenfassung	120
7 Literatur	124

1 Einleitung

Die supramolekulare Chemie stellt seit einigen Jahren einen relevanten Teilbereich der Forschung dar. Von großer Bedeutung sind hierbei die Einschlußverbindungen, welche schon seit Beginn des vorigen Jahrhunderts bekannt sind [1, 2]. Ein wesentliches Merkmal dieses Verbindungstyps ist, daß eine hohlraumhaltige Wirtkomponente eine oder mehrere Gastkomponenten einlagert, ohne daß es zur Ausbildung kovalenter Bindungen kommt. Das wissenschaftliche Interesse an solchen Einschlußverbindungen basiert zum einen auf den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieser Materialien, wie zum Beispiel auf dem Gebiet der molekularen Separation (Isomerentrennung, Racematspaltung) [3, 4], der Stabilisierung empfindlicher bzw. toxischer Substanzen [1] oder der Einschlußpolymerisation (Topochemie) [5, 6]. Zum anderen stellt diese Verbindungsklasse ein geeignetes Modellsystem zum Studium molekularer Gast-Wirt-Wechselwirkungen dar und kann wichtige Erkenntnisse über nichtkovalente zwischenmolekulare Kräfte [7] sowie über strukturelle und dynamische Eigenschaften der Wirt- bzw. Gastkomponente liefern [8].

Der Begriff Clathrate wurde 1948 von H. M. Powell [9] eingeführt. Heute bezeichnet man als Clathrate kristalline Gittereinschlußverbindungen, wobei mehrere Moleküle einer Wirtverbindung extramolekulare Hohlräume bilden, in welche die Gastverbindungen eingelagert werden. Diese können bereits vorhandene Gitterlücken besetzen oder sie induzieren bei der Kristallisation Strukturen des Wirtgitters mit gastspezifischen Hohlräumen. Die Gestalt der ausgebildeten Hohlräume hängt dabei entscheidend von den verwendeten Wirt- und Gastkomponenten ab. Bekannte Wirtsysteme, welche kanalartige Hohlräume ausbilden, sind Harnstoff [10], Thioharnstoff [11], Tri-o-Thymotid [12], Cyclodextrine [13, 14], verschiedene Cyclophosphazene [15, 16] sowie Desoxycholsäure und deren Derivate [17, 18].

Für das Verständnis der Stabilität der Einschlußverbindungen und deren ungewöhnlichen Materialeigenschaften ist die genaue Kenntnis der molekularen Eigenschaften der Gastmoleküle bzw. deren Wechselwirkungen mit dem Wirtgitter von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang wurden gerade in letzter Zeit eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel hatten, die strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Gastverbindungen in solchen Systemen zu ermitteln.

Zu den am häufigsten untersuchten Einschlußverbindungen gehört die Klasse der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate, welche 1940 von M. F. Bengen [19, 20] entdeckt und in den folgenden Jahren von W. Schlenk [10, 11] systematisch untersucht wurde. In diesen Clathraten ordnen sich die Harnstoffmoleküle zu einem über Wasserstoffbrücken vernetzten Wirtgitter an und formen so einen kanalartigen Hohlraum mit hexagonaler Grundfläche, in welchen die Gastmoleküle in longitudinaler Richtung eingelagert werden. Aufgrund des geringen Innendurchmessers dieser Harnstoffkanäle, werden fast ausschließlich lineare, unsubstituierte Kohlenwasserstoffe und deren verwandte Derivate (n-Alkane, Fettsäuren, etc.) in das Wirtgitter eingeschlossen, während stark verzweigte Kohlenwasserstoffe oder Cycloalkane nicht eingelagert werden [10, 21]. Bei allen n-Alkan/Harnstoff-Clathraten beobachtet man bei tieferen Temperaturen ($T < 200$ K) einen Fest/Fest-Phasenübergang, an welchem das bei Raumtemperatur stabile, ideal hexagonale Wirtgitter durch Verzerrung in ein orthorhombisches Gitter übergeht und der mit einer drastischen Änderung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Gastmoleküle verbunden ist [22, 23]. Dieser Phasenübergang wird oft als Ordnungs/Unordnungs-Übergang bezeichnet. Er erklärt sich dadurch, daß die Gastmoleküle ihre rotatorische Freiheit um die Moleküllängsachse verlieren, was zu einer erhöhten Ordnung des Gesamtsystems durch ein „Einrasten“ der Ketten in der Tieftemperaturphase führt [24-26].

Zahlreiche Untersuchungen wurden seither durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Clathrateigenschaften sowohl in der Hoch- als auch in der Tieftemperaturphase zu erhalten und den Zusammenhang zwischen den molekularen Eigenschaften der eingeschlossenen Alkane und deren Kettenlänge beschreiben zu können. Dabei haben sich neben der thermischen Analyse [22], der Röntgenstrukturanalyse [21, 23, 27-30], IR- und Raman-Messungen [31-34] insbesondere verschiedene Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie [35-40] bewährt. Diese Studien lieferten insbesondere Einblicke in das dynamische und konformative Verhalten der Gastmoleküle in der Hochtemperaturphase und führten zu dem Schluß, daß die Alkanketten in erster Näherung in der all-trans-Konformation vorliegen und sich zudem nahezu frei um ihre Längsachsen bewegen können. Unklar war jedoch nach wie vor, wie hoch der genaue Anteil an Konformationsdefekten in diesen Systemen ist. Dieser sollte darüberhinaus von der Gesamtkettenlänge und dem Phasenzustand der eingesetzten Gastverbindung abhängig sein. Obwohl auch einige wenige Daten zur Tief-

temperaturphase von Harnstoff-Einschlußverbindungen publiziert wurden, beschränkten sich diese Arbeiten meist auf eine qualitative Diskussion der experimentellen Befunde. Man geht heute davon aus, daß bei allen bisher untersuchten Systemen in der Tieftemperaturphase eine stark eingeschränkte Kettenbeweglichkeit vorliegt.

Bei der Charakterisierung von molekularen Bewegungsprozessen und molekularer Ordnung im Festkörper spielen ^2H NMR-Verfahren eine zentrale Rolle, die für eine Vielzahl unterschiedlichster chemischer Systeme bereits erfolgreich eingesetzt wurden [8, 35-45]. Der wesentliche Vorteil bei der Verwendung von Deuterium als Kernspinsonde beruht auf der dominanten Quadrupolwechselwirkung entlang einer C- ^2H -Bindung, die einen Wert von etwa 165 kHz für aliphatisch gebundene Deuteronen aufweist. Aufgrund des anisotropen Charakters der Quadrupolwechselwirkung können durch dynamische ^2H NMR-Untersuchungen auch typische anisotrope Bewegungen im Festkörper erfaßt werden. Durch selektive Deuterierung ist man weiterhin in der Lage, einzelne Molekülsegmente unabhängig voneinander zu untersuchen. Die Anwendung verschiedener Pulsexperimente bietet zudem die Möglichkeit, molekulare Bewegungsprozesse in verschiedenen Dynamikbereichen zu studieren. Die dynamische ^2H NMR-Spektroskopie findet damit breiten Einsatz bei der Untersuchung sowohl einfacher organischer und anorganischer Moleküle [41, 42] als auch komplexer Systeme [43-45].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dynamische ^2H NMR-Studien an Harnstoff-Einschlußverbindungen durchgeführt, in welche selektiv deuterierte n-Alkane als Gastmoleküle eingelagert wurden. Ziel dieser Studien war die Ermittlung und Charakterisierung möglicher Bewegungsprozesse der Alkanketten (Reorientierungsbewegungen, Konformationsdynamik) sowie die Bestimmung der in den Systemen vorherrschenden Konformationsverhältnisse. Durch temperaturabhängige Linienprofil- und Relaxationsmessungen konnten so neue Informationen über die dynamischen Eigenschaften und das konformative Verhalten der n-Alkane im Harnstoff-Wirtgitter und deren durch den Phasenübergang hervorgerufene Änderungen gewonnen werden. Dies sollte Aussagen über das Ordnungsverhalten von n-Alkanen in Harnstoff-Clathraten ermöglichen und Aufschluß über die molekularen Ursachen der ermittelten Gastmoleküleigenschaften geben. Die Untersuchungen wurden dabei ausschließlich an unorientierten Proben (Pulverproben) durchgeführt und erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 100 K bis 320 K. Als überaus wichtiges

Instrument zur Analyse der experimentellen Daten erwies sich die Anisotropie der Spingitter-Relaxationszeit T_{1Z} wie auch der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . Unter Einbeziehung geeigneter Bewegungsmodelle wurden Computersimulationen durchgeführt, deren Auswertung quantitative Aussagen über Bewegungstyp, Zeitskala und Energiebarriere verschiedener Bewegungsprozesse zuließen. Eine besondere Rolle kam hier dem Verhalten der Gastmoleküle im Bereich des Fest/Fest-Phasenübergangs zu.

Vergleichsstudien an Harnstoff-Einschlußverbindungen mit Gastmolekülen unterschiedlicher Kettenlänge (C_nH_{2n+2} , $n = 15, 16, 19, 20$) und die selektive Deuterierung einzelner Kettenpositionen sollten den Einfluß der chemischen Struktur auf das molekulare Verhalten der Gastmoleküle aufzeigen. Von Interesse war hierbei, ob bezüglich der Kettenlänge „gerade/ungerade“-Effekte beobachtet werden können und inwieweit die Resultate der Untersuchungen der einzelnen Systeme allgemeinen oder kettenlängenspezifischen Charakter besitzen. Außerdem bot die kombinierte Analyse mehrerer Kettensegmente eines Gastmoleküls die Möglichkeit, Informationen über die Mobilität entlang einer Alkankette zu gewinnen.

2 n-Alkan/Harnstoff-Clathrate

2.1 Struktureigenschaften

Seit der zufälligen Entdeckung der Einschlußeigenschaften des Harnstoffs durch M. F. Bengen [19, 20] vor ca. 50 Jahren sind die Harnstoff-Clathrate bis heute Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Einlagerung der organischen Gastmoleküle in Harnstoff ist dabei an bestimmte Voraussetzungen hinsichtlich der Gestalt und Größe der zu addierenden Moleküle geknüpft. Diese müssen eine langgestreckte Form aufweisen, d. h. nicht oder nur wenig verzweigt sein, und eine gewisse Mindestkettenlänge besitzen.

Die Moleküle der homologen Reihe der n-Alkane C_nH_{2n+2} bilden mit Harnstoff ab einer Kettenlänge von $n = 6$ Wirt/Gast-Systeme (Clathrate), wobei der Harnstoff die Wirt-, das n-Alkan die Gastkomponente bildet [10,46]. Die Zusammensetzung dieser Addukte kann dabei nicht über molekular-stöchiometrische Verhältnisse beschrieben werden. Vielmehr ist ein stufenloses Ansteigen der Harnstoffmenge mit der Länge des Gastmoleküls zu beobachten, was den Schluß nahelegt, daß nicht die chemische Natur des eingelagerten Gastes, sondern die Raumverhältnisse für den Aufbau der Clathrate maßgeblich sind.

In diesen Clathraten ordnen sich die Harnstoffmoleküle zu über Wasserstoffbrücken gebundenen Spiralen und formen so einen hexagonal prismatischen Hohlraum „unendlicher“ Länge (Kanal). Die Kanäle selbst sind parallel angeordnet und überschneiden sich nicht. Die Sauerstoffatome des Harnstoffs liegen dabei in den Ecken des die Grundfläche bildenden regelmäßigen Sechsecks mit einer Kantenlänge von 4.8 \AA . Der Abstand zweier übereinanderliegender Harnstoffmoleküle beträgt 3.7 \AA . Einer Elementarzelle gehören 6 Harnstoffmoleküle an. Die organischen Gastmoleküle sind in longitudinaler Richtung in die Harnstoffkanäle eingelagert, wobei die Atome dieser Gastkomponenten keine festen periodisch wiederkehrenden Punktlagen einnehmen, sondern sich unabhängig von der Kettenlänge im immer gleichen Abstand von 2.4 \AA aneinander anschließen [10, 25].

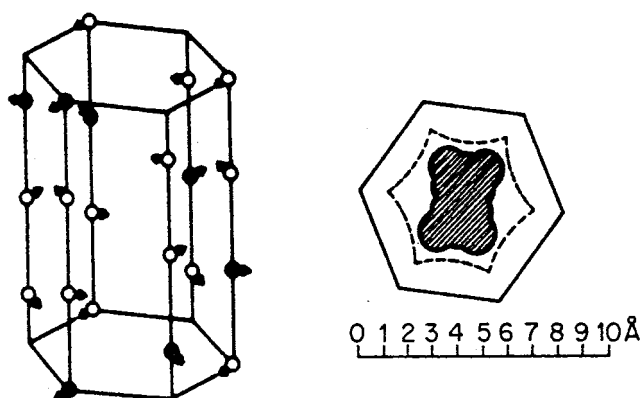


Abb. 2-1 Gitterstruktur und Querschnitt des n-Alkan/Harnstoff-Clathrats.

Während die thermodynamischen Eigenschaften dieser Clathrate von der Natur der Gastmoleküle abhängen, ist die Struktur des Harnstoff-Wirtgitters unabhängig von der Länge der Gäste und der chemischen Verbindungsgruppe, der sie angehören. Auch ein bei tieferen Temperaturen auftretender Fest/Fest-Phasenübergang von der hexagonalen zur orthorhombischen Struktur kann bei nahezu allen Harnstoff-Clathraten beobachtet werden und ist damit eine vom Gast unabhängige Eigenschaft [22].

Dieser Phasenübergang wird als Ordnungs/Unordnungs-Übergang bezeichnet, da er durch das Entstehen eines höheren Ordnungsgrades der Gastmoleküle im Wirtgitter bei tieferen Temperaturen gekennzeichnet ist. Dies lässt sich durch den Verlust der rotatorischen Freiheit der Gastmoleküle um ihre Längsachse erklären. Das Wasserstoffbrückengerüst des Harnstoffgitters bleibt dabei bis auf eine leichte Verzerrung erhalten [27].

Das Auftreten des beschriebenen Fest/Fest-Phasenübergangs impliziert die Existenz einer Hoch- bzw. einer Tieftemperaturphase. Die Hochtemperaturphase kann dabei folgendermaßen beschrieben werden [27-29]:

Hochtemperaturphase (HTP) Raumgruppe $P6_122$, hexagonal, $a_0 = 8.230 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.005 \text{ \AA}$ [21]. Die hohe Symmetrie der HTP wird diskutiert als Folge der lateralen Unordnung der eingeschlossenen Alkanketten durch statistische Verteilung der Moleküle auf mögliche Positionen im Wirtgitter oder durch dynamische Rotation der Gastmoleküle um ihre Längsachse. Dasselbe gilt für die longitudinale Beziehung zwischen den Paraffinen entlang jedes Kanals.

Unterhalb des Phasenübergangs liegt das Wirtgitter in der Tieftemperaturform vor, welche wie folgt beschrieben wird [27]:

Tieftemperaturphase (TTP) Raumgruppe $P2_12_12_1$, orthorhombisch, $a_0 \approx 8.22 \text{ \AA}$, $b_0 \approx 13.45 \text{ \AA}$, $c_0 \approx 10.93 \text{ \AA}$ [30]. Die orthorhombische Verzerrung beim Übergang in die TTP resultiert aus der zusätzlichen lateralen Ordnung zwischen den Gastmolekülen in benachbarten Kanälen. Diese nehmen nun zwei definierte Positionen bezüglich des Wirtgitters ein (parallel in Richtung der kristallographischen a-Achse, alternierend in Richtung der kristallographischen b-Achse, s. auch Abb. 2-2). Dies ist eine Folge der Einschränkung der rotatorischen Freiheit der Gastmoleküle um ihre Längsachse.

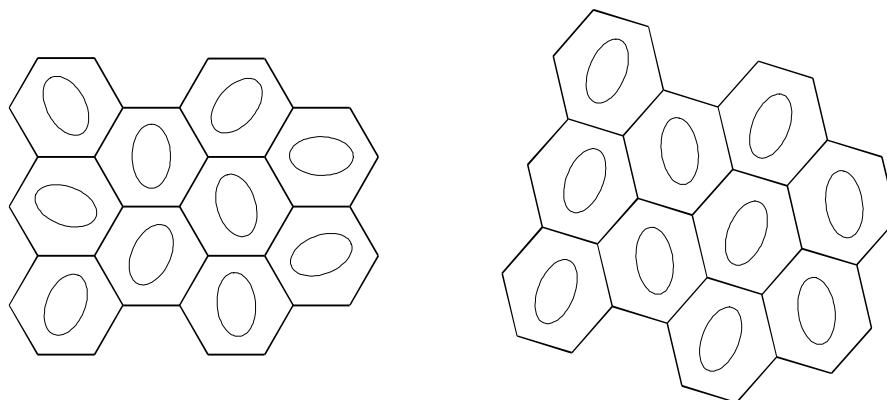


Abb. 2-2 Schematische Darstellung der Strukturen der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate im hexagonalen Gitter (links) bzw. orthorhombischen Gitter (rechts); Projektion auf die (ab)-Ebene.

Die dargestellten Daten für die Wirtsubstruktur in den Clathraten sind das Ergebnis von Röntgenstrukturuntersuchungen am n-Hexadecan/Harnstoff-System. Sie sind allen n-Alkan/Harnstoff-Einschlußverbindungen gemeinsam. Strukturelle Unterschiede zwischen den Clathraten mit Gastmolekülen unterschiedlicher Kettenlänge resultieren demnach lediglich aus der Änderung der c-Dimension der Gastsstruktur.

Zusätzlich zu diesem allgemeinen Verhalten kommt es beim Einsatz von n-Hexadecan und n-Eicosan als Gastmoleküle jedoch zu Anomalien, welche ansonsten in den n-Alkan/Harnstoff-Clathraten nicht auftreten:

Wärmekapazitätsmessungen von R. C. Pemberton et al. [22] zeigen im n-Hexadecan-Harnstoff-Addukt neben dem erwähnten Hauptphasenübergang einen zusätzlichen untergeordneten Phasenübergang bei ca. 120 K, den man mit der Übereinstimmung der Periodizitäten der Wirt- und der Gastsubstrukturen entlang der Kanalachse in Zusammenhang bringt. Im Fall des n-Hexadecans beträgt die Länge des gestreckten Moleküls ($c_{\text{Gast}} = 22.65 \text{ \AA}$) annähernd das Doppelte der c-Dimension des Wirtgitters ($c_{\text{Gast}} \approx 2 \cdot c_{\text{Wirt}} = 22.01 \text{ \AA}$), was das Vorliegen kommensurabler Substrukturen der beiden Clathratkomponenten nahelegt. Eine exakte Übereinstimmung der Periodizitäten konnte zwar nicht gefunden werden [27-29], dennoch scheint der Grund des zusätzlichen Phasenübergangs in dieser Besonderheit der Kristallstruktur zu liegen. Die Angabe der Raumgruppe dieser zusätzlichen Tieftemperaturphase (*TTP II*) ist nicht möglich, da nur wenige strukturelle Details bekannt sind. Eine wichtige Eigenschaft dieser Phase ist aber die kristallähnliche Ordnungstendenz der Gastmoleküle, während das Wirtgitter in eine stark ungeordnete Einheit kleiner Domänen zerfällt.

Darüber hinaus tritt im n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat ein zusätzlicher Phasenübergang bei höherer Temperatur (365 K) auf, der möglicherweise auf einer weiteren Zunahme der Bewegungsfreiheit der Gastmoleküle oberhalb von 365 K beruht. Dieser Übergang konnte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermodynamischen Untersuchungen jedoch nicht beobachtet werden.

Auch im n-Eicosan/Harnstoff-Clathrat wurde anomales thermodynamisches Verhalten beobachtet, sowohl in Bezug auf die Kettenlängenabhängigkeit der Temperatur des Hauptphasenübergangs, der mit $T = 183 \text{ K}$ deutlich über dem erwarteten Wert liegt, als auch der Energiebarriere der Kettenrotation der Gastmoleküle [47, 48]. Wie beim n-Hexadecan/Harnstoff-Addukt geht man auch in diesem Fall von einer Besonderheit in der Kristallstruktur aus, d. h. auch hier ist eine Kommensurabilität von Wirt- und Gastsubstruktur zu diskutieren. Im Fall von n-Eicosan als Gastmolekül ($c_{\text{Gast}} = 27.68 \text{ \AA}$) ergibt sich eine Übereinstimmung in den c-Dimensionen der Substrukturen durch $2 \cdot c_{\text{Gast}} \approx 5 \cdot c_{\text{Wirt}} = 55.025 \text{ \AA}$. K. Fukao [47] beschreibt den Unterschied zu anderen geradzahligen n-Alkan/Harnstoff-Clathraten über eine antiparallele Anordnung benachbarter Alkanketten innerhalb eines Kanals (Abb. 2-3).

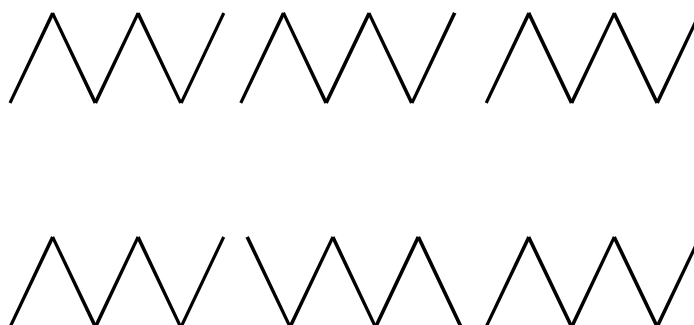


Abb. 2-3 Parallele (oben) bzw. antiparallele (unten) Anordnung geradzahlgiger n-Alkanketten innerhalb eines Harnstoffkanals.

2.2 Untersuchte Systeme

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von n-Alkanen im Harnstoff-Wirtgitter wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Alkanketten unterschiedlicher Länge herangezogen. Von Interesse war hierbei, ob gerade/ungerade-Effekte bezüglich der Anzahl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu beobachten sind und inwieweit die an den gewählten Systemen erarbeiteten Resultate universellen oder kettenlängenspezifischen Charakter haben. Hierzu wurden folgende Alkane an den in Abb. 2-4 angegebenen Positionen selektiv deuteriert und in Harnstoff eingeschlossen: n-Pentadecan $C_{15}H_{32}$, n-Hexadecan $C_{16}H_{34}$, n-Nonadecan $C_{19}H_{40}$, n-Eicosan $C_{20}H_{42}$.

Die Synthese der deuterierten Gastmoleküle wurde nach den in Kap. 5.1 dargestellten Schritten durchgeführt. Die Deuterierung erfolgte dabei teilweise an zum Molekülschwerpunkt symmetrischen Positionen (s. Kap. 5.1). An diesen Positionen befinden sich magnetisch äquivalente Deuteronen, welche im 2H NMR-Experiment übereinstimmendes Verhalten zeigen. Dadurch kann eine deutliche Erhöhung der Deuteronenkonzentration erzielt werden, was sich durch ein sehr viel günstigeres Signal/Rausch-Verhältnis in den 2H NMR-Spektren bemerkbar macht.

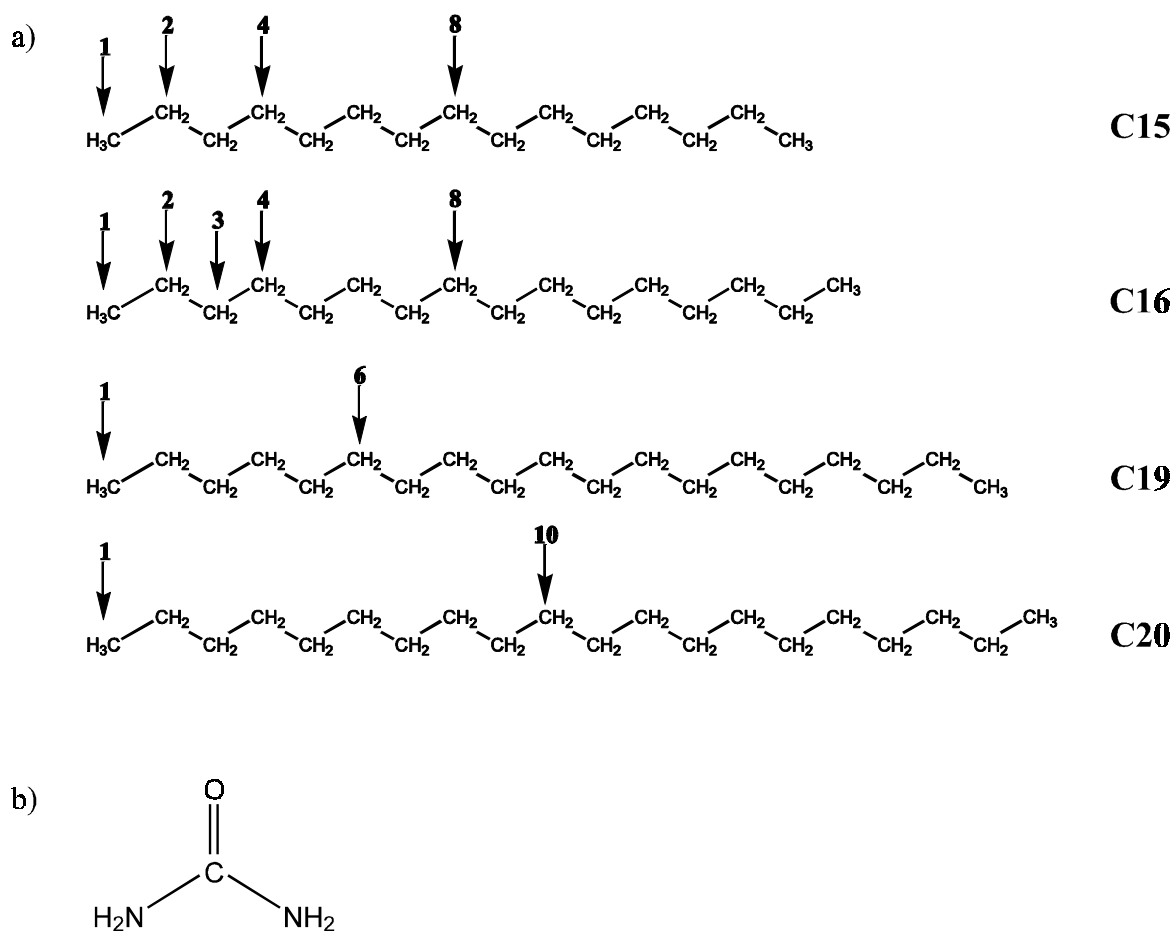


Abb. 2-4 a) Selektiv deuterierte Gastverbindungen; die Kettenlänge der n-Alkane wird durch die angegebenen Kürzel definiert, die deuterierten Kettenpositionen sind mit Pfeil gekennzeichnet, b) Wirtverbindung.

3 Theorie

3.1 Dynamische ^2H NMR-Spektroskopie

Der Hamiltonoperator für ein beliebiges Kernspinsystem I läßt sich als Summe zweier Anteile beschreiben [49-51]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ext}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad (1)$$

\hat{H}_{ext} berücksichtigt Wechselwirkungen mit externen Feldern (Zeeman-Wechselwirkung \hat{H}_Z) oder dem magnetischen Anteil des Radiofrequenzimpulses (\hat{H}_{rf}). \hat{H}_{int} beinhaltet Wechselwirkungen mit internen Feldern, die Kopplungen mit der lokalen Umgebung (chemische Verschiebung \hat{H}_{CS} , Quadrupolwechselwirkung \hat{H}_Q) oder Kopplungen mit anderen Spins (homo-, heteronukleare Dipolwechselwirkungen \hat{H}_{II} bzw. \hat{H}_{IS} , skalare Spin-Spin-Kopplung \hat{H}_J) einschließen. Damit ergibt sich für den Hamiltonoperator folgender Ausdruck:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{rf}} + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_{\text{II}} + \hat{H}_{\text{IS}} + \hat{H}_J + \hat{H}_Q \quad (2)$$

Kerne mit einer Kernspinquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ besitzen aufgrund der nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung am Kern ein Quadrupolmoment. Dies ist auch für Deuterium der Fall, welches mit einer Kernspinquantenzahl von $I = 1$ zu den Quadrupolkernen zählt. In einem Magnetfeld kann ein Deuteriumkern aufgrund der Zeeman-Aufspaltung drei Energieniveaus besetzen. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort verursacht eine Störung der Zeeman-Aufspaltung. Diese Störung ist so stark, daß die anderen Kernspin-Wechselwirkungen, wie die dipolare Wechselwirkung, die skalare Spin-Spin-Kopplung und die chemische Verschiebungsanisotropie in erster Näherung vernachlässigt werden können. Das ^2H Festkörper-NMR-Spektrum wird deshalb von der Quadrupolwechselwirkung dominiert [52, 53]. Für einen Ker mit Quadrupolmoment hat der Hamiltonoperator also die Form

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q \quad (3)$$

Der Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung wird folgendermaßen beschrieben:

$$\hat{H}_Z = -\gamma B_0 \hat{I}_Z \quad (4)$$

γ ist dabei das gyromagnetische Verhältnis, B_0 das äußere Magnetfeld und \hat{I}_Z die z-Komponente des Kernspinoperators. Unter dem Einfluß der Zeeman-Wechselwirkung treten zwei entartete Übergänge bei einer Frequenz von $\omega_0 = -\gamma B_0$ - der sogenannten Larmorfrequenz - auf, deren Entartung durch das Vorhandensein des Quadrupolmoments aufgehoben wird.

Für einen einzelnen Spin mit $I = 1$ hat der Quadrupol-Hamiltonoperator die Form

$$\hat{H}_Q = \vec{I} \mathbf{Q} \vec{I} \quad (5)$$

wobei \mathbf{Q} der Quadrupolkopplungstensor ist, der mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) \mathbf{V} gemäß

$$\mathbf{Q} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \mathbf{V} \quad (6)$$

zusammenhängt. Q ist dabei das skalare Quadrupolmoment des Kerns und beträgt für Deuterium $2.875 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$. I ist die Kernspinquantenzahl ($I = 1$ für Deuterium), e ist die Elementarladung und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum.

Der EFG-Tensor ist ein symmetrischer, spurloser Tensor zweiten Ranges, dessen Komponenten die Orientierung und Größe des elektrischen Feldgradienten angeben. In einem geeigneten Koordinatensystem, dem sogenannten Hauptachsensystem (PAS \equiv Principal Axis System), kann der Tensor diagonalisiert und über die drei Hauptelemente V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} beschrieben werden. Für aliphatisch gebundenes Deuterium ist das Hauptachsensystem durch die C-²H-Bindungsachse festgelegt. Die z-Achse des EFG-Tensors verläuft entlang dieser Verbindungsachse. Üblicherweise definiert man dazu die Größen e_q und η .

$$e_q = V_{zz} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (8)$$

Dabei ist eq der Feldgradient, η ist der Asymmetrieparameter des EFG-Tensors.

Der Quadrupol-Hamiltonoperator hat in kartesischen Koordinaten folgende Form [54]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_0 (3I_z^2 - I^2) + V_{\pm 1} (I_{\mp} I_z + I_z I_{\pm}) + V_{\pm 2} I_{\mp}^2 \right] \quad (9)$$

Dabei gilt:

$$V_0 = V_{zz} = eq \quad (10)$$

$$V_{\pm 1} = V_{xy} \pm iV_{yx} \quad (11)$$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) = \frac{1}{2} \eta eq \quad (12)$$

$$I_{\pm, \mp} = I_x \pm iI_y \quad (13)$$

Ebenso läßt sich der Hamiltonoperator in sphärischer Notation als Skalarprodukt zweier irreduzibler Tensoren gemäß

$$\hat{H}_Q = C^Q \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m \mathbf{T}_{lm} \mathbf{V}_{l-m} \quad (14)$$

darstellen [49]. C^Q ist eine Konstante und entspricht $C^Q = eQ / [2I(2I-1)\hbar]$. \mathbf{T}_{lm} und \mathbf{V}_{l-m} sind die sphärischen Tensorarstellungen des Spinoperators und der Quadrupolwechselwirkung im Laborsystem (LAB), welches durch die Richtung des externen Magnetfelds B_0 ($\equiv z$ -Richtung des LAB) vorgegeben ist. l entspricht dabei dem Rang des Tensors, m gibt die Zahl der unabhängigen Tensorkomponenten an. Die Winkelabhängigkeit der ^2H NMR-Spektren ist im EFG-Tensor \mathbf{V}_{lm} enthalten, da die Quadrupolwechselwirkung nicht wie die Kernspinwechselwirkung im LAB, sondern im Hauptachsensystem (PAS \equiv Prinzipal Axis System), welches durch die C- ^2H -Bindungsachse festgelegt ist, definiert wird. Die kartesischen Komponenten und die entsprechenden irreduziblen Tensorkomponenten sind durch folgende Beziehungen miteinander verbunden [36, 43]:

$$V_{00}^{\text{PAS}} = \frac{1}{3} \text{Sp}(\mathbf{V}) = \frac{1}{3} (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}) = V_{\text{iso}} \quad (15)$$

$$V_{20}^{\text{PAS}} = V_{zz} = \text{eq} \quad (16)$$

$$V_{2\pm 1}^{\text{PAS}} = 0 \quad (17)$$

$$V_{2\pm 2}^{\text{PAS}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \text{eq}\eta \quad (18)$$

Die Tensorkomponenten des Spinoperators sind gegeben durch:

$$T_{20} = \frac{1}{2} [3I_z^2 - I^2] \quad (19)$$

$$T_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{2} [I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z] \quad (20)$$

$$T_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{8}} I_{\pm}^2 \quad (21)$$

Da es sich beim EFG-Tensor um einen symmetrischen und spurlosen Tensor handelt, werden für die Quadrupolwechselwirkung alle Terme mit $l = 0, 1$ gleich Null. Für die Berechnung des Hamiltonoperators \hat{H}_Q müssen deshalb lediglich Terme mit $l = 2$ berücksichtigt werden.

Mit Hilfe der Wignerschen Rotationsmatrizen $D_{m'm}^{(2)}(\Omega)$ kann eine Transformation des EFG-Tensors vom PAS ins LAB durchgeführt werden [55]. Ω bezeichnet die zur Transformation benötigten Eulerwinkel. Man erhält die Darstellung im LAB gemäß

$$V_{2m}^{\text{LAB}} = \sum_{m'=-2}^2 V_{2m'}^{\text{PAS}} D_{m'm}^{(2)}(\Omega) \quad (22)$$

\hat{H}_Q ergibt sich damit zu

$$\hat{H}_Q = C^Q \sum_{m=-2}^2 (-1)^m T_{2m} \sum_{m'=-2}^2 V_{2m'}^{\text{PAS}} D_{m'm}^{(2)}(\Omega) \quad (23)$$

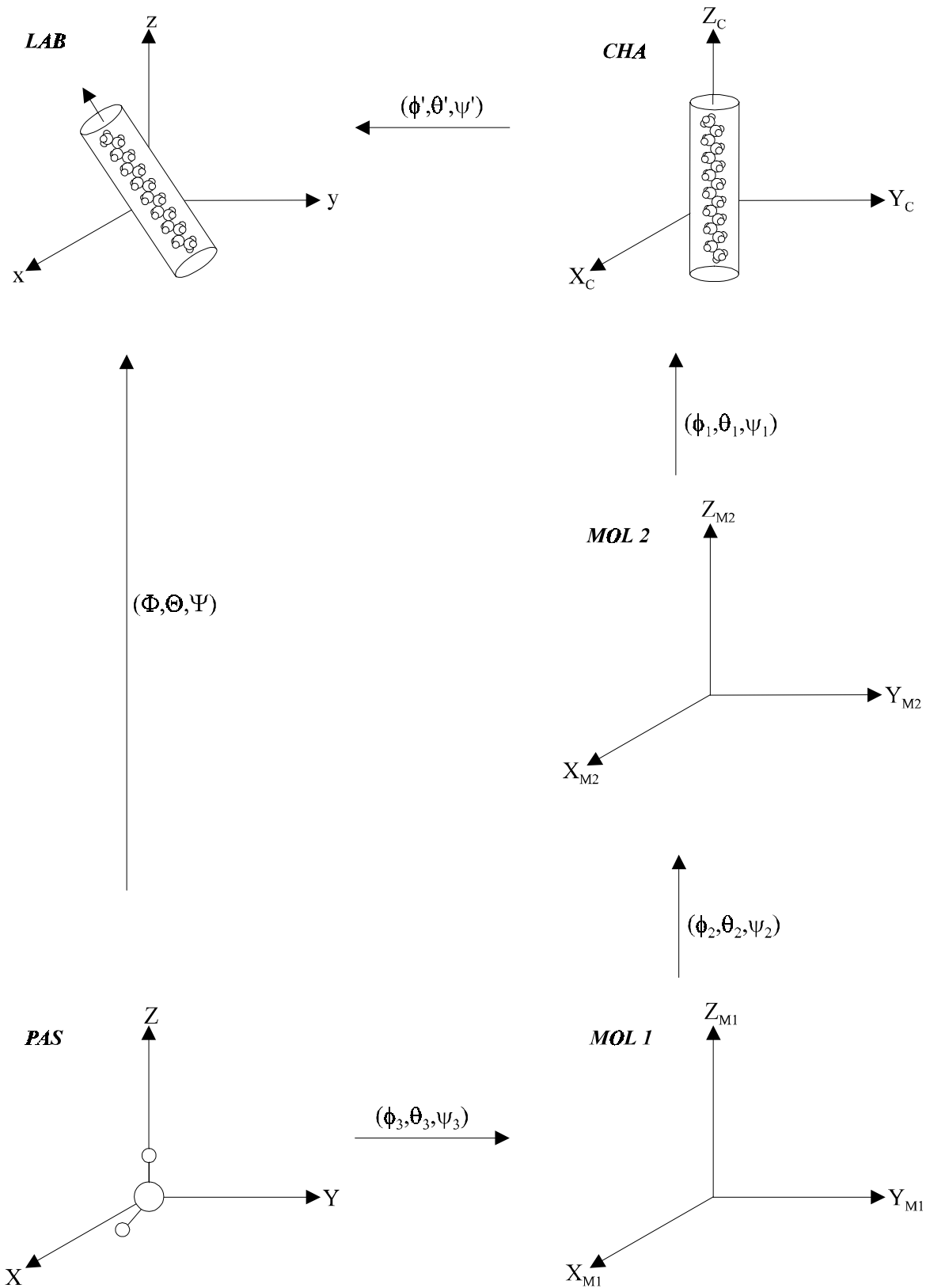


Abb. 3-1 Definition der Koordinatensysteme und Transformationswinkel.

Da die Wechselwirkungen mit dem statischen Magnetfeld im Vergleich zur Quadrupolwechselwirkung groß sind, haben in erster Näherung nur die Komponenten Einfluß, die mit der Zeeman-Wechselwirkung gemäß $[\hat{H}_Z, \hat{H}_Q] = 0$ kommutieren (Säkularnäherung). Dieser Säkularbeitrag enthält nur Terme mit $m = 0$. Damit vereinfacht sich der Hamiltonoperator \hat{H}_Q weiter zu

$$\hat{H}_Q = C^Q T_{20} \sum_{m'=-2}^2 V_{2m'}^{\text{PAS}} D_{m'0}^{(2)}(\Omega) \quad (24)$$

Das Einsetzen der entsprechenden Größen und Wigner-Matrixelementen [49] führt schließlich zu der Gleichung

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4\hbar} \left[(3I_z^2 - 2) \frac{1}{2} [3\cos^2 \Theta - 1 - \eta \sin^2 \Theta \cos 2\Phi] \right] \quad (25)$$

Der Quadrupol-Hamiltonoperator verursacht lediglich eine Störung der Zeeman-Wechselwirkung, hebt damit jedoch die Entartung der Resonanzübergänge bei ω_0 auf (Abb. 3-2). Man erhält die Frequenzen der beiden Übergänge $m = 1 \leftrightarrow m = 0$ und $m = 0 \leftrightarrow m = -1$

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_Q \quad (26)$$

mit

$$\omega_Q = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \frac{1}{2} (3\cos^2 \Theta - 1 - \eta \sin^2 \Theta \cos 2\Phi) \quad (27)$$

$\frac{e^2 q Q}{h}$ bezeichnet man als Quadrupolkopplungskonstante. Θ und Φ sind die Polarwinkel, die die Orientierung des EFG-Tensors im PAS bezüglich des äußeren B_0 -Feldes angeben.

Da der EFG-Tensor im Fall von aliphatisch gebundenem Deuterium im allgemeinen axial-symmetrisch ist und entlang der C-²H-Bindungsachse verläuft, ist der Asymmetrieparameter η gleich Null. Gleichung (27) nimmt dann folgende vereinfachte Form an:

$$\omega_Q = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \frac{1}{2} (3\cos^2 \Theta - 1) \quad (28)$$

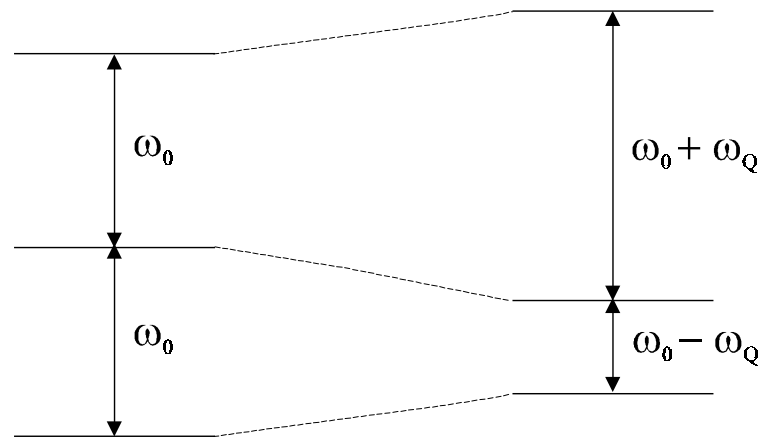


Abb. 3-2 Energieschema für ein $I=1$ Spinsystem bei Berücksichtigung von Zeeman- und Quadrupol-Wechselwirkung.

Die Frequenzen der beiden Übergänge hängen jetzt nur noch vom Winkel Θ ab, den die $C-^2H$ -Bindungsachse mit dem externen Feld B_0 bildet. Liegt ein orientiertes System im Magnetfeld vor, so beobachtet man zwei Resonanzlinien mit orientierungsabhängiger Aufspaltung. Betrachtet man hingegen unorientierte Pulverproben, so erhält man das für Festkörper charakteristische „Pake-Pattern“, wie es in Abb. 3-3 dargestellt ist [56].

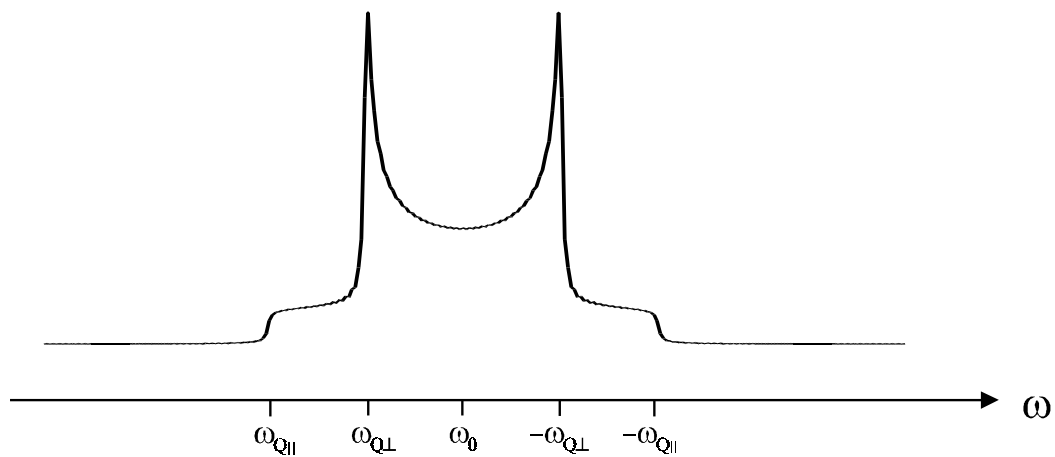


Abb. 3-3 Statisches 2H NMR-Linienprofil unorientierter Proben.

Die Linienform dieses Pulverspektrums wird von der statistischen Verteilung der $C-^2H$ -Bindungsachsen bezüglich des Magnetfeldes B_0 bestimmt [53]. Die Beschreibung des NMR-Experiments erfolgt dann durch Integration über die beiden Winkel Θ und Φ sowie

eine Wichtung in Θ mit $\sin \Theta$. Damit ergibt sich für das NMR-Zeitsignal einer polykristallinen Probe nach einer 90° -Impulsanregung

$$S_{(\Phi, \Theta, t)} = N \int_0^\pi \sin \Theta \, d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi \cos(\omega_{Q(\Phi, \Theta)} t) \quad (29)$$

Durch Fourier-Transformation gemäß

$$S_{(\Phi, \Theta, \omega)} = \int_0^\infty S_{(\Phi, \Theta, t)} \exp(i\omega t) \, dt \quad (30)$$

erhält man das in Abb. 3-3 dargestellte Frequenzspektrum. Die Schultern des Pulverspektrums sind dem Winkel $\Theta = 0^\circ$ zuzuordnen ($\omega_{Q\parallel}$). Die Singularitäten gehören zu $\Theta = 90^\circ$ ($\omega_{Q\perp}$). Das gesamte Spektrum stellt die Summe zweier achsensymmetrischer Verteilungen dar, die sich lediglich durch das Vorzeichen unterscheiden. Der Abstand der Singularitäten ergibt sich aus Gleichung (28) zu

$$\Delta\omega = \frac{3\pi}{2} \frac{e^2 q Q}{h} \quad (31)$$

Damit kann aus einem Pulverspektrum die Quadrupolkopplungskonstante unmittelbar bestimmt werden.

Zur Aufnahme von Linienprofilen eines Quadrupolkerns dient die Quadrupol-Echo-Impulssequenz, wie sie in Abb. 3-4 dargestellt ist [57]. Auch zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 wird sie herangezogen, wobei hier das Pulsintervall τ im Quadrupol-Echo-Experiment variiert werden muß. Zur Zeit $t = 2\tau$ beobachtet man ein Spin-Echo [58], dessen Amplitude mit zunehmendem Impulsabstand τ infolge des Verlustes der Phasenkohärenz abnimmt. Die Konstante T_2 kann aus den Signalintensitäten zur Zeit $t = 2\tau$ gemäß den Blochschen Gleichungen

$$M_{\perp}(2\tau) = M_0 \cdot \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] \quad (32)$$

ermittelt werden.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf den Fall eines statischen Moleküls. Im folgenden soll nun auch der Einfluß dynamischer Prozesse auf das Linienprofil berücksichtigt werden. Führt ein Molekül bzw. ein Molekülsegment Bewegungen aus, deren Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung der inversen Quadrupolkopplungskonstante (mittlerer Austauschbereich, $k \approx 10^4 \text{ s}^{-1} - 10^8 \text{ s}^{-1}$) liegen, so ändert sich die Linienform je nach Bewegungstyp und Zeitskala in charakteristischer Weise. Handelt es sich um Prozesse mit Geschwindigkeitskonstanten über 10^8 s^{-1} , d. h. im schnellen Austauschbereich, erhält man verschmälerte bewegungsgemittelte Pulverspektren.

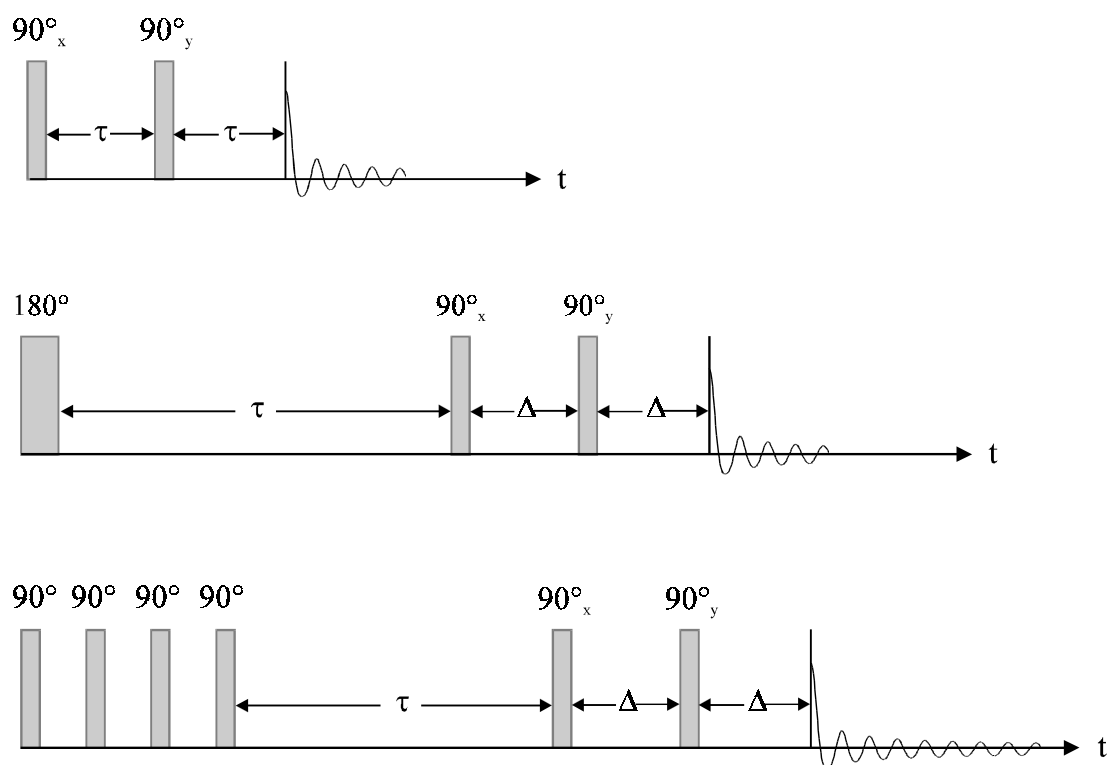


Abb. 3-4 Impulsfolgen für Linienprofil- und Relaxationsexperimente an $I = 1$ - Spinsystemen. Oben: Quadrupol-Echo-Sequenz, Mitte: Inversion-Recovery-Sequenz, unten: Saturation-Recovery-Sequenz.

Die Berechnung der dynamischen ^2H NMR-Linienprofile erlaubt eine Bestimmung der kinetischen Parameter verschiedener Bewegungsprozesse. Die für die Beschreibung des Quadrupol-Echo-Experiments benötigten Gleichungen werden im folgenden aufgezeigt:

Für ein $I = 1$ Spinsystem kann nach einem 90°_x -Impuls eine komplexe Magnetisierung $G_i(t)$ der Komponente i definiert werden, die sich aus den Erwartungswerten der regulären Magnetisierung M_y und einer nicht beobachtbaren y -Antiphasenkohärenz zusammensetzt [59]

$$G_i(t) = y_i(t) + i b_i(t) \quad (33)$$

wobei $y_i(t)$ proportional zur Magnetisierung M_y ist und $b_i(t)$ den Erwartungswert der Antiphasenkohärenz darstellt. Das nach dem Impuls detektierbare Signal wird dadurch proportional zu $\text{Re}\{G_i(t)\}$. Unter dem Einfluß des säkularen Hamiltonoperators \hat{H}_Q^i gehorcht diese komplexe Magnetisierung einer der Blochschen Gleichung analogen Beziehung

$$\frac{d}{dt} G_i(t) = -\left(i\omega_Q^i + \frac{1}{T_2^i}\right) G_i(t) \quad (34)$$

Der phänomenologische Relaxationsterm beinhaltet dabei inhomogene Verbreiterungseffekte, welche z. B. auf dipolare Wechselwirkungen oder Feldinhomogenitäten zurückzuführen sind.

Unter dem Einfluß eines zweiten 90°_y -Impulses (Quadrupol-Echo-Experiment) wird $G_i(t)$ in sein konjugiert Komplexes umgewandelt.

$$G_i(t) \xrightarrow{90^\circ_y} G_i^*(t) \quad (35)$$

Berücksichtigt man zusätzlich den chemischen Austausch zwischen einer beliebigen Anzahl von Positionen [60] in den Bloch-analogen Gleichungen, so erhält man

$$\frac{d}{dt} G_i(t) = -\left[i\omega_Q^i + \sum_{j \neq i} k_{ji} + \frac{1}{T_2^i}\right] G_i(t) + \sum_{j \neq i} k_{ij} G_j(t) \quad (36)$$

k_{ij} sind dabei die Geschwindigkeitskonstanten eines Sprungs von der Position j zur Position i [61], k_{ji} die Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechenden Rückreaktionen.

In vektorieller Schreibweise ergibt sich für die Magnetisierung

$$\frac{d}{dt} \vec{G}(t) = -\mathbf{R} \vec{G}(t) = -(i\Omega - \mathbf{K}) \vec{G}(t) \quad (37)$$

$\vec{G}(t)$ ist der Magnetisierungsvektor, die Matrix $\mathbf{\Omega}$ enthält die Frequenzkomponenten der einzelnen Positionen, \mathbf{K} ist die Austauschmatrix. Die Matrix \mathbf{R} besitzt die Elemente

$$\begin{aligned} R_{ii} &= i\omega_Q^i + \sum_{j \neq i} k_{ji} + \frac{1}{T_2^i} \\ R_{ij} &= -k_{ij}, \quad i \neq j \end{aligned} \quad (38)$$

Gleichung (37) beschreibt eine Reaktion erster Ordnung. Als Lösung ergibt sich

$$\vec{G}(t) = e^{-\mathbf{R}t} \vec{G}(0) \quad (39)$$

$\vec{G}(0)$ ist dabei direkt proportional zu den relativen Gleichgewichtspopulationen der einzelnen Positionen i .

Unmittelbar nach dem ersten 90°_x -Impuls des Quadrupol-Echo-Experiments liegt die gesamte Magnetisierung entlang der (-y)-Koordinate. Während des Zeitintervalls τ zwischen den Impulsen entwickelt sich die Magnetisierung $\vec{G}(t)$ entsprechend Gleichung (37), so daß direkt vor dem 90°_y -Impuls - zur Zeit τ^- - gilt

$$\vec{G}(\tau^-) = e^{-\mathbf{R}\tau} \vec{G}(0) \quad (40)$$

Nach dem 90°_y -Impuls gilt weiter (s. Gleichung (35))

$$\vec{G}(\tau^+) = \vec{G}(\tau^-)^* = \left(e^{-\mathbf{R}\tau} \right)^* \vec{G}(0) \quad (41)$$

Die Detektion des Signals erfolgt zur Zeit $t = 2\tau$. Die komplexe Magnetisierung beträgt zu dieser Zeit

$$\vec{G}(2\tau) = e^{-\mathbf{R}\tau} \vec{G}(\tau^+) = e^{-\mathbf{R}\tau} \left(e^{-\mathbf{R}\tau} \right)^* \vec{G}(0) \quad (42)$$

Die Intensität des Quadrupol-Echo-Signals $I(2\tau)$ ergibt sich aus der Summe über alle Komponenten $G_i(2\tau)$ zu

$$I(2\tau) = \vec{1} \cdot \vec{G}(2\tau) = \vec{1} \cdot e^{-\mathbf{R}\tau} \left(e^{-\mathbf{R}\tau} \right)^* \vec{G}(0) \quad (43)$$

$\vec{1}$ ist der Einheitsvektor. Für den freien Induktionszerfall des Quadrupol-Echo-Signals gilt schließlich

$$\text{FID}(t) = \text{Re}\{\vec{1} \cdot \vec{G}(2\tau + t)\} = \text{Re}\{\vec{1} \cdot e^{-\mathbf{R}t} \vec{G}(2\tau)\} \quad (44)$$

Das Absorptionssignal ist proportional zur entsprechenden Cosinus-Transformation

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} \text{FID}(t) \cos \omega t \, dt \quad (45)$$

Zur Lösung dieser Gleichung wird die Matrix \mathbf{R} unter Verwendung der Eigenvektormatrix \mathbf{S} in Form einer Diagonalmatrix $\mathbf{\Lambda}$ mit den komplexen Eigenwerten λ_i ausgedrückt [62]:

$$e^{\mathbf{R}t} = \mathbf{S} e^{\lambda t} \mathbf{S}^{-1}, \quad e^{-\mathbf{R}t} = \mathbf{S} e^{-\lambda t} \mathbf{S}^{-1} \quad (46)$$

mit $\mathbf{S}^{-1} \mathbf{R} \mathbf{S} = \mathbf{\Lambda}$. Für das Zeitsignal folgt schließlich

$$\begin{aligned} \text{FID}(t) &= \text{Re}\{\vec{1} \cdot \mathbf{S} e^{-\mathbf{\Lambda}t} \mathbf{S}^{-1} \vec{G}(2\tau)\} \\ &= \text{Re}\left\{\sum_{ijk} S_{ik} e^{-\lambda_k t} (S^{-1})_{kj} G_j(2\tau)\right\} \end{aligned} \quad (47)$$

und die anschließende Fourier-Transformation liefert gemäß Gleichung (45) wieder das Absorptionsspektrum

$$I(\omega) = \text{Re}\left\{\sum_{ijk} \frac{S_{ik} \lambda_k (S^{-1})_{kj}}{\omega^2 + \lambda_k^2} \vec{G}_j(2\tau)\right\} \quad (48)$$

Treten im betrachteten Molekül schnellere Bewegungsprozesse auf, deren Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung der Larmorfrequenz ω_0 liegen (schneller Austauschbereich, $k \approx 10^8 \text{ s}^{-1} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$), so ist das Quadrupol-Echo-Experiment nicht mehr sensitiv und man erhält lediglich bewegungsgemittelte Pulverspektren. Eine Bestimmung der kinetischen Kenngrößen erfolgt dann durch die Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} , welche mit Hilfe der Inversion-Recovery- oder der Saturation-Recovery-Impulssequenz (Abb. 3-4) bestimmt werden kann.

In der Inversion-Recovery-Impulssequenz erfolgt eine Störung des Gleichgewichtszustands durch Inversion der longitudinalen Magnetisierungskomponente M_z . Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} charakterisiert die darauffolgende Rückkehr zur Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 . Der zeitliche Verlauf wird durch die Blochsche Gleichung beschrieben

$$M_z(\tau) = M_0 + [M_z(0) - M_0] e^{-\tau/T_{1Z}} \quad (49)$$

Für den Idealfall eines perfekten 180° -Inversions-Impulses gilt $M_z(0) = -M_0$ und Gleichung (49) vereinfacht sich zu [63]

$$M_z(\tau) = M_0 [1 - 2 \cdot e^{-\tau/T_{1Z}}] \quad (50)$$

Gemäß Gleichung (49) bzw. (50) kann somit die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} durch Variation des Impulsabstandes τ bestimmt werden [64]. Aufgrund der endlichen Impulslängen wird der 180° -Inversions-Impuls im Experiment durch eine Composite-Impulsfolge ersetzt [65, 66]. Auf diese Weise können auch Spektren mit großen spektralen Breiten noch vollständig invertiert werden.

Eine Messung von T_{1Z} mit dem Inversion-Recovery-Impulsexperiment ist nur dann sinnvoll, wenn zwischen zwei aufeinanderfolgenden Experimenten eine hinreichend lange Wartezeit - im allgemeinen ca. $5 \cdot T_{1Z}$ - liegt, damit das System in den Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Um bei langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten diese Wartezeit von $5 \cdot T_{1Z}$ zu umgehen und damit sehr lange Meßzeiten zu vermeiden, kann das Saturation-Recovery-Experiment herangezogen werden [67]. Bei dieser Impulssequenz wird durch eine Folge von 90° -Impulsen das System vollständig gesättigt. Die Zeit Δ zwischen den 90° -Impulsen muß die Bedingung $T_2 < \Delta \ll T_{1Z}$ erfüllen. Die Zeitspanne τ zwischen der Sättigung und der anschließenden Detektion wird variiert. Der Zerfall der Signalintensitäten bei $t = 2\Delta$ gehorcht wiederum Gleichung (49). Der Vorteil dieser Impulssequenz liegt darin, daß eine Sättigung auch dann erreicht wird, wenn die Wartezeit von $5 \cdot T_{1Z}$ nicht eingehalten wird, d. h. das System nicht jedesmal in den thermischen Gleichgewichtszustand zurückkehren muß.

Für die Spin-Gitter-Relaxation ergibt sich der folgende allgemeine Ausdruck [50]

$$\frac{1}{T_{1Z}} = \frac{\omega_Q^2}{3} [J_1^Q(\omega_0) + 4J_2^Q(2\omega_0)] \quad (51)$$

ω_Q steht für die Größe der Quadrupolaufspaltung und hat den Wert $(3e^2qQ/4\hbar)$. ω_0 ist die Larmorfrequenz. $J_M^Q(\omega)$ sind die spektralen Dichtefunktionen. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung (51) ist die Redfield-Näherung, d. h. die Bewegungskorrelationszeit τ_c muß sehr viel kleiner als die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} sein [68]. Die spektralen Dichtefunktionen $J_M^Q(\omega)$ lassen sich aus den zugehörigen Autokorrelationsfunktionen $C_M^Q(t)$ durch Fourier-Transformation berechnen

$$J_M^Q(\omega) = 2 \int_0^{\infty} C_M^Q(t) \cos(\omega t) dt \quad (52)$$

Die Autokorrelationsfunktionen $C_M^Q(t)$ haben folgende Formen [50]

$$C_M^Q(t) = \frac{\langle V_{2M}^{LAB*}(0) V_{2M}^{LAB}(t) \rangle}{(V_{20}^{PAS})^2} \quad (53)$$

Die Klammer $\langle \rangle$ gibt an, daß es sich hier um einen Ensemble-Mittelwert handelt. Die Autokorrelationsfunktionen beinhalten über die darin enthaltenen Tensorkomponenten die Orientierungsabhängigkeit der Quadrupolkopplung. Abhängig vom jeweiligen Bewegungsmodell erhält man für $C_M^Q(t)$ unterschiedliche Ausdrücke und damit unterschiedlich ausgeprägte Winkelabhängigkeiten. Die Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} gibt daher Aufschluß über im betrachteten System stattfindende Bewegungsprozesse und deren Geschwindigkeiten.

Die spektralen Dichtefunktionen $J_M^Q(\omega)$ für einen n-Site-Sprung ergeben sich nach Torchia et al. [69] bzw. Wittebort et al. [70] zu

$$J_M^Q(\omega) = 2 \sum_{a,a'=-2}^2 d_{ma}^{(2)}(\theta') d_{ma'}^{(2)}(\theta'') \cdot \sum_{n,l,j=1}^N X_l^{(0)} X_l^{(n)} X_j^{(0)} X_j^{(n)} \cdot d_{0a}^{(2)}(\theta_1'') d_{0a'}^{(2)}(\theta_j'') \cdot \cos(a\phi_1 - a'\phi_j) \frac{\lambda_n}{\lambda_n^2 + \omega^2} \quad (54)$$

mit $\phi_i = \phi_i'' - \phi'$.

$X^{(n)}$ und λ_n sind die zur symmetrisierten Austauschmatrix K gehörigen Eigenvektoren bzw. Eigenwerte. Die Winkel θ'' und ϕ'' beschreiben die Eulerwinkel zwischen dem Hauptachsensystem (PAS) und einem zwischenliegenden Achsensystem (z. B. MOL1, MOL2, CHA; s. Abb. 3-1). Die Winkel θ' und ϕ' geben die Orientierung des zwischenliegenden Achsensystems bezüglich des Laborsystems (LAB) an. $d_{ma}^{(2)}(\theta)$ sind die Elemente der reduzierten Wignerschen Rotationsmatrizen, die sich aus den Wignerschen Rotationsmatrizen gemäß

$$D_{ma}^{(2)}(\phi\theta\psi) = e^{-im\phi} \cdot d_{ma}^{(2)}(\theta) \cdot e^{-ia\psi} \quad (55)$$

ableiten lassen [49] (vgl. auch Gleichung (22)). Basiert das eingesetzte Bewegungsmodell auf der Koexistenz verschiedener dynamischer Prozesse, erfolgt die Transformation vom Hauptachsensystem (PAS) ins Laborsystem (LAB) über mehrere Schritte, entsprechend der Anzahl der Bewegungsbeiträge.

Die Inversion-Recovery-Impulsfolge unterscheidet sich von der Quadrupol-Echo-Sequenz durch das Einfügen eines Inversions-Impulses zur Zeit τ vor die Detektionssequenz (\equiv Quadrupol-Echo-Sequenz). Das Absorptionssignal $I(\omega)$ erhält man deshalb durch Multiplikation des Quadrupol-Echo-Signals mit dem Faktor $(1 - 2 e^{-\tau/T_{1Z}})$ gemäß [71]

$$I(\omega) = I_{(\omega)}^{QE} \cdot (1 - 2 e^{-\tau/T_{1Z}}) \quad (56)$$

Gleichung (54) beschreibt den allgemeinen Fall zur Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} . Für eine Reihe einfacher Bewegungsprozesse existieren darüber hinaus analytische Ausdrücke, welche problemlos in ein Linienprofil-Simulationsprogramm (auf der

Basis von Gleichung (56)) implementiert werden können und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kamen [69].

3.2 Bewegungsmodelle

n-Alkan/Harnstoff-Einschlußverbindungen bieten die Möglichkeit, dynamische und strukturelle Eigenschaften langkettiger n-Alkane in sterisch eingeschränkter Umgebung zu studieren. Aufgrund des geringen Innendurchmessers von ca. 5.25 Å, den ein Harnstoffkanal in diesen Clathraten besitzt, wird die Alkankette in eine nahezu gestreckte zick-zack-Anordnung gezwungen und deren konformative Freiheit stark eingeschränkt, ohne jedoch Molekülbewegungen gänzlich zu unterdrücken. Hinzu kommt die räumliche Trennung der Gastmoleküle im Wirtgitter, welche die in den reinen Phasen vorherrschenden starken van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkanmolekülen auf ein Minimum reduziert. So beträgt der Abstand zwischen den n-Alkanketten in benachbarten Kanälen mehr als 9 Å [72]. Innerhalb eines Kanals ist der Abstand zweier Alkanketten mit 2.4 Å allerdings geringer, als er aufgrund der van der Waals-Radien zu erwarten wäre und es ist daher mit deutlichen longitudinalen Wechselwirkungen zu rechnen. In erster Näherung geht man davon aus, daß das Harnstoff-Wirtgitter ansonsten keine weiteren Einflüsse auf die Gastmoleküle ausübt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen [73-76] deuten des weiteren darauf hin, daß terminale Gruppen im Alkan einen höheren Grad an Bewegungsfreiheit besitzen als Methylengruppen im inneren Bereich der Kette. In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit der gesonderten Betrachtung einzelner Kettenpositionen durch selektive Deuterierung von grossem Interesse, da hierüber Aussagen über die Mobilität entlang einer Kette erarbeitet werden können.

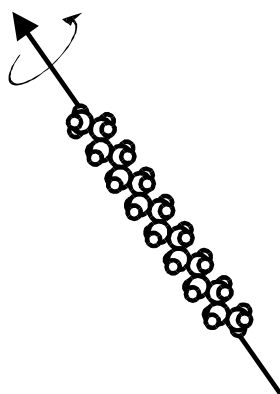
Der bei allen n-Alkan/Harnstoff-Clathraten beobachtete Fest/Fest-Phasenübergang bei tieferen Temperaturen wurde unter dem Aspekt der temperaturabhängigen Änderung der Bewegungsmöglichkeiten der Gastmoleküle diskutiert. Dies wurde als Einfrieren der schnellen Rotation der Alkankette um ihre Moleküllängsachse beschrieben [77], wobei Torsions-

bzw. Librationsbewegungen mit sehr geringen Amplituden aufgrund ihrer niedrigen Aktivierungsenergien weiterhin stattfinden sollten.

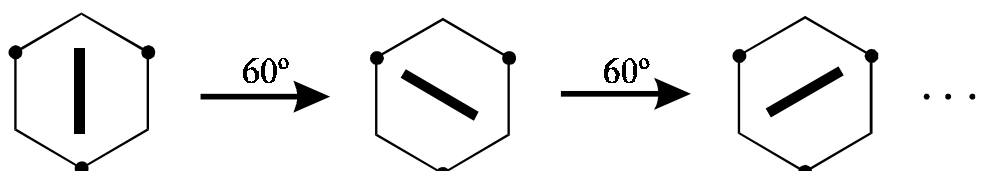
Zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens der n-Alkane über einen großen Temperaturbereich wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere plausible Bewegungsmodelle ausgearbeitet. Dabei wurden sowohl lokale Segmentbewegungen, sogenannte intramolekulare Bewegungen (Methylgruppenrotation, trans-gauche-Isomerisierung, u. ä.), als auch Gesamtmolekülbewegungen, sogenannte intermolekulare Bewegungen (Rotations-, Fluktuationsbewegungen), berücksichtigt.

Intermolekulare Bewegungen:

ungehinderte Gesamtkettenrotation: In der Hochtemperaturphase besitzt das Gastmolekül genügend thermische Energie, um die Potentialbarriere für eine freie Rotation der Alkankette um ihre Längsachse zu überwinden.



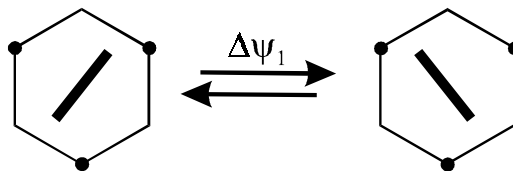
Diese Rotation wird aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Wirtgitters in der Hochtemperaturphase als Sechs-Site-Sprungprozeß ($2\pi/6$ -Sprünge) zwischen gleichbesetzten Sprungsites beschrieben [24, 25, 77].



Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der ungehinderten Gesamtkettenrotation bietet das Modell der freien Rotationsdiffusion [77]. Aufgrund der in den Harnstoff-Clathraten

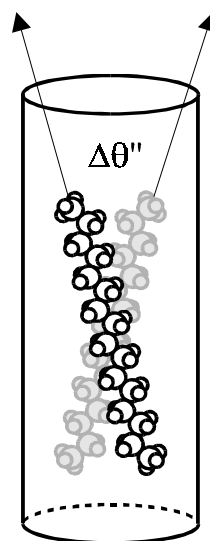
gegebenen Molekülgeometrie der Alkanketten erhält man für die Methylengruppen in diesem Fall jedoch nahezu gleiche Befunde und eine theoretische Unterscheidung zwischen diffusivem Prozeß und Sprungprozeß ist nicht ohne weiteres möglich.

Gehinderte Gesamtkettenrotation: Beim Übergang in den Tieftemperaturbereich wird die freie Rotation der Alkanketten eingefroren, eine eingeschränkte Rotationsbewegung mit geringer Amplitude ist jedoch auch weiterhin erlaubt. Bei dieser sogenannten „wobble“-Bewegung handelt es sich um eine Libration der Kette zwischen zwei definierten Positionen innerhalb des Kanalsystems, die durch den sogenannten wobble-Winkel $\Delta\psi_1$ charakterisiert werden.

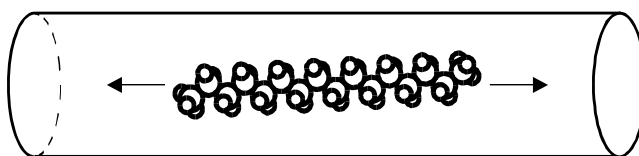


Der Verlauf der Bewegungsachse dieses Zwei-Site-Sprungprozesses wird dabei parallel zur Kanalachse angenommen. Das Modell beinhaltet die Gleichbesetzung der beiden Sprungsites [44, 71]. Ein Sprung zwischen ungleich populierte Positionen wäre ebenfalls denkbar [69, 78].

Fluktuation: Hierbei handelt es sich um eine Auslenkung der Alkankette senkrecht zur Moleküllängsachse [72]. Sie wird durch einen Sprung zwischen zwei definierten Positionen um den Sprungwinkel $\Delta\theta''$ beschrieben.

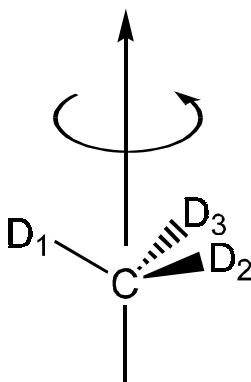


Translation: Zahlreiche Studien berichten über Translationsbewegungen der n-Alkane innerhalb eines Kanals [79, 80]. Dabei handelt es sich um longitudinale Verschiebungen der Molekülschwerpunkte entlang der Kanalachse. Da sich die Molekülgeometrie bezüglich des äußeren Magnetfeldes während des Bewegungsprozesses nicht ändert, ist die ^2H NMR-spektroskopische Untersuchung solcher Bewegungen in einem homogenen Magnetfeld, wie es im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, allerdings nicht möglich. Lediglich der Einsatz eines Magnetfeldes mit Feldgradienten würde die Beobachtung von Translationsbewegungen ermöglichen.



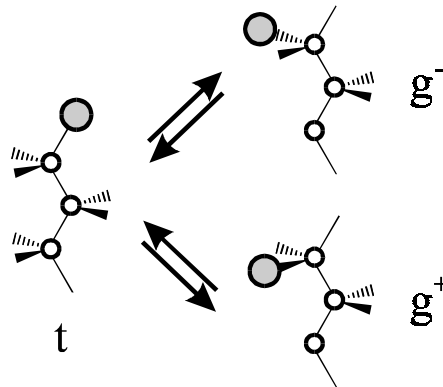
Intramolekulare Bewegungen:

Methylgruppenrotation: Aufgrund der C_3 -Symmetrie wird für die Endmethylgruppe ein Drei-Site-Sprungprozeß (Sprünge zwischen Tetraederpositionen) zwischen gleichbesetzten Sprungsites angenommen [69, 81].



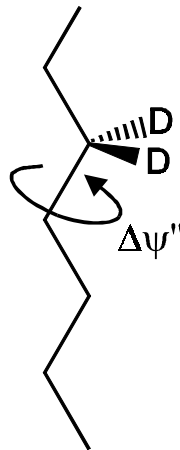
Auch die Methylgruppenrotation wäre prinzipiell als diffusive Bewegung möglich [69].

trans-gauche-Isomerisierung: Zur Berücksichtigung von g^+ - und g^- -Sites wird auch die trans-gauche-Isomerisierung des jeweiligen Kettensegments auf der Basis des Drei-Site-Sprungmodells (Sprünge zwischen Tetraederpositionen) beschrieben [44].



Für die Besetzung der Sprungsites gilt: $p_t = 1 - (p_{g+} + p_{g-})$ und $p_{g+} = p_{g-}$ mit p_i = Population des Konformers i .

Oszillation um die dem jeweils deuterierten Kettensegment benachbarte C-C-Bindung: Die Bewegungsachse dieses Zwei-Site-Sprungprozesses zwischen gleichbesetzten Positionen liegt entlang der betrachteten C-C-Bindung [70]. Der Sprung wird durch den Öffnungswinkel $\Delta\psi''$ beschrieben.



4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ^2H NMR-Studien an verschiedenen n-Alkan/Harnstoff-Clathraten durchgeführt, wobei die in Kap. 3.1 vorgestellten Methoden der dynamischen ^2H NMR-Spektroskopie zum Einsatz kamen. Die Messungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 100 K bis 320 K.

Im folgenden sollen die Vorgehensweise und die wesentlichen Resultate der umfangreichen systematischen Untersuchungen an den selektiv deuterierten Gastverbindungen exemplarisch am n-Hexadecan/Harnstoff-Addukt erläutert werden, wodurch sich ein umfassendes Bild über dessen molekulares Verhalten sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturphase ergibt. Anschließend werden die aus der Analyse von n-Hexadecan in Harnstoff gewonnenen Ergebnisse mit denen der anderen Systeme (n-Pentadecan/Harnstoff, n-Nonadecan/Harnstoff, n-Eicosan/Harnstoff) verglichen.

4.1 Das n-Hexadecan/Harnstoff-System

Abb. 4-1 zeigt die Quadrupol-Echo-Spektren des n-Hexadecan/Harnstoff-Clathratsystems in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Phasenübergang von der orthorhombischen Tieftemperatur- in die ideal hexagonale Hochtemperaturphase oberhalb von ca. 155 K zeigt sich in den Linienprofilen sehr deutlich. DSC-Messungen bestätigen das Vorliegen eines Phasenübergangs in diesem Temperaturbereich. Die Übergangstemperaturen der einzelnen Clathrate weichen dabei in Abhängigkeit von den jeweils eingelagerten selektiv deuterierten Gastverbindungen nur leicht voneinander ab. In der Differential-Thermoanalyse von **C16-1** und **C16-8** konnte darüber hinaus bei ca. 129 K ein weiterer Phasenübergang beobachtet werden. Röntgenstrukturuntersuchungen [27] sowie Wärmekapazitätsmessungen [22] bestätigen das Auftreten eines zusätzlichen untergeordneten Phasenübergangs im n-Hexadecan/Harnstoff-Addukt, wobei die Übergangstemperatur je nach eingesetzter Methode zwischen 120 K und 135 K variiert. Dieser Phasenübergang zeigt jedoch weniger deutliche Auswirkungen auf die Linienprofile der untersuchten Systeme. Bei der genaueren Betrachtung der ^2H NMR-Pulverspektren von **C16-1** ist jedoch unterhalb von 130 K eine

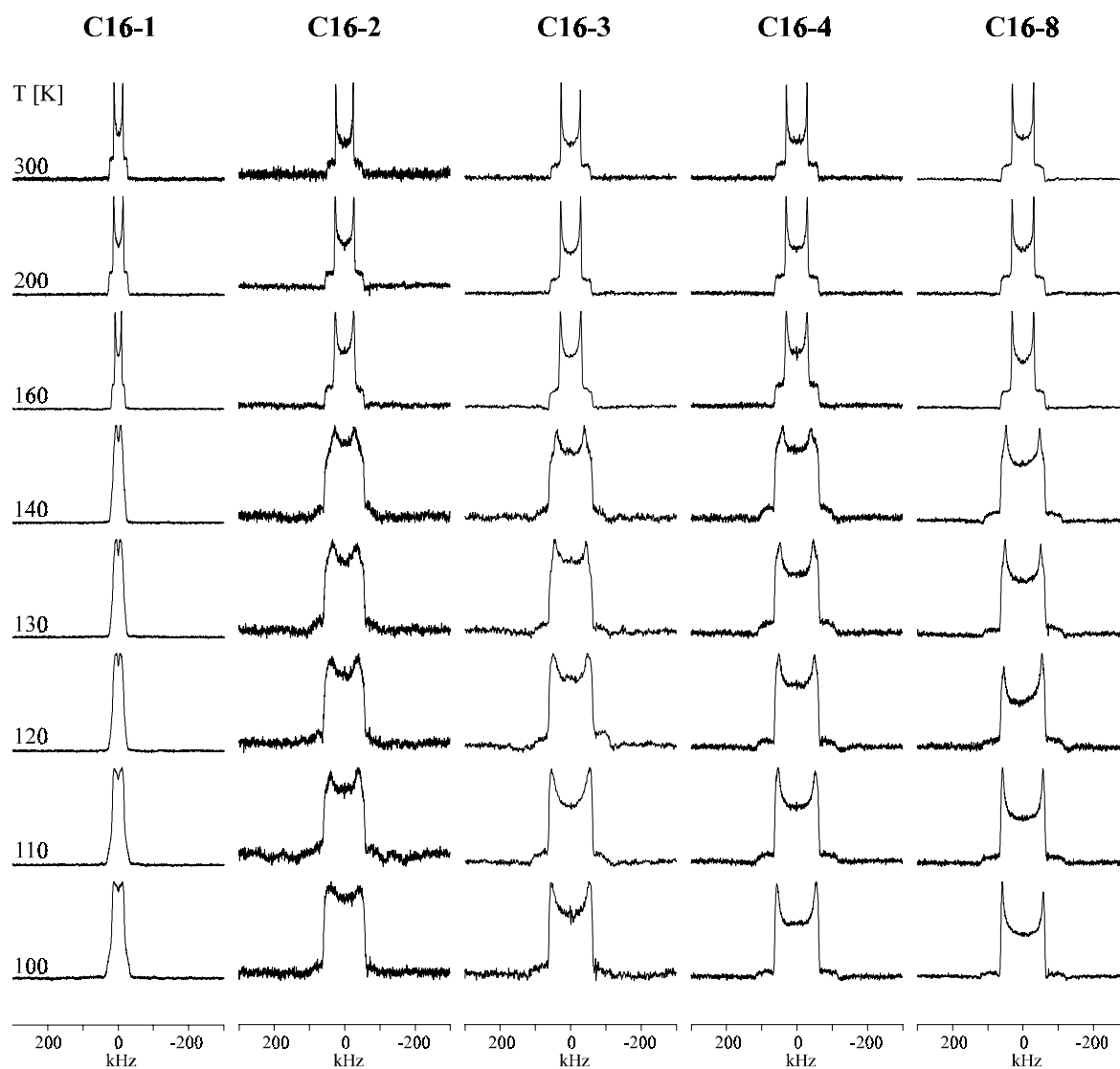


Abb. 4-1 Experimentelle ^2H NMR-Pulverspektren von n-Hexadecan in Harnstoff bei verschiedenen Temperaturen.

deutliche Verbreiterung der Singularitäten erkennbar, die möglicherweise im Zusammenhang mit diesem zusätzlichen Phasenübergang steht.

Die drastische Änderung der Linienprofile am Phasenübergang ist eine Folge der Änderung im Bewegungsmodus der Gastverbindung. In der Tieftemperaturphase ($T < 155$ K) erhält man biaxiale breite Spektren. Beim Übergang in die Hochtemperaturphase ($T > 155$ K) beobachtet man axialsymmetrische Spektren, deren Breite - ausgehend von einer Kopplungskonstante von 167 kHz für den statischen Fall - um den Faktor $\frac{1}{2}$ reduziert ist [82, 83]. Ein Vergleich der Linienprofile der verschiedenen Kettensegmente legt außerdem den Schluß nahe, daß die Dynamik unabhängig von der betrachteten Position für alle inneren Methylengruppen identisch ist. Durch die zusätzliche Auswertung von Relaxationsexperimenten konnte gezeigt werden, daß lediglich die Positionen C-1 und C-2 der Alkanketten eine erhöhte Flexibilität besitzen, während alle weiteren Positionen bis hin zur Kettenmitte analoge dynamische Eigenschaften zeigen, welche durch eine starke Einschränkung der Bewegungsfreiheit gekennzeichnet sind. Dadurch ergibt sich eine Unterteilung der Kette in einen äußeren (Position C-1 und C-2 bzw. C-15 und C-16) und einen inneren (Position C-3 bis C-8 bzw. C-9 bis C-14) Kettenbereich. Frühere Studien an diversen Harnstoff-Clathraten [72-76, 84-86] bestätigen dieses Verhalten.

Dennoch kann es durch das Auftreten zusätzlicher Librationsbewegungen, die aufgrund ihrer sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten und geringen Amplituden in den Bewegungsmodellen nicht explizit berücksichtigt werden, zu leichten Abweichungen zwischen den verschiedenen Kettenpositionen im inneren Kettenbereich kommen. Bei diesen Bewegungen handelt es sich um intramolekulare Prozesse (geringe Auslenkungen der einzelnen C-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage), welche sich durch eine Verringerung der Quadrupolaufspaltung in den Linienprofilen bemerkbar machen und die auch einen leichten Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit zeigen. Indirekt dienen sie so als Maß für die Flexibilität der einzelnen Molekülsegmente. Es zeigt sich, daß der Einfluß dieser Librationsbewegungen von der Kettenmitte zum Kettenende hin zunimmt, was trotz der zulässigen Unterteilung der n-Alkane in zwei Bereiche auf einen kontinuierlich verlaufenden Flexibilitätsgradienten entlang der Kette schließen läßt. Insgesamt ist der Einfluß dieser Bewegungen allerdings äußerst gering.

Im folgenden wird nun zuerst der innere Kettenbereich untersucht, da hier aufgrund der starken Einschränkung der Bewegungsfreiheit von einer geringen Komplexität der Dynamik ausgegangen werden kann. Basierend auf den dadurch gewonnenen Ergebnissen erfolgt dann die Auswertung des terminalen Bereichs, bei der aufgrund der größeren Bewegungsfreiheit mit einer Überlagerung mehrerer dynamischer Prozesse gerechnet werden muß.

4.1.1 Eigenschaften des inneren Kettenbereichs

Anhand der im Molekülzentrum selektiv deuterierten Verbindung **C16-8** soll untersucht werden, welche Bewegungsvorgänge im Inneren der Alkankette vorherrschen.

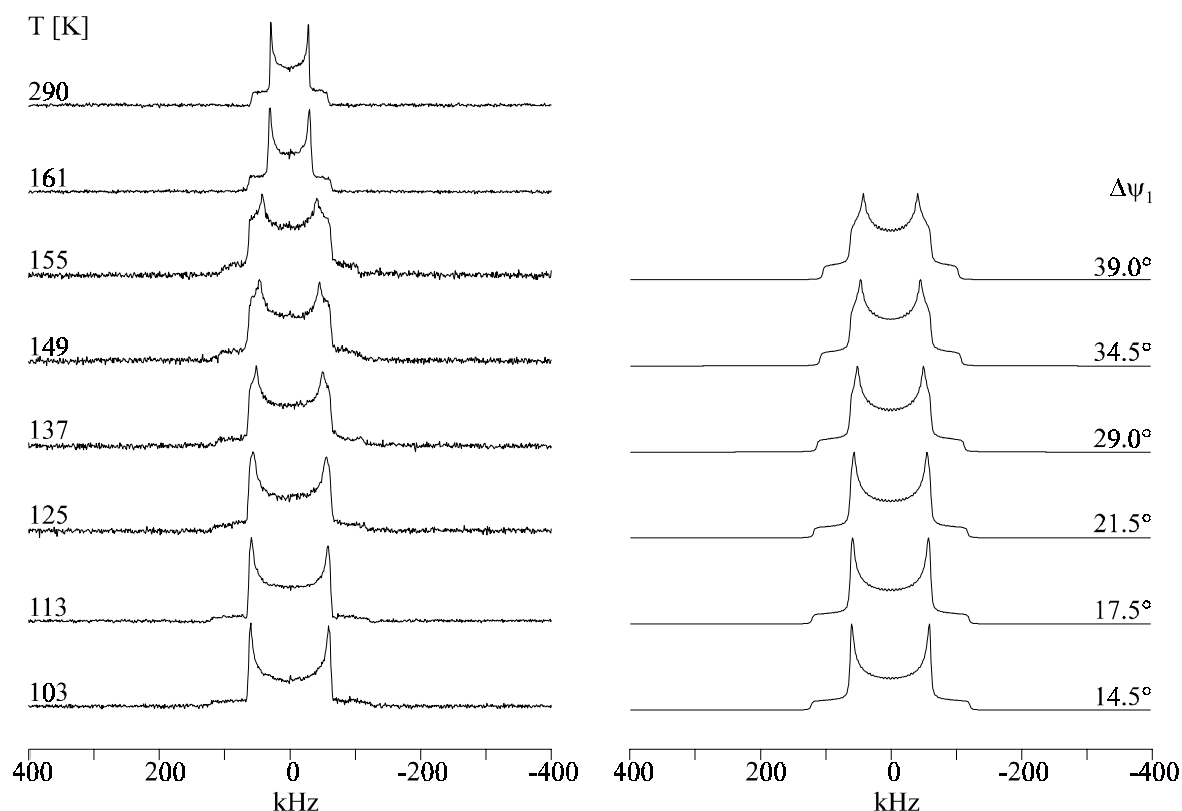


Abb. 4-2 Experimentelle (links) und simulierte (rechts) Linienprofile von **C16-8**. Die Simulationen erfolgten auf der Basis des wobble-Modells und wurden mit einer Bewegungskorrelationszeit von $\tau_c \leq 10^{-8}$ s durchgeführt. Die angegebenen Winkel entsprechen den Sprungwinkeln $\Delta\psi_1$ bei den gegebenen Temperaturen.

Abb. 4-2 zeigt repräsentative Quadrupol-Echo-Spektren von **C16-8** in einem Temperaturbereich von 100 K bis 300 K. Bei tiefen Temperaturen erhält man ein Pulverspektrum mit geringer Biaxialität und einer Quadrupolaufspaltung von 119 kHz, was nur geringfügig von der Aufspaltung für statische Pulverproben abweicht, für welche man einen Wert von max. 125 kHz erwartet. Erhöht man innerhalb der Tieftemperaturphase die Temperatur, führt dies zu einem allmählichen Anstieg der Biaxialität ($\eta > 0$). Der Umstand, daß selbst bei tiefen Temperaturen kein statisches Pulverspektrum zu beobachten ist, wird mit dem Vorhandensein einer schnellen Bewegung mit geringer Amplitude erklärt. Die Biaxialität der Spektren hat ihre Ursache in der niedrigen Symmetrie dieser Bewegung. Die Bewegung kann im hier untersuchten Temperaturbereich bis 100 K nicht eingefroren werden. Es handelt sich dabei um die stark gehinderte, jedoch schnelle Rotation der Alkankette um ihre Längsachse, die sogenannte wobble-Bewegung (s. Kap. 3.2). Diese wird als Zwei-Site-Sprungprozeß zwischen gleichbesetzten Sprungsites beschrieben, wobei eine trans-Population der inneren Kettensegmente von $p_t = 1.0$ vorausgesetzt wird. Die Simulation der Spektren auf der Grundlage dieses wobble-Modells ist in Abb. 4-2 dargestellt und zeigt beim Einsatz von Bewegungskorrelationszeiten im schnellen Austauschbereich ($\tau_c \leq 10^{-8}$ s) gute Übereinstimmung mit dem Experiment [87].

Wie Abb. 4-3 zeigt, steigt der Sprungwinkel mit zunehmender Temperatur nahezu linear an und erreicht kurz unterhalb des Phasenübergangs einen Wert von $\Delta\psi_1 = 39^\circ$. Die starke Einschränkung der Gesamtkettenbewegung in der Tieftemperaturphase hängt mit der geringen Symmetrie der lokalen Umgebung im Harnstoff-Wirtgitter zusammen und ist eine Folge der Verzerrung der hexagonalen Harnstoffkanäle: Es sind lediglich geringe Auslenkungen um eine Gleichgewichtslage, die das Gastmolekül im Tieftemperatur-Wirtgitter (s. auch Abb. 2-2) einnimmt, erlaubt. Diese Interpretation steht im Einklang mit Studien von Chatani et al. [25], in welchen für die Tieftemperaturphase eine Potentialkurve mit vier Minima errechnet wurde. Die zwei tiefsten dieser vier Minima liegen bei $\chi = -30^\circ$ und $\chi = 150^\circ$ und geben die beiden Vorzugsrichtungen an, in der sich die Alkanketten im Harnstoffkanal ausrichten. χ beschreibt dabei den Winkel zwischen der planaren all-trans-Kettenebene der Gastmoleküle und der ac-Ebene des Wirtgitters. Aufgrund der hohen Energiebarriere von ca. 30 kJ/mol durch das Wirtgitter der Tieftemperaturphase ist eine vollständige Drehung der Gesamtkette um ihre Längsachse nicht möglich. Die Potentialminima

sind jedoch sehr weit, so daß ein beachtliches Maß an rotatorischer Oszillation der Gastverbindung um seine energetisch günstigste Lage möglich ist. Diese Oszillationen können vereinfachend durch das wobble-Modell beschrieben werden. Die Verzerrung der hexagonalen Struktur des Wirtgitters nimmt nach Y. Chatani et al. [25] mit steigender Temperatur ab, was im Einklang mit dem beobachteten linearen Anstieg des wobble-Winkels mit der Temperatur steht.

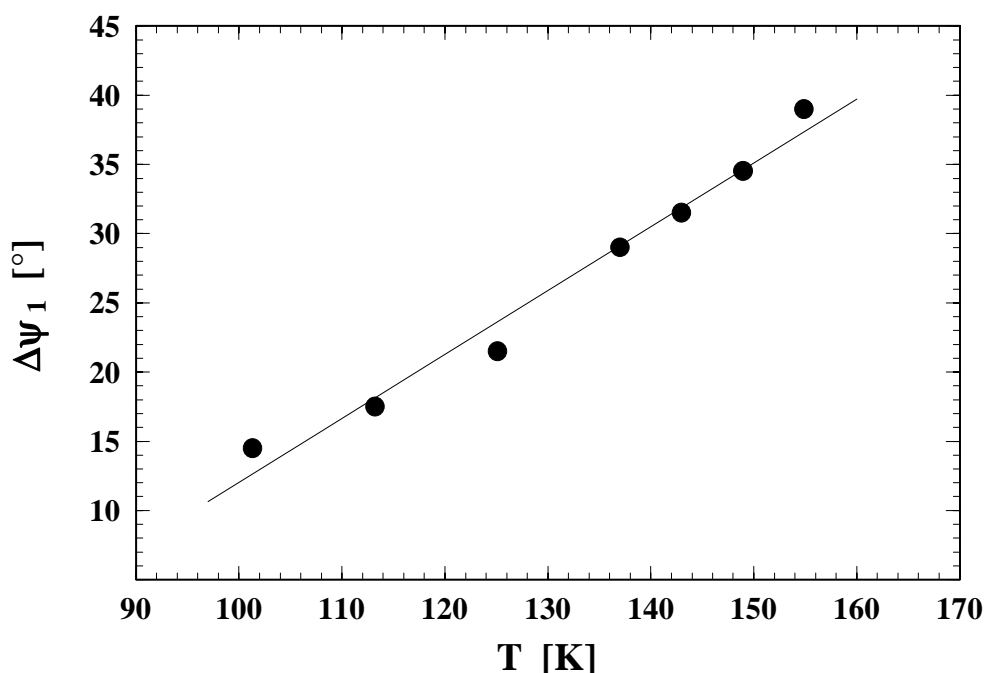


Abb. 4-3 Temperaturabhängigkeit des Sprungwinkels $\Delta\psi_1$ der wobble-Bewegung.

Es sollte erwähnt werden, daß die beobachteten biaxialen Tieftemperaturspektren auch bei Annahme eines Zwei-Site-Sprungs zwischen ungleich populierte Sprungsites - ein ebenfalls denkbarer, energetisch günstiger Prozeß, wie er von J. D. Bell et al. [78] postuliert wurde - erhalten werden können. Die Prüfung dieses Modells mit einem Sprungwinkel von 90° , welcher die Winkelseparation zwischen benachbarten Minima der Tieftemperatur-Potentialkurve [25] beschreibt, führt zu relativen Populationen zwischen $p_1 = (1 - p_2) = 0.97$ bei tiefen Temperaturen und $p_1 = 0.89$ kurz unterhalb des Phasenübergangs. Auch Simulationen mit einem Sprungwinkel von 60° - zur Beschreibung der annähernd hexagonalen Kanalsymmetrie - führen zu diesem Ergebnis. Hier erhält man relative Populationen in der

Größenordnung von $p_1 = 0.96$ bis $p_1 = 0.85$. Die anschließende Analyse der Spin-Gitter-Relaxationsexperimente zeigt jedoch deutlich, daß dieses Modell zur Beschreibung der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate ausgeschlossen werden kann.

Beim Übergang in die Hochtemperaturphase erhält man axialsymmetrische, bewegungsgemittelte Pulverspektren. Hier besitzen die Harnstoffkanäle ideal hexagonale Symmetrie und einen geringfügig größeren Innendurchmesser, so daß das Gastmolekül eine insgesamt geringere sterische Behinderung erfährt. Es ist den Alkanketten in der Hochtemperaturphase nun möglich, eine ungehinderte Gesamtkettenrotation auszuführen. Zahlreiche frühere Studien an verschiedenen Harnstoff-Clathraten bestätigen dieses Verhalten [24, 25, 48, 74, 76, 77, 88]. Die Quadrupolaufspaltung der Linienprofile von **C16-8** verringert sich beim Übergang in die Hochtemperaturphase um den Faktor $\frac{1}{2}$ und bleibt über den gesamten untersuchten Hochtemperaturbereich nahezu konstant (die Aufspaltung bei 300 K beträgt 59.8 kHz). Man kann deshalb davon ausgehen, daß wobble-Bewegung und Rotation der Alkanketten nicht koexistent sind, sondern daß die gehinderte Gesamtkettenrotation am Phasenübergang von der ungehinderten abgelöst wird. Demnach ergibt sich die Rotation des n-Hexadecanmoleküls aus der wobble-Bewegung heraus - durch Überwinden einer entsprechenden Potentialbarriere. Die Beschränkung der Oszillation auf einen maximalen Winkel von ca. 40° wird also aufgehoben und die Alkankette geht von der Oszillation in eine freie Drehung um ihre Längsachse über. Weiterhin zeigt die Reduktion der Quadrupolkopplungskonstante um den Faktor $\frac{1}{2}$, daß senkrecht zur Moleküllängsachse keine nennenswerten Oszillationen vorhanden sein können, da dies eine weitere Verringerung der spektralen Breite der Pulverspektren mit sich bringen würde. Auch in der Hochtemperaturphase genügt für die Kettenmitte in erster Näherung die Annahme einer idealen all-trans-Anordnung.

Die Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Linienprofile von **C16-8** in Abb. 4-2 sowie die Betrachtung der Quadrupolaufspaltung lassen vermuten, daß das Modell der gehinderten/ungehinderten Gesamtkettenrotation eine vollständige Beschreibung der Linienprofile liefert [83, 87]. Genauere Untersuchungen, auf die im folgenden noch eingegangen wird (s. Kap. 4.1.3), zeigen jedoch, daß neben der Gesamtkettenrotation zusätzlich eine trans-gauche-Isomerisierung der verschiedenen Kettensegmente in Betracht gezogen werden muß, d. h. es kann nicht von einer idealen all-trans-Konformation der Al-

kankette ausgegangen werden. Vielmehr müssen selbst im inneren Kettenbereich gauche-Defekte berücksichtigt werden. Für die Linienprofilanalyse, wie auch für die anschließende Auswertung der Spin-Gitter-Relaxationsexperimente, ist die Beschreibung durch das Modell der Gesamtkettenrotation jedoch von ausreichender Genauigkeit, da der ausgesprochen geringe Anteil an gauche-Konformeren eine vernachlässigbare Reduktion der spektralen Breite zur Folge hat und zudem keinen Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxation ausübt.

Um detailliertere Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten und sonstigen kinetischen Parameter der Bewegungen sowie eine zusätzliche Bestätigung der postulierten dynamischen Modelle zu erhalten, schließt sich an die Linienprofilanalyse eine Auswertung der Relaxationsexperimente an. Da es sich bei den Gesamtkettenbewegungen um schnelle dynamische Prozesse handelt, bietet sich die Analyse der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} an. Hierbei erweist sich vor allem die Anisotropie von T_{1Z} als wichtiges Werkzeug zur Quantifizierung der Bewegungsprozesse und bietet zusätzlich die Möglichkeit, zwischen verschiedenen Bewegungsmodellen zu unterscheiden.

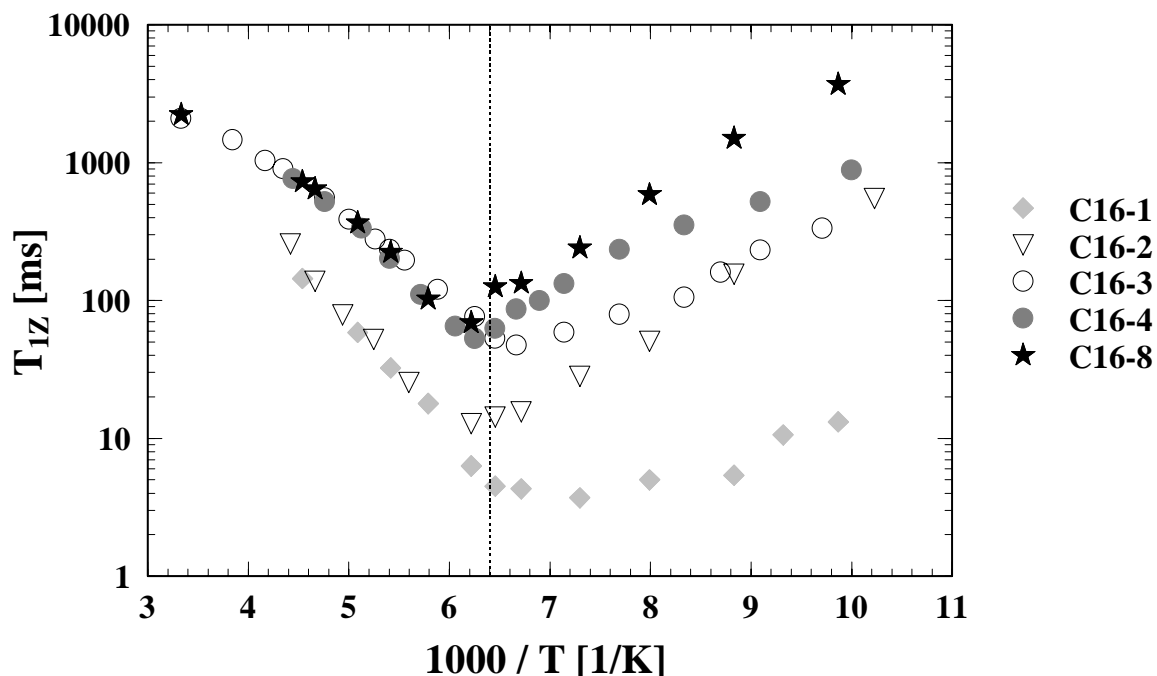


Abb. 4-4 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} von n-Hexadecan in Harnstoff. Die gestrichelte Linie zeigt den Phasenübergang an.

In Abb. 4-4 sind die T_{1Z} -Kurven der verschiedenen Kettensegmente von n-Hexadecan in Harnstoff dargestellt. Wie bei der Linienprofilanalyse besteht auch im Spin-Gitter-Relaxationsverhalten eine große Ähnlichkeit der inneren Kettenpositionen. Zudem deutet eine genauere Betrachtung der einzelnen T_{1Z} -Kurven darauf hin, daß der Kurvenverlauf durch das Heranziehen unterschiedlicher Bewegungsmodelle für die Tief- und Hochtemperaturphase erklärt werden muß. Dies kann direkt aus den unterschiedlichen Steigungen der Kurvenzweige im Tief- bzw. Hochtemperaturbereich entnommen werden: Es ist nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit der einzelnen Kettensegmente durch eine stetige T_{1Z} -Kurve zu beschreiben. Auch handelt es sich im Bereich des Phasenübergangs nicht um das T_{1Z} -Minimum eines bestimmten Bewegungsprozesses, sondern um das Zusammenstoßen zweier Kurvenäste, die durch verschiedene Bewegungsmechanismen charakterisiert werden müssen. Für die Tieftemperaturphase erhält man T_{1Z} -Kurven mit positiver Steigung. Der verantwortliche Relaxationsprozeß muß daher durch Geschwindigkeitskonstanten, deren Werte geringer als die Larmorfrequenz sind, beschrieben werden. Der Fest/Fest-Phasenübergang wird von einem Vorzeichenwechsel in der Steigung begleitet. Dies bedeutet, daß der dominante Relaxationsprozeß in der Hochtemperaturphase im extrem schnellen Austauschbereich stattfindet und durch Geschwindigkeitskonstanten, die größer als die Larmorfrequenz sind, gekennzeichnet sein muß.

Die Auswertung der experimentellen absoluten T_{1Z} -Werte durch den Vergleich mit theoretischen T_{1Z} -Kurven, die auf der Basis eines bestimmten Modells erstellt werden, ist durch das Fehlen eines T_{1Z} -Minimums erschwert. Außerdem können recht unterschiedliche dynamische Prozesse zu sehr ähnlichen T_{1Z} -Kurven führen, so daß die Unterscheidung zwischen verschiedenen Bewegungsmodellen lediglich anhand von absoluten T_{1Z} -Werten nicht immer zuverlässig erscheint. Aussagekräftiger ist eine Analyse der teilrelaxierten Pulverspektren aus dem Inversion-Recovery-Experiment, die man als Funktion des Pulsabstands τ erhält (s. Kap. 3.1). Durch die Analyse der T_{1Z} -Anisotropie ist eine sehr viel eindeutiger Zuordnung der Daten möglich, da diese empfindlich vom betreffenden Bewegungsmodell wie auch von dessen Geschwindigkeitskonstanten abhängt [69]. Zahlreiche Studien [70, 71, 77, 89-92] an den verschiedensten Systemen zeigen die breite Anwendbarkeit der Analyse der T_{1Z} -Anisotropie.

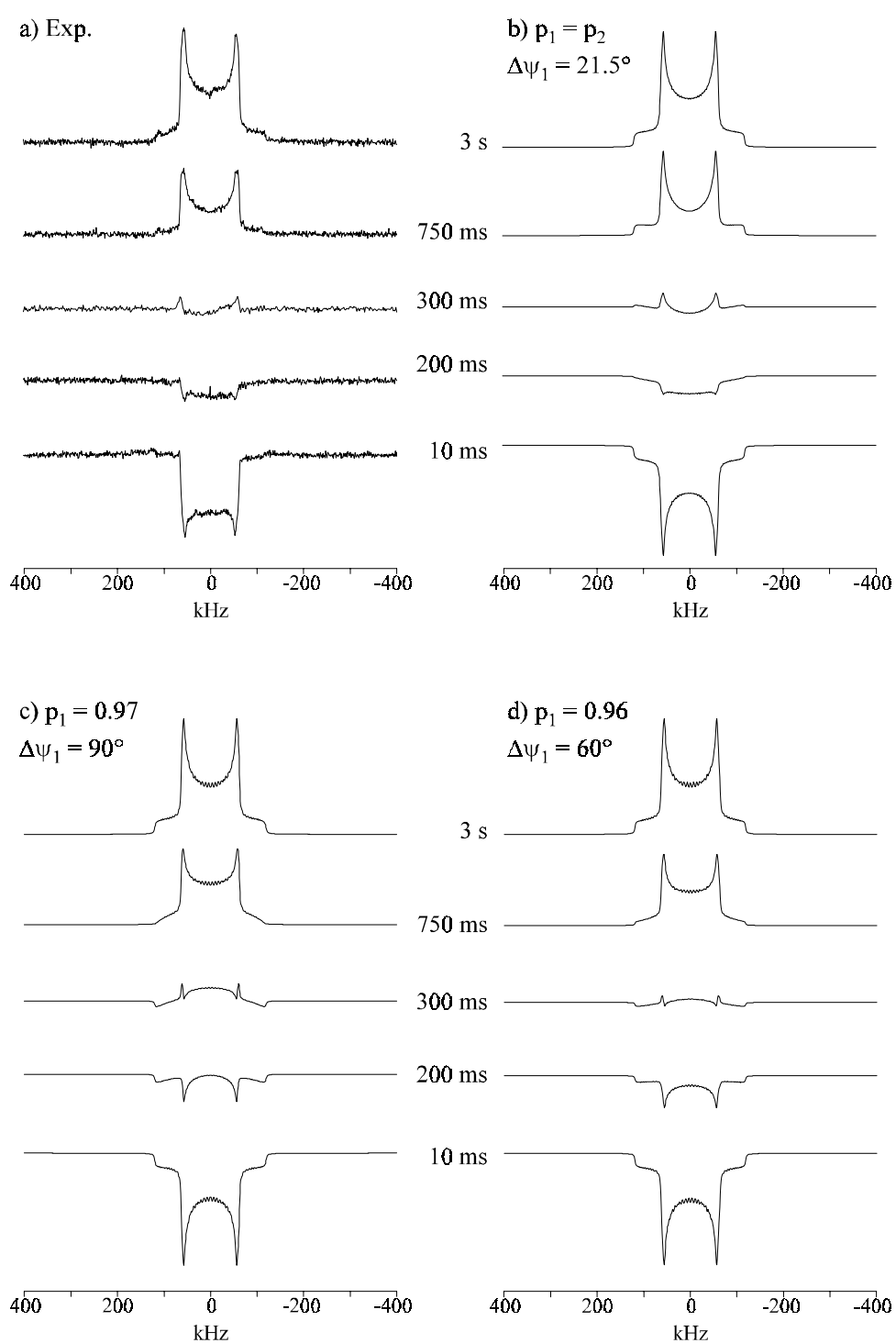


Abb. 4-5 Teilrelaxierte Pulverspektren (Inversion-Recovery-Experiment) von **C16-8**.
 a) Experiment: $T = 125$ K (Tieftemperaturphase).
 b) Gleichbesetzung der Sprungsites: $\Delta\psi_1 = 21.5^\circ$, $\tau_c = 8.3 \cdot 10^{-8}$ s.
 c) Ungleichbesetzung der Sprungsites: $p_1 = 0.97$, $\Delta\psi_1 = 90^\circ$, $\tau_c = 6.0 \cdot 10^{-8}$ s.
 d) Ungleichbesetzung der Sprungsites: $p_1 = 0.96$, $\Delta\psi_1 = 60^\circ$, $\tau_c = 8.0 \cdot 10^{-8}$ s.

Für die Tieftemperaturphase wurde ein Zwei-Site-Sprung postuliert, wobei es anhand der Linienprofilanalyse bisher nicht möglich war, zwischen einem Sprung zwischen gleich- bzw. ungleichbesetzten Positionen zu unterscheiden. In Abb. 4-5 sind die teilrelaxierten Spektren von **C16-8** in der Tieftemperaturphase ($T = 125$ K) dargestellt. Die Simulation der wobble-Bewegung erfolgte mit dem aus der Linienprofilanalyse ermittelten Sprungwinkel $\Delta\psi_1 = 21.5^\circ$ und unter der vereinfachenden Annahme einer hochgeordneten all-trans-Kette (keine gauche-Anteile, keine zusätzlichen Oszillationen senkrecht zur Moleküllängsachse). Im unteren Teil von Abb. 4-5 sind die Simulationen nach dem Modell des ungleich populierten Zwei-Site-Sprungs gezeigt, wobei die Sprungwinkel 60° bzw. 90° betragen. Ein Vergleich von simulierten und experimentellen Spektren macht deutlich, daß eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Bewegungsmodellen anhand der T_{1Z} -Anisotropie eindeutig möglich ist. So kann ein Zwei-Site-Sprung zwischen ungleich besetzten Positionen aufgrund der ausgeprägten Differenzen in der T_{1Z} -Anisotropie ausgeschlossen werden. Auf der anderen Seite zeigt die Simulation nach dem wobble-Modell sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die zusätzliche Berechnung verschiedener T_{1Z} -Kurven nach dem wobble-Modell macht darüber hinaus den starken Einfluß des Sprungwinkels auf die absoluten T_{1Z} -Werte deutlich (Abb. 4-6).

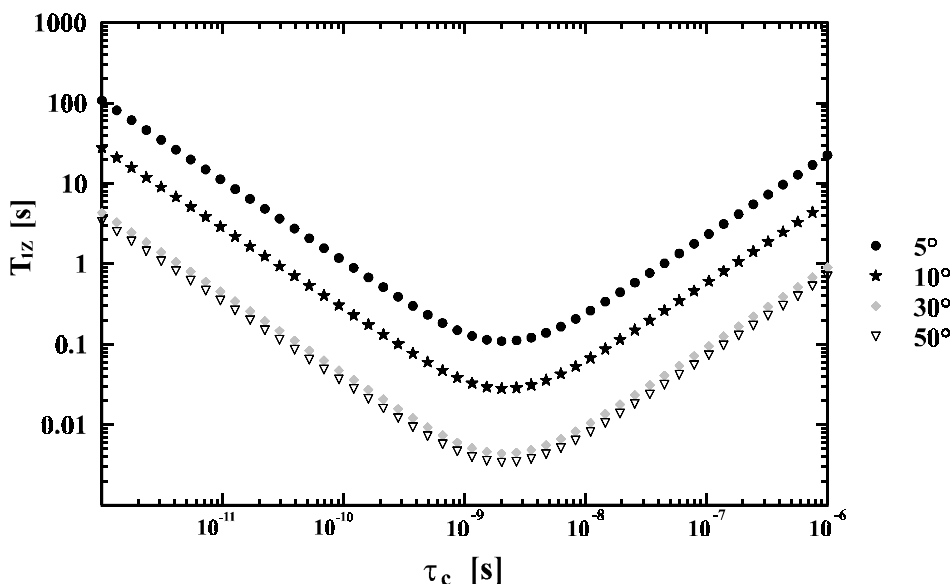


Abb. 4-6 Theoretische T_{1Z} -Kurven, basierend auf dem wobble-Modell. Die Kurven wurden für verschiedene Sprungwinkel $\Delta\psi_1$ berechnet.

In Abb. 4-7 sind die teilrelaxierten Spektren von **C16-8** in der Hochtemperaturphase ($T = 173$ K) dargestellt. Ein Vergleich mit Abb. 4-5 zeigt die unterschiedliche Ausprägung der Anisotropie in den beiden Phasen und liefert wiederum einen Hinweis darauf, daß die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} von unterschiedlichen Bewegungsprozessen dominiert wird. Während in der Tieftemperaturphase die Singularitäten deutlich schneller relaxieren als die Spektrenmitte, beobachtet man in der Hochtemperaturphase für die Schultern der Pulverspektren sehr viel kürzere Relaxationszeiten als für die Singularitäten.

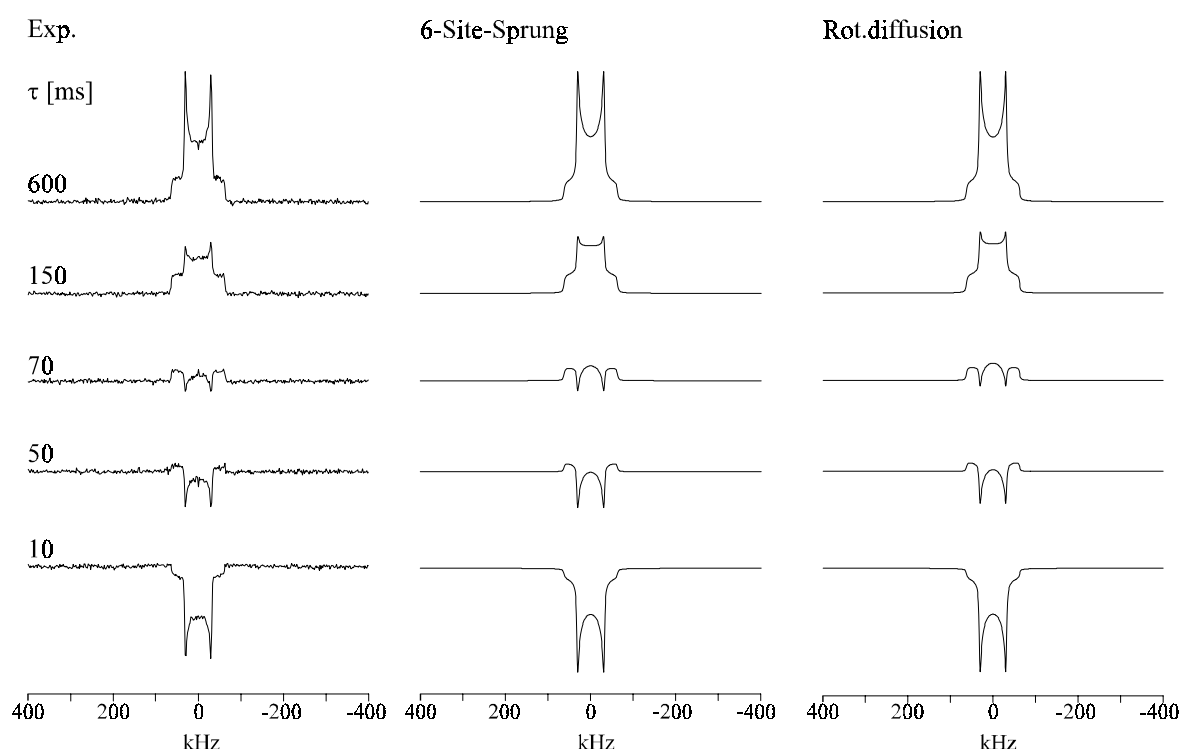


Abb. 4-7 Teilrelaxierte Pulverspektren (Inversion-Recovery-Experiment) für **C16-8** in der Hochtemperaturphase ($T = 173$ K). Für die Simulationen wurde eine Bewegungskorrelationszeit von $\tau_c = 2.25 \cdot 10^{-11}$ s (Sechs-Site-Sprung) und $\tau_c = 1.8 \cdot 10^{-10}$ s (Diffusiver Prozeß) eingesetzt.

Die Simulationen der teilrelaxierten Spektren für die Hochtemperaturphase basieren auf dem Modell der ungehinderten Gesamtkettenrotation. Die Anisotropie der Relaxationszeit macht zwar keine generelle Unterscheidung zwischen diffusivem und Sprungprozeß möglich, bestätigt aber eindeutig die Übereinstimmung des postulierten Modells mit dem Experiment. Theoretische Berechnungen der Hochtemperaturphase von Harnstoff-Clathraten [25] führten zu einer Potentialkurve mit sechs Potentialminima, welche durch eine Barriere

von etwa 6 kJ/mol getrennt sind. Der geringe Wert der Potentialbarriere ermöglicht es den n-Hexadecanketten diese zu überwinden. Auch aus Symmetriegründen ist es naheliegend, die Beschreibung der Gesamtkettenbewegung durch einen Sechs-Site-Sprung dem diffusiven Prozeß vorzuziehen. Im folgenden wird die Gesamtkettenrotation als Sprungprozeß behandelt.

Die Auswertung der übrigen Temperaturpunkte im Bereich von 100 K bis 300 K erfolgt analog und gibt Aufschluß über die Temperaturabhängigkeit der Bewegungskorrelationszeit der Gesamtkettenbewegung sowohl für die Hoch- als auch für die Tieftemperaturphase. Die ausgesprochen gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation kann als direktes Maß für die Anwendbarkeit der Modellannahmen betrachtet werden. Zusätzlich erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der Bewegungskorrelationszeiten durch Anwendung der Arrheniusbeziehung

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-(E_a/RT)} \quad (57)$$

die kinetischen Parameter der jeweiligen Bewegungsprozesse.

Abb. 4-8 zeigt die Arrhenius-Auftragung für die verschiedenen Bewegungsprozesse von n-Hexadecan in Harnstoff. Für die wobble-Bewegung in der Tieftemperaturphase findet man eine Aktivierungsenergie von $E_a^{\text{wob}} = 4.0 \pm 0.5$ kJ/mol und einen präexponentiellen Faktor von $1/\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten des Prozesses liegen bei ca. 10^7 s^{-1} bis 10^8 s^{-1} . Wie aus der Auswertung der Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} deutlich hervorgeht, stellt die wobble-Bewegung trotz dieser relativ geringen Geschwindigkeitskonstanten den dominanten T_{1Z} -Relaxationsprozeß unterhalb des Phasenübergangs dar. Die Vermutung, daß die wobble-Bewegung Einfluß auf die Anisotropie der T_2 -Relaxationszeit (Bewegungen mit Geschwindigkeitskonstanten im mittleren Austauschbereich) hat, kann durch Modellsimulationen widerlegt werden. Dies ist zum einen eine Folge der geringen Sprungwinkel, die in der Tieftemperaturphase erlaubt sind, zum anderen sind die Geschwindigkeitskonstanten der wobble-Bewegung weit genug vom T_2 -Minimum entfernt, um deutliche spektrale Veränderungen hervorzurufen [83].

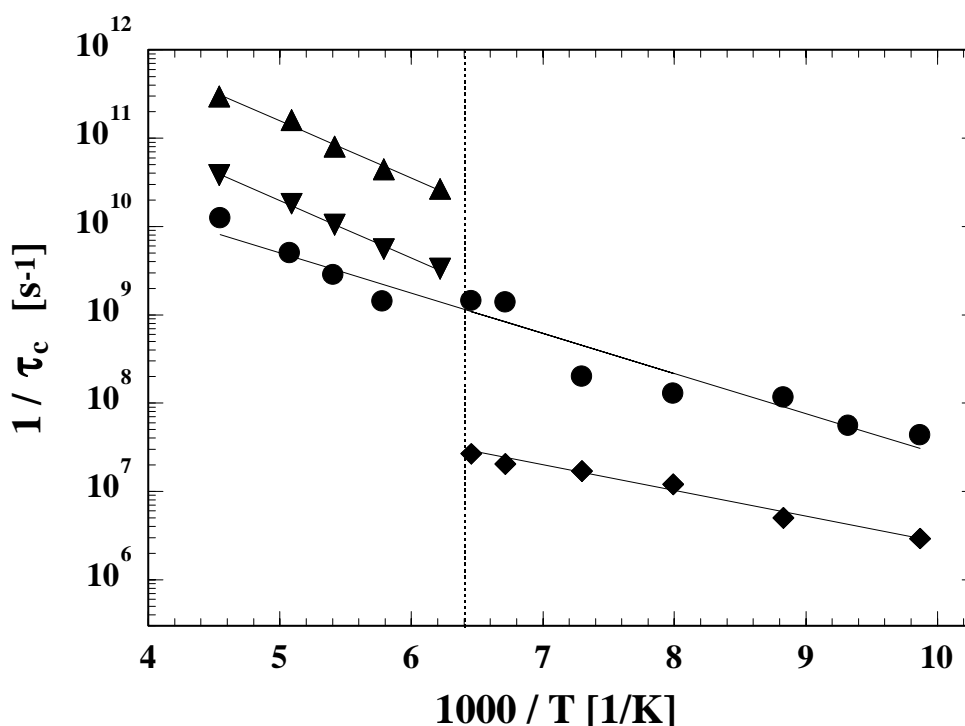


Abb. 4-8 Temperaturabhängigkeit der Bewegungskorrelationszeiten zur Beschreibung verschiedener Bewegungsprozesse von n-Hexadecan in Harnstoff: wobble-Bewegung (◆), Rotationsdiffusion (▼), Sechs-Site-Sprung (▲), Methylgruppenrotation (●). Die gestrichelte Linie zeigt den Phasenübergang an.

Am Phasenübergang geht die gehinderte in eine ungehinderte Gesamtkettenrotation über. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen nun in einer Größenordnung von 10^{11} s^{-1} , d. h. über den Phasenübergang hinweg beobachtet man eine Zunahme der Geschwindigkeit der Gesamtkettenrotation um den Faktor 10^3 . Die ungehinderte Gesamtkettenrotation in der Hochtemperaturphase liefert eine Aktivierungsenergie von $E_a^{6\text{-Site}} = 12.4 \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$ und ist damit etwa doppelt so hoch wie die von Y. Chatani et al. [25] berechnete Potentialbarriere der Hochtemperaturphase. Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 3.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Zur Beschreibung des Gastmolekülverhaltens in der Tieftemperaturphase wurden bis heute nur wenige Daten publiziert [74, 78, 79, 85, 93]. Diese Arbeiten beschränken sich jedoch meist auf eine qualitative Diskussion der experimentellen Befunde und ein Vergleich der ermittelten kinetischen Parameter mit bereits bekannten Werten gestaltet sich zum jetzigen Zeitpunkt schwierig. Aus einer ^2H NMR Studie an perdeutertem n-Nonadecan in Harn-

stoff wurden z. B. schnelle 30°-Sprünge der Gastmoleküle um ihre Längsachse in der Tieftemperaturphase abgeleitet [74]. Eine Aussage über die Größenordnung der kinetischen Daten erfolgte nicht. A. El Baghdadi et al. [85] postulierten unterhalb des Phasenübergangs das langsame Einfrieren der ungehinderten Gesamtkettenrotation, was lediglich mit einer Abnahme der Geschwindigkeit des Prozesses verbunden ist. In der Tieftemperaturphase liegen die Geschwindigkeitskonstanten der ungehinderten Gesamtkettenrotation demnach im mittleren Austauschbereich. Ein Wechsel in der Dynamik der Gastmoleküle findet folglich nicht statt. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den obigen Ergebnissen aus der Linienprofil- und T_{1Z} -Analyse des n-Hexadecan/Harnstoff-Systems und kann durch Modellsimulationen eindeutig ausgeschlossen werden. Ein weiteres Bewegungsmodell zur Beschreibung der Tieftemperaturphase wurde von J. D. Bell et al. [78] herangezogen. Hierin wurde das Auftreten eines Zwei-Site-Sprungs zwischen ungleich populierte Positionen postuliert. Die Aktivierungsenergie wurde zu $E_a = 12$ kJ/mol bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit Berechnungen von N. G. Parsonnage et al. [24] steht. Allerdings sollte hier darauf hingewiesen werden, daß zur Auswertung der Dynamik bei tiefen Temperaturen die röntgenographischen Daten der Hochtemperaturphase herangezogen wurden. Dies gilt sowohl für die Berechnungen von N. G. Parsonnage et al. als auch für die Analyse der ^1H NMR-Relaxationsexperimente durch J. D. Bell et al. Außerdem kann durch die Untersuchung der T_{1Z} -Anisotropie, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden ist, das von J. D. Bell et al. [78] postulierte Modell des ungleich besetzten Zwei-Site-Sprungs zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Eine weitere quantitative Beschreibung der Dynamik der Tieftemperaturphase erfolgte über IQNS (Incoherent Quasielastic Neutron Scattering)-Untersuchungen am n-Nonadecan/Harnstoff-System durch F. Guillaume et al. [79]. Die Auswertung der experimentellen Daten auf der Grundlage eines kombinierten Rotations-Translationsmodells bestätigt das Vorliegen einer gehinderten Gesamtkettenrotation unterhalb des Phasenübergangs. Dabei wurde ein Sprungwinkel von 28° bei 160 K ermittelt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Bewegung liegen jedoch mit ca. 10^{11} s^{-1} deutlich über den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte von etwa 10^7 s^{-1} . Die Betrachtung der experimentellen T_{1Z} -Kurve von **C16-8** in Abb. 4-4 zeigt jedoch eindeutig, daß die Gesamtkettenbewegung in der Tieftemperaturphase in einem Zeitbereich unterhalb der Larmorfrequenz ($k < 10^9 \text{ s}^{-1}$) stattfinden muß.

Weitaus bekannter ist das dynamische Verhalten der n-Alkane in der Hochtemperaturphase. Aktivierungsenergien für die ungehinderte Gesamtkettenrotation der Gastmoleküle oberhalb des Phasenübergangs wurden für verschiedene n-Alkan/Harnstoff-Clathrate bestimmt, wobei die dabei erhaltenen Werte stets etwas geringer ausfallen als die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie von $E_a = 12.4$ kJ/mol. M. S. Greenfield et al. [77] fanden für das n-Nonadecan/Harnstoff-Clathrat eine Aktivierungsenergie von $E_a = 8.4$ kJ/mol. Die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtkettenrotation lagen dabei mit etwa 10^{11} s^{-1} im schnellen Austauschbereich. Denselben Wert von $E_a = 8.4$ kJ/mol ermittelten G. Cannarozzi et al. für n-Eicosan in Harnstoff [94]. J. D. Bell et al. erhielten für das n-Hexadecan/Harnstoff-System eine Potentialbarriere von $E_a = 9.6$ kJ/mol [78]. Für n-Eicosan in Harnstoff wurde eine etwas geringere Aktivierungsenergie von $E_a = 6.7$ kJ/mol bestimmt. Berechnungen von N. G. Parsonnage et al. [24] führten zu Aktivierungsenergien für C_nH_{2n+2} ($n = 10, 12, 16, 20$), deren Werte zwischen $E_a = 7.0$ kJ/mol für das n-Decan/Harnstoff-Clathrat und $E_a = 10.6$ kJ/mol für n-Eicosan in Harnstoff liegen. D. F. R. Gilson et al. ermittelten für n-Hexadecan als Gastmolekül eine Potentialbarriere von $E_a = 6.7$ kJ/mol [95].

Auch Untersuchungen an Systemen mit substituierten Alkanen als Gastmoleküle liefern Aktivierungsenergien, die i. a. in derselben Größenordnung oder etwas höher liegen. Im Vergleich zu den n-Alkan/Harnstoff-Clathraten gewinnen bei der Einlagerung von substituierten Gastverbindungen dipolare Wechselwirkungen mit dem Harnstoff-Wirtgitter an Einfluß. Frühere Studien an langkettigen Estern, Ethern, Ketonen und Alkylbromiden zeigen jedoch, daß selbst in substituierten Kohlenwasserstoffen nur mit geringen Wechselwirkungen zwischen dem Wirtgitter und der eingelagerten Gastverbindung zu rechnen ist [96]. So beträgt z. B. die Aktivierungsenergie der Gesamtkettenrotation von Dibromdecan in Harnstoff nach A. E. Aliev et al. [92] $E_a = 13.5$ kJ/mol, die von Stearinsäure in Harnstoff nach E. Meirovitch [84] $E_a = 25.0$ kJ/mol. R. J. Meakins [96] fand für verschiedene langkettige Ether, Ketone und Alkylbromide Energiebarrieren zwischen 4.2 und 10.0 kJ/mol.

Darüber hinaus postulierten M. S. Greenfield et al. [77] für die Hochtemperaturphase zusätzlich zur Gesamtkettenrotation das Vorhandensein einer weiteren, intramolekularen Bewegung. Hierbei handelt es sich um einen Prozeß, bei welchem eine Methylengruppe aus der CD_2 -Ebene heraus senkrecht zur Molekülachse libriert. Die Librationswinkel dieser

Bewegung liegen dabei zwischen 20° und 30° . Die Aktivierungsenergie des Prozesses beträgt $E_a = 4.2$ kJ/mol. Anhand der für das n-Hexadecan/Harnstoff-System erhaltenen Daten aus der Linienprofil- und T_{1Z} -Analyse kann eine solche Bewegung jedoch ausgeschlossen werden. Dies geht allein aus der Betrachtung der experimentellen spektralen Aufspaltung hervor. Eine Kopplungskonstante von 167 kHz, wie sie im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wird, steht im Einklang mit der Analyse der inneren Kettensegmente und berücksichtigt zusätzlich eine restliche Linienbreite von wenigen kHz (s. Kap. 4.4.1). Die beobachtete Reduzierung der Quadrupolaufspaltung auf die Hälfte beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase zeigt, daß eine Überlagerung mehrerer Bewegungen, welche die Aufspaltung maßgeblich beeinflussen, nicht vorhanden sein kann. Die von M. Greenfield et al. eingesetzte Quadrupolkopplungskonstante von 195 kHz erscheint darüber hinaus für aliphatische Deuteronen ausgesprochen hoch. Für die Anpassung der Simulationen an das Experiment mußte eine Abweichung von mehr als 30 kHz zwischen experimenteller (163 kHz) und berechneter Quadrupolkopplungskonstante in Kauf genommen werden.

Im Fall der hier vorliegenden Untersuchungen konnte jedoch festgestellt werden, daß neben der Gesamtkettenrotation noch zusätzliche Librationsbewegungen auftreten, die die beobachteten Unterschiede zwischen den einzelnen Positionen im inneren Kettenbereich erklären. Sie sind die Ursache für die geringfügigen Abnahmen der spektralen Breite der Tieftemperatur-Pulverspektren und für das Absinken der absoluten Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Tieftemperaturast der T_{1Z} -Kurve (Abb. 4-4). Das Relaxationsverhalten in der Hochtemperaturphase wird von ihnen nicht beeinflusst. Eine zusätzliche Bewegung der Methylengruppen mit Librationswinkeln zwischen 20° und 30° , wie sie von M. Greenfield et al. postuliert wurde [77], hätte jedoch auf die Linienprofile und die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} auch in der Hochtemperaturphase zu starke Auswirkungen, so daß deren Vorhandensein deshalb ausgeschlossen werden kann.

Der Einfluß der Librationsbewegungen auf die T_{1Z} -Werte der Tieftemperaturphase spiegelt den bereits erwähnten Flexibilitätsgradienten entlang der Kette wider. So erkennt man in Abb. 4-4 eine stetige Abnahme der Relaxationszeiten von der Kettenmitte zum Kettenende hin. Für die Systeme **C16-8** bis **C16-3** geht dies einher mit der Zunahme dieser Librationsbewegungen, für die äußeren Kettenpositionen müssen zur Beschreibung jedoch weitere Bewegungen herangezogen werden, was im folgenden bei der Untersuchung des terminalen

Kettenbereichs noch eingehender diskutiert werden wird. Der Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist lediglich in der Tief-, nicht jedoch in der Hochtemperaturphase zu beobachten. Dies hat ihre Ursache in den ausgesprochen langen Bewegungskorrelationszeiten und den geringen Amplituden der wobble-Bewegung. Deren Geschwindigkeitskonstanten liegen weit genug vom T_{1Z} -Minimum entfernt, daß auch andere dynamische Prozesse, welche sich ansonsten kaum auf die ^2H NMR-Experimente auswirken, die absoluten T_{1Z} -Werte beeinflussen. Beim Übergang in die Hochtemperaturphase nimmt die Geschwindigkeit der Gesamtkettenrotation um den Faktor 10^3 zu und der Einfluß der Librationsbewegungen verschwindet. R. L. Vold et al. [86] postulierten einen Zusammenhang zwischen Oszillationsbewegungen um einzelne C-C-Bindungen und der Verzerrung der Kanalstruktur unterhalb des Phasenübergangs. Die Amplituden der Bewegungen sind demnach ausgesprochen sensitiv auf den Kanaldurchmesser und werden durch die Deformation des Harnstoffkanals, wie sie in der Tieftemperaturphase stattfindet, größer. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Zunahme des Einflusses dieser Bewegungen bei Temperaturerniedrigung, da diese mit einer Zunahme der Verzerrung des Harnstoffkanals einhergeht [25].

4.1.2 Eigenschaften des Kettenendes

Im nächsten Schritt wurden die dynamischen Eigenschaften des terminalen Bereichs der Alkankette am Beispiel von **C16-1** untersucht.

In Abb. 4-9 links sind die temperaturabhängigen ^2H NMR-Spektren der methyldeterierten Verbindung dargestellt. Ein Vergleich der Linienprofile von **C16-1** mit denen der inneren Methylengruppen zeigt signifikante Unterschiede. Auffällig sind hierbei folgende Punkte:

- ▶ Die spektrale Breite der Pulverspektren ist deutlich geringer.
- ▶ Die Pulverspektren bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 130$ K) zeigen stark verbreiterte, unstrukturierte Züge.
- ▶ Beim Übergang in die Hochtemperaturphase erhält man sehr schmale axialsymmetrische Pulverspektren mit einer Aufspaltung von ca. 17 kHz.

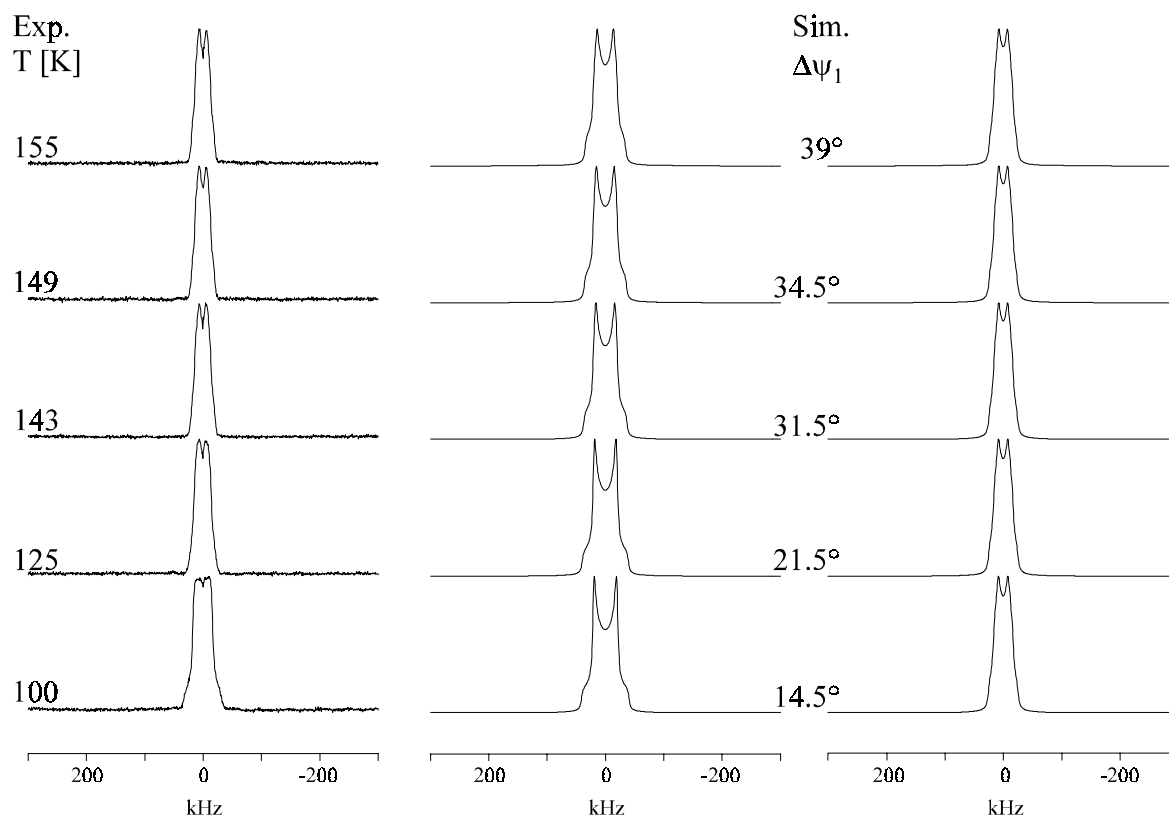


Abb. 4-9 Experimentelle (links) und simulierte (Mitte, rechts) Pulverspektren von **C16-1** in der Tieftemperaturphase. Mitte: Überlagerung von wobble-Bewegung und Methylgruppenrotation. Rechts: Überlagerung von wobble-Bewegung, Methylgruppenrotation und trans-gauche-Isomerisierung ($p_t = 0.7$). Die Variation der Sprungwinkel $\Delta\psi_1$ der wobble-Bewegung erfolgte entsprechend den Ergebnissen aus der Analyse von **C16-8**. Die Bewegungskorrelationszeiten aller Bewegungen liegen im schnellen Austauschbereich ($\tau_c \leq 10^{-8}$ s).

Die geringe Quadrupolaufspaltung deutet auf eine Überlagerung mehrerer dynamischer Prozesse hin. Zur Beschreibung der ^2H NMR-Spektren der methyldeterierten Verbindung muß neben der Gesamtkettenbewegung zusätzlich die Rotation der Methylgruppe um ihre C_3 -Symmetrieachse berücksichtigt werden. Diese findet im schnellen Austauschbereich statt und führt zu einer Reduktion der Quadrupolaufspaltung um den Faktor $-1/3$. Sie wird sowohl für die Beschreibung der Hoch- als auch der Tieftemperaturphase herangezogen. Die Differenz zwischen Simulation und experimentellem Befund (Abb. 4-9) macht jedoch deutlich, daß eine Beschreibung der Kettenendendynamik allein durch die Überlagerung dieser beiden Bewegungen nicht ausreichend ist. Es müssen also weitere Beiträge mitberücksichtigt werden. Entsprechend den Ergebnissen für die Kettenmitte werden jedoch

auch bei der Analyse des Kettenendes nennenswerte Fluktuationsbewegungen senkrecht zur Moleküllängsachse ausgeschlossen.

Die generelle Diskrepanz zwischen experimenteller und theoretischer Quadrupolaufspaltung für die Spektren oberhalb von ca. 130 K kann durch die Berücksichtigung von zusätzlich vorhandenen gauche-Defekten beseitigt werden. Abb. 4-9 rechts zeigt eine Serie berechneter Pulverspektren, die durch die Überlagerung von schneller Gesamtkettenrotation, schneller Methylgruppenrotation und schneller trans-gauche-Isomerisierung um die C2-C3-Bindung der Alkankette simuliert wurde. Die trans-gauche-Isomerisierung wurde dabei als Drei-Site-Sprung (g^+ - t - g^- -Sites, mit $p_t = 1 - (p_{g^+} + p_{g^-})$, $p_{g^+} = p_{g^-}$ und p_i = Population des Konformers i) beschrieben. Die trans-Population der Tieftemperaturphase wurde durch Anpassung der spektralen Aufspaltung zu $p_t = 0.7$ bestimmt, was zu einer guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten ^2H NMR-Spektren oberhalb von 130 K führte, sofern man von Bewegungen im schnellen Austauschbereich ($\tau_c \leq 10^{-8}$ s) ausgeht.

Die einfache Superposition mehrerer dynamischer Beiträge im schnellen Austauschbereich reicht jedoch nicht aus, die spektralen Verzerrungen der Linienprofile bei sehr tiefen Temperaturen zu beschreiben. Auch die Einführung einer Sprungwinkelverteilung für die wobble-Bewegung bzw. einer Verteilung der Bewegungskorrelationszeiten der einzelnen dynamischen Prozesse kann die Verbreiterung der Singularitäten, wie sie im Temperaturbereich $T < 125$ K beobachtet werden, nicht erklären. Hier muß davon ausgegangen werden, daß nicht dynamische, sondern statische Phänomene zur Erklärung herangezogen werden müssen: Das Fehlen einer gemeinsamen Überstruktur von Wirt- und Gastverbindung legt die Vermutung einer statischen Verteilung nicht-äquivalenter Methylgruppen nahe, d. h. die Endmethylgruppen befinden sich in unterschiedlichen chemischen Umgebungen (vgl. Kap. 2.1). Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen benachbarten Alkanketten innerhalb eines Kanals, sowie dem Bestreben des Gast- bzw. Wirtgitters, Kommensurabilität zu erreichen, kann es an den Kettenenden der Gastmoleküle zusätzlich zu Abweichungen von der idealen Tetraederanordnung kommen. Die Realisierung einer gemeinsamen Überstruktur von Wirt und Gast durch Übereinstimmung ihrer c-Dimensionen kann nur durch eine Kontraktion der n-Hexadecankette erfolgen, da diese mit $c_{\text{Gast}} = 22.65 \text{ \AA}$ größer als die doppelte Gitterperiode des Harnstoffkanals ($2 \cdot c_{\text{Wirt}} = 22.01 \text{ \AA}$) ist [27]. Dies kann zu einer

Stauchung im Kettenendenbereich und damit zu einem Abweichen vom idealen Tetraederwinkel führen. Auch ein unterschiedlicher gauche-Anteil ist denkbar. Eine Erklärung dafür, daß dieses Phänomen lediglich bei Temperaturen unterhalb von ca. 125 K auftritt, könnte der von R. C. Parsonnage et al. [22] beobachtete zusätzliche Phasenübergang bei ca. 135 K liefern. Dieser Phasenübergang wurde nur bei n-Hexadecan als Gastmolekül beobachtet und mit der annähernd übereinstimmenden c-Dimension von Wirt- und Gastsstruktur im Clathrat in Zusammenhang gebracht. Unterstützt wird diese Beobachtung durch Röntgenstrukturuntersuchungen von F. Frey et al. [27], bei welchen ebenfalls ein zusätzlicher Phasenübergang nachgewiesen werden kann, der ausschließlich im n-Hexadecan/Harnstoff-Addukt auftritt. Die Übergangstemperatur dieses untergeordneten Phasenübergangs wurde zu $T = 120$ K bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte DSC-Messungen bestätigen das Auftreten eines zusätzlichen Phasenübergangs für das n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat, wobei die Übergangstemperatur mit $T = 129$ K etwas höher als der von Frey et al. ermittelte Wert liegt (s. Tab. 2, Kap. 5.2).

Die in der Hochtemperaturphase beobachteten axialsymmetrischen Linienprofile mit einer Quadrupolaufspaltung von ca. 17 kHz können ebenfalls durch das Modell der drei überlagerten Bewegungen - Gesamtkettenrotation, Methylgruppenrotation und trans-gauche-Isomerisierung - beschrieben werden. Interessant ist hierbei, daß der trans-Anteil in der Hochtemperaturphase mit $p_t \approx 0.93$ deutlich höher liegt als in der Tieftemperaturphase, was mit dem sterischen Einfluß des Wirtgitters sowie der Änderung der dynamischen Möglichkeiten der Gastmoleküle am Phasenübergang verbunden ist. Der trans-Anteil bleibt über den gesamten Hochtemperaturbereich annähernd konstant. Lediglich ein leichter Rückgang auf $p_t = 0.91$ bei 300 K ist zu verzeichnen.

Auch bei der methyldeterierten Verbindung konnten durch die Analyse der Spin-Gitter-Relaxationsdaten Aussagen über die vorhandenen Bewegungsvorgänge und deren kinetische Parameter erarbeitet werden. Hierzu wurden sowohl die absoluten T_{1Z} -Werte als auch die Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit herangezogen.

Wie im Fall der Kettenmitte kann auch für **C16-1** eine Unterteilung der T_{1Z} -Kurve in zwei Äste beobachtet werden (Abb. 4-4). Zwar ist kein deutlicher Sprung der T_{1Z} -Werte am Phasenübergang zu beobachten, jedoch erkennt man auch hier deutlich die unterschiedli-

chen Steigungen des Tief- bzw. Hochtemperaturastes der Kurve. Weiterhin ist auch in diesem Fall ein Wechsel in der Anisotropie der teilrelaxierten Inversion-Recovery-Spektren beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase zu verzeichnen. Im Tieftemperaturzweig erhält man ein T_{1Z} -Minimum von 3.7 ms bei etwa 140 K. Diese ausgesprochen niedrigen T_{1Z} -Werte deuten auf das Vorhandensein eines sehr effizienten Relaxationsprozesses in der Tieftemperaturphase hin. Vergleicht man die T_{1Z} -Kurve von **C16-1** mit denen der inneren Kettensegmente, so zeigen sowohl der Tief- als auch der Hochtemperaturast signifikante Merkmale: Die T_{1Z} -Werte der Tieftemperaturphase von **C16-1** liegen sehr viel tiefer als die aller übrigen Kettensegmente. Daraus ergeben sich erste Hinweise darauf, daß die Methylgruppenrotation den dominanten Bewegungsprozeß in der Tieftemperaturphase darstellt. Oberhalb des Phasenübergangs ändert sich die Steigung der T_{1Z} -Kurve. Ein Vergleich mit den inneren Kettensegmenten zeigt, daß zwar die absoluten T_{1Z} -Werte am Kettenende etwas tiefer liegen, daß der Hochtemperaturzweig von **C16-1** jedoch dieselbe Steigung aufweist. Dies läßt darauf schließen, daß für die Relaxation im Hochtemperaturbereich derselbe Bewegungsprozeß verantwortlich sein muß, wie er auch für die Kettenmitte bestimmt wurde. Dabei handelt es sich um die ungehinderte Gesamtkettenrotation. Zusätzlich vorhandene Bewegungsvorgänge führen darüber hinaus zu einer Verringerung der T_{1Z} -Absolutwerte.

Für die Tieftemperaturphase konnte durch Modellsimulationen der teilrelaxierten Spektren eine Zuordnung des relaxationswirksamen Prozesses erfolgen. Wie schon aufgrund der absoluten T_{1Z} -Werte vermutet, handelt es sich um die Methylgruppenrotation, wobei eine Beschreibung sowohl als Drei-Site-Sprung als auch als diffusive Bewegung denkbar ist. Die Unterscheidung anhand der teilrelaxierten Spektren sollte dabei prinzipiell möglich sein [69, 71, 89-91]. Eine definitive Aussage ist jedoch aufgrund der unstrukturierten, verbreiterten Züge der Tieftemperaturspektren, der schwach ausgeprägten Anisotropie und des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht möglich. In Übereinstimmung mit verschiedenen Studien an anderen Systemen, in welchen rotierende Methylgruppen vorhanden sind, wird im folgenden das Sprungmodell favorisiert [40, 59, 81]. Abb. 4-10 zeigt die teilrelaxierten Spektren von **C16-1** in der Tieftemperaturphase und deren Simulation, wobei die Methylgruppenrotation als Drei-Site-Sprung beschrieben wurde.

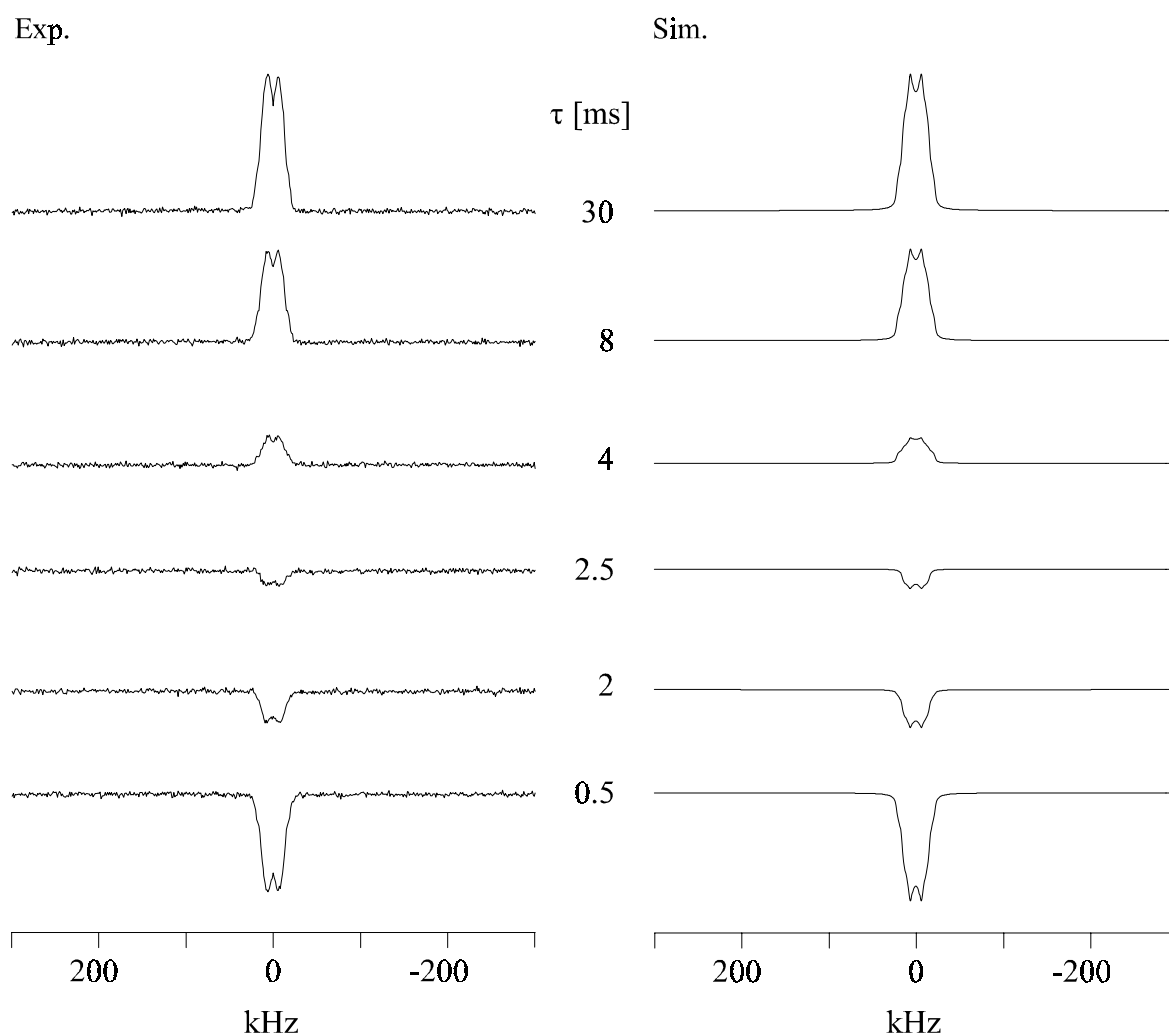


Abb. 4-10 Experimentelle (links) und simulierte (rechts) teilrelaxierte Inversion-Recovery-Spektren für **C16-1** in der Tieftemperaturphase ($T = 155$ K). Für die Simulationen wurden Bewegungskorrelationszeiten von $\tau_c = 3.7 \cdot 10^{-8}$ s (wobble-Bewegung, $\Delta\psi_1 = 39^\circ$), $\tau_c \leq 10^{-8}$ s (trans-gauche-Isomerisierung, $p_t = 0.7$) und $\tau_c = 7 \cdot 10^{-10}$ s (Methylgruppenrotation) eingesetzt.

Eine quantitative Auswertung der Methylgruppenrotation auf der Basis der T_{1Z} -Anisotropie gestaltete sich aufgrund der unstrukturierten Tieftemperatur-Linienprofile von **C16-1** insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 130 K schwierig (s. auch Abb. 4-9). Die Auswertung der übrigen Temperaturpunkte der Tieftemperaturphase erfolgte somit aus den Absolutwerten der Spin-Gitter-Relaxationszeit unter der Voraussetzung, daß die Methylgruppenrotation den dominanten Relaxationsprozeß darstellt. Die Relaxationsbeiträge von wobble-Bewegung und trans-gauche-Isomerisierung können in erster Näherung aufgrund

ihrer vergleichsweise langen Relaxationszeiten gemäß $\frac{1}{T_1^{\text{ges}}} = \sum_i \frac{1}{T_1^i}$ vernachlässigt werden, d. h. man geht davon aus, daß diese Prozesse die absoluten T_{1Z} -Werte nicht nennenswert beeinflussen, sondern lediglich Auswirkungen auf das Linienprofil zeigen. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Ermittlung der Bewegungskorrelationszeiten anhand der Absolutwerte der Spin-Gitter-Relaxationszeit nicht im linearen Kurventeil der T_{1Z} -Kurve erfolgte, sondern in der Nähe des T_{1Z} -Minimums. Für die Tieftemperaturphase des n-Hexadecan/Harnstoff-Addukts liegen die Bewegungskorrelationszeiten in der Größenordnung von 10^{-9} s.

In der Hochtemperaturphase wird die Spin-Gitter-Relaxation von einem anderen Bewegungsprozeß dominiert. Dies ist, wie schon erwähnt, direkt aus der Änderung der Steigung der T_{1Z} -Kurve am Phasenübergang ersichtlich und geht auch aus der Änderung der Anisotropie der Relaxationszeit hervor. Die in Abb. 4-11 a) dargestellten experimentellen teilrelaxierten Pulverspektren aus dem Inversion-Recovery-Experiment zeigen eine stark ausgeprägte Anisotropie, die sich deutlich von der in der Tieftemperaturphase beobachteten unterscheidet. Wie schon bei der Linienprofilanalyse geht man auch bei der Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxationszeit von einer Koexistenz von ungehinderter Gesamtkettenrotation, Methylgruppenrotation und trans-gauche-Isomerisierung aus. Durch Modellsimulationen konnte der Einfluß der einzelnen dynamischen Beiträge auf die T_{1Z} -Anisotropie unabhängig voneinander untersucht werden.

Repräsentative Spektren dieser Simulationen sind in Abb. 4-11 dargestellt. Aus der Betrachtung der Modellsimulationen wird ersichtlich, daß sowohl die Anisotropie als auch die Absolutwerte von T_{1Z} stark von der Natur des dynamischen Prozesses abhängen. Die teilrelaxierten Inversion-Recovery-Spektren der Gesamtkettenrotation, simuliert nach dem Sechs-Site-Sprungmodell ($2\pi/6$ -Sprünge), zeigen sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die absoluten T_{1Z} -Werte liegen jedoch zu hoch. Für die Methylgruppenrotation beobachtet man in der Hochtemperaturphase eine vollkommen andere Anisotropie. Sie kann somit als dominanter Bewegungsmechanismus ausgeschlossen werden. Der Einfluß der trans-gauche-Isomerisierung ist aufgrund der hohen trans-Population in der Hochtemperaturphase ($p_t \approx 0.93$) sehr gering. Dies äußert sich durch sehr lange Relaxationszeiten. Die Überlagerung der drei Prozesse macht es nun möglich, das Relaxationsverhalten von

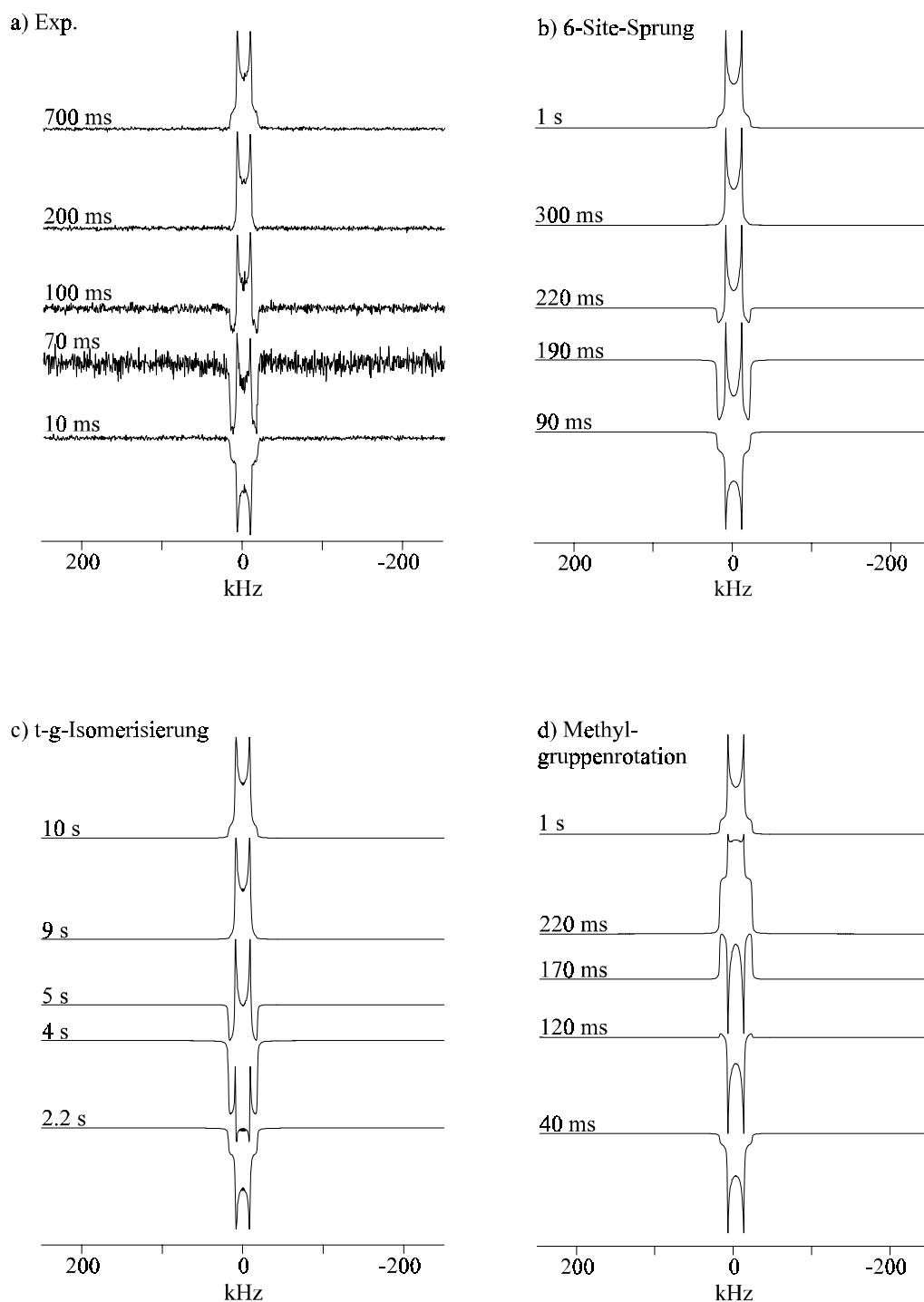


Abb. 4-11 Modellsimulationen teilrelaxierter Inversion-Recovery-Spektren des Kettenendes auf der Grundlage verschiedener Bewegungsmodelle. Zu Vergleichszwecken wurden alle Spektren auf dieselbe Amplitude skaliert.

a) Experimentelle Spektren von **C16-1** bei $T = 220$ K.

b) Ungehinderte Gesamtkettenrotation (Sechs-Site-Sprung), $\tau_c = 5 \cdot 10^{-11}$ s.

c) Trans-gauche-Isomerisierung, $p_t = 0.9$, $\tau_c = 5 \cdot 10^{-11}$ s.

d) Methylgruppenrotation, $\tau_c = 5 \cdot 10^{-11}$ s.

C16-1 zu reproduzieren (Abb. 4-12). Dabei wird die T_{1Z} -Anisotropie durch die ungehinderte Gesamtkettenrotation dominiert.

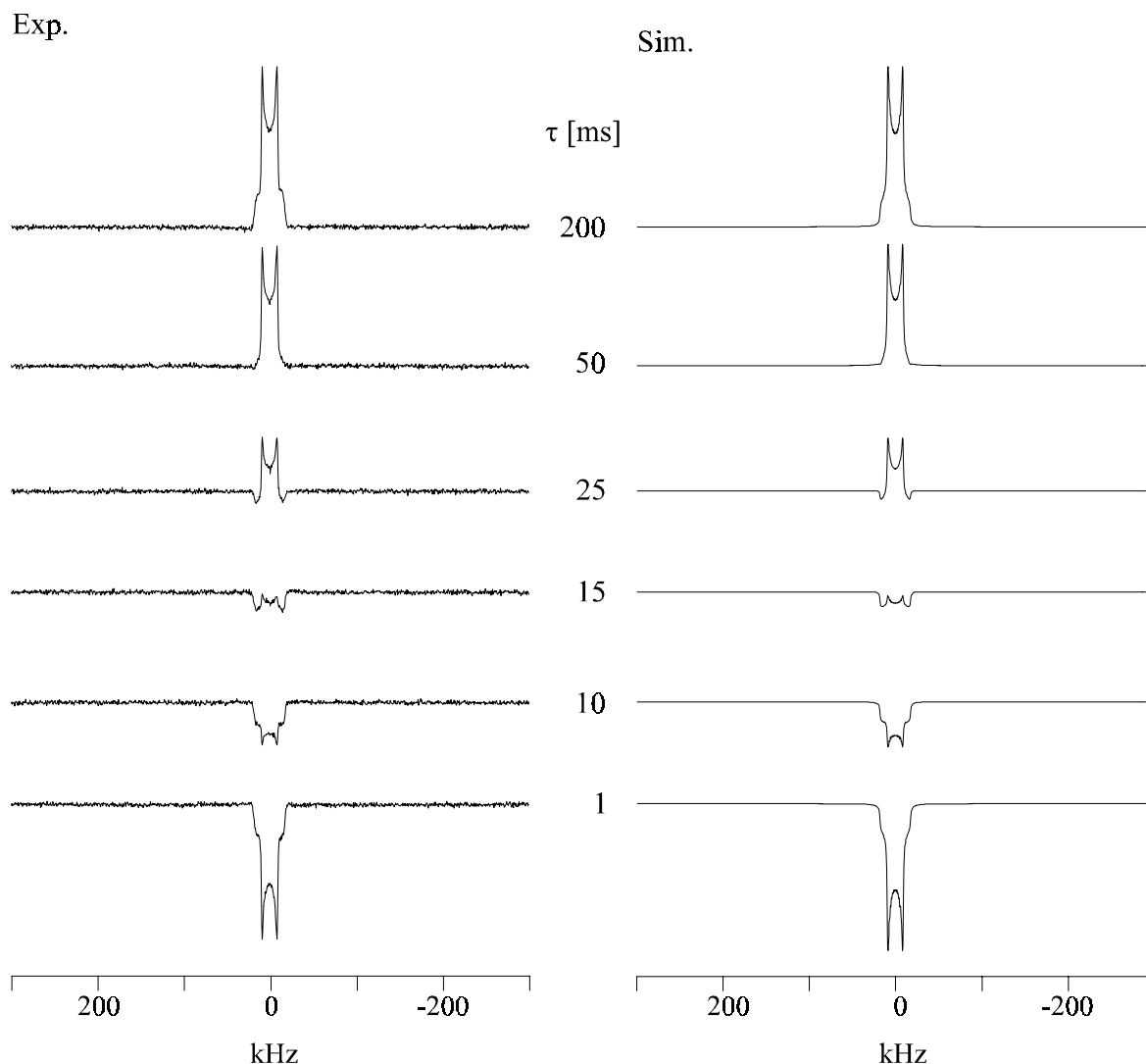


Abb. 4-12 Experimentelle (links) und simulierte (rechts) teilrelaxierte Pulverspektren (Inversion-Recovery-Experiment) für **C16-1** in der Hochtemperaturphase ($T = 185$ K). Für die Simulationen wurden Bewegungskorrelationszeiten von $\tau_c = 1.25 \cdot 10^{-11}$ s (Gesamtkettenrotation), $\tau_c \geq 10^{-7}$ s (trans-gauche-Isomerisierung, $p_t = 0.93$) und $\tau_c = 3.5 \cdot 10^{-10}$ s (Methylgruppenrotation) eingesetzt.

Einen weiteren Relaxationsbeitrag liefert die Methylgruppenrotation. Da die Bewegungskorrelationszeiten der Gesamtkettenrotation aus der Analyse der Kettenmitte bereits vorliegen, können somit durch die Simulation der T_{1Z} -Anisotropie von **C16-1** die kinetischen

Daten der Methylgruppenrotation auch in der Hochtemperaturphase bestimmt werden, obwohl diese oberhalb des Phasenübergangs nicht mehr den relaxationsdominanten Mechanismus darstellt. Die Bewegungskorrelationszeiten liegen in der Größenordnung von 10^{-11} s. Unter Einbeziehung der in der Tieftemperaturphase erhaltenen Werte erhält man für die Methylgruppenrotation eine Aktivierungsenergie von $E_a^{\text{MGR}} = 8.7 \pm 0.7$ kJ/mol. Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 1.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (s. Abb. 4-8).

Auch im Fall der Methylgruppenrotation liegen nur wenige Vergleichswerte für die kinetischen Parameter von n-Alkanen in Harnstoff-Clathraten vor. Studien, die sich mit den Bewegungsprozessen von n-Alkanen in Harnstoffröhren beschäftigen, bestätigten zwar das Auftreten von Methylgruppenrotation im schnellen Austauschbereich, eine Quantifizierung erfolgte im allgemeinen jedoch nicht [74, 93, 97]. Durch IR-Untersuchungen an verschiedenen n-Alkan/Harnstoff-Clathraten ermittelten R. A. McPhail et al. [31] Geschwindigkeitskonstanten im Gigahertz-Bereich und Aktivierungsenergien von 12.5-14.7 kJ/mol. Etwas geringere Werte wurden von M. S. Greenfield et al. [77] - ebenfalls aus der Analyse der T_{1Z} -Daten deuterierter Alkane - gefunden. Danach liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Methylgruppenrotation von n-Nonadecan in Harnstoff in derselben Größenordnung wie die aus den obigen Simulationen erhaltenen Werte und ergeben eine Aktivierungsenergie zwischen 8.5 und 10.5 kJ/mol. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den hier erzielten Ergebnissen. Zusätzlich zur Methylgruppenrotation wurde in den Studien von M. S. Greenfield et al. jedoch noch eine wobble-Bewegung der Methylgruppe eingeführt.

Untersuchungen an anderen Systemen, in welchen rotierende Methylgruppen vorliegen, haben gezeigt, daß die kinetischen Parameter der Methylgruppenrotation im Festkörper sehr stark vom Aufbau der jeweiligen Systeme abhängen. So ist z. B. die Geschwindigkeit der Methylgruppenrotation im L-Alanin aufgrund der ausgeprägten sterischen Hinderung, welche die Methylgruppe im Kristall erfährt, deutlich verlangsamt [41]. Auch die Aktivierungsenergie liegt mit $E_a = 20$ kJ/mol deutlich höher als in anderen Systemen mit weniger stark gehinderten Methylgruppen. Die Aktivierungsenergien der Methylgruppenrotation für die meisten anderen Aminosäuren [98-101] liegen in der Größenordnung von 8 bis 17 kJ/mol, Methylgruppen von t-Butyl-Verbindungen weisen Aktivierungsenergien von 6 bis

12 kJ/mol auf [102]. Die Untersuchung aromatischer methylsubstituierter Kohlenwasserstoffe liefert Werte im Bereich zwischen 9 und 11 kJ/mol [103]. Lediglich 4-Methylphenanthren zeigt eine deutlich höhere Aktivierungsenergie, die mit 21 kJ/mol sogar über dem Wert für L-Alanin liegt. Auch hier ist der Grund in der starken sterischen Einschränkung der Methylgruppe zu finden [103].

Die für die n-Alkan/Harnstoff-Clathrate gefundenen kinetischen Parameter zeigen im Vergleich dazu, daß die Methylgruppen in diesen Systemen trotz der Einschränkung der Alkanketten durch das Harnstoff-Wirtgitter keine starke sterische Hinderung erfahren. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen zahlreicher Untersuchungen an Harnstoff-Clathraten, die eine größere Bewegungsfreiheit des terminalen Bereichs im Vergleich zur Kettenmitte postulieren [82-88, 93]. Auch die Tatsache, daß der Einschluß ins Harnstoff-Wirtgitter nur solchen Molekülen erlaubt ist, die entweder gar nicht oder nur am Kettenende substituiert bzw. verzweigt sind, spricht für die geringe sterische Hinderung des terminalen Kettenbereichs.

Eine entsprechende Bestimmung des Beitrags der trans-gauche-Isomerisierung zur Spingitter-Relaxationszeit von **C16-1** konnte aufgrund ihres geringen Einflusses nicht erfolgen. Dies liegt daran, daß in der Hochtemperaturphase nur ein geringer Anteil an gauche-Konformeren vorliegt.

Ein weiteres interessantes dynamisches Modell zur Erklärung der Bewegungsvorgänge am Kettenende wurde von K. D. M. Harris et al. [93] eingeführt. Auch dieses Modell basiert auf der Überlagerung dreier Bewegungen: Neben der Methylgruppenrotation und der ungehinderten Gesamtkettenrotation in einem Potential mit sechs Minima ($2\pi/6$ -Sprünge) wurde zusätzlich eine Torsion um die C2-C3-Bindungsachse, die sogenannte ω -Reorientierung, eingeführt. Die Analyse beschränkte sich dabei auf die Auswertung der experimentell beobachteten spektralen Breite der temperaturabhängigen ^2H NMR-Pulverspektren von perdeutertem n-Hexadecan in Harnstoff. Um die experimentellen Aufspaltungen zu erreichen, wurde ein Torsionswinkel von 50° für die ω -Reorientierung eingesetzt. Bei tiefen Temperaturen ($T \leq 115$ K) findet die Methylgruppenrotation im mittleren Zeitbereich statt. Auch die ungehinderte Gesamtkettenrotation - mit Geschwindigkeiten im langsamen Austauschbereich - und die Torsionsbewegung sind bei diesen Temperaturen schon vorhanden.

Eine Temperaturerhöhung ist lediglich mit der Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Bewegungen verbunden, eine Änderung im Bewegungsmodus aufgrund des Phasenübergangs wird nicht diskutiert. Die Interpretation der Linienprofile auf der Basis dieses Modells steht in krassem Gegensatz zu den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse. Anhand der Linienprofil- und der T_{1Z} -Relaxationszeitanalyse der selektiv deuterierten Gastverbindungen konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Gesamtkettenrotation bei tiefen Temperaturen nicht als freier Sechs-Site-Sprung beschrieben werden kann, sondern nur eingeschränkt als Zwei-Site-Sprung stattfindet. Dabei liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Bewegung ausschließlich im schnellen Zeitbereich. Auch die Methylgruppenrotation findet über den untersuchten Temperaturbereich von 100 K bis 300 K im schnellen Austauschbereich statt. Die zusätzlich postulierte ω -Reorientierung vermag zwar die Quadrupolaufspaltung der Pulverspektren dem Experiment anzunähern, sie ist jedoch nicht geeignet auch experimentelle Relaxationsdaten zu beschreiben. Der Torsionswinkel von 50° erscheint darüber hinaus recht hoch. Der sterische Anspruch der im Rahmen dieser Arbeit postulierten trans-gauche-Isomerisierung ist zwar ebenfalls sehr hoch, doch vermag ein Tetraedersprung das Verhalten von aliphatischen Kohlenwasserstoffen weitaus besser zu beschreiben. Zusätzlich bestätigen IR- und Raman-Messungen [32, 33, 104, 105] sowie Molecular Dynamics-Simulationen [106] das Vorliegen von gauche-Defekten. Auch T_2 -Relaxationsexperimente, wie sie im folgenden Kapitel beschrieben werden, können durch das Auftreten von Konformationsumlagerungen erklärt werden.

4.1.3 Spin-Spin-Relaxationsuntersuchungen

Die bisher ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß für die Charakterisierung der hier vorliegenden Systeme neben den Linienprofilmessungen insbesondere temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} geeignet sind. Offensichtlich liegen die auftretenden molekularen Bewegungsvorgänge oberhalb 100 K fast ausnahmslos auf einer sehr schnellen Zeitskala, d. h. im GHz-Bereich. Allerdings ergeben sich aus der Untersuchung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bei verschiedenen Temperaturen Hinweise darauf, daß auch Bewegungsprozesse im mittleren Zeitbereich, d. h. im MHz-Bereich, vorhanden sein müssen.

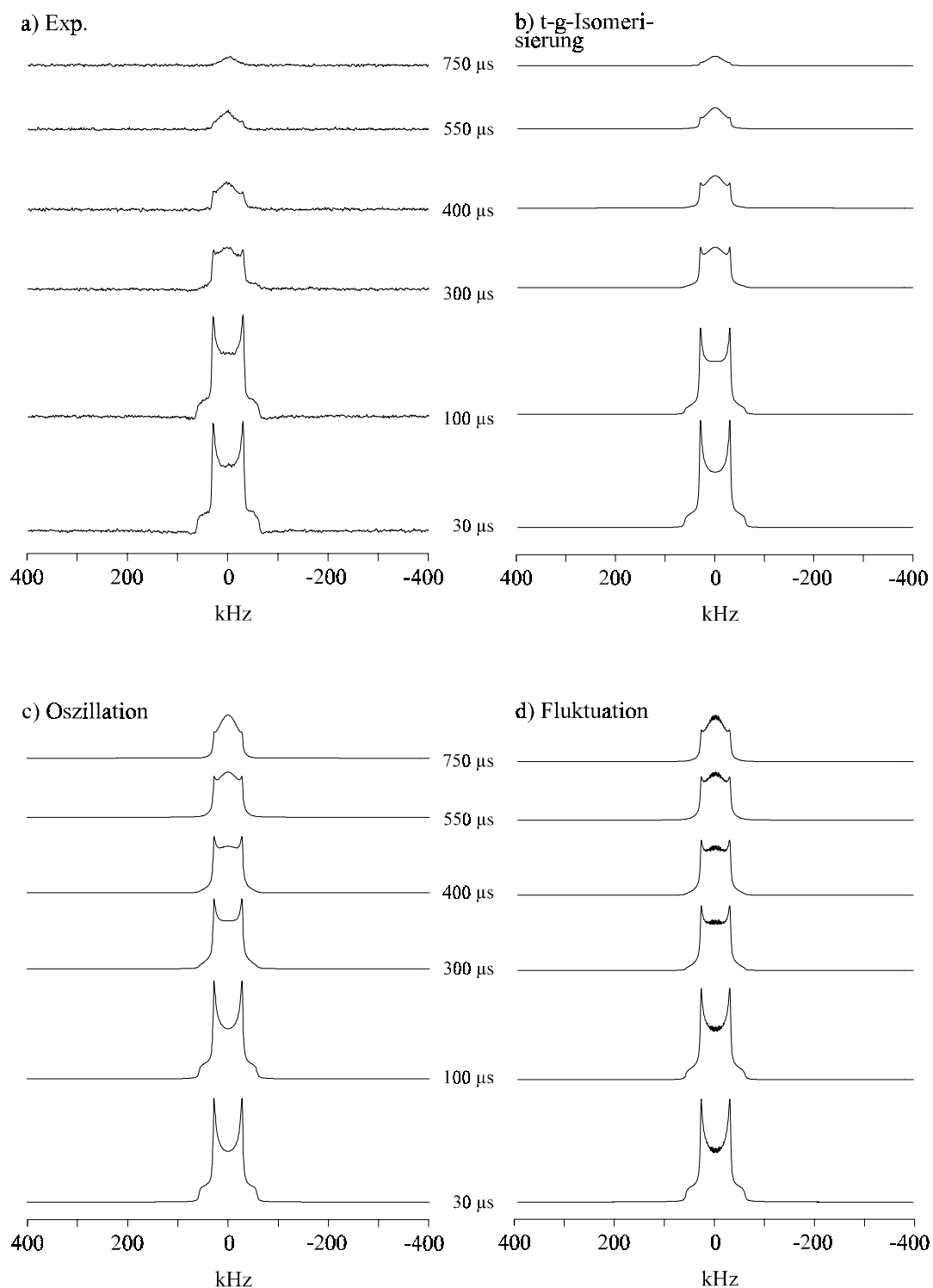


Abb. 4-13 Modellsimulationen teilrelaxierter Quadrupol-Echo-Spektren auf der Grundlage verschiedener Bewegungsmodelle.

a) Experimentelle Spektren von **C16-8** bei $T = 173$ K.

b) Trans-gauche-Isomerisierung, $\tau_c = 10^{-6}$ s, $p_t = 0.98$.

c) Oszillation um die C-C-Bindungsachse, $\tau_c = 10^{-4}$ s, $\Delta\psi'' = 40^\circ$.

d) Fluktuation, $\tau_c = 10^{-5}$ s, $\Delta\theta'' = 10^\circ$.

Aufgrund der starken räumlichen Einschränkungen, die die Alkanketten durch den Harnstoffkanal erfahren, war man zunächst davon ausgegangen, daß für den inneren Kettenbereich neben den Rotationsbewegungen um die Moleküllängsachse keine weiteren Bewegungen zu berücksichtigen sind. Dies wurde sowohl für die Tief- als auch für die Hochtemperaturphase angenommen. Zudem gab es zunächst auch aus den spektralen Aufspaltungen der experimentellen Pulverspektren in der Hochtemperaturphase (Aufspaltung ca. 60 kHz) keine eindeutigen Hinweise auf zusätzliche Bewegungsprozesse, die mit einer weiteren Verschmälerung der experimentellen Spektren verbunden wären. Die aus T_2 -Relaxationsmessungen erhaltenen Daten lassen nun jedoch den Schluß zu, daß selbst in der Kettenmitte mit Konformationsumlagerungen zu rechnen ist. Dies steht im Widerspruch zu zahlreichen früheren Arbeiten, die meist von einer idealen all-trans-Konformation des inneren Kettenbereichs ausgegangen sind. Somit sind Konformationsdefekte nicht nur auf die Kettenenden beschränkt, sondern ebenso für den inneren Teil der Alkanketten zu diskutieren.

Abb. 4-13 a) zeigt exemplarisch experimentelle teilrelaxierte ^2H NMR Spektren aus dem Quadrupol-Echo-Experiment. Als Beispiel dient hier das n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat, in welchem die Alkankette an der Position C-8 deuteriert wurde. Die beobachteten spektralen Veränderungen bei längeren Impulsabständen sind dabei repräsentativ für alle deuterierten Kettenpositionen in der Hochtemperaturphase und auch für die n-Alkane anderer Kettenlänge. Sie lassen sich auf eine charakteristische T_2 -Anisotropie zurückführen, die mit einem Bewegungsprozeß im MHz-Bereich verbunden ist. Im folgenden wurde nun an einer quantitativen Beschreibung der beobachteten Veränderungen in den teilrelaxierten Quadrupol-Echo-Spektren gearbeitet. Dazu wurden drei verschiedene Bewegungsmodelle in Betracht gezogen (s. auch Kap. 3.2):

- ▶ Auslenkung der Gesamtkette senkrecht zur Längsachse (Fluktuation).
- ▶ Oszillation um die dem jeweils deuterierten Kettensegment benachbarte C-C-Bindung.
- ▶ Trans-gauche-Isomerisierung des jeweiligen Kettensegments.

Entsprechende Simulationen unter Berücksichtigung dieser Bewegungsmodelle sind in Abb. 4-13 dargestellt. Die ausgeführten Berechnungen zeigen, daß die Modelle der Fluktuation und Oszillation ausgeschlossen werden können. Im Fall der Fluktuation erhält man

zwar die gewünschte Anisotropie bei einem Öffnungswinkel von $\Delta\Theta'' \geq 10^\circ$. Allerdings ist die daraus resultierende spektrale Aufspaltung kleiner als die experimentell beobachtete. Derselbe Widerspruch ergibt sich auch bei der Überprüfung des Modells der Oszillation um eine beliebige C-C-Bindung. Um die experimentell beobachtete T_2 -Anisotropie zu erhalten, müßte ein Öffnungswinkel von $\Delta\Psi'' \geq 40^\circ$ angenommen werden. Die damit verbundene Reduktion der spektralen Breite der Pulverspektren wäre jedoch wiederum nicht mit dem Experiment zu vereinbaren.

Zum jetzigen Zeitpunkt wird deshalb das Modell der trans-gauche-Isomerisierung unter Berücksichtigung von g^+ - und g^- -Sites favorisiert. Wie Modellrechnungen zeigen, kann die beobachtete Anisotropie schon durch das Einlesen eines äußerst geringen gauche-Anteils wiedergegeben werden, wobei sich die Quadrupolaufspaltung nur marginal ändert. Für das n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat wurde so ein gauche-Anteil von ca. 2% ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante der trans-gauche-Isomerisierung liegt bei etwa 10^6 s^{-1} . Aus der Analyse der T_2 -Daten bei verschiedenen Temperaturen ist jedoch keine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erkennbar. In diesem Zusammenhang sind auch Studien von R. L. Vold et al. [72] zu erwähnen, in welchen davon ausgegangen wird, daß die Energiebarriere für Konformationsumlagerungen so gering ist, daß im thermischen Gleichgewichtszustand eine Vielzahl möglicher Konformationen koexistieren können.

Das Ergebnis, daß auch im inneren Bereich der Alkankette Konformationsdefekte auftreten, läßt sich mit der Gegenwart eines starren Wirtgitterkanals nicht erklären, da solche Defekte sterisch zu anspruchsvoll wären. Dies gilt im übrigen auch für die beiden anderen diskutierten Bewegungsmodelle. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen könnte das Vorliegen kooperativer Bewegungen von Wirt- und Gastmolekülen sein, d. h. es kommt zu Versetzungen im Wirtgitter, welche die auftretenden Konformationsdefekte bedingen. Diese Kopplung der Bewegung der n-Alkane ans Wirtgitter könnte auch die Ursache dafür sein, daß die trans-gauche-Isomerisierung nicht - wie aus den Linienprofiluntersuchungen zu erwarten wäre - im schnellen Austauschbereich mit Geschwindigkeitskonstanten von $k > 10^8 \text{ s}^{-1}$ stattfindet, sondern im MHz-Bereich. Die geringe Auswirkung der Konformationsumlagerung in den teilrelaxierten Inversion-Recovery-Spektren kann ebenfalls als Folge der geringen Geschwindigkeit, mit der die Bewegung stattfindet, interpretiert werden. Eine andere Erklärung wäre, daß sich die Ketten lateral im Harnstoffkanal bewegen.

Vorhandene Gitterversetzungen könnten den Ketten dann Konformationsänderungen aufzwingen. Hinweise auf solche Lateralbewegungen gibt es aus Neutronenbeugungsexperimenten [107] und aus den Änderungen in den restlichen Linienbreiten der hier durchgeführten ^2H NMR-Messungen, auf welche in Kap. 4.4.1 noch näher eingegangen wird [83].

Die Resultate zum Konformationsverhalten im inneren Kettenbereich stehen auch im Einklang mit früheren IR-Untersuchungen [48, 105], aus denen geschlossen wurde, daß der gauche-Anteil im Ketteninnern $\leq 3\%$ sein muß.

Auch für die Tieftemperaturphase wurden Simulationen der teilrelaxierten Quadrupol-Echo-Spektren auf der Basis der vorgestellten Bewegungsmodelle durchgeführt. Eine quantitative Beschreibung konnte jedoch aufgrund der schwach ausgeprägten Anisotropie und des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses der Tieftemperaturspektren nicht erfolgen. So sind generelle Aussagen über das Konformationsverhalten der n-Alkane im Ketteninnern für die Tieftemperaturphase zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich.

4.2 Das n-Pentadecan/Harnstoff-System

Im Anschluß an das Studium von n-Hexadecan in Harnstoff erfolgte im nächsten Schritt die Untersuchung des n-Pentadecan/Harnstoff-Systems [108]. Über die Vergleichsuntersuchungen von n-Hexadecan und n-Pentadecan sollte der Einfluß der Kettenlänge auf die molekularen Eigenschaften und die mögliche Existenz eines gerade/ungerade-Effekts bezüglich der Zahl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in solchen Einschlußverbindungen bestimmt werden. Zur systematischen Untersuchung solcher Effekte und zur genaueren Ausarbeitung der Kettenlängenabhängigkeit bestimmter Eigenschaften wird anschließend in Kapitel 4.3 auch auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften der höheren Homologen n-Nonadecan und n-Eicosan in Harnstoff eingegangen.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß es sich auch beim n-Pentadecan um eine Gastverbindung handelt, deren Kettenlänge in der all-trans-Konformation ($c_{\text{Gast}} = 21.36 \text{ \AA}$) der doppelten Periode des Harnstoffgitters ($2 \cdot c_{\text{Wirt}} = 22.01 \text{ \AA}$) sehr nahekommt [109]. Daher war auch bei der Betrachtung dieser Gastverbindung von Interesse, ob sich analog zum n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat außergewöhnliches Verhalten in den thermodynamischen und dy-

namischen Eigenschaften zeigen würde, d. h. ob auch in diesem Fall Kommensurabilität zwischen Wirt- und Gaststruktur angestrebt werden würde. Der Unterschied zwischen den beiden Systemen liegt darin, daß die Gitterkonstante c_{Gast} für n-Pentadecan mit 21.36 Å etwas geringer als die doppelte Gitterperiode des Harnstoffkanals ($2 \cdot c_{\text{Wirt}} = 22.01 \text{ Å}$) ist, im n-Hexadecan mit $c_{\text{Gast}} = 22.65 \text{ Å}$ dagegen etwas höher liegt. Dies müßte unterschiedliche Auswirkungen auf das Verhalten der n-Pentadecan- bzw. n-Hexadecanmoleküle im terminalen Kettenbereich mit sich bringen. Im Gegensatz zum n-Hexadecan, bei welchem zur Erreichung der Kommensurabilität eine Kontraktion der Kette notwendig wäre, steht dem n-Pentadecan mehr Raum zur Verfügung, d. h. es ist mit einer Abnahme der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten innerhalb eines Kanals und damit mit einer Erhöhung der sterischen Freiheit am Kettenende zu rechnen. Dies müßte sich vor allem bei intramolekularen Bewegungen wie der Methylgruppenrotation und der trans-gauche-Isomerisierung bemerkbar machen. Ein Einfluß auf die Gesamtkettenbewegung aufgrund der Streckung, die dem Pentadecanmolekül im Harnstoffkanal erlaubt ist, wäre als Folge der daraus resultierenden geringeren Wirt/Gast-Wechselwirkungen ebenfalls denkbar.

Um mögliche Auswirkungen auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dynamischen und strukturellen Eigenschaften der n-Alkane zu studieren, wurden im Zusammenhang mit der Problematik des Verhaltens kommensurabler Systeme auch Untersuchungen an einem 1:1-Komplex aus n-Hexadecan und n-Pentadecan in Harnstoff durchgeführt. Bei einer exakten Mischung der beiden Alkane im Verhältnis 1:1 wäre die mittlere Kettenlänge ($c_{\text{C15/C16}} = 22.00 \text{ Å}$) identisch mit der doppelten Gitterperiode des Harnstoffkanals ($2 \cdot c_{\text{Wirt}} = 22.01 \text{ Å}$). Die entsprechenden ^2H NMR-Messungen wiesen jedoch kein außergewöhnliches Verhalten auf. Neuere Röntgenstrukturuntersuchungen von T. Weber et al. [109] bestätigen außerdem, daß keine zusätzliche Überstruktur, wie sie für ein kommensurables System zu erwarten wäre, auftritt. Vielmehr lagern sich die n-Pentadecan- und n-Hexadecanmoleküle statistisch in die Harnstoffkanäle ein.

Zur Untersuchung von n-Pentadecan in Harnstoff wurde analog den in Kap. 4.1 beschriebenen Verfahren vorgegangen. Nach der kalorimetrischen Charakterisierung der Proben mittels Differential-Thermoanalyse wurden ^2H NMR-Linienprofilmessungen in einem

Temperaturbereich von 100 K bis 300 K durchgeführt. Abb. 4-14 zeigt die temperaturabhängigen Linienprofile der an den verschiedenen Molekülsegmenten selektiv deuterierten n-Pentadecan-Gastmoleküle. Die spektralen Veränderungen in den ^2H NMR-Spektren am Fest/Fest-Phasenübergang sind auch hier deutlich sichtbar und resultieren aus der Änderung im Bewegungsmodus der Gastverbindung. Im Gegensatz zum n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat ist eine Bestimmung der Phasenübergangstemperatur aus dem ^2H NMR-Experiment in diesem Fall jedoch nicht möglich. Vielmehr scheint hier ein Übergangsbereich vorhanden zu sein, in welchem sowohl die Tief- als auch die Hochtemperaturphase existent sind und der sich über einen Temperaturbereich von etwa 150 K bis 160 K erstreckt. DSC-Messungen ergeben eine Phasenübergangstemperatur von etwa 155 K, wobei für die einzelnen selektiv deuterierten Verbindungen etwas unterschiedliche Werte beobachtet wurden (Tab. 2, Kap. 5.2). Der Phasenübergang tritt also im n-Pentadecan/Harnstoff-Addukt bei derselben Temperatur wie im n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat auf. Ein weiterer Phasenübergang, wie er im Fall von n-Hexadecan als Gastverbindung beobachtet wurde und dessen Ursprung in der annähernden Übereinstimmung von Wirt- und Gastsstruktur vermutet wird, trat beim n-Pentadecan/Harnstoff-System trotz der ähnlichen Gegebenheiten nicht auf.

Ein Vergleich der ^2H NMR-Pulverspektren zeigt die erwartete Übereinstimmung der Linienprofile der inneren Kettensegmente über den gesamten Temperaturbereich. Auch im Fall von n-Pentadecan als Gastverbindung sind keine Unterschiede zwischen den inneren Kettenpositionen, d. h. den Positionen C-4 und C-8 erkennbar, was ein einheitliches dynamisches Verhalten in der Kettenmitte bestätigt. Die spektralen Aufspaltungen von **C15-4** und **C15-8** liegen dabei mit ca. 116 kHz bei $T = 100$ K und ca. 58 kHz über den gesamten Hochtemperaturbereich in derselben Größenordnung wie im n-Hexadecan/Harnstoff-Addukt. Auch hier kann also eine statische Quadrupolkopplungskonstante von 167 kHz angenommen werden.

Die Tieftemperaturspektren des Molekülzentrums zeichnen sich erwartungsgemäß durch ein allmähliches Anwachsen der Biaxialität mit zunehmender Temperatur aus. Die Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Gesamtkette erfolgt analog zum n-Hexadecan

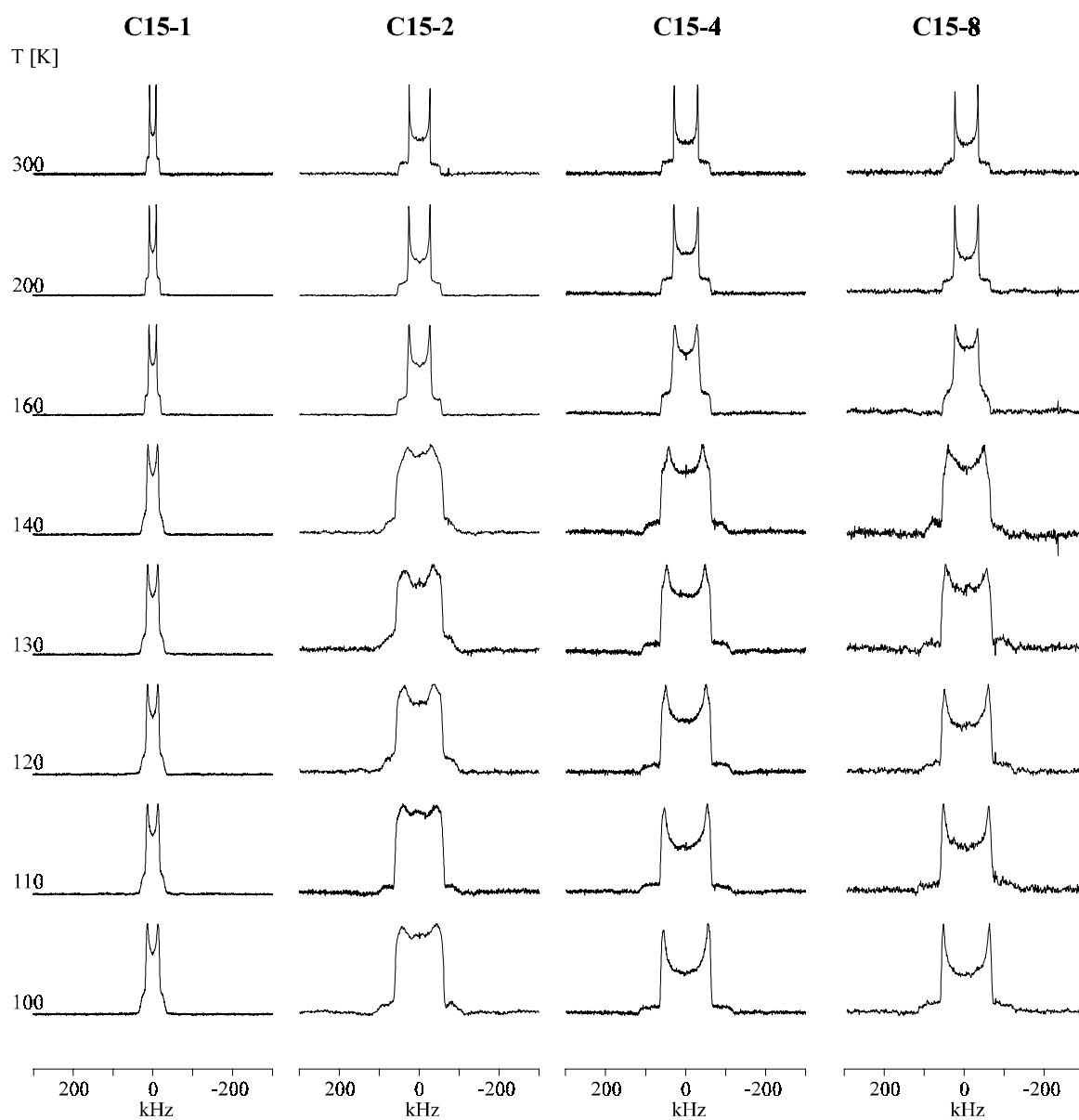


Abb. 4-14 Experimentelle ^2H NMR-Pulverspektren von n-Pentadecan in Harnstoff bei verschiedenen Temperaturen.

durch das Modell der gehinderten Gesamtkettenrotation, d. h. durch eine Auslenkung der Alkankette aus ihrer Gleichgewichtslage (wobble-Bewegung), was durch einen Sprung zwischen zwei äquivalenten Positionen beschrieben wird, wobei der Winkel der Auslenkung linear mit der Temperatur ansteigt. Simulationen auf der Grundlage des wobble-Modells haben belegt, daß die wobble-Winkel von n-Hexadecan und n-Pentadecan nahezu dieselben Werte besitzen und daß die Bewegung ebenfalls im schnellen Austauschbereich ($\tau_c \leq 10^{-8}$ s) stattfindet. Die Bestimmung der wobble-Winkel in der Nähe des Phasenübergangs war jedoch aufgrund der erwähnten Überlagerung von Tief- und Hochtemperaturform im Temperaturbereich von 150 K bis 160 K nicht möglich. Eine Extrapolation der Werte führt jedoch auch im Fall von n-Pentadecan zu einem maximalen Öffnungswinkel von etwa 35° - 40° .

Beim Übergang in die Hochtemperaturphase erhält man für die Kettenmitte wieder axial-symmetrische Pulverspektren, deren spektrale Breite um den Faktor $\frac{1}{2}$ reduziert ist. Oberhalb des Phasenübergangs geht also die gehinderte Gesamtkettenrotation wiederum in die ungehinderte über. Diese wird durch einen Sechs-Site-Sprungprozeß beschrieben ($2\pi/6$ -Sprünge zwischen gleichbesetzten Sprungsites) und erklärt die experimentell beobachtete Verringerung der Quadrupolaufspaltung in der Hochtemperaturphase ausreichend.

Auch bei der Betrachtung des n-Pentadecan/Harnstoff-Clathrats kann für die Kettenmitte in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß neben der Gesamtkettenbewegung sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturphase keine weiteren nennenswerten Bewegungsprozesse für den inneren Bereich der Alkankette zu berücksichtigen sind. Fluktuationen um Bewegungsachsen, die nicht mit der Kanalachse identisch sind, können aufgrund der spektralen Breite der Pulverspektren weitestgehend ausgeschlossen werden. Auf langsamere Bewegungen, welche im Quadrupol-Echo-Experiment beobachtet werden können, wird im folgenden noch eingegangen.

Die genaue Zuordnung der verschiedenen Bewegungsbeiträge für die Tief- bzw. Hochtemperaturphase der Kettenmitte sowie deren Quantifizierung erfolgte analog zu Kap. 4.1 durch die Analyse der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} . Dabei wurden die absoluten T_{1Z} -Werte, wie auch die T_{1Z} -Anisotropie zur Auswertung herangezogen. In Abb. 4-15 sind die T_{1Z} -Kurven der verschiedenen Kettensegmente von n-Pentadecan in Harnstoff dargestellt.

Wie schon bei der Betrachtung der Linienprofile erkennt man auch an der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit deutlich die Analogie der inneren Kettenpositionen. Ein Vergleich mit den T_{1Z} -Daten von n-Hexadecan (Abb. 4-4) läßt zudem die über den gesamten Temperaturbereich vorhandene sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Gastverbindungen erkennen. Der Einfluß der zusätzlichen Librationsbewegungen, wie sie beim n-Hexadecan/Harnstoff-System beobachtet werden konnte, scheint beim n-Pentadecan/Harnstoff-Clathrat deutlich geringer auszufallen.

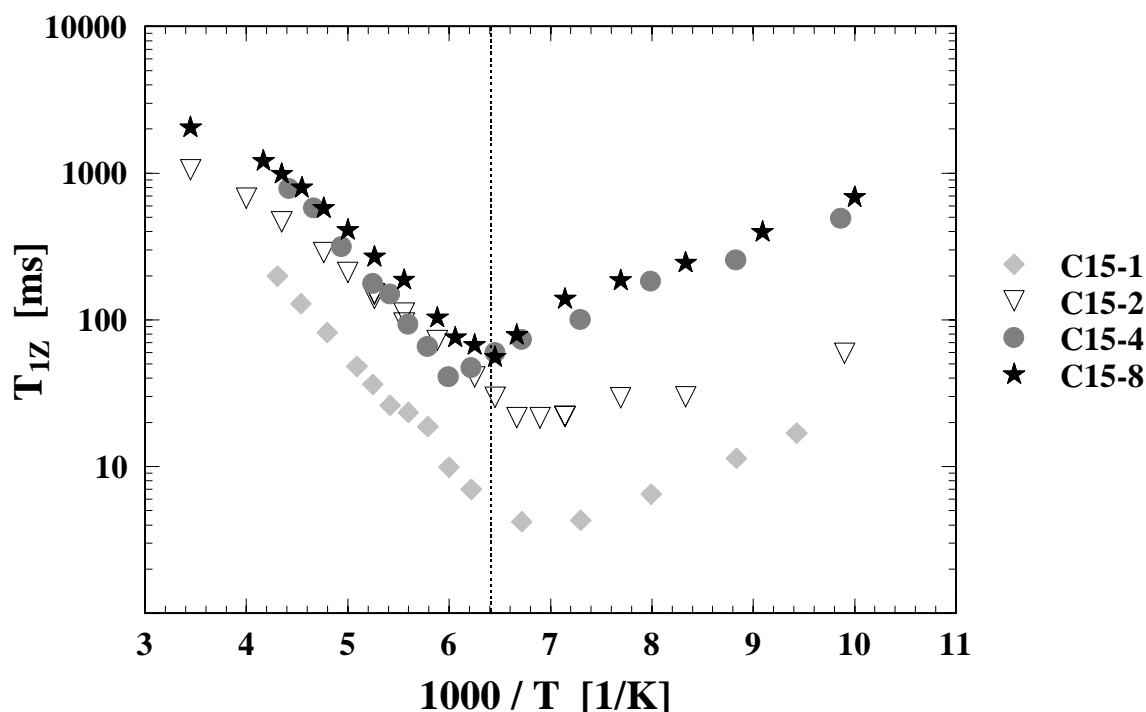


Abb. 4-15 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} von n-Pentadecan in Harnstoff. Die gestrichelte Linie zeigt den aus kalorimetrischen Messungen ermittelten Phasenübergang an.

Die Untersuchung der T_{1Z} -Anisotropie ermöglichte weiterhin eine genaue Zuordnung der verschiedenen Bewegungsprozesse für die Tief- und die Hochtemperaturphase und erlaubte gleichzeitig die Bestimmung der kinetischen Parameter der ermittelten Bewegungen. Abb.

4-16 zeigt teilrelaxierte ^2H NMR-Spektren aus dem Inversion-Recovery-Experiment von **C15-8** für die Tieftemperaturphase bei $T = 110\text{ K}$. Die daraus ersichtliche Anisotropie wurde über den gesamten Tieftemperaturbereich beobachtet und entspricht der Anisotropie der eingeschränkten Gesamtkettenrotation auf der Basis des wobble-Modells. Sprünge zwischen unterschiedlich populierte Sprungsites können wie auch beim n-Hexadecan-Harnstoff-Clathrat aufgrund der experimentell beobachteten T_{1Z} -Anisotropie ausgeschlossen werden.

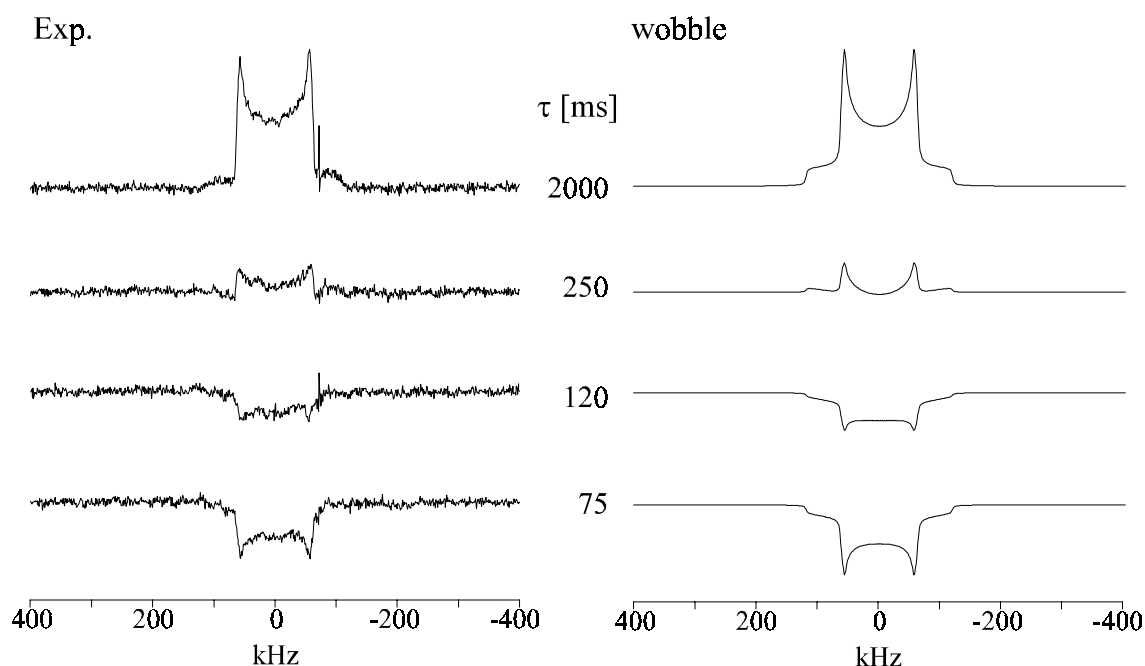


Abb. 4-16 Teilrelaxierte Pulverspektren (Inversion-Recovery-Experiment) für **C15-8** in der Tieftemperaturphase ($T = 110\text{ K}$). Für die Simulationen wurde eine Bewegungskorrelationszeit von $\tau_c = 5.5 \cdot 10^{-8}\text{ s}$ (Gleichbesetzung der Sprungsites, Sprungwinkel $\Delta\psi_1 = 20.5^\circ$) verwendet.

Die Geschwindigkeitskonstanten der wobble-Bewegung liegen auch im Fall von n-Pentadecan in der Größenordnung von 10^7 s^{-1} . Die ermittelte Aktivierungsenergie ist jedoch mit $E_a^{\text{wob}} = 1.7 \pm 0.5\text{ kJ/mol}$ deutlich geringer als die von n-Hexadecan. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens liegt in den sterischen Voraussetzungen, welche im n-Pentadecan/Harnstoff-Clathrat aufgrund des günstigen Verhältnisses der c-Dimensionen von Wirt- und Gaststruktur vorliegen. Die n-Pentadecanketten erfahren geringere longitudinale Wechselwirkungskräfte innerhalb eines Kanals und sind in der Lage, eine insgesamt ge-

strecktere Anordnung einzunehmen. Daraus kann die geringere Hinderung der Gesamkettenrotation für die Tieftemperaturphase abgeleitet werden, was sich in der Senkung der Aktivierungsenergie des Bewegungsprozesses bemerkbar macht.

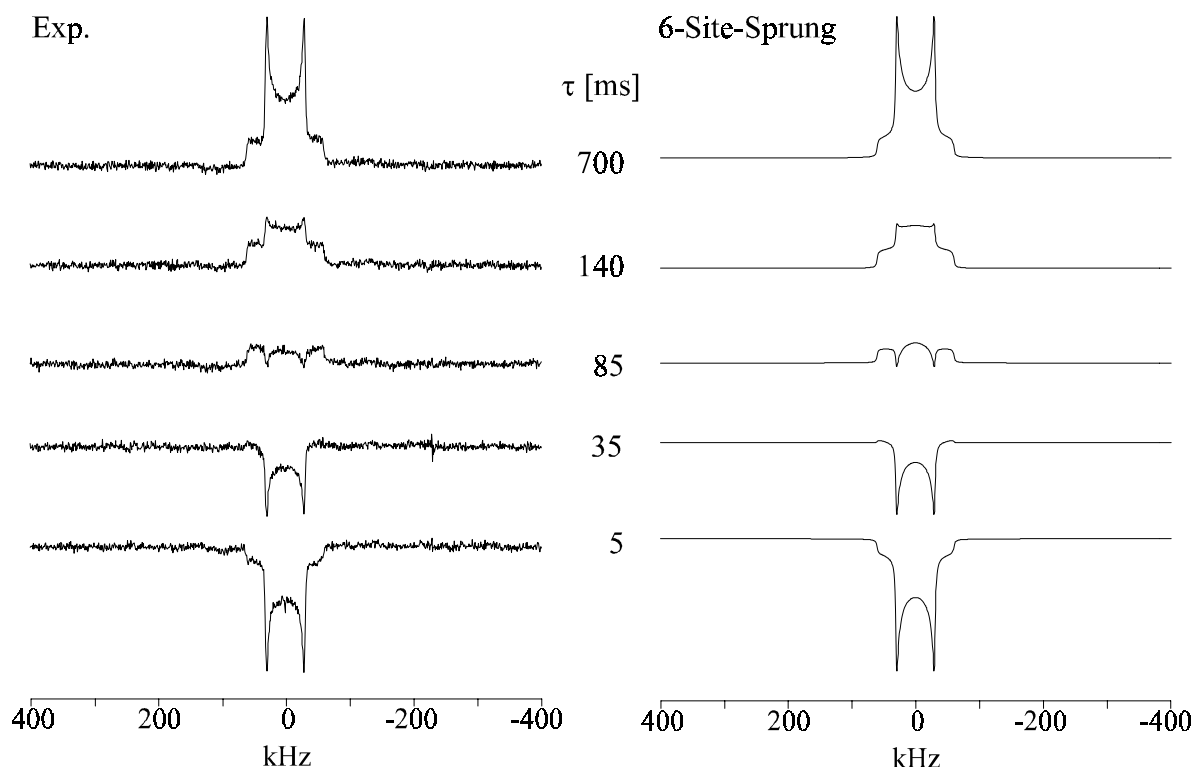


Abb. 4-17 Teilrelaxierte Pulverspektren (Inversion-Recovery-Experiment) für **C15-8** in der Hochtemperaturphase ($T = 170$ K). Für die Simulationen wurde eine Bewegungskorrelationszeit von $\tau_c = 2.2 \cdot 10^{-11}$ s verwendet.

Beim Übergang in die Hochtemperaturphase ändert sich die Linienform und die T_{1Z} -Anisotropie der inneren Kettensegmente auf charakteristische Weise und man beobachtet spektrale Veränderungen in den teilrelaxierten Spektren des Inversion-Recovery-Experiments, wie sie schon aus der Analyse des n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrats bekannt sind. Auch hier handelt es sich am Phasenübergang um den erwarteten Wechsel von der gehinderten zur ungehinderten Gesamkettenrotation. Abb. 4-17 zeigt die teilrelaxierten Spektren von **C15-8** bei $T = 170$ K. Die Simulation der Hochtemperaturspektren basiert auf dem Sechs-Site-Sprungmodell und erlaubt bei einer Auswertung aller übrigen Temperaturpunkte die Bestimmung der kinetischen Parameter der ungehinderten Gesamkettenbewe-

gung. Die Bewegungskorrelationszeiten liegen im Bereich von etwa 10^{-11} s bis 10^{-12} s und sind mit denen des n-Hexadecan/Harnstoff-Systems vergleichbar. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $E_a^{6\text{-Site}} = 10.6 \pm 0.5$ kJ/mol. Sie liegt damit nur unwesentlich tiefer als die von **C16-8** in Harnstoff. Die etwas geringere Potentialbarriere für die ungehinderte Gesamtkettenrotation von n-Pentadecan könnte - analog zum Verhalten in der Tieftemperaturphase - ebenfalls als Folge der sterischen Begünstigung diskutiert werden. Allerdings sind die Auswirkungen in der Hochtemperaturphase weitaus weniger deutlich als unterhalb des Phasenübergangs. Eine Erklärung dafür bietet die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtkettenrotation um den Faktor 10^4 beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase. Der Unterschied ist dennoch vergleichsweise gering. Auch sollte hier erwähnt werden, daß aufgrund der zusätzlich vorhandenen Librationsbewegungen, welche in den vorliegenden Kalkulationen vernachlässigt wurden, mit leichten Abweichungen zwischen den einzelnen Systemen zu rechnen ist.

Bei der Betrachtung des terminalen Kettenbereichs sind deutlichere Unterschiede zwischen n-Pentadecan und n-Hexadecan zu erwarten, als dies in der Kettenmitte der Fall ist. Die geringeren longitudinalen Wechselwirkungen der n-Pentadecan-Gastmoleküle sollten signifikante Auswirkungen auf die Struktur und Dynamik am Kettenende haben. Abb. 4-14 links zeigt die temperaturabhängigen Linienprofile von **C15-1** in Harnstoff. Es fällt auf, daß die spektrale Breite der Tieftemperaturspektren mit ca. 25 kHz deutlich größer ist als im Fall von **C16-1**. Dies spiegelt den geringeren Anteil an Konformationsdefekten wider. Die Quadrupolaufspaltung ist über den gesamten Tieftemperaturbereich annähernd konstant und entspricht einem trans-Anteil von etwa $p_t = 0.8$. Der Vergleich mit der trans-Population von **C16-1**, der mit $p_t = 0.7$ deutlich tiefer liegt, bestätigt, daß die Tendenz zum Ausweichen in die gauche-Anordnung im n-Pentadecan energetisch weniger Vorteile bringt, als dies beim n-Hexadecan der Fall ist. Dort scheint die Annahme der gauche-Konformation durch die Kontraktion der Alkanketten im Harnstoffgitter begünstigt zu sein, da sie mit einer Abnahme der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Kettenenden verbunden ist. Weiterhin ist beim **C15-1** keine Verbreiterung der Singularitäten in den Pulverspektren bei tiefen Temperaturen zu beobachten, da eine Stauchung im Kettenendenbereich der n-Pentadecankette aufgrund der günstigeren Platzverhältnisse nicht notwendig ist.

Die vollständige Beschreibung der Quadrupol-Echo-Spektren der Tieftemperaturphase von **C15-1** war wie im Fall von **C16-1** durch eine Überlagerung von schneller gehinderter Gesamtkettenrotation, schneller Methylgruppenrotation und schneller trans-gauche-Isomerisierung um die C2-C3-Bindungsachse möglich. Auch hier wurde sowohl für die Methylgruppenrotation als auch für die trans-gauche-Isomerisierung ein Drei-Site-Sprungmodell angenommen. Die Methylgruppenrotation erfolgt als Sprungprozeß zwischen gleich populierten Sprungsites, bei der trans-gauche-Isomerisierung erhält man entsprechend dem aus der Quadrupolaufspaltung ermittelten Anteil an gauche-Defekten eine unterschiedliche Gewichtung der drei Sprungsites. Alle Bewegungen finden im schnellen Austauschbereich statt ($\tau_c \leq 10^{-8}$ s). Beim Übergang in die Hochtemperaturphase erhält man axialsymmetrische Pulverspektren mit einer spektralen Aufspaltung von etwa 17 kHz. Derselbe Befund wurde auch bei der Linienprofilanalyse von **C16-1** beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß der sterische Einfluß in der Hochtemperaturphase auch am Kettenende geringere Auswirkungen auf das Verhalten der Gastmoleküle hat, als dies in der Tieftemperaturphase der Fall ist. So steigt auch beim n-Pentadecan der trans-Anteil mit $p_t \approx 0.93$ am Phasenübergang deutlich an und bleibt wie beim **C16-1** über den gesamten Hochtemperaturbereich nahezu konstant. Selbst der leichte Rückgang auf $p_t = 0.91$ bei $T = 300$ K ist zu beobachten.

Die Analyse der Spin-Gitter-Relaxationsdaten von **C15-1** bestätigt, daß sich das dynamische Verhalten von n-Pentadecan auch am Kettenende nicht grundsätzlich von dem des höheren Homologen unterscheidet. Es treten dieselben Bewegungsprozesse auf. Auch die kinetischen Parameter sind vergleichbar. In Abb. 4-15 ist die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} von n-Pentadecan in Harnstoff dargestellt. Analog zu **C16-1** ist am Phasenübergang kein deutlicher Sprung der T_{1Z} -Werte zu beobachten. Die anschließende Untersuchung der Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit bestätigt jedoch auch in diesem Fall das Vorliegen zweier unterschiedlicher Kurvenzweige für die Tief- bzw. Hochtemperaturphase. In der Tieftemperaturphase sind analog zu **C16-1** ausgesprochen niedrige T_{1Z} -Werte zu beobachten und der Kurvenzweig zeigt ein Minimum von 4 ms bei $T \approx 140$ K. Sowohl der Absolutwert im Minimum als auch die Temperatur, bei der es auftritt, sind identisch mit dem Ergebnis aus der Analyse von **C16-1**. Daraus wird ersichtlich, daß ebenso wie beim **C16-1** (Abb. 4-4) auch beim **C15-1** (Abb. 4-15) die Me-

thylgruppenrotation den relaxationsdominanten Bewegungsprozeß in der Tieftemperaturphase darstellt. Die Simulation der T_{1Z} -Kurve der Methylgruppenrotation auf der Basis des Drei-Site-Sprungmodells liefert die Bewegungskorrelationszeiten für die Tieftemperaturphase. Sie liegen in derselben Größenordnung wie im Fall von n-Hexadecan, d. h. in der Größenordnung von 10^{-9} s, sind jedoch insgesamt etwas größer.

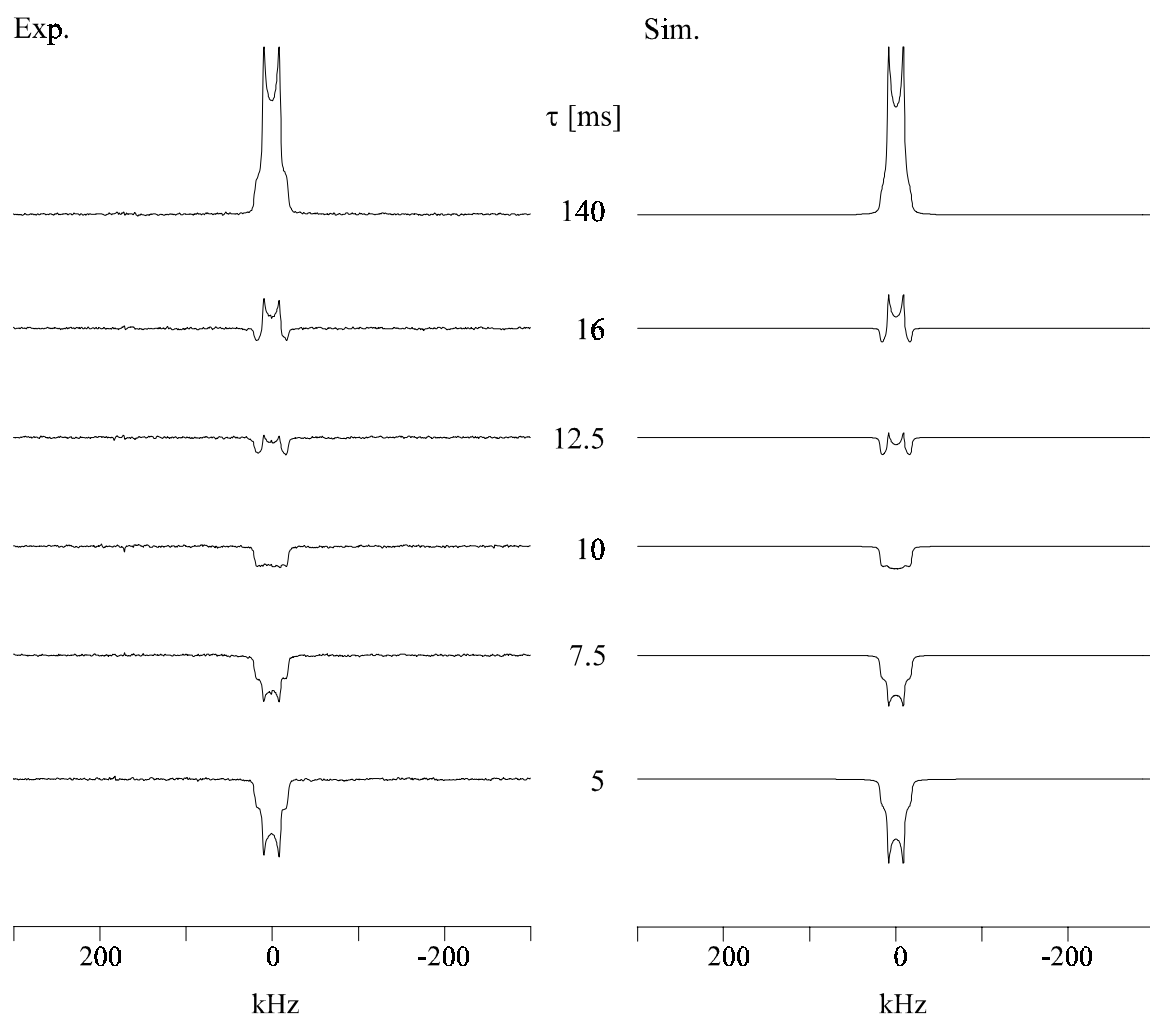


Abb. 4-18 Experimentelle (links) und simulierte (rechts) teilrelaxierte Inversion-Recovery-Spektren von **C15-1** in der Hochtemperaturphase ($T = 185$ K). Die Simulationen wurden mit einer Bewegungskorrelationszeit von $\tau_c = 1.2 \cdot 10^{-11}$ s (Gesamtkettenrotation), $\tau_c \geq 10^{-7}$ s (trans-gauche-Isomerisierung, $p_t = 0.93$) und $\tau_c = 5.0 \cdot 10^{-10}$ s (Methylgruppenrotation) durchgeführt.

Auch in der Hochtemperaturphase zeigt **C15-1** dieselbe Temperaturabhängigkeit der Spinnitter-Relaxationszeit wie **C16-1**. Die Hochtemperatur-Kurvenäste liegen auch hier deut-

lich unter denen der übrigen Kettensegmente, verlaufen jedoch nahezu parallel. Die Methylgruppenrotation dominiert oberhalb des Phasenübergangs nicht mehr die Anisotropie von T_{1Z} , liefert jedoch den fehlenden Beitrag zur Senkung der Absolutwerte. In Abb. 4-18 sind die teilrelaxierten Spektren aus dem Inversion-Recovery-Experiment für die Hochtemperaturphase bei $T = 185$ K dargestellt. Ein Vergleich mit **C16-1** zeigt auch bei der Betrachtung der Anisotropie die Übereinstimmung der beiden Systeme. Somit kann das aus der Untersuchung von **C16-1** in Harnstoff erarbeitete Bewegungsmodell in gleicher Weise für die Analyse des **C15-1** herangezogen werden. Die Dynamik der Hochtemperaturphase setzt sich demnach aus drei Bewegungen zusammen: ungehinderte Gesamtkettenrotation, Methylgruppenrotation und trans-gauche-Isomerisierung mit einem trans-Anteil von $p_t \approx 0.93$. Die Anisotropie der Hochtemperaturphase wird eindeutig durch die ungehinderte Gesamtkettenrotation bestimmt und stellt den dominanten Relaxationsprozeß dar. Die zusätzlichen Bewegungen liefern weitere Beiträge zur Spin-Gitter-Relaxation. Der Einfluß der trans-gauche-Isomerisierung ist dabei jedoch aufgrund des hohen trans-Anteils von geringer Bedeutung. Simulationen der teilrelaxierten Hochtemperaturspektren liefern - unter Berücksichtigung der aus der Analyse der Kettenmitte ermittelten Daten für die Gesamtkettenrotation - die Geschwindigkeitskonstanten der Methylgruppenrotation. Die Bewegungskorrelationszeiten liegen in der Größenordnung von 10^{-10} s. Unter Einbeziehung der aus der Tieftemperaturphase erhaltenen Daten ergibt sich so für die Methylgruppenrotation eine Aktivierungsenergie von $E_a^{\text{MGR}} = 9.9 \pm 0.7$ kJ/mol. Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 2.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie für die Methylgruppenrotation im n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat liegt mit $E_a^{\text{MGR}} = 8.7 \pm 0.7$ kJ/mol etwas tiefer. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß sich der Unterschied in den räumlichen Gegebenheiten der beiden Systeme bei der Methylgruppenrotation nicht erkennbar auswirkt. Entgegen den Erwartungen liegt die Aktivierungsenergie beim n-Pentadecan sogar etwas höher als beim n-Hexadecan. Die vorteilhaften sterischen Verhältnisse, die im n-Pentadecan/Harnstoff-Addukt vorherrschen, führen demnach nicht zu einer Senkung der Potentialbarriere. Die kinetischen Parameter sprechen jedoch sowohl bei **C15-1** als auch bei **C16-1** in Harnstoff für das Vorliegen sterisch nur wenig gehinderter Methylgruppen (vgl. Kap. 4.1.2).

Quantitative Aussagen zur trans-gauche-Isomerisierung konnten auch im Fall des **C15-1** nicht getroffen werden, da der Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxationszeit auch hier äußerst gering ist.

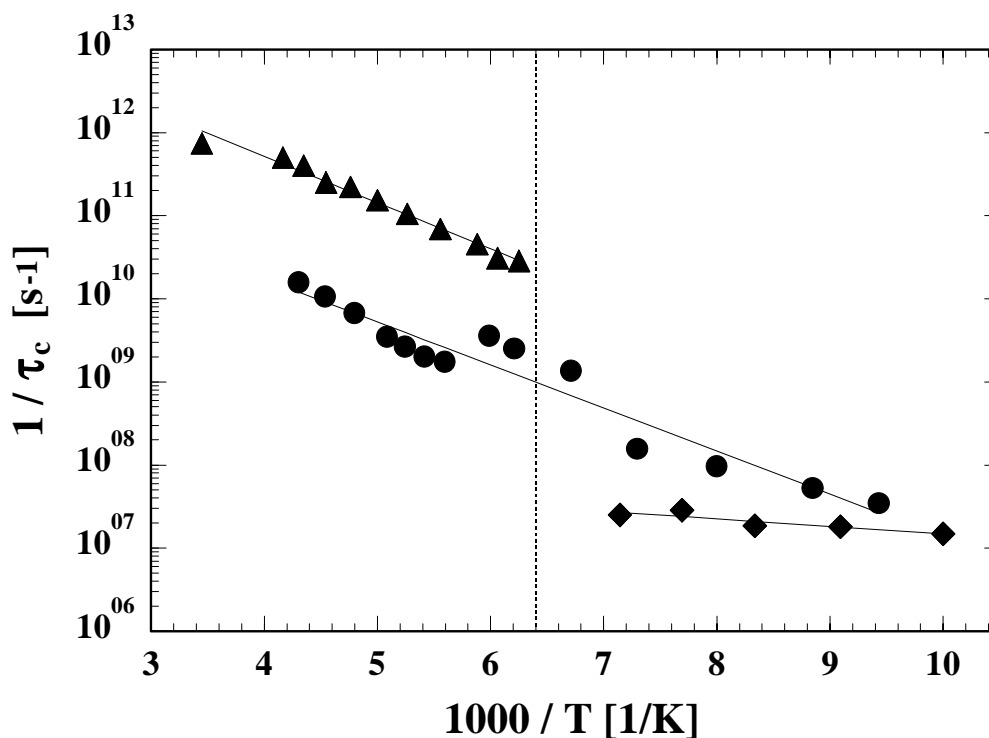


Abb. 4-19 Temperaturabhängigkeit der Bewegungskorrelationszeiten zur Beschreibung verschiedener Bewegungsprozesse von n-Pentadecan in Harnstoff: wobble-Bewegung (◆), Gesamtkettenrotation (▲), Methylgruppenrotation (●). Die gestrichelte Linie zeigt den Phasenübergang an.

Zur Vervollständigung der Analyse des n-Pentadecan/Harnstoff-Clathrats erfolgt eine abschließende Betrachtung der Anisotropie der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , welche sensitiv auf Bewegungsprozesse im MHz-Bereich ist. Während die Anisotropie der Tieftemperaturphase wenig charakteristische Züge aufweist, beobachtet man oberhalb des Phasenübergangs deutliche Änderungen in den teilrelaxierten Pulverspektren des Quadrupol-Echo-Experiments. Abb. 4-20 zeigt die Hochtemperaturspektren von **C15-1** und **C15-8** bei verschiedenen Pulsabständen.

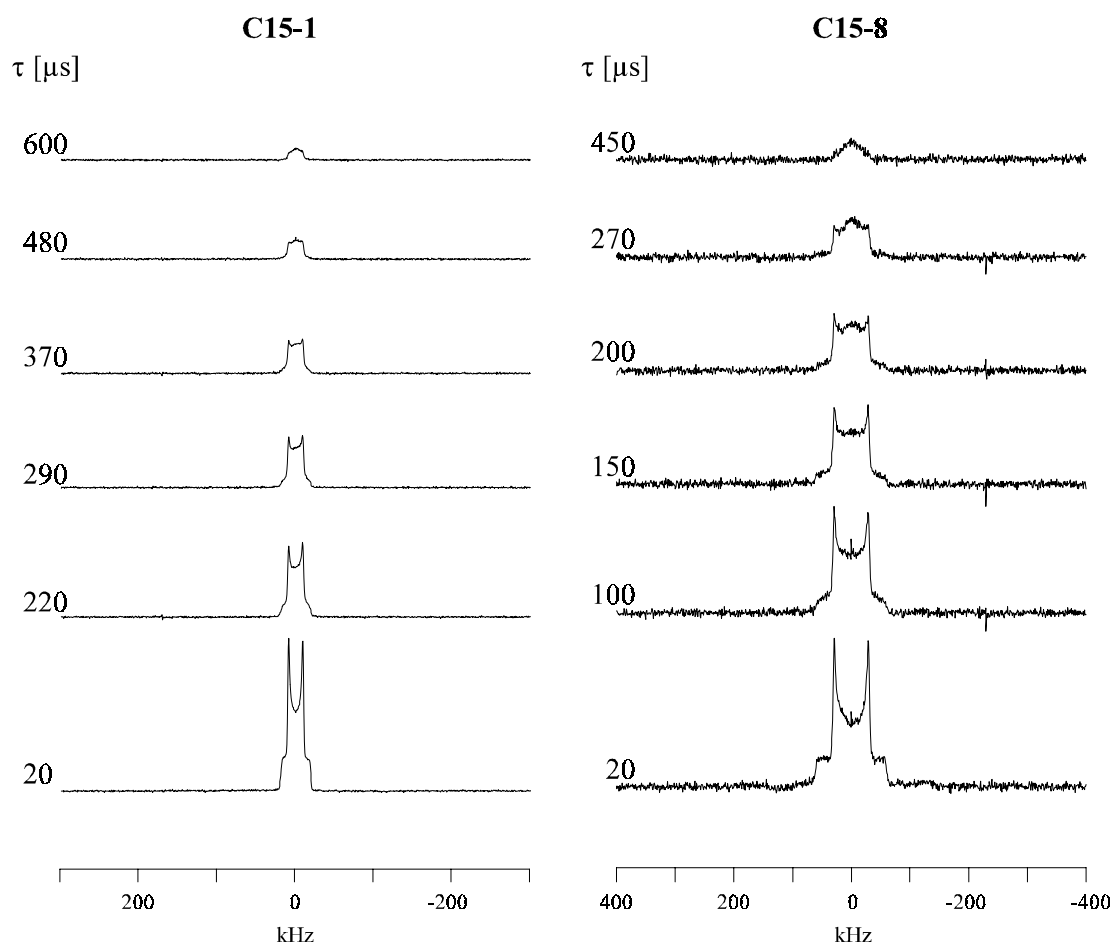


Abb. 4-20 Experimentelle teilrelaxierte ^2H NMR-Spektren von **C15-1** (links) und **C15-8** (rechts) aus dem Quadrupol-Echo-Experiment ($T = 170\text{ K}$).

Abgesehen von der Reduktion der spektralen Breite beim **C15-1** durch die zusätzlich vorhandene Methylgruppenrotation, beobachtet man sowohl für den terminalen als auch für den inneren Kettenbereich dieselben spektralen Veränderungen bei länger werdenden Pulsabständen. Wie schon bei der Analyse des n-Hexadecan/Harnstoff-Systems erwähnt wurde, ist diese T_2 -Anisotropie für alle n-Alkanketten beliebiger Kettenlänge und für alle deuterierten Kettenpositionen in der Hochtemperaturphase repräsentativ und wird durch eine trans-gauche-Isomerisierung des jeweiligen Kettensegments hervorgerufen. Der Bewegungsprozeß läßt sich durch das Drei-Site-Sprungmodell zwischen ungleich populierten Sprungsites beschreiben. Aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit der Bewegung ist eine genaue Bestimmung der kinetischen Daten jedoch auch für das n-Pentadecan/Harnstoff-System nicht möglich. Modellsimulationen haben auch im Fall von n-Pentadecan als Gastmolekül gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten der trans-gauche-Iso-

merisierung in der Größenordnung von etwa 10^6 s^{-1} liegen. Der gauche-Anteil am Kettenende beträgt etwa 7% und konnte schon durch die Linienprofilanalyse von **C15-1** ermittelt werden, der der inneren Kettensegmente ist erwartungsgemäß geringer. Man geht davon aus, daß er weniger als 5% beträgt. Ein gauche-Anteil von ca. 2%, wie er auch im Fall des n-Hexadecan für die Kettenmitte ermittelt wurde, ermöglicht eine ausreichend genaue Reproduktion der experimentellen teilrelaxierten Quadrupol-Echo-Spektren und steht in guter Übereinstimmung mit früheren IR-Untersuchungen, in denen ein gauche-Anteil von $\leq 3\%$ berechnet wurde [48, 105].

4.3 Das n-Nonadecan- und n-Eicosan/Harnstoff-System

Die systematische Aufklärung des Einflusses der Kettenlänge auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von n-Alkanen im Harnstoff-Wirtgitter erforderte die zusätzliche Untersuchung weiterer Alkanketten. Zu Vergleichszwecken wurden deshalb auch Studien am n-Nonadecan und n-Eicosan durchgeführt. Die Alkanketten wurden dazu infolge der bisher gewonnenen Erkenntnisse im inneren Bereich des Moleküls und am Kettenende selektiv deuteriert. Aufgrund von präparativen Schwierigkeiten konnte im Fall von n-Nonadecan keine Deuterierung des Molekülzentrums an der Position C-10 erfolgen. Die bisherigen Untersuchungen an n-Pentadecan und n-Hexadecan in Harnstoff haben deutlich gezeigt, daß mit Ausnahme der Methylgruppen und der ihnen benachbarten Methylengruppen alle sonstigen Kettensegmente analoges Verhalten aufweisen. Deshalb wurde für n-Nonadecan in den folgenden Experimenten **C19-6** als Gastmolekül stellvertretend für die Kettenmitte eingesetzt. Bei der Deuterierung der Methylgruppe im n-Eicosan wurde im Gegensatz zu den anderen methyldeuterierten n-Alkanen lediglich ein Proton der CH_3 -Gruppe durch Deuterium ersetzt. Dies macht sich in den Linienprofilen von **C20-1** durch ein ungünstigeres Signal/Rausch-Verhältnis bemerkbar. Weiterhin führen heteronukleare dipolare Kopplungen zwischen Protonen und Deuteronen der Methylgruppe zu einer leichten Erhöhung der restlichen Linienbreite $1/\pi T_2^0$ (s. auch Kap. 4.4.1).

Aufgrund der Zunahme der Kettenlänge ist in den Harnstoff-Clathraten von n-Nonadecan und n-Eicosan mit einer Erhöhung der Übergangstemperatur des Hauptphasenübergangs zu

rechnen. Die kalorimetrische Charakterisierung der Proben ergab im Fall des n-Nonadecan/Harnstoff-Addukts eine Phasenübergangstemperatur von 160 K. Dies entspricht unter Berücksichtigung des gerade/ungerade-Effekts in der Reihe der Homologen dem erwarteten Wert und steht in Einklang mit früheren thermodynamischen Untersuchungen [110]. Die Übergangstemperatur der n-Eicosan/Harnstoff-Einschlußverbindung hingegen liegt mit ca. 185 K außergewöhnlich hoch. Man schätzt den Temperaturunterschied zwischen dem experimentell beobachteten und dem erwarteten Wert auf etwa 20 K [25, 47, 111]. Frühere Raman [48]- und Röntgenstruktur [47]-Untersuchungen vermuten den Grund für das abweichende Verhalten von n-Eicosan in einer strukturellen Anomalie bei der Anordnung der Alkanketten im Harnstoffkanal. Im Gegensatz zu den übrigen geradzahligen n-Alkanen befinden sich die n-Eicosanmoleküle innerhalb eines Kanals in antiparalleler Anordnung, d. h. die Ebenen zweier longitudinal benachbarter Moleküle sind um 180° gegeneinander gedreht (s. auch Abb. 2-3) [47]. Darüber hinaus wurde auch in diesem Zusammenhang eine mögliche Kommensurabilität von Gast- und Wirtgitter diskutiert. Ebenso wie beim n-Hexadecan sollte auch beim n-Eicosan durch eine Kontraktion der Kette eine Übereinstimmung zwischen Gast- und Wirtsubstruktur erreichbar sein. Die gemeinsamen Vielfachen der c-Dimensionen der beiden Gitter sind dabei jedoch größer als dies beim n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat der Fall ist und die notwendige Verkürzung der Kettenlänge ist daher geringer. Der Einfluß auf die strukturellen Eigenschaften sollte deshalb geringer ausfallen. F. Laves et al. [112] ermittelten eine annähernde Übereinstimmung der doppelten c-Periode des Gastgitters ($2 \cdot c_{\text{gast}} = 55.36 \text{ \AA}$) mit der fünffachen des Wirtgitters ($5 \cdot c_{\text{wirt}} = 55.03 \text{ \AA}$).

In Abb. 4-21 sind die temperaturabhängigen Linienprofile von n-Nonadecan in Harnstoff dargestellt. Der Phasenübergang bei ca. 160 K ist deutlich sichtbar. Auch hier beobachtet man für **C19-6** in der Tieftemperaturphase die biaxialen ^2H NMR-Spektren der Kettenmitte, die aus der Anwesenheit der wobble-Bewegung selbst bei sehr tiefen Temperaturen resultieren. Die spektrale Aufspaltung bei 100 K beträgt 115 kHz und entspricht einem wobble-Winkel von 19.5° . Bei Erhöhung der Temperatur steigt er nahezu linear an und erreicht kurz unterhalb des Phasenübergangs einen maximalen Wert von etwa 40° , was einer spektralen Breite der Spektren von weniger als 85 kHz entspricht und in einer Zunahme der Biaxialität der Spektren erkennbar ist. Trotz des Anstiegs der Kettenlänge liegen die Win-

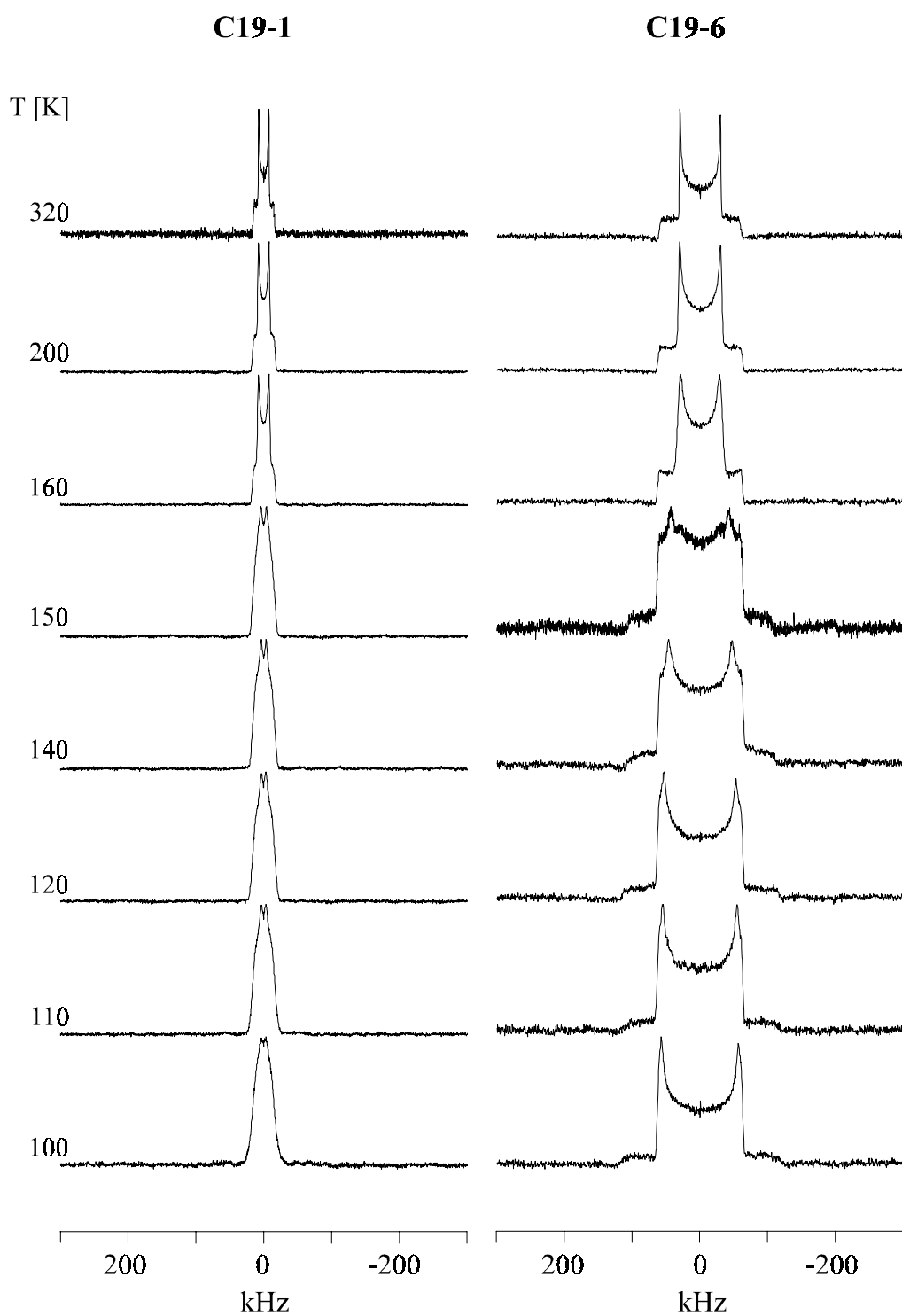


Abb. 4-21 Experimentelle ^2H NMR-Spektren von n-Nonadecan in Harnstoff bei verschiedenen Temperaturen.

kel des Zwei-Site-Sprungs auch im Fall von n-Nonadecan als Gastmolekül in derselben Größenordnung wie bei den niedrigeren Homologen. Dies macht deutlich, daß ein Wechsel des Gastes keine wesentliche Änderung in der Struktur des Harnstoffgitters mit sich bringt. Auch die Auswirkungen auf die eingelagerte Gastverbindung in der Tieftemperaturphase bleiben im wesentlichen unverändert. Die zwischen Wirt und Gast auftretenden Wechselwirkungen scheinen nahezu unabhängig von der Kettenlänge der eingelagerten Alkanketten zu sein und beschränken sich darauf, daß die n-Alkane im Potential, welches durch das Harnstoff-Wirtgitter vorgegeben ist, eine sterische Hinderung erfahren und die räumliche Trennung der Gastmoleküle in benachbarten Kanälen eine Abnahme der transversalen Gast/Gast-Wechselwirkungen zur Folge hat. Die von Chatani et al. [25] ermittelten Potentialkurven für die Tief- und die Hochtemperaturphase des n-Hexadecan/Harnstoff-Addukts ist daher auf alle n-Alkan/Harnstoff-Einschlußverbindungen gleichermaßen anwendbar und steht in Einklang mit dem Befund, daß der Winkel der wobble-Bewegung in allen Systemen annähernd denselben Maximalwert von ca. 40° besitzt.

In der Hochtemperaturphase erhält man für den inneren Bereich der Kette die verschmälerten axialsymmetrischen Pulverspektren, deren spektrale Breite durch den Übergang von der gehinderten zur ungehinderten Gesamtkettenrotation auf die Hälfte reduziert wurde. Die Quadrupolaufspaltung von **C19-6** beträgt über den untersuchten Hochtemperaturbereich bis 320 K etwa 60 kHz. Daraus ist zu ersehen, daß auch bei diesem System dynamische Prozesse, deren Bewegungsachsen nicht mit der Moleküllängsachse identisch sind, keine Rolle spielen. Die ungehinderte Gesamtkettenrotation auf der Basis des Sechs-Site-Sprungmodells zwischen gleichbesetzten Sprungsites ist auch für das n-Nonadecan/Harnstoff-Clathrat zur Beschreibung der Linienprofile der Hochtemperaturphase in erster Näherung ausreichend. Die zusätzlich auftretende langsame trans-gauche-Isomerisierung des Molekülzentrums wird erst bei einer Betrachtung der T_2 -Relaxationszeit erkennbar.

Abb. 4-22 zeigt die temperaturabhängigen Linienprofile von n-Eicosan in Harnstoff. Der Phasenübergang liegt aufgrund der erwähnten thermodynamischen Anomalie deutlich höher als in den anderen n-Alkan/Harnstoff-Clathraten. Zwischen 180 K und 190 K ist der Übergang von den biaxialen Spektren der Tieftemperaturphase zu den axialsymmetrischen bewegungsgemittelten Spektren der Hochtemperaturphase deutlich erkennbar. Die durch

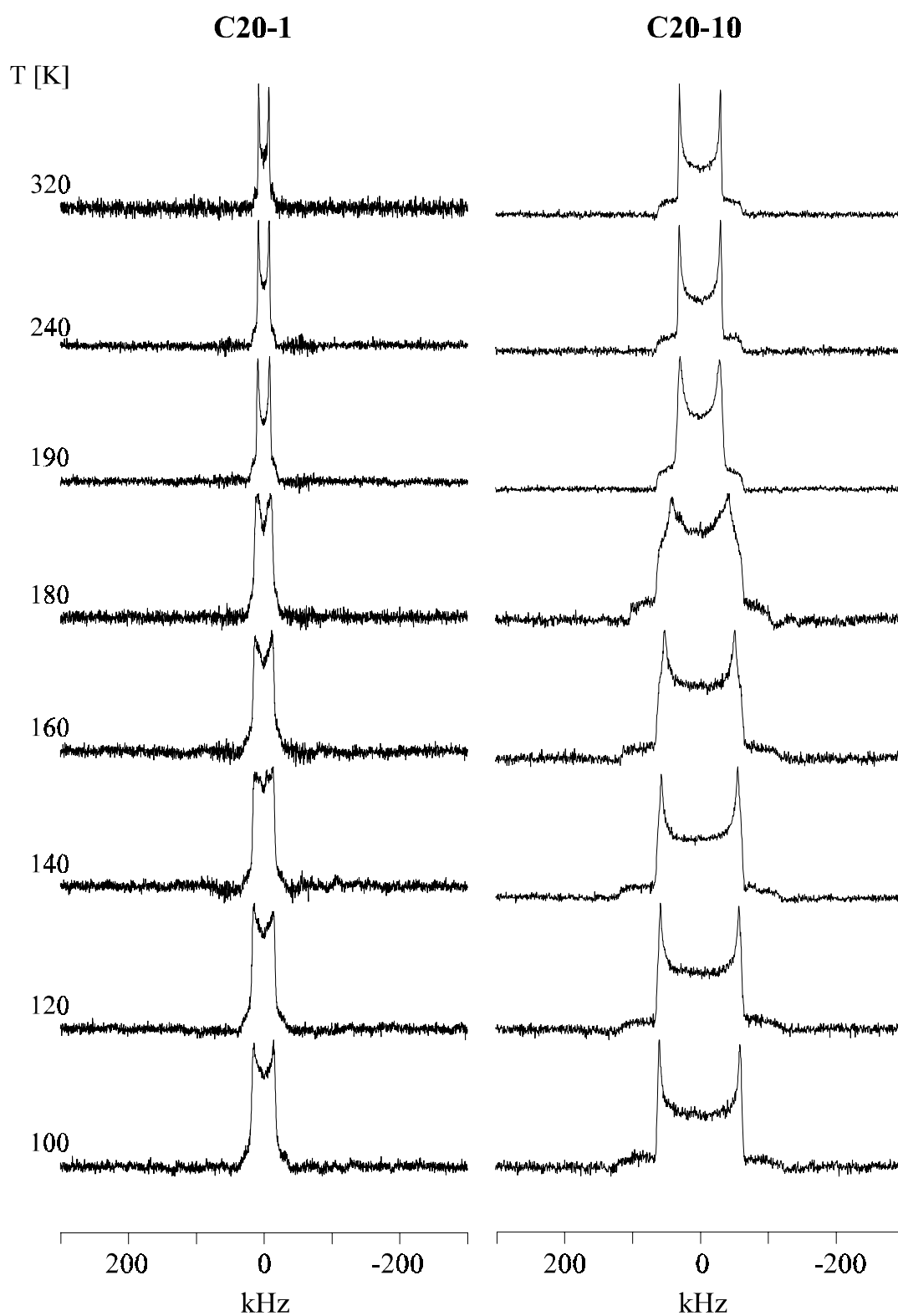


Abb. 4-22 Temperaturabhängige ^2H NMR-Linienprofile von n-Eicosan in Harnstoff.

kalorimetrische Messungen ermittelte Übergangstemperatur liegt bei 185 K und steht im Einklang mit den Ergebnissen von Fukao et al. [47]. Auch die Spektren von **C20-10** zeigen die erwarteten breiten Pulverspektren der Tieftemperaturphase und eine Zunahme der Bixialität mit Erhöhung der Temperatur, die aus dem Vorliegen der schnellen wobble-Bewegung resultiert. Die Quadrupolaufspaltung bei einer Temperatur von 100 K beträgt 118.5 kHz, was einem wobble-Winkel von 15° entspricht. Das lineare Ansteigen des wobble-Winkels mit der Temperatur führt zu einem Maximalwert von 39° kurz unterhalb des Phasenübergangs. Die spektrale Aufspaltung geht dabei auf 83 kHz zurück. Trotz der ungewöhnlich hohen Übergangstemperatur beobachtet man also auch im n-Eicosan-Harnstoff-Clathrat den Wechsel von der Tief- in die Hochtemperaturphase bei einer Überschreitung des Maximal-wobble-Winkels von etwa 40°. Dieses Verhalten spricht dafür, wie schon die Ergebnisse aus den Untersuchungen der übrigen Clathrate gezeigt haben, daß sowohl die Wirt/Gast- als auch die Gast/Gast-Wechselwirkungen unabhängig von der Kettenlänge in allen Systemen ähnlich sind.

Die Spektren der Hochtemperaturphase sind wieder axialsymmetrisch und verschmälert. Für die Kettenmitte erhält man im gesamten Hochtemperaturbereich eine Aufspaltung von 60 - 61 kHz und damit die erwartete Reduktion der spektralen Breite um den Faktor ½, welche sich ebenso wie bei den übrigen Clathraten durch die schnelle ungehinderte Gesamtkettenrotation erklären läßt. Zusätzliche Librationen senkrecht zur Molekülachse können aufgrund der großen Quadrupolaufspaltung ausgeschlossen werden.

Die Tieftemperatur-Linienprofile des terminalen Kettenbereichs von n-Nonadecan und n-Eicosan in Harnstoff resultieren aus der Koexistenz von schneller wobble-Bewegung, schneller Methylgruppenrotation und schneller trans-gauche-Isomerisierung. Der gauche-Anteil am Kettenende liegt bei ca. 40% für das n-Nonadecan/Harnstoff-System. Im Fall von n-Eicosan sind die Konformationsdefekte sehr viel schwächer ausgeprägt und man beobachtet einen gauche-Anteil von lediglich 10%, der deutlich unter dem erwarteten Wert liegt. Aufgrund der strukturellen Eigenschaften des n-Eicosan/Harnstoff-Clathrats wäre mit einer Kontraktion der Alkankette im Harnstoff-Wirtgitter und dadurch mit einer Zunahme der gauche-Population zu rechnen, da diese bei einer Verkürzung der Kette sterisch vorteilhafter wäre. Ein solches Verhalten ist jedoch nicht zu erkennen. Im Gegensatz zum n-Hexadecan weicht die n-Eicosankette nicht in die energetisch günstige gauche-Konformation

aus, sondern ordnet sich prinzipiell anders im Harnstoffkanal an. Die in Alkanketten mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen üblicherweise parallele longitudinale Abfolge der Gastmoleküle, welche auch im n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat vorliegt (s. Abb. 2-3), wird im n-Eicosan durch eine antiparallele Anordnung ersetzt [47].

Die axialsymmetrischen bewegungsgemittelten Hochtemperatur-Pulverspektren des Kettenendes zeigen sowohl für n-Nonadecan als auch für n-Eicosan als Gastverbindung eine Quadrupolaufspaltung von ca. 16 kHz, welche sich über den gesamten Hochtemperaturbereich nur wenig ändert. Die Reduktion der spektralen Breite erklärt sich auch in der Hochtemperaturphase durch die Überlagerung mehrerer Bewegungen. Zur Beschreibung der Linienprofile und Aufspaltung der Pulverspektren werden die ungehinderte Gesamtkettenrotation, die Methylgruppenrotation und die trans-gauche-Isomerisierung herangezogen. Der trans-Anteil nimmt dabei beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase deutlich zu und beträgt in beiden Fällen $p_t \approx 0.93$. Vergleicht man diesen Wert mit den aus der Analyse von **C15-1** und **C16-1** ermittelten trans-Populationen in der Hochtemperaturphase, so erkennt man, daß die Größe der Konformationsdefekte oberhalb des Phasenübergangs nicht mehr von der Kettenlänge der Gastmoleküle beeinflusst wird, sondern unabhängig davon in allen untersuchten Systemen denselben Wert annimmt. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den Beobachtungen für die Tieftemperaturphase. Hier zeigt das Konformationsverhalten eine ausgeprägte Kettenlängenabhängigkeit. Diese verläuft jedoch nicht linear, sondern resultiert aus den jeweils vorliegenden strukturellen Besonderheiten der verschiedenen Clathrate. Auch ein gerade/ungerade-Effekt, wie man ihn von anderen Eigenschaften der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate kennt, ist nicht eindeutig erkennbar.

Die quantitative Auswertung der aus den Linienprofilen abgeleiteten dynamischen Prozesse der Gastmoleküle erfolgte durch die Analyse der Relaxationszeiten. Da sowohl die Gesamtkettenbewegungen der Tief- und der Hochtemperaturphase als auch die Methylgruppenrotation im schnellen Austauschbereich ($\tau_c \leq 10^{-8}$ s) stattfinden, wird für die Ermittlung der kinetischen Parameter dieser Bewegungen die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} herangezogen.

In Abb. 4-23 ist die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} von n-Nonadecan und n-Eicosan in Harnstoff dargestellt. Die T_{1Z} -Kurven zeigen dabei dieselben

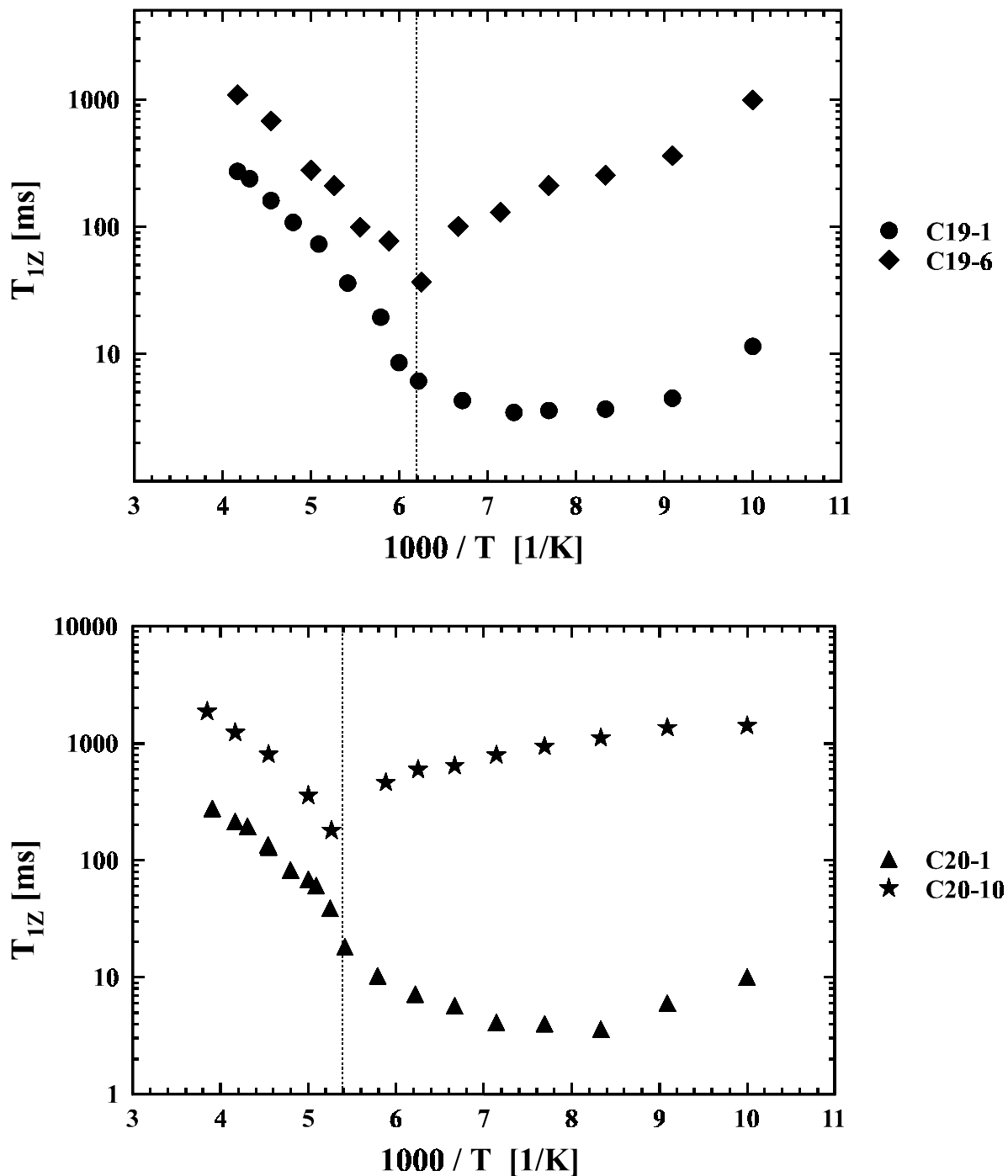


Abb. 4-23 Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} von n-Nonadecan in Harnstoff (oben) und n-Eicosan in Harnstoff (unten).

Merkmale wie die von n-Pentadecan und n-Hexadecan in Harnstoff: Die Absolutwerte der Spin-Gitter-Relaxationszeit für die Kettenmitte liegen deutlich höher als die des Kettenendes. In der Tieftemperaturphase stellt die wobble-Bewegung den relaxationsdominanten dynamischen Prozeß des inneren Kettenbereichs dar. Der Hochtemperaturast resultiert aus dem Übergang von der gehinderten in die ungehinderte Gesamtkettenrotation. Das Relaxationsverhalten des Kettenendes ist durch die Methylgruppenrotation bestimmt. In der Tieftemperaturphase stellt sie den relaxationsdominanten Prozeß dar. In der Hochtemperaturphase liefert sie den notwendigen Teilbeitrag zur Senkung der T_{1Z} -Absolutwerte. Der Verlauf des Hochtemperaturzweigs wird jedoch auch für den terminalen Kettenbereich weitestgehend von der ungehinderten Gesamtkettenrotation bestimmt.

Die quantitative Auswertung der Bewegungen der Kettenmitte erfolgt durch die Analyse der teilrelaxierten Pulverspektren aus dem Inversion-Recovery-Experiment. Analog zu den inneren Kettensegmenten von n-Pentadecan und n-Hexadecan ist auch im Fall der höheren Homologen eine charakteristische Anisotropie sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturphase zu beobachten. Abb. 4-24 zeigt die Inversion-Recovery-Spektren der Tieftemperaturphase von **C19-6** und **C20-10**, die das Verhalten der inneren Kettensegmente wiedergeben. Die teilrelaxierten Pulverspektren lassen ein deutlich schnelleres Relaxieren der Singularitäten im Verhältnis zur Spektrenmitte erkennen. Die gefundene Anisotropie hat ihre Ursache in der wobble-Bewegung. Eine Simulation der teilrelaxierten Spektren auf der Basis des Zwei-Site-Sprungmodells zwischen gleichbesetzten Sprungsites lieferte die kinetischen Daten der wobble-Bewegung. Gleichzeitig konnte das Modell des Zwei-Site-Sprungs zwischen ungleich besetzten Sprungpositionen anhand der experimentell beobachteten Anisotropie eindeutig ausgeschlossen werden. Die Temperaturabhängigkeit der aus den Simulationen ermittelten Bewegungskorrelationszeiten der wobble-Bewegung ermöglichten die Bestimmung der kinetischen Parameter. Über die Arrhenius-Auswertung konnte so für n-Nonadecan eine Aktivierungsenergie von $E_a^{\text{wob}} = 3.5 \pm 0.4$ kJ/mol ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der wobble-Bewegung liegen dabei in der Größenordnung von 10^7 s⁻¹ bis 10^8 s⁻¹. Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 6.7 \cdot 10^8$ s⁻¹. Im Fall von n-Eicosan als Gastmolekül konnte jedoch keine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden. Dieses Verhalten ist, wie auch der ungewöhnlich hohe trans-Anteil am Kettenende in der Tieftemperaturphase, vermutlich

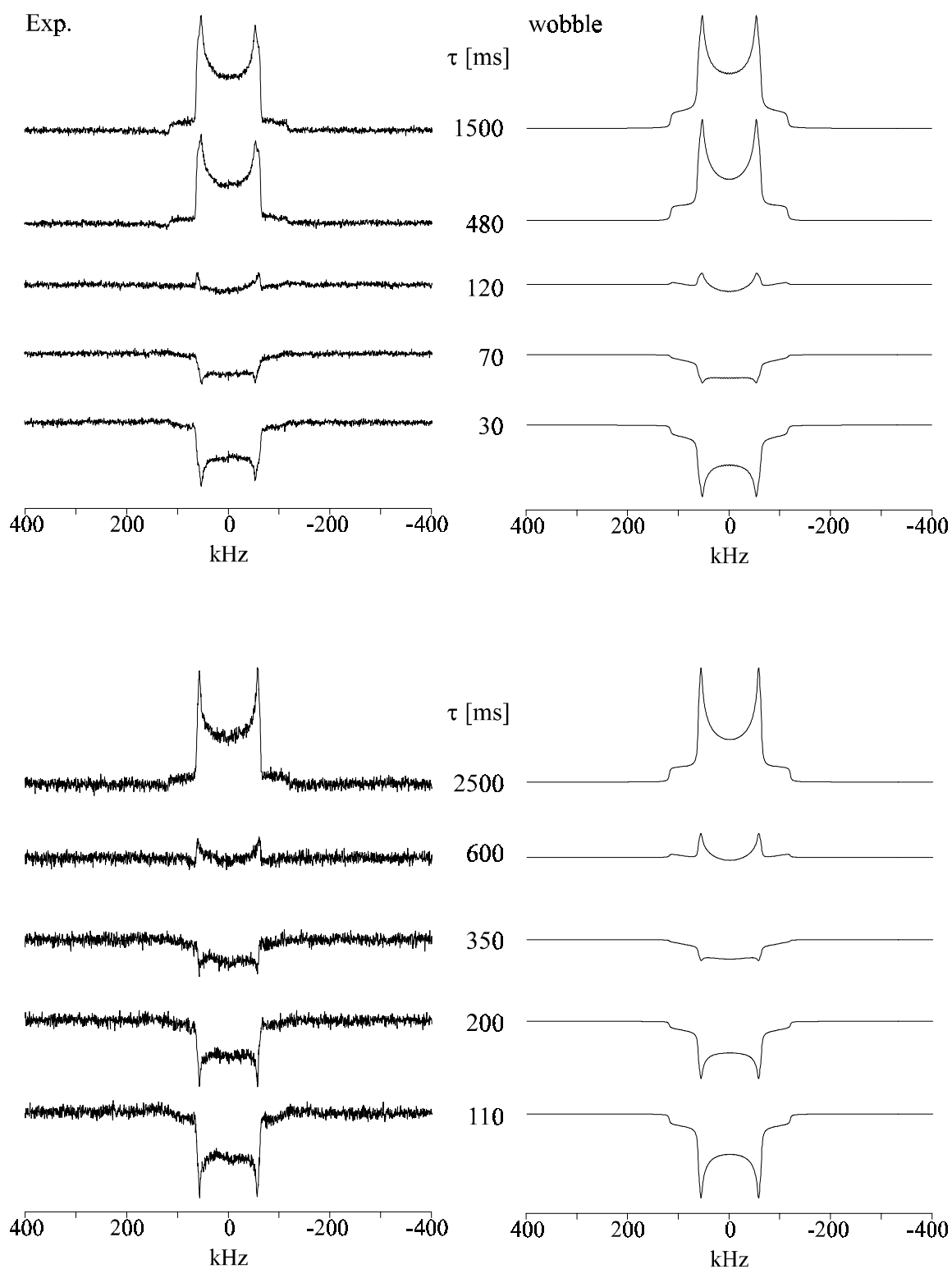


Abb. 4-24 Teilrelaxierte Inversion-Recovery-Spektren von **C19-6** (oben, $T = 120$ K) und **C20-10** (unten, $T = 130$ K) in der Tieftemperaturphase. Die Simulationen wurden mit den folgenden Parametern durchgeführt: $\Delta\psi_1 = 25.5^\circ$, $\tau_c = 4.6 \cdot 10^{-8}$ s (**C19-6**); $\Delta\psi_1 = 20^\circ$, $\tau_c = 1.3 \cdot 10^{-7}$ s (**C20-10**).

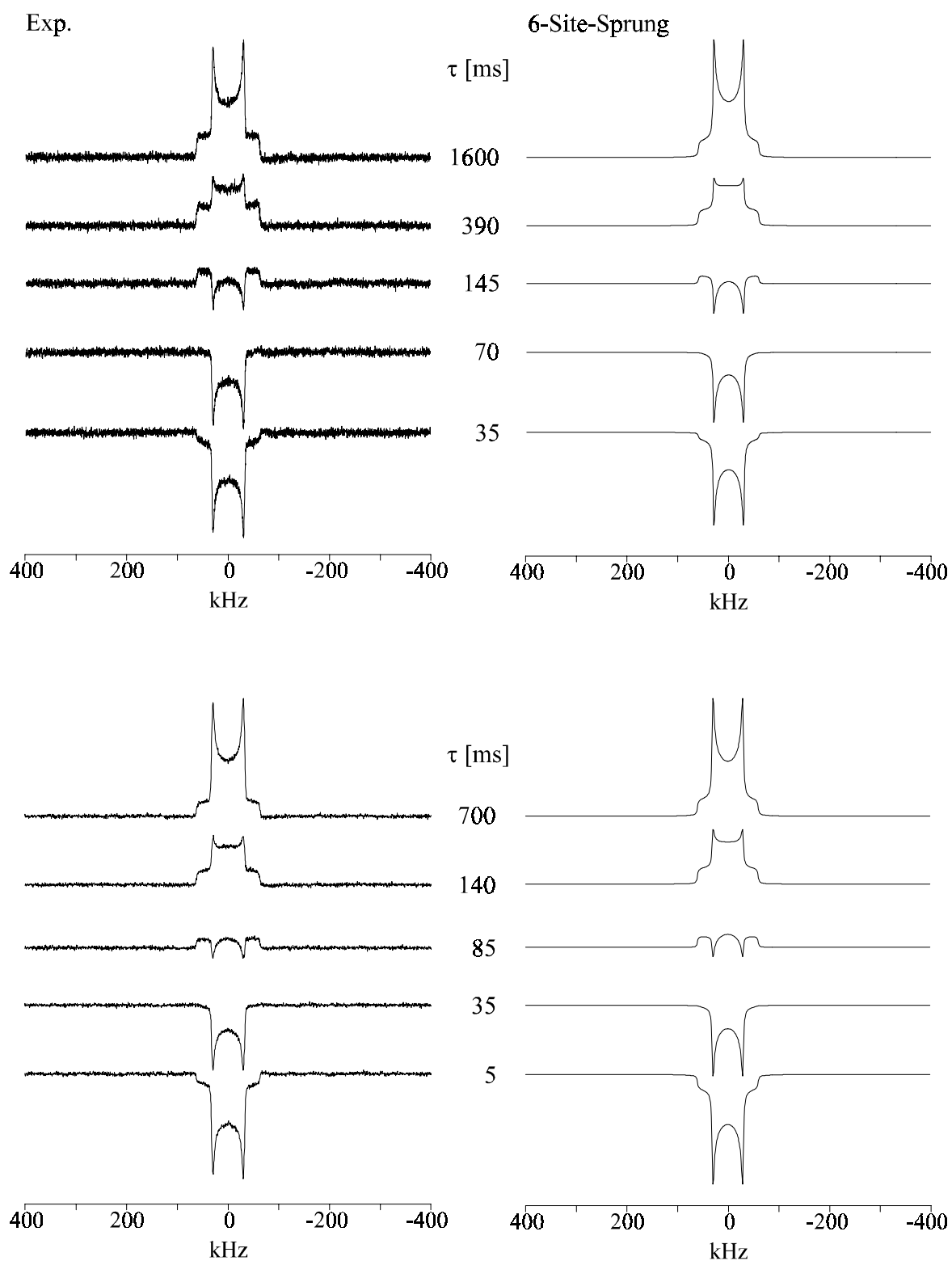


Abb. 4-25 Teilrelaxierte Inversion-Recovery-Spektren von **C19-6** (oben, T = 190 K) und **C20-10** (unten, T = 200 K) in der Hochtemperaturphase. Die Simulationen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: $\tau_c = 9.0 \cdot 10^{-12}$ s (**C19-6**); $\tau_c = 7.5 \cdot 10^{-12}$ s (**C20-10**).

eine Folge der strukturellen Besonderheiten, die im n-Eicosan/Harnstoff-Clathrat anzutreffen sind.

Beim Übergang in die Hochtemperaturphase erkennt man eine deutliche Änderung der Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit. In Abb. 4-25 sind die teilrelaxierten Inversion-Recovery-Spektren der Hochtemperaturphase für die inneren Kettensegmente dargestellt. Eine Betrachtung der Anisotropie zeigt, daß im Gegensatz zu dem in der Tieftemperatur beobachteten Verhalten nun die Schultern der Pulverspektren kürzere Relaxationszeiten aufweisen als die Singularitäten. Diese charakteristischen Züge lassen sich auf die ungehinderte Gesamtkettenrotation zurückführen, die das Relaxationsverhalten des Molekülzentrums bestimmt. Die Arrhenius-Auswertung der Temperaturabhängigkeit der durch die Simulationen erhaltenen Bewegungskorrelationszeiten liefert die Aktivierungsenergie des Prozesses. Für das n-Nonadecan/Harnstoff-Clathrat erhält man $E_a^{6\text{-Site}} = 12.8 \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$. Die Geschwindigkeitskonstanten der Bewegung liegen im Bereich von etwa 10^{-11} s^{-1} bis 10^{-12} s^{-1} . Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Die Analyse der T_{1Z} -Relaxationsdaten von n-Eicosan in Harnstoff liefert für die Gesamtkettenrotation eine Aktivierungsenergie von $E_a^{6\text{-Site}} = 13.6 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen dabei in derselben Größenordnung. Der Wert des präexponentiellen Faktors beträgt $1/\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien der ungehinderten Gesamtkettenrotation für die n-Alkane unterschiedlicher Kettenlänge zeigt ein stetiges Anwachsen der Potentialbarriere des Bewegungsprozesses mit Zunahme der Kettenlänge.

Die Analyse der Spin-Gitter-Relaxationsdaten des Kettenendes liefert des weiteren quantitative Aussagen über die Methylgruppenrotation in der Tief- wie auch in der Hochtemperaturphase. Eine Betrachtung der T_{1Z} -Kurven in Abb. 4-23 zeigt auch bei den Tieftemperaturästen von **C19-1** und **C20-1** den Einfluß der Methylgruppenrotation. Analog zu den Untersuchungen von **C15-1** und **C16-1** sind auch hier Minima in den T_{1Z} -Kurven erkennbar. Für n-Nonadecan findet man ein T_{1Z} -Minimum von etwa 3.5 ms bei einer Temperatur von 140 K. Im Fall von n-Eicosan hat das Minimum denselben Wert, tritt jedoch mit 130 K bei etwas tieferen Temperaturen auf. Die Bestimmung der Bewegungskorrelationszeiten der Methylgruppenrotation erfolgt in der Tieftemperaturphase aus den T_{1Z} -Werten. In der Hochtemperaturphase liefert die Auswertung der Anisotropie der teilrelaxierten Inversion-

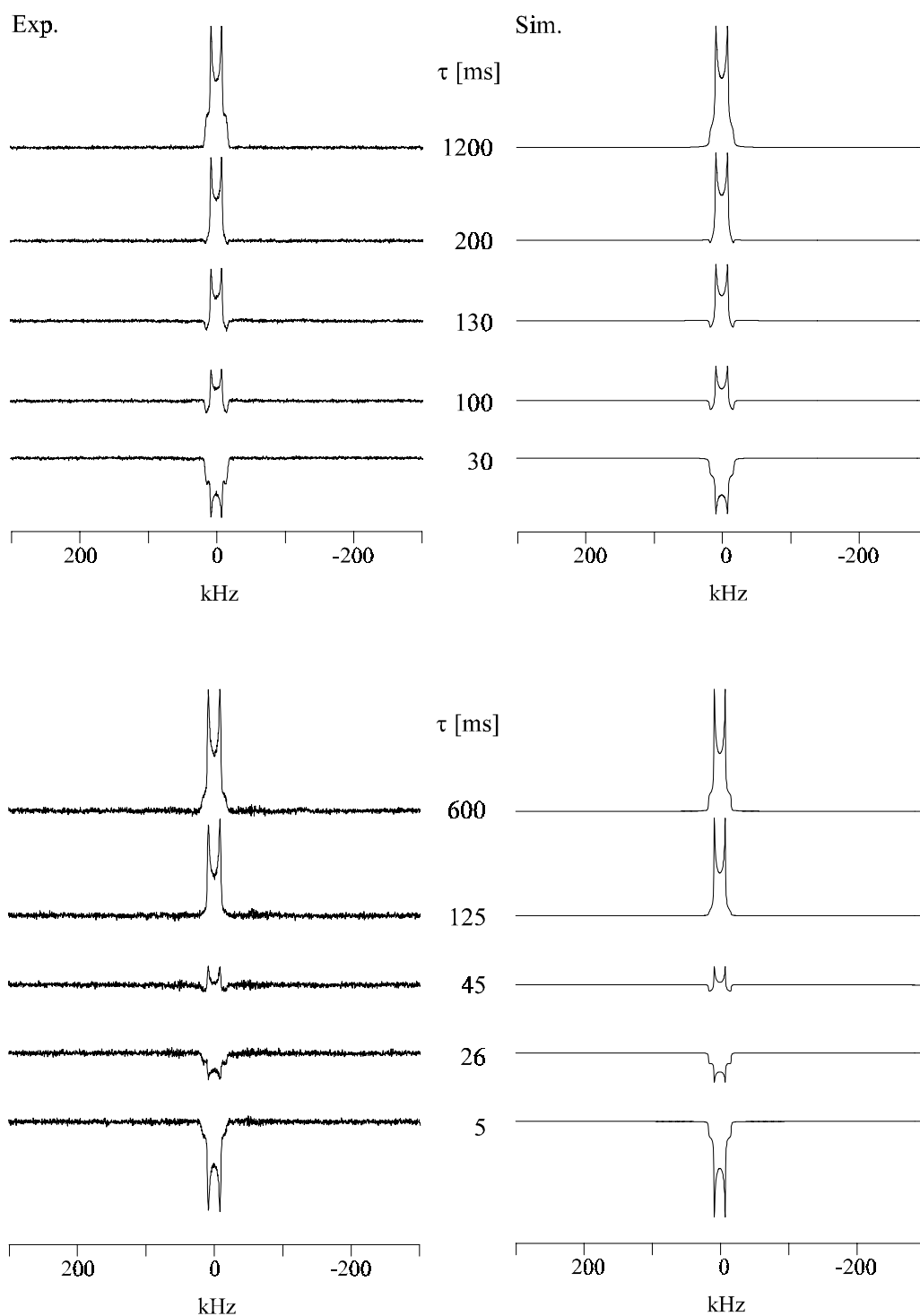


Abb. 4-26 Teilrelaxierte Inversion-Recovery-Spektren von **C19-1** (oben, $T = 220$ K) und **C20-1** (unten, $T = 200$ K) in der Hochtemperaturphase. Die Simulationen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: **C19-1**: $\tau_c = 4.0 \cdot 10^{-12}$ s (Gesamtkettenrotation), $\tau_c = 8.3 \cdot 10^{-11}$ s (Methylgruppenrotation), $\tau_c \geq 10^{-7}$ s, $p_t = 0.93$ (trans-gauche-Isomerisierung); **C20-1**: $\tau_c = 8.0 \cdot 10^{-12}$ s (Gesamtkettenrotation), $\tau_c = 1.3 \cdot 10^{-10}$ s (Methylgruppenrotation), $\tau_c \geq 10^{-7}$ s, $p_t = 0.91$ (trans-gauche-Isomerisierung)

Recovery-Spektren die kinetischen Daten. Zur Simulation der teilrelaxierten Hochtemperatur-Spektren wurde wie in den vorangegangenen Fällen von einer Überlagerung von ungehinderter Gesamtkettenrotation, Methylgruppenrotation und trans-gauche-Isomerisierung ausgegangen. In Abb. 4-26 sind die experimentellen und berechneten Inversion-Recovery-Spektren von **C19-1** und **C20-1** dargestellt. Die Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit wird von der ungehinderten Gesamtkettenrotation dominiert. Die Methylgruppenrotation liefert den notwendigen Beitrag zur Absenkung der Absolutwerte der T_{1Z} -Zeit. Die trans-gauche-Isomerisierung spielt auch hier aufgrund des hohen trans-Anteils von $p_t \approx 0.93$ und der relativ geringen Geschwindigkeit, mit welcher die Umlagerung stattfindet, lediglich eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grund ist eine Quantifizierung der trans-gauche-Isomerisierung auf der Grundlage von T_{1Z} -Daten nicht möglich.

Die Arrhenius-Auswertung ergibt für die Methylgruppenrotation eine Aktivierungsenergie von $E_a^{\text{MGR}} = 8.4 \pm 0.5$ kJ/mol für n-Nonadecan in Harnstoff. Die Geschwindigkeitskonstanten der Bewegung liegen im Bereich von etwa 10^8 s⁻¹ bis 10^{10} s⁻¹ in der Tieftemperaturphase. Für die Hochtemperaturphase erhält man Werte in der Größenordnung von 10^{12} s⁻¹. Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 9.9 \cdot 10^{11}$ s⁻¹. Im Fall von **C20-1** liegen die kinetischen Parameter in derselben Größenordnung und man erhält eine Aktivierungsenergie für die Methylgruppenrotation von $E_a^{\text{MGR}} = 8.0 \pm 0.4$ kJ/mol. Der präexponentielle Faktor beträgt $1/\tau_0 = 9.1 \cdot 10^{11}$ s⁻¹. Damit zeigen auch die für die n-Nonadecan und n-Eicosan/Harnstoff-Clathrate ermittelten kinetischen Daten, daß die Methylgruppen im Harnstoffkanal keine starke sterische Hinderung erfahren. Die Kettenenden der n-Alkane besitzen in diesem Temperaturbereich eine vergleichsweise große Bewegungsfreiheit.

In Abb. 4-27 sind die Ergebnisse aus der Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxationszeit von n-Nonadecan und n-Eicosan in Harnstoff in einer Arrhenius-Auftragung zusammengefaßt. Wie man Abb. 4-27 entnehmen kann, zeigen die beiden Gastmoleküle grundsätzlich dieselben dynamischen Eigenschaften. Abweichungen sind lediglich in der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der wobble-Bewegung zu verzeichnen, die vermutlich aus der ungewöhnlichen Ordnung der n-Eicosanmoleküle im Harnstoffgitter resultieren.

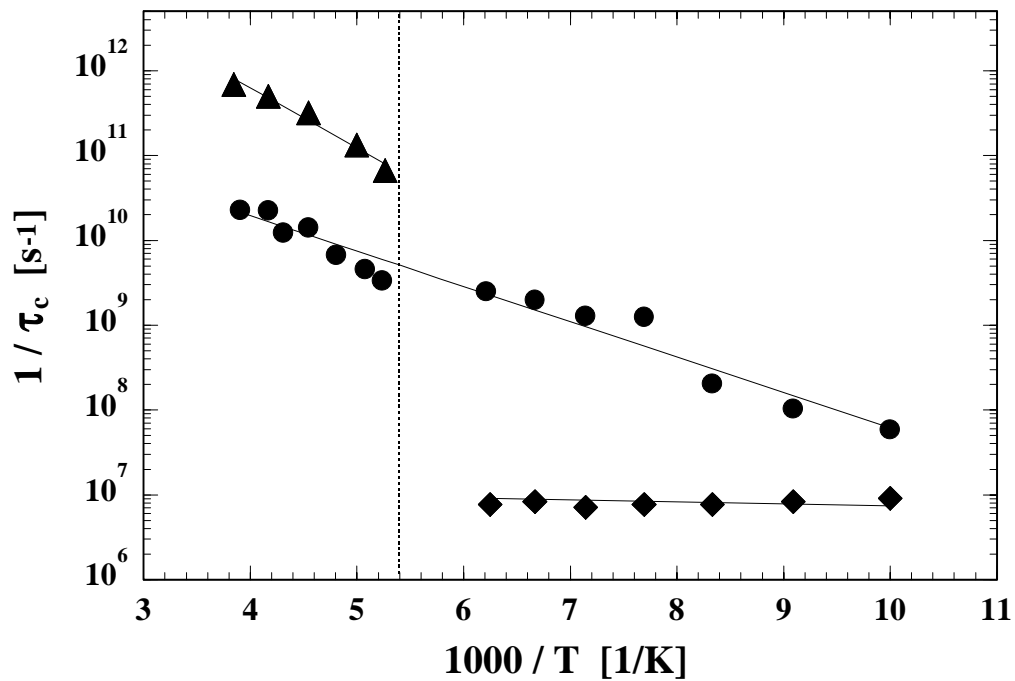
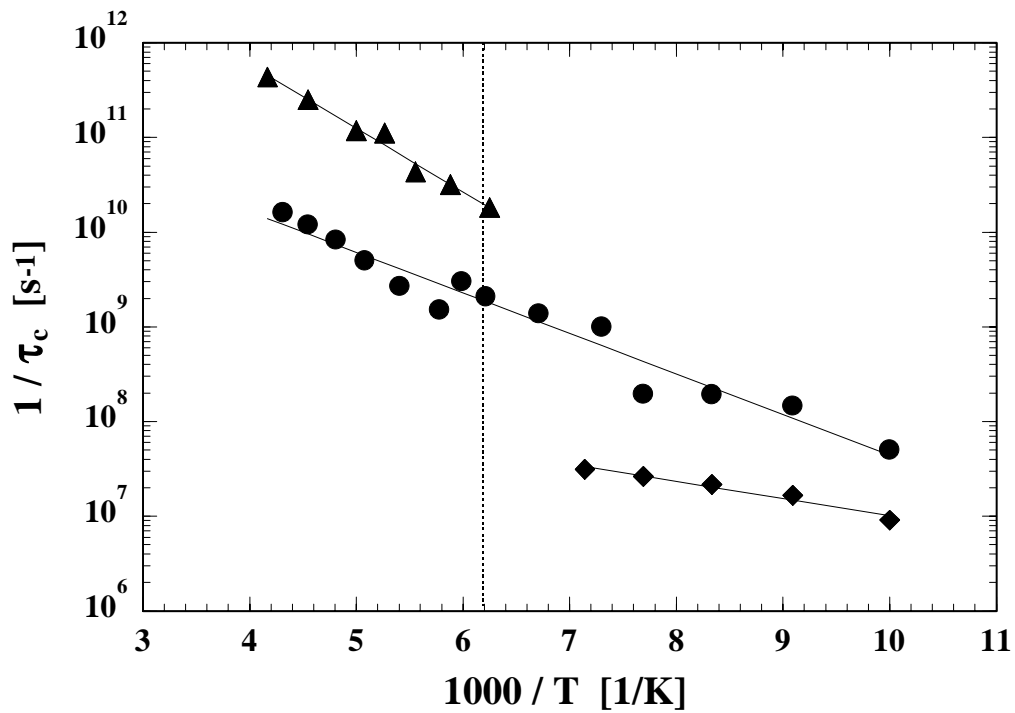


Abb. 4-27 Arrhenius-Auftragung der in den n-Nonadecan- (oben) und n-Eicosan- (unten) Harnstoff-Clathraten auftretenden Bewegungsprozesse: wobble-Bewegung (◆), Gesamtkettenrotation (▲), Methylgruppenrotation (●). Die gestrichelten Linien zeigen den Phasenübergang an.

Die kinetischen Daten der trans-gauche-Isomerisierung konnten der Analyse der Spin-Gitter-Relaxationszeit nicht entnommen werden, da die Umlagerung zumindest in der Hochtemperaturphase zu lange T_{1Z} -Zeiten aufweist. Die in den teilrelaxierten Spektren des Quadrupol-Echo-Experiments auftretenden spektralen Veränderungen sind mit denen der übrigen n-Alkane identisch. Sie sind auf das Auftreten der trans-gauche-Isomerisierung zurückzuführen, die im mittleren Austauschbereich mit Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von 10^6 s^{-1} stattfindet. Andere in Betracht gezogene Bewegungsmodelle, die für den MHz-Bereich in Frage kommen, können aufgrund der spektralen Breite der experimentellen Pulverspektren ausgeschlossen werden. Auch im Fall von n-Nonadecan und n-Eicosan in Harnstoff erhält man sowohl für die Kettenmitte als auch für das Kettenende die erwartete Anisotropie, die sich in einer ausgesprochen kurzen Relaxationszeit der Singularitäten im Vergleich zur Spektrenmitte der teilrelaxierten Pulverspektren äußert. Die Ermittlung der Aktivierungsenergien für die Konformationsumlagerung der einzelnen Ketensegmente ist leider auch bei diesen Gastmolekülen aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich. Man kann jedoch auch bei den n-Nonadecan- und n-Eicosan/Harnstoff-Addukten von einem gauche-Anteil von ca. 2% im inneren Kettenbereich ausgehen.

4.4 Vergleich der Gastmoleküleigenschaften

4.4.1 Ordnungsverhalten

Das Ordnungsverhalten von Alkanketten im Harnstoff-Wirtgitter gliedert sich in drei verschiedene Beiträge:

- ▶ Orientierungsordnung
- ▶ Positionsordnung
- ▶ Konformationsordnung

Die im Rahmen dieser Studien durchgeführten dynamischen ^2H NMR-Untersuchungen erlauben die qualitative Bestimmung zweier Beiträge. Es ist möglich, anhand der Ergeb-

nisse aus den Linienprofil- und Relaxationsexperimenten Aussagen über die Orientierungs- und die Konformationsordnung zu treffen. Direkte Information über die Positionsordnung ist jedoch nicht zu erhalten.

Die longitudinale Orientierungsordnung wird über die Ausrichtung der Moleküllängsachse der Alkanketten in Bezug auf die Kanalachse (c-Achse) des Harnstoffgitters definiert. In transversaler Richtung ist sie ein Maß für die horizontale Verteilung der Alkanketten um die Kanalachse. Die Analyse der ^2H NMR-Daten hat gezeigt, daß die longitudinale Ausrichtung der Gastmoleküle nahezu perfekt ist, d. h. die Längsachsen der n-Alkane verlaufen parallel zur Kanalachse. Die Ketten führen keine Fluktuationsbewegungen senkrecht zur Moleküllängsachse aus. Lediglich das Auftreten schneller Librationen mit sehr geringer Amplitude, welche im Bewegungsmodell nicht explizit behandelt wurden, ist zu verzeichnen. Diese nehmen von der Kettenmitte zum Kettenende hin zu. Es handelt sich dabei nicht um einen intermolekularen Prozeß, sondern um Bewegungen einzelner Kettensegmente. Die hohe longitudinale Orientierungsordnung ist sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturphase zu beobachten.

Die horizontale Orientierung der Alkanketten dagegen zeigt unterschiedliches Verhalten in den beiden Temperaturbereichen. In der Tieftemperaturphase besitzen die Alkanketten eine Vorzugsrichtung. Dies wurde in Kap. 2.1 mit Bezugnahme auf Röntgenstrukturuntersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen [27-30] ausführlich diskutiert. Sie ergibt sich aus der Verzerrung der ideal hexagonalen Struktur des Harnstoff-Wirtgitters und der daraus resultierenden sterischen Hinderung der Gastmoleküle im orthorhombischen Tieftemperatur-Wirtgitter. Ausgehend vom statischen Fall bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 100$ K) beginnen die Alkanmoleküle bei Temperaturerhöhung allmählich mit einer Auslenkung der Gesamtkette um die vorgegebene Vorzugsrichtung, was durch einen Zwei-Site-Sprung beschrieben werden kann. Dieser Prozeß ist mit einem Verlust an horizontaler Orientierungsordnung verbunden, führt aber zu einem lediglich geringen Maß an dynamischer Unordnung in der Tieftemperaturphase und scheint für alle n-Alkane unabhängig von der Kettenlänge gleich groß zu sein. Beim Übergang in die Hochtemperaturphase geht die gehinderte in eine ungehinderte Gesamtkettenrotation über und die relativ hohe Orientierungsordnung der Tieftemperaturphase geht völlig verloren. Oberhalb des Phasenübergangs liegt eine zufällige horizontale Verteilung der Alkanketten um die Kanalachse vor. Dieses Ver-

halten wird durch einen sehr hohen Grad an dynamischer Unordnung beschrieben. Der in den n-Alkan/Harnstoff-Clathraten auftretende Phasenübergang wird aus diesem Grund als Ordnungs/Unordnungs-Übergang bezeichnet. Zahlreiche Studien an Harnstoff-Einschlußverbindungen auf der Grundlage von IR-, Raman- [31, 32, 48, 104, 105, 113, 114], IQNS- [79, 115] und NMR- [74, 75, 77, 85, 93, 116] Messungen haben gezeigt, daß die beobachtete dynamische Unordnung ein generelles Phänomen der Hochtemperaturphase solcher Systeme darstellt.

Es sollte erwähnt werden, daß das Ergebnis der perfekten longitudinalen Orientierungsordnung nicht mit den Resultaten einer ^2H NMR-Einkristalluntersuchung am n-Nonadecan/Harnstoff-Clathrat von M. S. Greenfield et al. übereinstimmt [77]. In dieser Studie wurde aufgrund von zusätzlichen wobble-Bewegungen mit Bewegungsachsen, welche senkrecht zur Moleküllängsachse verlaufen, eine deutlich reduzierte longitudinale Orientierungsordnung postuliert. Die Diskrepanz zu den hier erhaltenen Resultaten beruht auf dem Einsatz einer bedeutend größeren Quadrupolkopplungskonstante, welche weit über den typischen Werten für aliphatische Deuteronen liegt und mit dem Experiment nicht übereinstimmt. Die in den vorliegenden Untersuchungen eingesetzte statische Quadrupolkopplungskonstante von 167 kHz wurde aus den Tieftemperaturspektren der im Ketteninneren deuterierten Verbindungen abgeleitet, wobei zusätzliche dipolare Kopplungen (restliche Linienbreite $1/\pi T_2^0$) und die Tatsache, daß bei $T = 100$ K nicht alle Bewegungen vollständig eingefroren werden konnten, mitberücksichtigt wurden. Die Untersuchung von Clathraten in einem Temperaturbereich $T \ll 100$ K, in welchem sämtliche Bewegungen unterdrückt werden können, sollte eine exakte Bestimmung der statischen Quadrupolkopplungskonstante möglich machen.

Auch R. L. Vold et al. [72] fanden anhand von ^2H NMR Untersuchungen, kombiniert mit Molecular Dynamics-Rechnungen, eine deutlich geringere longitudinale Orientierungsordnung. Zusätzlich zur Gesamtkettenrotation wurde anhand dieser Studien das Auftreten von Bewegungen mit Bewegungsachsen senkrecht zur Moleküllängsachse postuliert. Der Neigungswinkel zwischen Bewegungsachse und Moleküllängsachse beträgt dabei 18° .

Aussagen über die Positionsordnung von n-Alkanen in Harnstoff sind mittels ^2H NMR-Untersuchungen nicht oder nur indirekt erhältlich. Frühere Röntgenstrukturuntersuchungen

[21, 25, 27-29, 117] an diesen Systemen haben jedoch gezeigt, daß n-Alkane in der Tieftemperaturphase einen hohen Grad an Positionsordnung besitzen. Eine Bestätigung dieses Verhaltens liefern IQNS [79]-Experimente, in welchen Translationsbewegungen nachgewiesen werden konnten, die ausschließlich in der Hochtemperaturphase stattfinden und in dieser eine Reduktion der Ordnung zur Folge haben. Sie finden auf einer Zeitskala im Gigahertz-Bereich statt. In der Tieftemperaturphase treten Translationsbewegungen nicht auf. Molecular Dynamics-Simulationen von M. Souaille et al. [80] führten zum selben Ergebnis. Ausgehend von den hier vorliegenden dynamischen ^2H NMR-Untersuchungen kann die Betrachtung der restlichen Linienbreite $1/\pi T_2^0$ in den Pulverspektren indirekt zur Bestätigung des obigen Befunds herangezogen werden. Diese restliche Linienbreite beinhaltet jene magnetischen Wechselwirkungen, die nicht explizit in die sonstigen Berechnungen miteinbezogen wurden. Dazu gehören z. B. Beiträge, die durch homonukleare (^2H - ^2H) oder heteronukleare (^2H - ^1H) dipolare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, wobei die heteronuklearen dipolaren Wechselwirkungen weiter unterteilt werden können in intra- und intermolekulare Anteile. Eine Reduktion der restlichen Linienbreite, wie man sie beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase in den n-Alkan/Harnstoff-Clathraten beobachten kann, wird dem Verlust an intermolekularer heteronuklearer dipolarer Wechselwirkung zugeschrieben. So beträgt $1/\pi T_2^0$ in den Spektren der Tieftemperaturphase ca. 4-6 kHz, in der Hochtemperaturphase liegt sie mit ≤ 1 kHz deutlich tiefer. Dies kann als Abnahme der Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und starrer Harnstoffmatrix in der Hochtemperaturphase interpretiert werden, die ihre Ursache in schnellen Rotations- und Translationsbewegungen der Alkanketten in den Harnstoffkanälen hat. Daraus resultiert eine Ausmittlung der intermolekularen dipolaren Wechselwirkungen in der Hochtemperaturphase und somit wird ein weiterer Beitrag zur dynamischen Unordnung in n-Alkan/Harnstoff-Einschlußverbindungen geliefert.

Betrachtungen von K. D. M. Harris [88] geben weiteren Aufschluß über die Positionsordnung in n-Alkan/Harnstoff-Clathraten: Die Periodizitäten der Wirt- und Gastsubstruktur entlang der Kanalachse (c_{Wirt} bzw. c_{Gast}) sind zwar gewöhnlich inkommensurabel, die Gastmoleküle zeigen jedoch eine ausreichend hohe Positionsordnung, um eine mittlere dreidimensionale Gitterstruktur des Gastes zu definieren. Demnach besteht trotz des großen Abstandes von ca. 9\AA eine definierte Beziehung auch zwischen Gastmolekülen in verschie-

denen Kanälen. Diese transversale Positionsordnung wird über den sogenannten „Offset“ bestimmt. Der Offset Δc_{Gast} gibt die Versetzung des Molekülschwerpunkts der Gastmoleküle in benachbarten Kanälen an (Abb. 4-28).

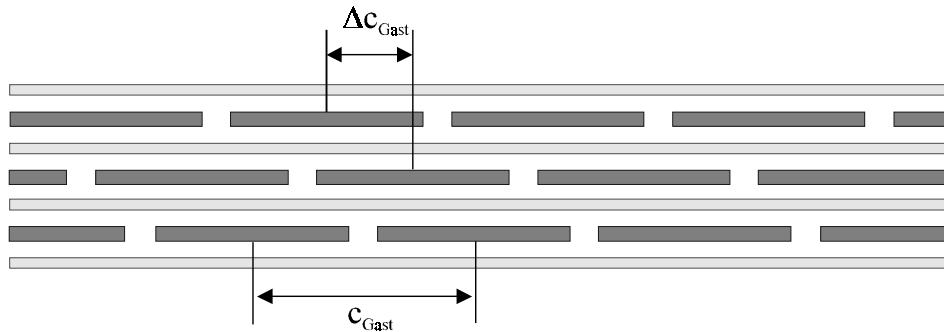


Abb. 4-28 Schematische zweidimensionale Darstellung eines n-Alkan/Harnstoff-Clathrats. Definition von c_{Gast} und Δc_{Gast} .

Für n-Alkan/Harnstoff-Clathrate ist Δc_{Gast} in der Hochtemperaturphase unabhängig von der Kettenlänge der Gastverbindung immer gleich Null, d. h. sie besitzen eine hohe transversale Positionsordnung. Für die Tieftemperaturphase liegen keine Angaben zur transversalen Positionsordnung vor.

Bei der Betrachtung des Ordnungsverhaltens der n-Alkane in Harnstoff ist vor allem die Konformationsordnung der Gastmoleküle von großem Interesse. Sowohl durch den Einsatz der Linienprofilanalyse als auch durch die Auswertung von Relaxationsexperimenten können dabei Informationen über das Konformationsverhalten der Alkanketten in der Tief- bzw. Hochtemperaturphase gewonnen werden. Das Vorliegen einer idealen all-trans-Konformation, die aufgrund der sterischen Verhältnisse im Clathrat plausibel erscheint, kann über den gesamten Temperaturbereich ausgeschlossen werden. Am Phasenübergang ist dabei eine sprunghafte Änderung der trans-Population des Kettenendes zu verzeichnen. Darüber hinaus treten selbst in der sterisch stark gehinderten Kettenmitte Konformationsdefekte auf.

Abhängig von der Kettenlänge der untersuchten Gastmoleküle erhält man in der Tieftemperaturphase trans-Anteile des Kettenendes von $p_t = 0.6$ bis $p_t = 0.9$, welche beim Übergang in die Hochtemperaturphase überraschenderweise sprunghaft ansteigen. Interessant ist hierbei nicht nur die unerwartete Zunahme der trans-Population in der Hochtemperatur-

phase, sondern auch die Tatsache, daß der Gehalt an trans-Konformer nun unabhängig von der Kettenlänge in allen untersuchten Fällen $p_t \approx 0.93$ beträgt.

T_2 -Relaxationsmessungen haben weiterhin gezeigt, daß in der Hochtemperaturphase auch im Ketteninnern der n-Alkane Konformationsdefekte auftreten. Dieses Phänomen konnte bei allen untersuchten n-Alkanen unabhängig von der Kettenlänge gleichermaßen beobachtet werden. Der Anteil an gauche-Konformer ist mit ca. 2% zwar sehr gering, kann jedoch aufgrund seiner charakteristischen Auswirkungen auf die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 deutlich nachgewiesen werden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist für die Tieftemperaturphase aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses keine analoge Auswertung der Konformationsdefekte des Molekülzentrums möglich, spektrale Effekte, wie sie im T_2 -Experiment beobachtet wurden, legen jedoch auch für diesen Temperaturbereich ein geringes Abweichen von der all-trans-Konfiguration im Molekülzentrum nahe.

Zahlreiche Studien - sowohl IR-, Raman [32, 47, 48, 104, 105, 113, 114]- und NMR [74, 75, 77, 85, 93, 94, 116, 118]-Untersuchungen als auch Molecular Modelling- bzw. Molecular Dynamics [72, 80, 106, 116]-Berechnungen - beschäftigten sich in der Vergangenheit mit dem konformativen Verhalten von n-Alkan/Harnstoff-Clathraten in der Hochtemperaturphase. Die Untersuchungen führten allerdings zu recht unterschiedlichen Ergebnissen, wobei der gauche-Anteil am Kettenende von ca. 3% bis hin zu mehr als 50% - abhängig von der jeweils eingesetzten Meßtechnik - variierte. Die niedrigsten Werte wurden aus einer kombinierten ^{13}C NMR- und Molecular Modelling-Studie [116] abgeleitet, in welcher trans-Anteile zwischen 0.43 und 0.55 - abhängig von der Kettenlänge - postuliert wurden. Auch Konformationsdefekte im Ketteninnern wurden nicht ausgeschlossen, wobei der Anteil dabei weniger als 1% betragen sollte. Eine ^2H NMR- und Molecular Dynamics-Studie von R. L. Vold et al. [72] führte zu ähnlichen Ergebnissen. Der gauche-Anteil lag hier mit ca. 40% ebenfalls ausgesprochen hoch. Gauche-Defekte im inneren Kettenbereich wurden dabei als möglich, jedoch sehr unwahrscheinlich betrachtet. Auch K.-J. Lee et al. [106] bestätigten durch Molecular Dynamics-Berechnungen das Vorliegen von Konformationsdefekten im Ketteninnern. Der ermittelte Anteil lag dabei ebenfalls deutlich unter 1%. Allerdings wurden hier für das Kettenende gauche-Anteile von maximal 3% berechnet. Weitere ^2H NMR-Untersuchungen von G. Cannarozzi et al. [94] führten zu gauche-Anteilen in der Größenordnung von 15-30%. Diese beschränken sich jedoch auf end-gauche-Defekte (gt-

Defekte) und Defekte der benachbarten C-C-Bindung (tg-Defekte). A. Kubo et al. [119] bestätigten durch ^{13}C NMR-Messungen diesen Befund. Bei Raumtemperatur ermittelten sie end-gauche-Anteile von 23.7%, die Defekte der benachbarten Bindung lagen mit 9.6% deutlich tiefer.

Verschiedene ^2H NMR-Studien bestätigten das Auftreten von Konformationsdefekten ausschließlich am Kettenende. Die Untersuchungen führten dabei allerdings zu wesentlich höheren trans-Anteilen. A. El Baghdadi et al. [85] erhielt Werte von $p_t = 0.9$, $p_{gt} = 0.05$ und $p_{tg} = 0.05$ für n-Nonadecan als Gastmolekül. R. L. Vold et al. [86] bestimmten am Beispiel von n-Octan einen trans-Anteil von $p_t = 0.914$. Eine obere Grenze von $p_t = 0.95-0.97$ wurde aus verschiedenen IR- und Raman-Studien [31, 32, 34, 48, 105] sowie aus Molecular Dynamics-Berechnungen [80, 106] ermittelt.

Die hier vorliegenden Ergebnisse aus der Analyse der Hochtemperaturphase stehen damit in sehr guter Übereinstimmung mit den ^2H NMR-Untersuchungen von R. L. Vold et al. [86] und A. El Baghdadi et al. [85] am n-Octan- bzw. n-Nonadecan/Harnstoff-Clathrat. Darüber hinaus liegen sie in derselben Größenordnung, wie die aus den IR- und Raman-Untersuchungen erhaltenen Werte. Das Auftreten eines sehr geringen Anteils an Konformationsdefekten im inneren Bereich der Alkanketten, wie sie durch Molecular Modelling- bzw. Molecular Dynamics-Berechnungen [72, 116] bestimmt wurden, stehen ebenfalls mit den vorliegenden Resultaten im Einklang.

Auch für die Konformationsordnung in der Tieftemperaturphase ist der Vergleich der hier erarbeiteten mit bereits bekannten Daten nicht ohne weiteres möglich. Es existieren lediglich zwei Raman-Studien [34, 48], die quantitative Aussagen über Konformationsdefekte in der Tieftemperaturphase treffen. M. Kobayashi et al. [48] schätzten den trans-Anteil im Tieftemperaturbereich auf $p_t \geq 0.92$. A. El Baghdadi et al. [34] ermittelten Werte zwischen $p_t = 0.93$ und $p_t = 0.98$. Der trans-Anteil liegt damit deutlich höher als die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte. Darüber hinaus konnte in diesen Studien keine Diskontinuität von p_t am Phasenübergang beobachtet werden. Thermodynamische Studien von K. Fukao et al. [110], die sich mit dem Einfluß der Kettenlänge von n-Alkanen auf die Übergangstemperatur beschäftigen, führten weiterhin zu dem Ergebnis, daß die Tief- und die Hochtemperaturphase gerade durch die darin herrschenden Konformationsordnungen un-

terschieden werden müssen, welche einen direkten Einfluß auf die Phasenübergangstemperatur haben sollten. Es wurde angenommen, daß die Alkanketten in der Tieftemperaturphase eine ideale all-trans-Anordnung einnehmen, während in der Hochtemperaturphase Konformationsdefekte auftreten. Die hier vorliegenden Untersuchungen widerlegen jedoch ein solches Verhalten. Offensichtlich vermag die bloße Betrachtung der Konformationsordnung den Phasenübergang nicht ausreichend zu beschreiben. Vielmehr müssen auch zusätzliche dynamische Phänomene mitberücksichtigt werden.

Auf den ersten Blick scheint es überraschend, daß der Anteil an trans-Konformer beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase abnimmt. Eine mögliche Erklärung dafür ist in der speziellen Anordnung der Gastmoleküle im orthorhombischen Tieftemperatur-Wirtgitter zu finden. Aufgrund der verzerrten Kanalstruktur weisen die Alkanketten innerhalb eines Kanals dieselbe horizontale Ausrichtung auf. Die eingeschränkte Bewegungsfreiheit in der Tieftemperaturphase erlaubt weiterhin lediglich eine geringe Auslenkung um diese Gleichgewichtslage. Hinzu kommt der geringe Abstand von 2.4 Å zwischen den benachbarten Alkanketten innerhalb eines Kanals, der mit starken longitudinalen Wechselwirkungen einhergeht. Dadurch erscheint die all-trans-Konformation energetisch weniger vorteilhaft. Die Alkanketten weichen dieser Situation durch das Bilden von gauche-Konformeren am Kettenende aus. Das Ausmaß der Abweichung von der idealen all-trans-Anordnung ist dabei für die verschiedenen Alkanketten sehr unterschiedlich. Eine lineare Kettenlängenabhängigkeit oder ein gerade/ungerade-Effekt der Konformationsdefekte in der Tieftemperaturphase konnte nicht beobachtet werden. Zwar macht sich unterhalb des Phasenübergangs der Einfluß der Kettenlänge sehr deutlich bemerkbar, doch scheint dies mehr eine Folge der jeweils vorliegenden strukturellen Besonderheiten der einzelnen Clathrate zu sein und vor allem mit dem Verhältnis der Gitterdimensionen von Gast und Wirt zusammenzuhängen. So ist z. B. der vergleichsweise hohe trans-Anteil von n-Pentadecan in Harnstoff eine Folge der Expansion der c-Dimension des Gastgitters, welche auf dem Streben nach Kommensurabilität der beiden Subgitter beruht. Dadurch wird der Zwang zum Ausweichen in eine gauche-Konformation deutlich geringer. Ein gegenläufiges Verhalten zeigt das n-Hexadecan/Harnstoff-Clathrat, in welchem eine Kontraktion der Alkankette zur Erreichung der Kommensurabilität notwendig ist. Dies macht sich durch eine Stauchung im Kettenendenbereich bemerkbar. Das Verbleiben in der all-trans-Anordnung

wird dadurch energetisch ungünstig und es kommt zur Bildung eines großen Anteils an gauche-Konformeren. Auch im n-Nonadecan/Harnstoff-Addukt ist eine außerordentlich starke Abweichung von der idealen all-trans-Konformation zu verzeichnen. In diesem Fall sollten jedoch Kommensurabilitätsüberlegungen keine Rolle spielen und der Anteil von $p_t = 0.6$ erscheint deshalb unerwartet niedrig. Der hohe trans-Gehalt am Kettenende von n-Eicosan in Harnstoff ist vermutlich eine Folge der antiparallelen Anordnung der Alkanketten innerhalb eines Harnstoffkanals. In der Hochtemperaturphase ergibt sich aufgrund der ungehinderten Gesamtkettenrotation eine statistische horizontale Verteilung der Alkanketten und damit eine geringere gegenseitige Behinderung der Kettenenden. Dies gilt für alle n-Alkane gleichermaßen und führt deshalb unabhängig von der Kettenlänge zu einer Zunahme des trans-Anteils auf $p_t \approx 0.93$.

Abschließend ist zu sagen, daß sowohl die Orientierungs- wie auch die Positionsordnung beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase sehr stark abnimmt. Das System geht in einen ungeordneten Zustand über. Die Konformationsordnung zeigt indessen ein gegenläufiges Verhalten. Der Anteil an end-gauche-Defekten ist in der Hochtemperaturphase deutlich geringer als in der Tieftemperaturphase. Daraus resultiert eine wesentlich höhere Konformationsordnung oberhalb des Phasenübergangs. Eine Aussage über die Konformationsordnung im inneren Bereich der Alkankette ist zum jetzigen Zeitpunkt nur für die Hochtemperaturphase möglich. Entgegen früheren Annahmen liegt auch das Molekülzentrum nicht in idealer all-trans-Konfiguration vor, sondern zeigt ebenfalls eine gewisse Konformationsunordnung, wobei der gauche-Anteil unabhängig von der Kettenlänge etwa 2% beträgt.

4.4.2 Kettenlängenabhängigkeit der dynamischen Eigenschaften

Zum systematischen Studium des Einflusses der Kettenlänge auf das Verhalten von n-Alkanen in Harnstoff wurden Gastmoleküle unterschiedlicher Länge in das Harnstoff-Wirtgitter eingebaut und ^2H NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Ergebnisse aus den dynamischen ^2H NMR-Untersuchungen an n-Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ mit $n = 15, 16, 19$ und 20) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Vergleichsgrößen dienen die Aktivierungsenergien E_a der einzelnen Bewegungspro-

zesse und die auftretenden Konformationsdefekte, die sich in den unterschiedlichen trans-Populationen p_t des inneren und terminalen Kettenbereichs widerspiegeln. Die Bewegungskorrelationszeiten der verschiedenen dynamischen Prozesse sind bei allen untersuchten Gastverbindungen von vergleichbarer Größe und geben daher wenig Aufschluß über kettenlängenspezifisches Verhalten.

		C15	C16	C19	C20
Gesamtkettenrotation E_a [kJ/mol]	TTP	1.7	4.0	3.5	0
	HTP	10.6	12.4	12.8	13.6
Methylgruppenrotation E_a [kJ/mol]		9.9	8.7	8.4	8.0
p_t (Kettenmitte)	TTP	-	-	-	-
	HTP	≈ 0.98	≈ 0.98	≈ 0.98	≈ 0.98
p_t (Kettenende)	TTP	0.8	0.7	0.6	0.9
	HTP	≈ 0.93	≈ 0.93	≈ 0.93	≈ 0.93

Tabelle 1: Vergleich von Aktivierungsenergien E_a und Konformationsverhältnissen p_t der Gastmoleküle verschiedener Kettenlänge in der Tief- und Hochtemperaturphase.

Abb. 4-29 zeigt die temperaturabhängigen Linienprofile der im Molekülzentrum selektiv deuterierten n-Alkane. Hierin kommt die ausgesprochen große Übereinstimmung im Verhalten der homologen Gastverbindungen deutlich zum Ausdruck.

Die in allen Fällen beobachteten biaxialen Pulverspektren der Tieftemperaturphase resultieren aus der geringen Symmetrie der bei tiefen Temperaturen stattfindenden wobble-Bewegung. Die Zunahme der Biaxialität ist eine Folge des Anstiegs des wobble-Winkels $\Delta\psi_1$ durch die Temperaturerhöhung. Interessant ist hierbei, daß die wobble-Winkel unabhängig von der Kettenlänge der n-Alkane immer einen Maximalwert von ca. 40° kurz unterhalb des Phasenübergangs aufweisen.

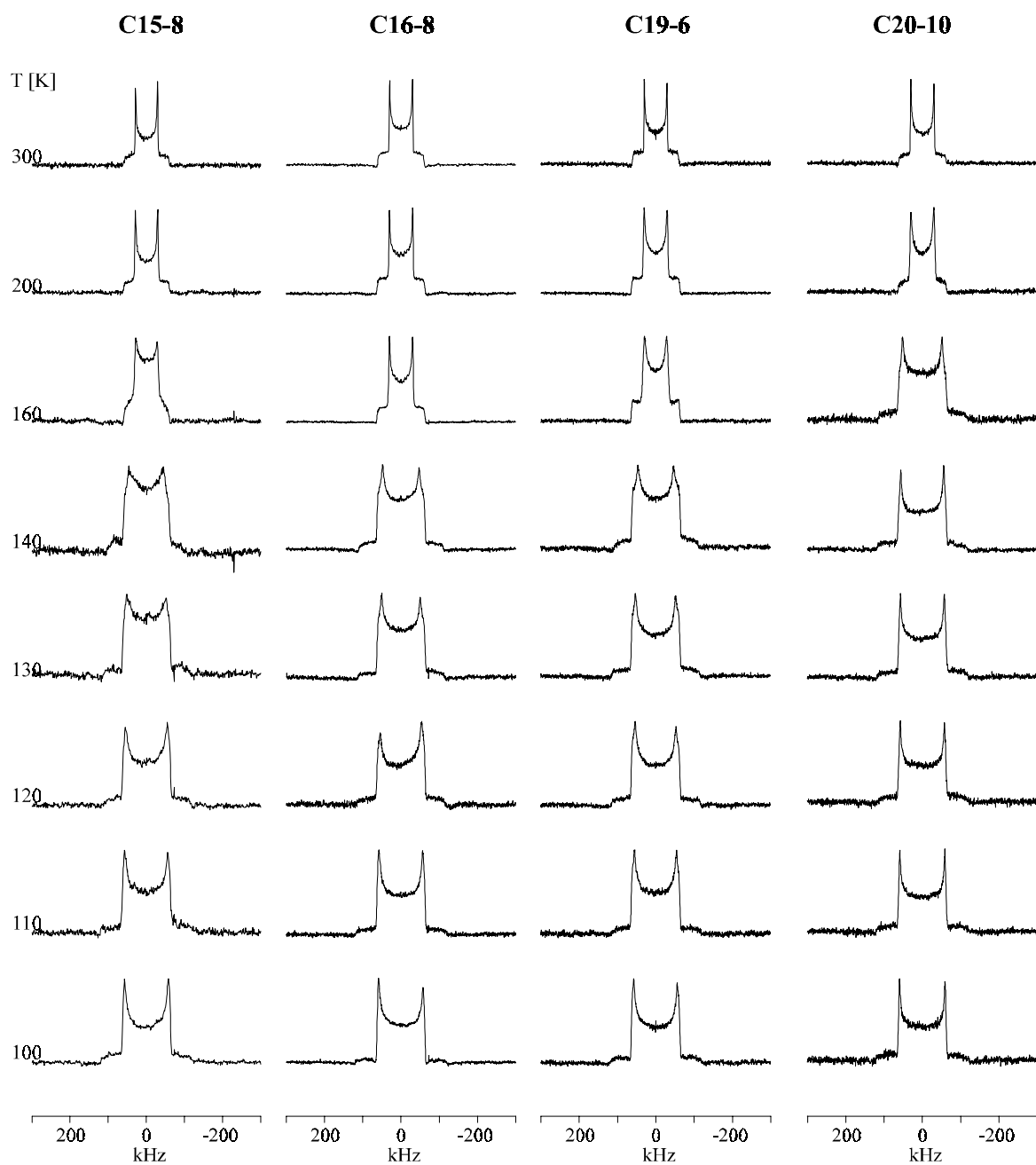


Abb. 4-29 Experimentelle ^2H NMR-Linienprofile der im Molekülzentrum selektiv deuterierten n-Alkane unterschiedlicher Kettenlänge.

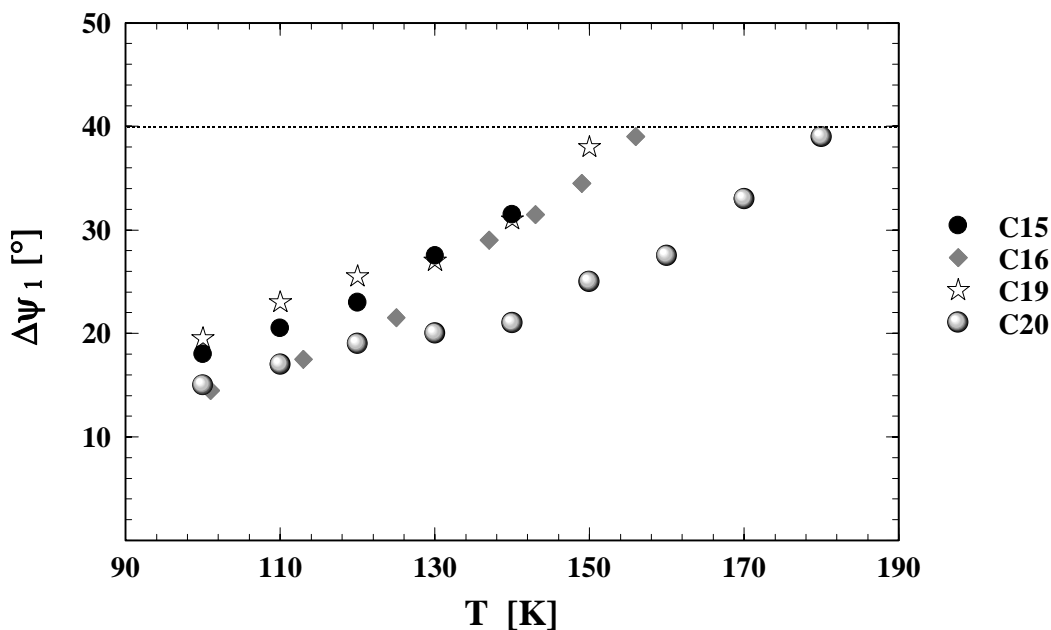


Abb. 4-30 Temperaturabhängigkeit des wobble-Winkels $\Delta\psi_1$ der untersuchten n-Alkane.

Die im orthorhombischen Wirtgitter der Tieftemperaturphase herrschenden sterischen Gegebenheiten lassen demnach einen weiteren Anstieg des Sprungwinkels für die n-Alkane nicht zu, sondern führen zu einem Übergang in die dann energetisch günstigere Hochtemperaturmodifikation. Die Verhältnisse im ideal hexagonalen Hochtemperatur-Wirtgitter erlauben oberhalb des Phasenübergangs die freie Rotation der Gesamtkette um ihre Moleküllängsachse. Dies äußert sich in den axialsymmetrischen Spektren der Hochtemperaturphase und deren spektrale Breite von etwa 60 kHz. Die experimentell beobachtete Quadrupolaufspaltung gibt weiterhin Aufschluß über den hohen longitudinalen Ordnungsgrad der n-Alkane im Wirtgitter. In erster Näherung müssen also keine weiteren Bewegungen zur Beschreibung des Verhaltens der Kettenmitte berücksichtigt werden.

Die Untersuchung des T_{1Z} -Verhaltens der inneren Kettensegmente zeigt dieselben Analogien. In Abb. 4-31 ist die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit dargestellt. Der vergleichsweise flache Verlauf der Tieftemperaturäste resultiert aus der Existenz der wobble-Bewegung bei tiefen Temperaturen. Das für **C20-10** beobachtete abweichende Verhalten der Tieftemperaturkurve hat ihre Ursache in der außergewöhnlich hohen Phasenübergangstemperatur des n-Eicosan/Harnstoff-Clathrats. Die Aktivierungsenergien der

wobble-Bewegung der verschiedenen Alkanketten schwanken deutlich. Eine eindeutige Kettenlängenabhängigkeit der Potentialbarrieren ist jedoch nicht erkennbar. Die Ursache dieses Verhaltens ist in den strukturellen Besonderheiten der einzelnen Clathrate, wie sie in Kap. 2.1 beschrieben sind, zu suchen.

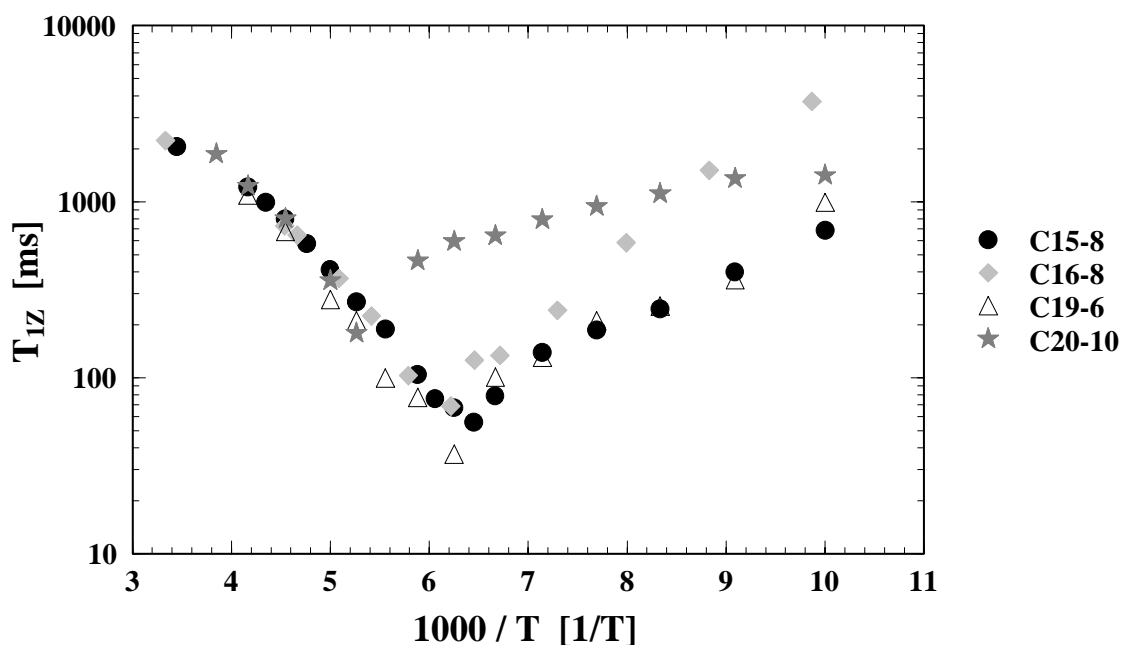


Abb. 4-31 T_{1Z} -Kurven der im Molekülzentrum selektiv deuterierten n-Alkane in Harnstoff.

In der Hochtemperaturphase besitzen die verschiedenen T_{1Z} -Kurven eine deutlich höhere, jedoch annähernd gleiche Steigung. Hier bestimmt die ungehinderte Gesamtkettenrotation das Relaxationsverhalten der Kettenmitte. Die Absolutwerte der T_{1Z} -Zeit sind dabei für alle Gastmoleküle nahezu gleich. Die Potentialbarrieren der ungehinderten Gesamtkettenbewegung steigen allerdings mit der Kettenlänge leicht an. Die Zunahme der Aktivierungsenergien verläuft jedoch nicht linear mit der Anzahl an Methylengruppen. Hier wäre ein Einfluß des gerade/ungerade-Effekts in Bezug auf die Anzahl der C-Atome der Alkankette denkbar, wobei die Potentialbarrieren der ungeradzahligen n-Alkane tiefer liegen als die der geradzahligen. Der Anstieg der Aktivierungsenergie der Gesamtkettenrotation mit der Kettenlänge entspricht den Erwartungen und hat seine Ursache in der Zunahme der

Wirt/Gast-Wechselwirkungen, da längere Alkanketten verhältnismäßig mehr Atome besitzen, die in Kontakt mit dem Wirtgitter stehen.

Ein weiterer interessanter struktureller Aspekt ist das Auftreten von gauche-Defekten im inneren Kettenbereich. Entgegen früherer Annahmen [74, 93, 94, 97] liegt in den Harnstoff-Clathraten selbst die Kettenmitte der n-Alkane nicht in idealer all-trans-Konformation vor. Die genaue Angabe des gauche-Anteils ist jedoch nur im Rahmen der Meßgenauigkeit des Quadrupol-Echo-Experiments möglich. Ein Anteil von $p_{g\pm} = 0.02$ und eine Bewegungskorrelationszeit von ca. $\tau_c = 10^{-6}$ s für die trans-gauche-Isomerisierung führt unabhängig von der Kettenlänge zu einer guten Reproduktion der Linienprofile und des T_2 -Relaxationsverhaltens der Kettenmitte aller Gastverbindungen in der Hochtemperaturphase. Mit Sicherheit liegt der Anteil an Konformationsdefekten in allen Fällen unter 5%. Da es sich bei der trans-gauche-Isomerisierung der inneren Kettensegmente um intramolekulare Prozesse handelt, die nicht von zusätzlichen longitudinalen Gast/Gast-Wechselwirkungen betroffen sind, ist die Konformationsumlagerung mit größter Wahrscheinlichkeit ein von der Kettenlänge unabhängiger Prozeß. Eine entsprechende Auswertung der Konformationsdefekte im Molekülzentrum ist für die Tieftemperaturphase bisher nicht möglich gewesen.

Die Untersuchung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften des terminalen Bereichs der n-Alkane in Harnstoff führte zu dem Ergebnis, daß das Verhalten der Gastmoleküle unterschiedlicher Kettenlänge auch am Kettenende keine prinzipiellen Unterschiede aufweist. Abb. 4-32 zeigt die Linienprofile der endmethyldeutierten Gastverbindungen in einem Temperaturbereich von 100 K bis 300 K. Die Verringerung der spektralen Breite der Pulverspektren im Vergleich zur Kettenmitte hat ihre Ursache in der zusätzlich auftretenden Methylgruppenrotation. Diese kann im gesamten untersuchten Temperaturbereich nicht eingefroren werden und führt zu einer Reduktion der Quadrupolaufspaltung um den Faktor $-1/3$. Neben der Methylgruppenrotation findet außerdem die Gesamtkettenrotation statt, wie sie für die Kettenmitte beschrieben wurde, da es sich hierbei um einen intermolekularen Prozeß handelt. Als weitere intramolekulare Bewegung muß die trans-gauche-Isomerisierung um die C2-C3-Bindung berücksichtigt werden. Der Anteil an Konformationsdefekten ist dabei für die Tief- und die Hochtemperaturphase sehr unterschiedlich. Die spektralen Effekte in den Tieftemperaturspektren sind die Folge der unterschiedlich starken Ausprägung des Konformationsdefekts am Kettenende. Der trans-Anteil ist dabei für alle

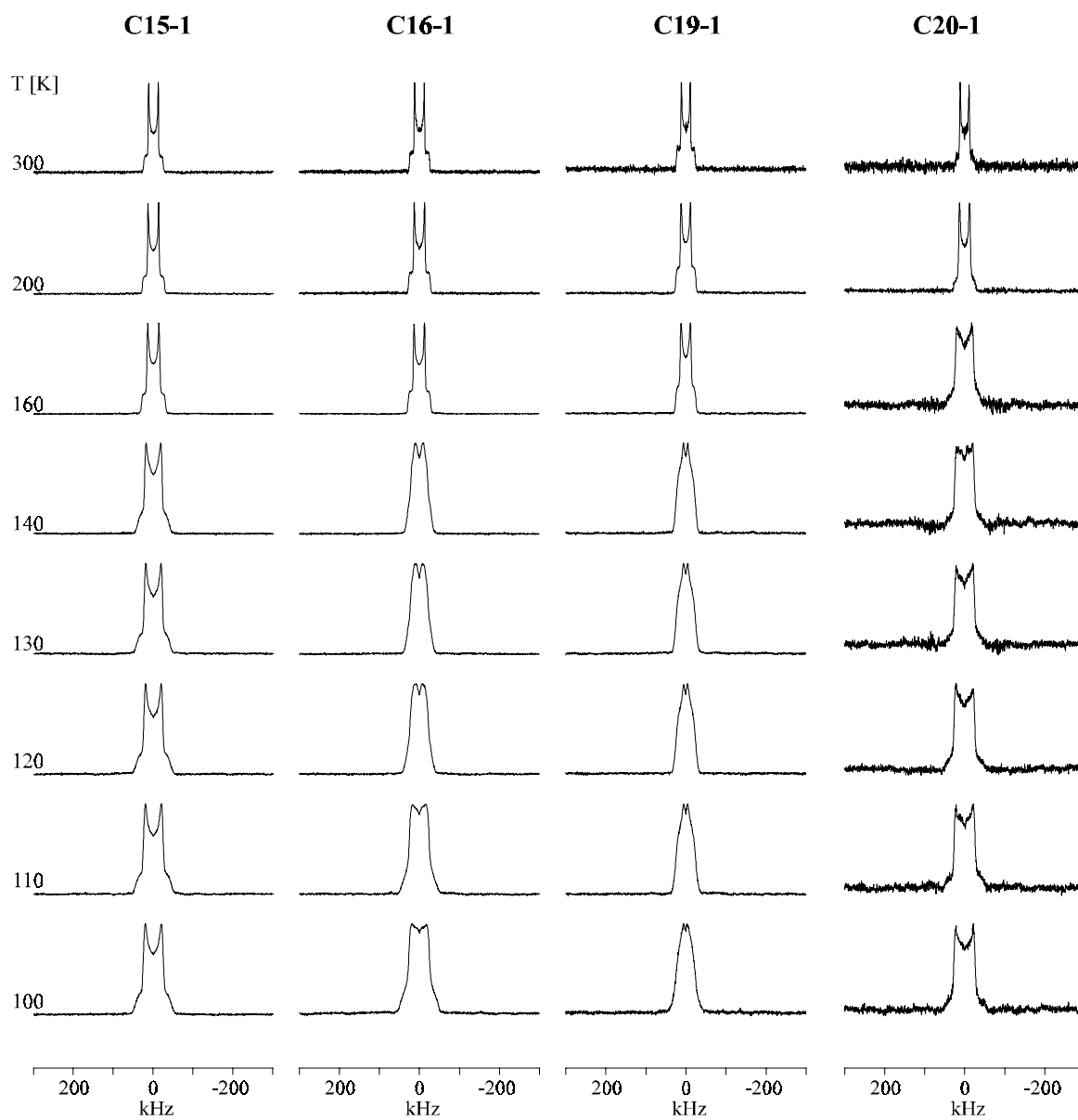


Abb. 4-32 Experimentelle ^2H NMR-Linienprofile der endmethyldeuterierten n-Alkane unterschiedlicher Kettenlänge.

Gastverbindungen deutlich geringer als im Molekülzentrum. Es ist jedoch weder eine lineare Kettenlängenabhängigkeit noch ein gerade/ungerade-Effekt erkennbar. Beim Übergang in die Hochtemperaturphase nimmt der trans-Anteil bei allen Gastmolekülen gleichermaßen zu und man erhält unabhängig von der Kettenlänge einen Wert von $p_t \approx 0.93$, welcher mit steigender Temperatur nur geringfügig abnimmt. Das ideal hexagonale Wirtgitter der Hochtemperaturphase scheint für alle Gastmoleküle unabhängig von der Kettenlänge dieselben sterischen Bedingungen zu liefern. Die Erhöhung der Amplitude der Gesamtkettenrotation oberhalb des Phasenübergangs und die damit verbundene dynamische Unordnung der Gastmoleküle verringert den Einfluß, den das Wirtgitter auf die dynamischen Prozesse der Gastmoleküle ausübt. Hinzu kommt die Zunahme der Geschwindigkeit, mit welcher die Bewegungen in der Hochtemperaturphase stattfinden.

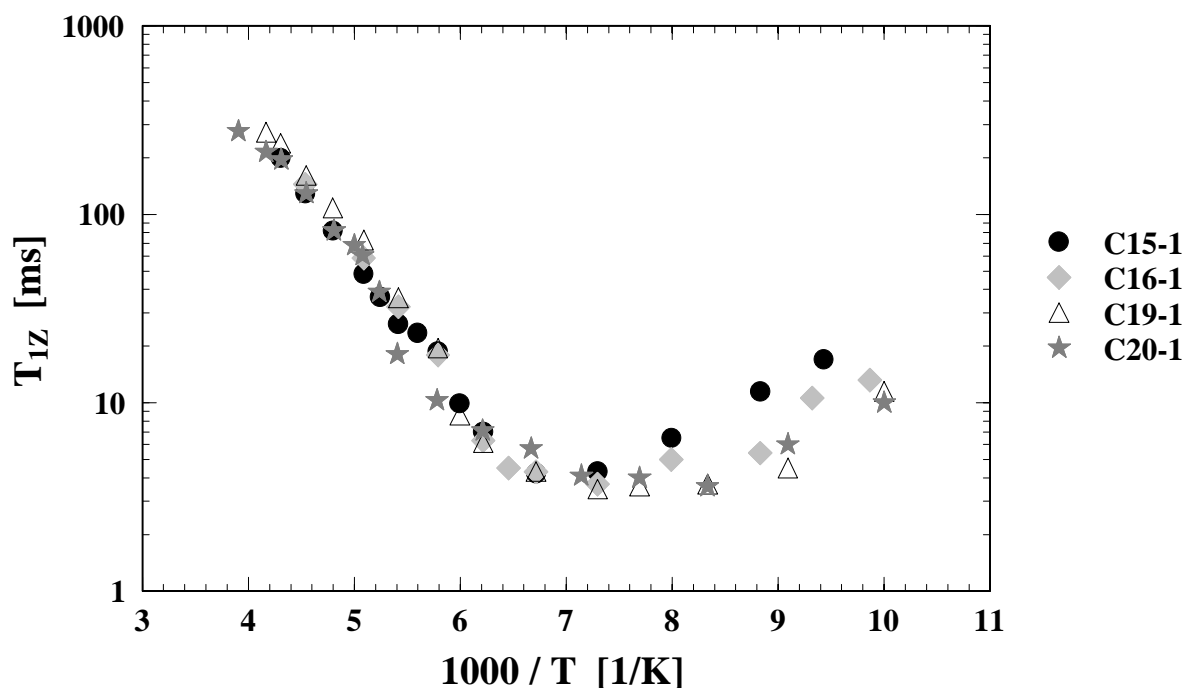


Abb. 4-33 T_{1Z} -Kurven der endmethyldeutierten n-Alkane in Harnstoff.

In Abb. 4-33 sind die T_{1Z} -Kurven der endmethyldeutierten Gastverbindungen abgebildet. Die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit zeigt deutlich die Übereinstimmung des Relaxationsverhaltens sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperatur-

phase. In den Tieftemperaturrsten der T_{1Z} -Kurven beobachtet man für alle Gastverbindungen ein T_{1Z} -Minimum von ca. 4 ms im Temperaturbereich von 130 K bis 140 K. Der ausgesprochen geringe Wert des Minimums zeigt durch den Vergleich mit theoretisch berechneten T_{1Z} -Kurven, daß die Methylgruppenrotation unterhalb des Hauptphasenübergangs den dominanten Relaxationsvorgang darstellt. Die Aktivierungsenergien dieses Prozesses besitzen eine leichte Kettenlängenabhängigkeit. Im Gegensatz zur Gesamtkettenrotation sinkt die Aktivierungsenergie für die Methylgruppenrotation mit zunehmender Kettenlänge. Daraus kann gefolgert werden, daß die Gast/Wirt-Wechselwirkungen am Kettenende sowie die longitudinalen Gast/Gast-Wechselwirkungen mit der Kettenlänge abnehmen. Dies entspricht nicht dem erwarteten Verhalten. Vielmehr sollte die Methylgruppenrotation für alle n-Alkane etwa denselben Wert annehmen, da aufgrund des kettenlängenunabhängigen Abstands der Gastmoleküle von 2.4 Å innerhalb eines Kanals mit ebenfalls kettenlängenunabhängigen Wechselwirkungen zu rechnen wäre. Lediglich die Kontraktion (n-Hexadecan, n-Eicosan) bzw. die Streckung (n-Pentadecan) des Gastgitters sowie die antiparallele Anordnung der n-Eicosanmoleküle innerhalb eines Kanals könnten einen Einfluß auf die Dynamik des Kettenendes vermuten lassen. Doch auch die strukturellen Eigenheiten der verschiedenen Clathrate vermögen die Abnahme der Aktivierungsenergie der Methylgruppenrotation mit der Kettenlänge nicht zu erklären.

Quantitative Aussagen zur Kinetik der trans-gauche-Isomerisierung sind bisher auch für den terminalen Kettenbereich nicht möglich. Man geht jedoch aufgrund der Linienprofilanalyse davon aus, daß die trans-gauche-Isomerisierung in der Tieftemperaturphase für alle n-Alkane im schnellen Austauschbereich stattfindet. In der Hochtemperaturphase sind am Kettenende spektrale Effekte im Quadrupol-Echo-Experiment zu beobachten, die von der Konformationsumlagerung herrühren. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit des Prozesses beim Übergang in die Hochtemperaturphase deutlich abnimmt. Wie in Kap. 4.4.1 erwähnt, könnte dies eine Folge kooperativer Bewegungen von Wirt- und Gastmolekülen sein oder seine Ursache in der zusätzlichen Lateralbewegung der n-Alkane haben.

Die Untersuchung der Flexibilität entlang einer Alkankette basiert auf der Analyse der Quadrupolaufspaltung der experimentellen Pulverspektren und der Relaxationsdaten der an verschiedenen Molekülsegmenten selektiv deuterierten n-Alkane. Die Ergebnisse machten deutlich, daß zwar ein Flexibilitätsgradient entlang einer Kette existiert, daß jedoch eine

Einteilung der Kette in einen inneren und äußeren Kettenbereich die experimentellen Daten ausreichend zu beschreiben vermag. Die genaue Betrachtung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} und der spektralen Breite der Linienprofile ergab Hinweise darauf, daß die Mobilität der einzelnen Kettensegmente kontinuierlich von innen nach außen hin zunimmt. Dies ist die Folge des Auftretens schneller Librationsbewegungen mit geringer Amplitude, die in den ausgearbeiteten Bewegungsmodellen nicht explizit berücksichtigt wurden. Vom inneren zum äußeren Kettenbereich hin scheint das Ausmaß dieser Bewegungen zuzunehmen, was sich in einer geringen Abnahme der Quadrupolaufspaltung sowie der Reduktion der T_{1Z} -Werte bemerkbar macht. Der Einfluß dieser Librationsbewegungen ist jedoch bei allen n-Alkanen sehr gering und außerdem lediglich in der Tieftemperaturphase zu beobachten.

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Synthese

Zur ^2H NMR-spektroskopischen Untersuchung der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate wurden die Gastmoleküle an verschiedenen Kettenpositionen selektiv deuteriert. Diese kommerziell nicht erhältlichen Verbindungen wurden freundlicherweise von Frau H. Seidel und Frau D. Zauser synthetisiert. Die Darstellung der deuterierten Vorstufen erfolgte i. a. über mehrere Reaktionsschritte:

C15-1

- Reduktion von Pentadecansäure $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-COOH}$ zu 1-Pentadecanol $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
- Reaktion des Alkohols zu 1-Brompentadecan $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
- Grignardreaktion des Bromids zum Pentadecan $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-CD}_3$ [122]

C15-2

- Veresterung der Tridecandisäure $\text{HOOC-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-COOH}$ zum Diethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-COOC}_2\text{H}_5$ [120]
- Reduktion des Diethylesters zu 1,13-Tridecandiol $\text{HO-CD}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
- Umsetzung des Diols zum 1,13-Dibromtridecan $\text{Br-CD}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
- Kettenverlängerung des Dibromids zur Pentadecandisäure $\text{HOOC-CD}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-CD}_2\text{-COOH}$ mit CO_2 [123]
- Reduktion der Dicarbonsäure zu 1,15-Pentadecandiol $\text{HO-CH}_2\text{-CD}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-CD}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ [120]
- Umsetzung des Diols zum Dibromid $\text{Br-CH}_2\text{-CD}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-CD}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ [121]
- Grignardreaktion des Dibromids zum Pentadecan $\text{CH}_3\text{-CD}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{22}\text{-CD}_2\text{-CH}_3$ [122]

C15-4

- a. Reduktion von Diethoxynonandisäure $C_2H_5OOC-C_7H_{14}-COOC_2H_5$ zu 1,9-Nonandiol $HO-CD_2-C_7H_{14}-CD_2-OH$ [120]
- b. Umsetzung des Diols zum 1,9-Dibromnonan $Br-CD_2-C_7H_{14}-CD_2-Br$ [121]
- c. Katalytische Kupplung des Dibromids mit 1-Brompropan C_3H_7-Br zum Pentadecan $C_3H_7-CD_2-C_7H_{14}-CD_2-C_3H_7$ [124]

C15-8

- a. Reduktion von Octansäureethylester $C_7H_{15}-COOC_2H_5$ zu 1-Octanol $C_7H_{15}-CD_2-OH$ [120]
- b. Umsetzung des Alkohols zu 1-Bromoctan $C_7H_{15}-CD_2-Br$ [121]
- c. Katalytische Kupplung des Bromids mit 1-Bromheptan $C_7H_{15}-Br$ zum Pentadecan $C_7H_{15}-CD_2-C_7H_{15}$ [124]

C16-1

- a. Reduktion von Palmitinsäure $C_{15}H_{31}-COOH$ zum Cetylalkohol $C_{15}H_{31}-CD_2-OH$ [120]
- b. Reaktion des Cetylalkohols zum Bromid $C_{15}H_{31}-CD_2-Br$ [121]
- c. Grignardreaktion des Cetylbromids zum Hexadecan (Cetan) $C_{15}H_{31}-CD_3$ [122]

C16-2

- a. Reduktion von Essigsäurechlorid CH_3-COCl zu Ethanol CH_3-CD_2-OH [120]
- b. Umsetzung des Ethanols zum 1-Bromethan CH_3-CD_2-Br [121]
- c. Katalytische Kupplung von 1-Bromethan mit 1-Brom-Tetradecan $C_{14}H_{29}-Br$ zum Hexadecan $C_{14}H_{29}-CD_2-CH_3$ [124]

C16-3

- a. Reduktion von Diethoxydodecandisäure $C_2H_5OOC-C_{10}H_{20}-COOC_2H_5$ zu 1,12-Dodecandiol $HO-CD_2-C_{10}H_{20}-CD_2-OH$ [120]
- b. Umsetzung des Diols zum 1,12-Dibromdodecan $Br-CD_2-C_{10}H_{20}-CD_2-Br$ [121]
- c. Katalytische Kupplung des Dibromids mit Ethylmagnesiumbromid C_2H_5-MgBr zum Hexadecan $C_2H_5-CD_2-C_{10}H_{20}-CD_2-C_2H_5$ [124]

C16-4

- a. Reduktion von Decandisäure $\text{HOOC-C}_8\text{H}_{16}\text{-COOH}$ zum 1,10-Decandiol $\text{HO-CD}_2\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
- b. Umsetzung des Diols zum 1,10-Decandibromid $\text{Br-CD}_2\text{-C}_8\text{H}_{16}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
- c. Katalytische Kupplung des Dibromids mit 1-Brompropan $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Br}$ zum Hexadecan $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CD}_2\text{-C}_8\text{H}_{16}\text{-CD}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ [124]

C16-8

- a. Reduktion von Octansäureethylester $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-COOC}_2\text{H}_5$ zu 1-Octanol $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
- b. Umsetzung des Alkohols zu 1-Bromoctan $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
- c. Katalytische Kupplung des Bromids zum Hexadecan $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-CD}_2\text{-CD}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ [124]

C19-1

- a. Kettenverlängerung von 1-Bromoctadecan $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-Br}$ mit CO_2 zur Nonadecansäure $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-COOH}$ [123]
- b. Reduktion der Säure zu 1-Nonadecanol $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
- c. Umsetzung des Alkohols zu 1-Bromnonadecan $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
- d. Grignardreaktion des Bromids zum Nonadecan $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-CD}_3$ [124]

C19-6

- a. Reduktion von Hexansäureethylester $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-COOC}_2\text{H}_5$ zu 1-Hexanol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
- b. Umsetzung des Alkohols zu 1-Bromhexan $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
- c. Katalytische Kupplung des Bromids mit Dibromheptan zum Nonadecan $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-CD}_2\text{-CD}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ [124]

C20-1

Grignardreaktion von 1-Bromeicosan $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{-Br}$ zum Eicosan $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{D}$ [122]

C20-10

1. Reduktion von Decansäure $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-COOH}$ zu 1-Decanol $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-CD}_2\text{-OH}$ [120]
2. Umsetzung des Alkohols zu 1-Bromdecan $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-CD}_2\text{-Br}$ [121]
3. Katalytische Kupplung des Bromids zum Eicosan $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-CD}_2\text{-CD}_2\text{-C}_9\text{H}_{19}$ [124]

n-Alkan/Harnstoff-Clathrate

Die Darstellung der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate erfolgte nach einem Verfahren von Schlenk [10]. Im Fall von n-Pentadecan und n-Hexadecan wurde zu einer gesättigten, methanolischen und auf ca. 50° C temperierten Harnstofflösung das entsprechende selektiv deuterierte n-Alkan zugetropft. Das Wirt/Gast-Molverhältnis betrug dabei 1:9/2. Zur besseren Kristallbildung wurde das Gemisch im Wasserbad langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, zur Entfernung des überschüssigen n-Alkans mit Isooctan gewaschen und anschließend getrocknet.

Für die Darstellung der Clathrate mit Nonadecan und Eicosan wurde Harnstoff in einem Gemisch von Aceton und Methanol (1:1) unter leichtem Erwärmen gelöst. Das n-Alkan wurde ebenso behandelt, konnte jedoch nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Auch in diesem Falle betrug das Wirt/Gast-Verhältnis 1:4.5. Die Harnstofflösung wurde zum n-Alkan/Lösungsmittel-Gemisch zugegeben, im Wasserbad langsam abgekühlt und über Nacht gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Isooctan gewaschen und anschließend getrocknet.

5.2 Differentialthermoanalyse

Die Bestimmung von Phasenübergängen und deren Übergangstemperaturen sowie die Überprüfung der Reinheit der Einschlußverbindungen erfolgte mittels DSC-Messungen. Die Messungen wurden mit einem Differentialkalorimeter NETZSCH DSC-200 bzw. NETZSCH DSC-204 durchgeführt, welches über einen TASC 414/3-Controller an eine Datenstation angeschlossen war. Zur Untersuchung wurden ca. 4-10 mg der gemäß Kap. 5.1 präparierten n-Alkan/Harnstoff-Clathrate in Aluminiumpfännchen eingeschlossen und über einen Temperaturbereich von 113 K bis 433 K vermessen. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 10 K/min. Die angegebenen Übergangstemperaturen entsprechen den beobachteten Signalmaxima.

Substanz	Temperatur [K]	Beobachteter Phasenübergang
C15-1	155.7	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	388.0	Schmelzpunkt (Clathrat)
	410.8	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C15-2	155.0	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	388.4	Schmelzpunkt (Clathrat)
	410.6	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C15-4	154.3	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	386.6	Schmelzpunkt (Clathrat)
	410.4	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C15-8	157.6	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	386.9	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.4	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C16-1	129.2	Phasenübergang TTP II ^c → TTP ^a
	154.5	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	391.3	Schmelzpunkt (Clathrat)
	410.8	Schmelzpunkt (Harnstoff)

^aTieftemperaturphase^bHochtemperaturphase^cTieftemperaturphase II

Tabelle 2a: Ergebnisse der DSC-Messungen

Substanz	Temperatur [K]	Beobachteter Phasenübergang
C16-2	-	Phasenübergang TTP II ^c → TTP ^a
	154.9	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	390.8	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.3	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C16-3	-	Phasenübergang TTP II ^c → TTP ^a
	151.9	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	389.3	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.6	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C16-4	-	Phasenübergang TTP II ^c → TTP ^a
	150.5	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	395.1	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.7	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C16-8	128.5	Phasenübergang TTP II ^c → TTP ^a
	153.5	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	388.0	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.9	Schmelzpunkt (Harnstoff)

^aTiefemperaturphase

^bHochtemperaturphase

^cTiefemperaturphase II

Tabelle 2b: Ergebnisse der DSC-Messungen

Substanz	Temperatur [K]	Beobachteter Phasenübergang
C19-1	160.2	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	397.0	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.3	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C19-6	157.3	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	394.5	Schmelzpunkt (Clathrat)
	408.9	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C20-1	186.6	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	400.7	Schmelzpunkt (Clathrat)
	411.7	Schmelzpunkt (Harnstoff)
C20-10	183.4	Phasenübergang TTP ^a → HTP ^b
	395.2	Schmelzpunkt (Clathrat)
	409.3	Schmelzpunkt (Harnstoff)

^aTiefemperaturphase

^bHochtemperaturphase

^cTiefemperaturphase II

Tabelle 2c: Ergebnisse der DSC-Messungen

5.3 ²H NMR-Spektroskopie

Die dynamischen ²H NMR-Experimente wurden an einem Bruker CXP 300 Spektrometer mit einer Magnetfeldstärke von $B_0 = 7.05$ T durchgeführt. Dies entspricht einer ²H-Meßfrequenz von $\omega_0 = 46.07$ MHz. Bei allen Messungen wurde mit einem kommerziellen Dop-

pelresonanz-Probenkopf HP WB 73A der Firma Bruker gearbeitet (5 mm Spulendurchmesser). Die 90°-Impulslänge betrug 1.8 μs bis 2.1 μs . Zur Probentemperierung standen die Geräte BVT-1000 und BVT-2000 der Firma Bruker zur Verfügung. Damit konnte eine Temperaturstabilität von ± 1 K (BVT-1000) bzw. ± 0.2 K (BVT-2000) gewährleistet werden.

Zur Aufnahme temperaturabhängiger Linienprofile wurde die Quadrupol-Echo-Sequenz mit einem festen Pulsabstand von $\tau = 20$ μs eingesetzt. Für Relaxationsexperimente wurden die Quadrupol-Echo- (T_2), Inversion-Recovery- (T_{1Z}) und Saturation-Recovery- (T_{1Z}) Impulssequenzen herangezogen (s. auch Kap. 3.1). Alle Experimente wurden unter Quadraturdetektion mit einer Digitalisierungsrate von 2 MHz aufgenommen. Die Akkumulationsraten variierten je nach Experiment zwischen 128 und 2048 mit Wiederholraten von 0.7 s bis 15 s. Die Sweepweite lag abhängig von der jeweiligen Probe und dem gewählten Temperaturbereich zwischen 500 kHz und 1 MHz.

5.4 Computersimulation

Zur Analyse der ^2H NMR-Untersuchungen standen mehrere Fortran-Programme zur Verfügung [125]. Diese konnten sowohl zur Linienprofilanalyse als auch zur Auswertung der Relaxationsexperimente für $I = 1$ Spinsysteme eingesetzt werden. Neben der Berücksichtigung der jeweiligen Molekülgeometrie mußten verschiedene Modelle zur Beschreibung der Alkankettenbewegung, die sowohl intramolekulare Segmentbewegungen als auch Gesamtkettenbewegungen einschließt, aufgestellt und die Simulationsprogramme für die jeweils vorliegende Problematik entsprechend modifiziert werden. Folgende Größen standen dabei als Parameter zur Verfügung:

Quadrupolkopplungskonstante e^2qQ/h , Asymmetriefaktor η , Eulersche Transformationswinkel Ω_i (φ_i , θ_i , ψ_i), Parameter der Sprungwinkelverteilung und Sprungwinkelgrenzen (Gaußverteilung), Korrelationszeit τ_c , relative Besetzungen p_i der verschiedenen Sprungpositionen, Pulsabstand τ , Linienbreite, Sweepweite, Anzahl der Datenpunkte.

Durch Zuhilfenahme von Ergebnissen aus der Analyse der Quadrupol-Echo- und Inversion-Recovery-Experimente sowie der Verwendung plausibler Annahmen konnte die Zahl der anpaßbaren Parameter stark reduziert werden.

Für die statische Quadrupolkopplungskonstante (e^2qQ/h) wurde ein Wert von 167 kHz eingesetzt. Das Vorliegen zusätzlicher schneller Bewegungen (Taumelbewegungen) mit geringer Amplitude, welche in den Simulationsprogrammen nicht explizit berücksichtigt wurden, machten in einigen Fällen eine Reduzierung der Kopplungskonstante notwendig (max. 5 kHz). Der Asymmetriefaktor betrug $\eta = 0$.

		Kettenende	Kettenmitte
Quadrupolkopplungskonstante e^2qQ/h (kHz)		167	167
restliche Linienbreite $1/(\pi T_2^0)$		4 - 6 TTP 0.7 - 1 HTP	4 - 6 TTP 0.7 - 1 HTP
Transformationswinkel:			
ϕ_1 θ_1 ψ_1	Gesamtkettenrotation	0.0° 35.25° 0.0° + $\Delta\psi_1$ TTP 0.0° + (n·60°) HTP n = 1,2,3,4,5	0.0° 90.0° 0.0° + $\Delta\psi_1$ TTP 0.0° + (n·60°) HTP n = 1,2,3,4,5
ϕ_2 θ_2 ψ_2	trans-gauche-Isomerisierung	0.0° 109.5° 0.0° (t) + (n·120°) n = 1 (g ⁺), 2 (g ⁻)	0.0° 109.5° 0.0° (g ⁺) + (n·120°) n = 1 (g ⁻), 2 (t)
ϕ_3 θ_3 ψ_3	Methylgruppenrotation	0.0° 70.5° 0.0° + (n·120°) n = 1,2	0.0° 0.0° 0.0°

Tabelle 3: Simulationsparameter für die Berechnung der NMR-Experimente

Die Auswertung der Daten erfolgte auf einer Sun Sparc 10. Zur Bearbeitung und Darstellung der experimentellen sowie der simulierten Pulverspektren wurden die Programme NMR1 und SYBYL/TRIAD der Firma Tripos/St. Louis verwendet.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgte mit Hilfe von ^2H Festkörper-NMR-Verfahren eine Charakterisierung von Harnstoff-Clathraten auf molekularer Ebene. Das besondere Interesse galt hierbei der Bestimmung der spezifischen Gastmoleküleigenschaften und deren molekularen Ursachen. Die für diese Untersuchungen ausgewählte Wirkkomponente Harnstoff zeichnet sich dadurch aus, daß sie in den entsprechenden Einschlußverbindungen typische Kanalstrukturen ausbildet, deren Innendurchmesser eine Einlagerung langgestreckter organischer Moleküle mit lediglich geringem Verzweigungsgrad erlaubt. In den vorliegenden Studien kamen als Gastverbindungen die n-Alkane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ mit $n = 15, 16, 19$ und 20 zum Einsatz, welche an verschiedenen Positionen im Molekül selektiv deuteriert wurden. Die dadurch gewonnene Vielzahl verschiedener Systeme sollte Einblicke in inter- und intramolekulare Bewegungsvorgänge ermöglichen, welche den n-Alkanen in sterisch eingeschränkter Umgebung erlaubt sind und gleichzeitig Aussagen über die Kettenlängenabhängigkeit der dynamischen und strukturellen Eigenschaften der Gastmoleküle zulassen. Zusätzlich sollte die selektive Deuterierung mehrerer Positionen einer Alkankette Aufschluß über die Flexibilität entlang der Kette geben.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurden die für die Analyse der ^2H NMR-Experimente notwendigen Beziehungen abgeleitet, die sowohl die Linienprofilanalyse als auch das Relaxationsverhalten einschließen. Bei der Behandlung von molekularen Bewegungsvorgängen wurde dabei auf verschiedene plausible Bewegungsmodelle eingegangen, welche einen Dynamikbereich von mehreren Größenordnungen umfassen können. Die eingesetzten Methoden der dynamischen ^2H NMR-Spektroskopie ermöglichten eine zuverlässige Bestimmung der kinetischen Eigenschaften der organischen Gastmoleküle. Hierbei erwies sich vor allem die Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1Z} als wichtiges Werkzeug zur Quantifizierung der vorhandenen Bewegungsprozesse und bot darüber hinaus die Möglichkeit, zwischen verschiedenen Bewegungsmodellen zu unterscheiden. Ergänzende Informationen zum konformativen Verhalten der Alkanketten lieferte die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 .

Die Untersuchung der n-Alkan/Harnstoff-Clathrate erfolgte in einem Temperaturbereich von 100 K bis 320 K. Ein Charakteristikum der hier untersuchten Systeme ist das Auftreten eines Fest/Fest-Phasenübergangs bei Temperaturen < 200 K, der sich durch eine drastische Änderung sowohl in den strukturellen als auch in den dynamischen Eigenschaften der Gastmoleküle bemerkbar macht. Außergewöhnlich ist hierbei die hohe molekulare Mobilität der eingeschlossenen Gäste, welche auch bei tiefen Temperaturen nicht eingefroren werden kann. Zwar ist die Beweglichkeit in den Clathraten deutlich eingeschränkt, es konnten jedoch selbst in der Tieftemperaturphase dynamische Prozesse im schnellen Austauschbereich nachgewiesen werden. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien kam dem Verhalten der Gastmoleküle im Bereich des Fest/Fest-Phasenübergangs eine besondere Rolle zu.

Intermolekulare Bewegungen: Als wichtigster intermolekularer Bewegungsprozeß ist die Rotation des n-Alkans um seine Moleküllängsachse zu nennen. Sie tritt sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturphase auf, wobei sich die Geschwindigkeit und Amplitude der Bewegung am Phasenübergang signifikant ändert. Während in der Tieftemperaturphase - aufgrund der Abnahme der Wirtgittersymmetrie - lediglich eine leichte Auslenkung der Alkankette aus ihrer Vorzugsrichtung erlaubt ist, kann das Gastmolekül in der Hochtemperaturphase frei um seine Längsachse rotieren. Beide Bewegungen - sowohl die gehinderte als auch die ungehinderte Gesamtkettenrotation - lassen sich durch Sprungprozesse beschreiben. Die gehinderte Gesamtkettenrotation basiert demnach auf dem Modell des gleichbesetzten Zwei-Site-Sprungs (wobble-Bewegung), wobei die Sprungwinkel mit der Temperatur linear ansteigen und einen Maximalwinkel von etwa 40° nicht überschreiten. Ein Sprung zwischen ungleich populierte Sprungsites konnte durch Computersimulationen der teilrelaxierten Inversion-Recovery-Spektren eindeutig ausgeschlossen werden. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser wobble-Bewegung liegen in der Größenordnung von 10^7 s⁻¹. Die Aktivierungsenergien variieren stark mit der Länge der n-Alkane. Der Grund hierfür ist jedoch nicht in der eigentlichen Zunahme der Kettenlänge zu finden, sondern beruht auf den strukturellen Besonderheiten der einzelnen Clathrate.

Die ungehinderte Gesamtkettenrotation in der Hochtemperaturphase wird als $2\pi/6$ -Sprung zwischen benachbarten gleichbesetzten Positionen beschrieben. Die Geschwindigkeit der Bewegung liegt dabei um den Faktor 10^3 höher als in der Tieftemperaturphase. Die Akti-

vierungsenergien der verschiedenen Clathrate steigen mit zunehmender Kettenlänge der Gastverbindung leicht an. Die Ursache liegt aller Voraussicht nach in der damit verbundenen Zunahme der Wirt/Gast-Wechselwirkungen. Darüber hinaus können Auslenkungen der Gesamtkette um Bewegungsachsen, welche nicht mit der Moleküllängsachse identisch sind, anhand der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden.

Intramolekulare Bewegungen: Als Bewegungen einzelner Kettensegmente sind die Methylgruppenrotation und die trans-gauche-Isomerisierung zu nennen. Die Methylgruppenrotation basiert auf dem Drei-Site-Sprungmodell zwischen gleichbesetzten Sprungsites. Sie findet für alle n-Alkane sowohl in der Tief- als auch in der Hochtemperaturphase im schnellen Austauschbereich statt. Die Aktivierungsenergien des Prozesses liegen in der Größenordnung von 8 - 10 kJ/mol und bestätigen so das Vorliegen sterisch wenig gehinderter Methylgruppen.

Weiterhin treten sowohl am Kettenende als auch in der Kettenmitte Konformationsumlagerungen auf. Diese Bewegungen werden als Drei-Site-Sprungprozesse ($t - g^+ - g^-$) zwischen ungleich besetzten Positionen beschrieben. Für den terminalen Kettenbereich ist das konformative Verhalten in der Tief- bzw. Hochtemperaturphase sehr unterschiedlich. Unterhalb des Phasenübergangs hat das Gastmolekül starken Einfluß auf den trans-Anteil am Kettenende, welcher zwischen $p_t = 0.6$ und $p_t = 0.9$ variiert. Es ist jedoch weder eine lineare Kettenlängenabhängigkeit noch ein gerade/ungerade-Effekt zu beobachten. Die Geschwindigkeit der Umlagerung liegt im schnellen Austauschbereich. In der Hochtemperaturphase nimmt der trans-Gehalt erstaunlicherweise ab und zeigt nun für alle n-Alkane denselben Wert von $p_t \approx 0.93$. Daraus ist ersichtlich, daß in der Hochtemperaturphase aufgrund der statistischen horizontalen Verteilung der Alkanketten durch die Gesamtkettenrotation eine geringere gegenseitige Behinderung der Kettenenden resultiert.

Für den inneren Kettenbereich können bis zum jetzigen Zeitpunkt lediglich Aussagen über das konformative Verhalten in der Hochtemperaturphase getroffen werden. Entgegen früherer Annahmen liegt das Molekülzentrum der Gastmoleküle nicht in idealer all-trans-Anordnung vor, sondern weist unabhängig von der Kettenlänge einen gauche-Anteil von ca. 2% auf. Die Geschwindigkeitskonstanten der Konformationsumlagerung liegen dabei im MHz-Bereich. Das Auftreten von Konformationsdefekten im Ketteninnern läßt sich nicht

durch das Vorliegen einer starren Harnstoffmatrix erklären. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß kooperative Bewegungen von Wirt- und Gastmolekülen auftreten.

Ordnungsverhalten: Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten ^2H NMR-Untersuchungen lassen direkte Schlüsse auf die Orientierungs- und Konformationsordnung in n-Alkan/Harnstoff-Clathraten zu. Die Orientierungsordnung wird dabei hauptsächlich durch die Gesamtkettendynamik definiert. Indirekt können über die Auswertung der restlichen Linienbreiten der experimentellen Pulverspektren auch Aussagen über die Positionsordnung getroffen werden. Beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturphase nehmen sowohl die Orientierungs- als auch die Positionsordnung stark ab. Die Konformationsordnung zeigt ein gegenläufiges Verhalten. Insgesamt geht das System am Phasenübergang von einem verhältnismäßig geordneten (Tieftemperaturphase) in einen ungeordneten (Hochtemperaturphase) Zustand über.

7 Literatur

- [1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1992
- [2] W. Schlenk, Jr.; *Chem. in uns. Zeit* **3**, 120 (1969)
- [3] B. Arousseau, D. Bauchart; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **7**, 125 (1980)
- [4] D. Sybilska, E. Smolková-Keulemansowá in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.), Academic Press, London 1984, Band 3, Kap.6
- [5] J. F. Brown, D. M. White; *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5671 (1960)
- [6] A. E. Tonelli; *Macromolecules* **23**, 3134 (1990)
- [7] M. Brustolon, A. L. Maniero, U. Segre; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.II* **1997**, 2519
- [8] M. D. Hollingworth, K. D. M. Harris in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol, F. Vögtle (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1996, Band 6, Kap.7
- [9] H. M. Powell; *J. Chem. Soc.* **1948**, 61
- [10] W. Schlenk; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **565**, 204 (1949)
- [11] W. Schlenk; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **573**, 142 (1951)
- [12] R. Gerdil; *Top. Curr. Chem.* **140**, 71 (1987)
- [13] W. Sängler; *Angew. Chemie* **92**, 343 (1980)
- [14] W. Sängler in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.), Academic Press, London 1984, Band 2, Kap.8
- [15] H. R. Allcock in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.), Academic Press, London 1984, Band 1, Kap.8
- [16] J. Finter, G. Wegner; *Macromol. Chem.* **180**, 1093 (1979)
- [17] H. Rheinboldt; *J. Prakt. Chem.* **183**, 313 (1939)
- [18] E. Giglio in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.), Academic Press, London 1984, Band 2, Kap.7

-
- [19] M. F. Bengen; *Experientia* **5**, 200 (1949)
- [20] M. F. Bengen; *Angew. Chemie* **63**, 207 (1951)
- [21] A. E. Smith; *Acta Cryst.* **5**, 224 (1954)
- [22] R. C. Pemberton, N. G. Parsonnage; *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2112 (1965)
- [23] Y. Chatani, Y. Taki, H. Tadokoro; *Acta Cryst.* **B33**, 309 (1977)
- [24] N. G. Parsonnage, R. C. Pemberton; *Trans. Faraday Soc.* **63**, 311 (1967)
- [25] Y. Chatani, H. Anraku, Y. Taki; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **48**, 219 (1978)
- [26] R. M. Lynden-Bell; *Mol. Phys.* **79**, 313 (1993)
- [27] R. Forst, H. Boysen, F. Frey, H. Jagodzinski, C. Zeyen; *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 1089 (1986)
- [28] R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen, F. Frey; *Acta Cryst.* **B43**, 187 (1986)
- [29] R. Forst, H. Jagodzinski, H. Boysen, F. Frey; *Acta Cryst.* **B46**, 70 (1989)
- [30] L. Yeo, B. M. Kariuki, H. Serrano-González, K. D. M. Harris; *J. Phys. Chem. B* **101**, 9926 (1997)
- [31] R. A. MacPhail, R. G. Snyder, H. L. Strauss; *J. Chem. Phys.* **77**, 1118 (1982)
- [32] K. A. Wood, R. G. Snyder, H. L. Strauss; *J. Chem. Phys.* **91**, 5255 (1989)
- [33] Y. Cho, M. Kobayashi, H. Tadokoro; *J. Chem. Phys.* **84**, 4636 (1986)
- [34] A. El Baghdadi, F. Guillaume; *J. Raman Spectroscopy* **26**, 155 (1995)
- [35] R. G. Griffin; *Methods Enzymol.* **72**, 108 (1981)
- [36] J. H. Davis; *Biochim. Biophys. Acta* **737**, 117 (1983)
- [37] K. Müller, P. Meier, G. Kothe; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **17**, 211 (1985)
- [38] H. W. Spiess; *Adv. Polym. Sci.* **66**, 23 (1985)
- [39] R. R. Vold, R. L. Vold; *Adv. Magn. Opt. Res.* **16**, 85 (1991)
- [40] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.), Academic Press, New York, 1991, Band 5, Kap. 8
- [41] K. Beshah, E. T. Olejniczak, R. G. Griffin; *J. Chem. Phys.* **86**, 4730 (1987)

-
- [42] T. Hiraoki, T. Hamada, A. Tsutsumi; *J. Mol. Struct.* **355**, 143 (1995)
- [43] J. Seelig; *Q. Rev. Biophys.* **10**, 535 (1977)
- [44] T. A. Alam, G. P. Drobny; *Chem. Rev.* **91**, 1545 (1991)
- [45] P. Wolfangel, K. Müller; *Biochim. Biophys. Acta* **1420**, 121 (1999)
- [46] K. Takemoto, N. Sonoda in *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. McNicol (Hrsg.), Academic Press, London 1984, Band 2, Kap. 2
- [47] K. Fukao; *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 2105 (1996)
- [48] M. Kobayashi, H. Koizumi, Y. Cho; *J. Chem. Phys.* **93**, 4659 (1990)
- [49] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1983
- [50] H. W. Spiess in *NMR, Basic Principles and Progress*, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 1978
- [51] U. Haeberlen, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids* in *Adv. Magn. Reson. Suppl.* 1, J. S. Waugh (Hrsg.), Academic Press, New York 1976
- [52] C. A. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*, C. F. C. Press, P. O. Box 1720, Guelph Ontario 1983
- [53] L. W. Jelinski in *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, R. A. Komoroski (Hrsg.), VCH Publishers Inc., Weinheim 1986
- [54] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1980
- [55] D. M. Brink, G. R. Satchler, *Angular Momentum*, 3. Auflage, Oxford University Press Inc., New York 1993
- [56] G. E. Pake; *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948)
- [57] J. G. Powles, J. H. Strange; *Proc. Phys. Soc.* **82**, 6 (1963)
- [58] D. E. Woessner, B. S. Snowdon, G. H. Meyer; *J. Chem. Phys.* **51**, 2968 (1969)
- [59] A. J. Vega, Z. Luz; *J. Chem. Phys.* **86**, 1803 (1987)
- [60] H. M. McConnell; *J. Chem. Phys.* **28**, 430 (1958)
- [61] C. S. Johnson, Jr. in *Advances in Magnetic Resonance*, J. S. Waugh (Hrsg.), Academic Press, New York 1965, Band 1

-
- [62] R. G. Jordan, T. Messenger, *Electronic Spin Relaxation in Liquids*, L. T. Muus, P. W. Atkins (Hrsg.), Plenum, New York 1972
- [63] D. Canet, *NMR - Konzepte und Methoden*, Springer-Verlag, Berlin 1994
- [64] K. R. Jeffrey; *Bull. Magn. Reson.* **3**, 69 (1981)
- [65] C. Mayer, G. Gröbner, K. Müller, K. Weisz, G. Kothe; *Chem. Phys. Letters* **165**, 155 (1990)
- [66] N. J. Heaton, R. R. Vold, R. L. Vold; *J. Magn. Reson.* **77**, 572 (1988)
- [67] J. L. Markley, W. J. Hersley, M. P. Lein; *J. Chem. Phys.* **55**, 3604 (1971)
- [68] A. G. Redfield; *Adv. Magn. Res.* **1**, 1 (1965)
- [69] D. A. Torchia, A. Szabo; *J. Magn. Reson.* **49**, 107 (1982)
- [70] R. G. Wittebort, A. Szabo; *J. Chem. Phys.* **69**, 1722 (1978)
- [71] R. J. Wittebort, E. T. Olejniczak, R. G. Griffin; *J. Chem. Phys.* **86**, 5411 (1987)
- [72] R. L. Vold, R. R. Vold, N. J. Heaton; *Adv. Magn. Reson.* **13**, 17 (1989)
- [73] N. J. Heaton, R. L. Vold, R. R. Vold; *J. Magn. Reson.* **84**, 333 (1989)
- [74] H. L. Casal, D. G. Cameron, E. Kelusky; *J. Chem. Phys.* **80**, 1407 (1984)
- [75] F. Imashiro, T. Maeda, T. Nakai, A. Saika, T. Terao; *J. Phys. Chem.* **90**, 5498 (1986)
- [76] M. S. Greenfield, R. L. Vold, R. R. Vold; *J. Chem. Phys.* **83**, 1440 (1985)
- [77] M. S. Greenfield, R. R. Vold, R. L. Vold; *Mol. Phys.* **66**, 269 (1989)
- [78] J. D. Bell, R. E. Richards; *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2529 (1969)
- [79] F. Guillaume, C. Sourisseau, A. J. Dianoux; *J. Chem. Phys.* **93**, 3536 (1990)
- [80] M. Souaille, F. Guillaume, J. C. Smith; *J. Chem. Phys.* **105**, 1516 (1996)
- [81] R. G. Griffin, K. Beshah, R. Ebelhäuser, T. H. Huang, E. T. Olejniczak, D. M. Rice, D. J. Siminovitch, R. J. Wittebort in *The Time Domain in Surface and Structural Dynamics*, G. L. Jong, F. Grandjean (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1988, Kap. 7
- [82] J. Schmider, K. Müller; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **313**, 277 (1998)
- [83] J. Schmider, K. Müller; *J. Phys. Chem. A* **102**, 1181 (1998)

-
- [84] E. Meirovitch, I. Belsky; *J. Phys. Chem.* **88**, 6407 (1984)
- [85] A. El Baghdadi, E. J. Dufourc, F. Guillaume; *J. Phys. Chem.* **100**, 1746 (1996)
- [86] R. L. Vold, G. L. Hoatson, R. Subramanian; *J. Chem. Phys.* **103**, 7305 (1998)
- [87] J. Schmider, Diplomarbeit Universität Stuttgart 1996
- [88] K. D. M. Harris, *J. Mol. Struct.* **374**, 241 (1996)
- [89] K. Müller, K. H. Wassmer, G. Kothe; *Adv. Polym. Sci.* **95**, 1 (1990)
- [90] R. R. Vold in *NMR Probes of Molecular Dynamics*, R. Tycko (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1994
- [91] J. Tang, L. Sterna, A. Pines; *J. Magn. Reson.* **41**, 389 (1980)
- [92] A. E. Aliev, S. P. Smart, I. J. Shannon, K. D. M. Harris; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 2179 (1996)
- [93] K. D. M. Harris, P. Jonsen; *Chem. Phys. Lett.* **154**, 593 (1989)
- [94] G. Cannarozzi, G. H. Meresi, R. L. Vold, R. R. Vold; *J. Phys. Chem.* **95**, 1525 (1991)
- [95] D. F. R. Gilson, C. A. McDowell; *Mol. Phys.* **4**, 125 (1961)
- [96] R. J. Meakins; *Trans. Faraday Soc.* **51**, 953 (1955)
- [97] K. D. M. Harris, J. M. Thomas; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **186**, 177 (1990)
- [98] L. S. Batchelder, C. H. Nin, D. A. Torchia; *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2228 (1983)
- [99] E. R. Andrew, W. S. Hinshaw, M. G. Hutchins; *J. Magn. Reson.* **5**, 196 (1974)
- [100] E. R. Andrew, W. S. Hinshaw, M. G. Hutchins, R. I. Sjoblom, P. C. Canepa; *Mol. Phys.* **32**, 795 (1976)
- [101] M. A. Keniry, A. Kintanar, R. L. Smith, H. S. Gutowsky, E. Oldfield; *Biochemistry* **23**, 288 (1984)
- [102] P. A. Beckmann, A. M. Cheung, E. E. Frisch, F. A. Fusco, R. E. Herzog, M. Narasimhan; *J. Chem. Phys.* **84**, 1959 (1986)
- [103] K. Tagegoshi, F. Imashiro, T. Terao, A. Saika; *J. Chem. Phys.* **80**, 1089 (1984)
- [104] A. El Baghdadi, F. Guillaume; *J. Raman. Spectrosc.* **26**, 155 (1995)
- [105] H. L. Casal; *J. Phys. Chem.* **94**, 2239 (1990)

-
- [106] K.-J. Lee, W. L. Mattice, R. G. Snyder; J. Chem. Phys. **96**, 9138 (1992)
- [107] F. Guillaume, C. Sourisseau, A. J. Dianoux; J. Chim. Phys. **88**, 1721 (1991)
- [108] J. Schmider, T. Haisch, G. Fritsch, K. Müller; Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck
- [109] T. Weber, H. Boysen, M. Honal, F. Frey, R. B. Neder; Z. Kristallogr. **221**, 238 (1996)
- [110] K. Fukao; J. Chem. Phys. **92**, 6867 (1990)
- [111] K. Fukao, T. Horiuchi, S. Taki, K. Matsushige; Mol. Cryst. Liq. Cryst. B **180**, 405 (1990)
- [112] F. Laves, N. Nicolaidis, K. C. Peng; Z. Kristallogr. **121**, 258 (1965)
- [113] M. Marconelli, H. L. Strauss, R. G. Snyder; J. Chem. Phys. **82**, 2811 (1985)
- [114] S. P. Smart, A. El Baghdadi, F. Guillaume, K. D. M. Harris; J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 1313 (1994)
- [115] H. Boysen, F. Frey, H. Blank; Mater. Sci. Forum **27/28**, 123 (1988)
- [116] F. Imashiro, D. Kuwahara, T. Nakai, T. Terao; J. Chem. Phys. **90**, 3356 (1989)
- [117] K. D. M. Harris, I. Gameson, J. M. Thomas; J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 3135 (1990)
- [118] M. Okazaki, C. A. McDowell; J. Mol. Struct. **118**, 149 (1984)
- [119] A. Kubo, F. Imashiro, T. Terao; J. Phys. Chem. **100**, 10854 (1996)
- [120] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Auflage, VEB Verlag der deutschen Wissenschaften, Berlin 1976
- [121] E. P. Taylor; J. Chem. Soc. **1958**, 2068
- [122] R. M. Warner, L. C. Leitch; J. Labelled Compounds **1**, 42 (1965)
- [123] R. O. C. Norman, J. M. Coxon, *Principles of Organic Synthesis*, 3. Auflage, Blackie Academic & Professional, London 1993
- [124] T. A. Baer, R. L. Carney, Tetrahedron Letters **51**, 4697 (1976)
- [125] K. Müller, persönliche Mitteilung

Name Judith Schmider

geboren am 12. Dezember 1965 in Schiltach / Schwarzwald

Schule

1972-1976 Grundschule Schenkenzell

1976-1985 Gymnasium Schramberg

Ausbildung

1986-1988 Ausbildung zur staatl. geprüften Chemisch-Technischen Assistentin (CTA) an der Kerschensteinerschule / Stuttgart-Feuerbach

Berufstätigkeit

1988-1989 CTA bei der Fa. Dereco Lebensmittel GmbH / Ludwigsburg

1992-1995 Wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA)

1996-1999 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Studium

1989-1996 Chemiestudium an der Universität Stuttgart

Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart bei Prof. Dr. K. Müller: *Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von n-Alkanen in Einschlußverbindungen*

1996-1999 Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart bei Prof. Dr. K. Müller: *^2H NMR-Untersuchungen zur Aufklärung struktureller und dynamischer Eigenschaften von n-Alkanen in Harnstoff-Clathraten*