
Von einzelnen H-Brücken zum chemischen
Rezeptor:
2D-IR-Spektroskopie wasserstoffverbrückter
Systeme

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Martin Olschewski

aus Grafschaft-Holzweiler

Bonn, 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Vöhringer

2. Gutachter: Prof. Dr. Bredenbeck

Tag der Promotion: 19.02.2014

Erscheinungsjahr: 2014

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einfache, wasserstoffverbrückte Modellsysteme mittels zweidimensionaler IR-Spektroskopie untersucht. Neben der Charakterisierung der Schwingungsrelaxation lag der Fokus darauf, die Existenz von Kopplungen bzw. chemischem Austausch/Energietransfer nachzuweisen und eine vergleichende Analyse der untersuchten Systeme anhand charakteristischer Merkmale (wie z.B. Korrelationszeiten, etc.) durchzuführen. Hierzu zählt auch, die Dynamik ultrakurzer chemischer Prozesse auf Pikosekundenzeitskala auf Basis numerischer Simulationen zu analysieren. Eine Unterteilung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten molekularen Systeme ist in Abbildung 1 vorgenommen: Werden im Komplex 18-Krone-6-Monohydrat [1] intermolekulare Wasserstoffbrücken ausgebildet, formen vicinale Diolle wie beispielsweise Pinakol [2] [3] oder Brenzcatechin [4] [5] in unpolaren Lösungsmitteln intramolekulare Wasserstoffbrücken.

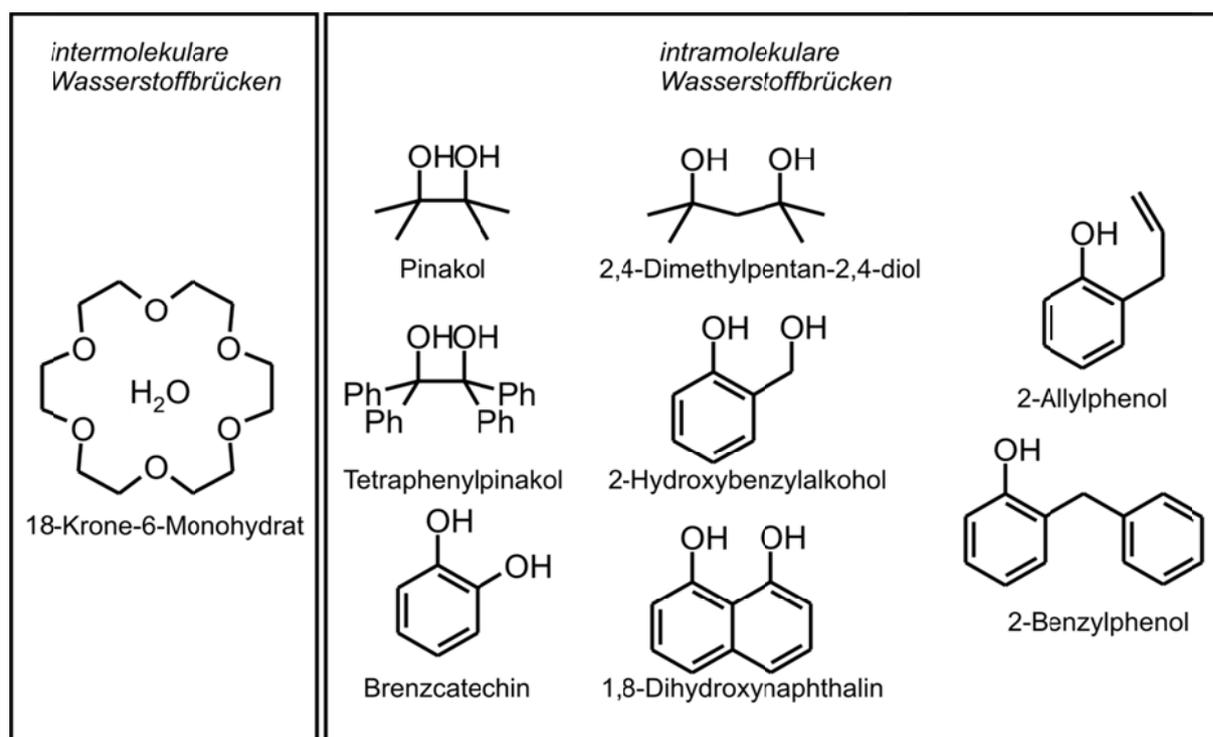


Abbildung 1: Übersicht der Moleküle, die im Rahmen dieser Arbeit mittels zweidimensionaler IR-Spektroskopie untersucht wurden.

Da Kronenether Ionen und kleine Moleküle selektiv und reversibel binden können, eignet sich beispielsweise der supramolekulare Wirt-Gast-Komplex 18-Krone-6-Monohydrat, um einen Einblick in die Dynamik eines chemischen Rezeptors zu erlangen. [1] Als Sonde, zur Beobachtung der Schwingungsdynamik in Echtzeit, diente im zeitaufgelösten 2D-IR-Experiment die OH-Streckschwingung. In den 2D-IR-Spektren von 18-Krone-6-Monohydrat (gelöst in CCl_4) konnte im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung ein ultraschneller Prozess identifiziert werden, da mit wachsender Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls ein zunehmend stärker ausgeprägtes Crosspeakmuster zweier Absorptionsbanden sichtbar wurde. Sind diese Schwingungsbanden ursprünglich der symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingung zugeordnet worden [6], legte eine auf klassische Kraftfeldrechnungen und auf dichtefunktional-theoretischen Elektronenstrukturechnungen basierende Analyse eine Isomerisierung des Makrozyklus‘ nahe, die den im Experiment tatsächlich beobachteten ultraschnellen Prozess erklären könnte. Die Geschwindigkeitskonstante wurde über eine numerische Simulation der 2D-IR-Daten im Rahmen der Mukamel’schen Theorie der nichtlinear-optischen Antwortfunktionen (NOA-Simulationen) [7] [8] bestimmt. Eine Konformationssuche mit Normalmodenanalyse identifizierte zwei verschiedene Bidentatkonformere, deren gegenseitige strukturelle Umwandlung das Überqueren einer Energiebarriere erfordert, die hinreichend klein ist, um bei Zimmertemperatur überwunden zu werden. Die aus der Theorie des Übergangszustands erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bestätigten die Möglichkeit einer konformellen Umwandlung des Makrozyklus‘ auf einer Pikosekundenzeitskala. Hierbei werden zwei Torsionswinkel im Kronenether in einem konzertierten Prozess, der stark an die Bewegung einer Kurbelwelle erinnert, verdreht, was die Stauchung bzw. Streckung der H-Brücken zur Folge hat. Die Änderung der Wasserstoffbrückengeometrie wird dabei im Experiment durch das Anwachsen der Nichtdiagonalbeiträge in den zweidimensionalen IR-Spektren angezeigt. Zur Unterscheidung des Populationstransfers zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung einerseits und des chemischen Austauschs andererseits, wurden polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Beide Mechanismen können aber durch die gewonnenen experimentellen Daten nicht eindeutig belegt bzw. widerlegt werden. Allerdings würde das aus der Literatur bekannte Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden von antisymmetrischer zu symmetrischer OH-Streckschwingung dazu führen, den Mechanismus der dynamischen Isomerisierung dem Populationstransfer vorzuziehen. Da im zweidimensionalen IR-Spektrum

keine Crosspeaks zwischen Mono- und Bidentat-Banden sichtbar werden, ist eine Umwandlung von Mono- zu Bidentaten während der Lebensdauer der OH-Streckschwingung auszuschließen.

Eine der Stoffklassen die geeignet sind, um die Eigenschaften von intramolekularen Wasserstoffbrücken zu untersuchen, sind vicinale Alkohole. Zeigen dreidimensionale Wasserstoffbrückennetzwerke, wie sie in Wasser oder Eis beobachtet werden, eine hohe Komplexität, sind vicinale Diole einfacher. Zunächst wurde Pinakol (2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) auf seine schwingungsspektroskopischen Eigenschaften hin untersucht. [2] [3] Hierbei konnte im 2D-IR-Spektrum ein chemischer Austauschprozess beobachtet werden, der sich durch ein Crosspeakmuster sowohl im Frequenzbereich des Grundzustandsausbleichens als auch in dem der transienten Absorption äußerte. Eine schwingungsspektroskopische Studie mehrerer isotoopenmarkierter Pinakole deckte einen Isotopeneffekt für die Kinetik des ultraschnellen Prozesses auf, für den Fall, dass eine Deuterierung an den Hydroxylgruppen durchgeführt wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden auch hier im Rahmen einer NOA-Simulationen bestimmt. Weiterhin konnten die zweidimensionalen IR-Spektren einer Mischung aus 50% OH- und 50%-OD-Spezies aufzeigen, dass sich sowohl die Geschwindigkeitskonstante, als auch die Intensitätsverhältnisse der Crosspeaks (jeweils im Verhältnis zu ihrem entsprechenden Diagonalpeak) im Vergleich zur Reinsubstanz nicht änderten. Diese experimentellen Beobachtungen in Kombination mit klassischen und quantenchemischen Berechnungen lassen den Schluss zu, dass eine konzertierte Bewegung der Hydroxylgruppen um die C-O-Achse möglich ist. Diese an einen Scheibenwischer erinnernde Flip-Flop-Bewegung ist somit Ursache für das in den zweidimensionalen IR-Spektren beobachtete Crosspeakmuster. Die auf Basis von DFT-Rechnungen ermittelte Energiebarriere lag im Bereich der thermischen Anregung. Weiterhin konnten auch chemische Austauschprozesse in den eng verwandten Systemen von Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzol, siehe Abbildung 1) [4] und Benzpinakol (1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol) beobachtet werden. Auch hier wurde eine Reihe von NOA-Simulationen durchgeführt, um die Austauschrate des ultraschnellen Prozesses zu bestimmen und zu vergleichen. Konnte so im Benzpinakol eine fast identische Zeitkonstante für den Prozess der Flip-Flop-Bewegung ermittelt werden, ergab die Analyse für das Brenzkatechin eine verlangsamte Bewegung und bestätigte damit quantenchemische Berechnungen, die eine im Vergleich zum Pinakol erhöhte Energiebarriere ergaben. Weiterhin konnte durch DFT-Rechnungen belegt werden, dass konische Durchschneidungen entlang der Reaktionskoordinate

des Wasserstoffbrücken-Flip-Flop im Übergangszustand zwischen den adiabatischen $v=1$ Potentialflächen existieren.

Die Interpretation der zeitaufgelösten Experimente der vicinalen Diole legte eine spektroskopische Studie der Stoffklasse der 1,3-Diole nahe. Im Gegensatz zu bereits untersuchten 1,3-Diolen durch Knop [9] [10] konnte für die hier ausgewählten Modellsysteme eine Kopplung auch im zweidimensionalen IR-Spektrum nachgewiesen werden. Die FTIR-Spektren der als Modellsystem ausgewählten Substanzen aus der Stoffklasse der 1,3-Diole zeigten, dass die Energielücke zwischen freiem und gebundenem Hydroxyl größer, die intramolekular ausgebildete Wasserstoffbrücke somit stärker und die Existenz einer Schwingungskopplung wahrscheinlich ist. Um zunächst einen Bezug und eine Vergleichbarkeit zu den untersuchten vicinalen Diolen herzustellen, wurden die Moleküle 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (Derivat zu Pinakol), 1,8-Dihydroxynaphthalin (Derivat zu 1,2-Dihydroxybenzol) [4] und 2-Hydroxymethylphenol mittels zeitaufgelöster 2D-IR-Spektroskopie untersucht; die Lewis-Formeln der verwendeten Modellsysteme sind ebenfalls Abbildung 1 zu entnehmen. Die 2D-IR-Spektren von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol und 1,8-Dihydroxynaphthalin zeigten schon bei frühen Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfragepuls ein Crosspeakmuster an. Die im zweidimensionalen IR-Experiment beobachteten Signalbeiträge konnten im Rahmen der NOA-Simulationen nachgebildet werden und bestätigen damit eine Kopplung der freien und gebundenen Hydroxyle. Durch die geänderte Geometrie der intramolekularen Wasserstoffbrücke im Vergleich zu den vicinalen Diolen erfolgt in den 1,3-Diolen eine Schwingungsanregung der Hydroxyle aus einem gemeinsamen Grundzustand. Da die Kopplungskonstanten im Verhältnis zu Bandenaufspaltung als klein anzusehen sind ($\beta_{12} \ll \omega_1 - \omega_2$), tragen die OH-Streckschwingungen allerdings weiterhin Lokalmodencharakter.

Zuletzt wurden *ortho*-substituierte Phenole auf ihre schwingungsspektroskopischen Eigenschaften untersucht. Da in zeitaufgelösten IR-Experimenten ultraschnelle dynamische Prozesse der über intermolekulare Π -Wechselwirkung formierten Komplexe beobachtet wurden [11], lag der Fokus dieses Projektes auf der Untersuchung eines möglichen intramolekularen chemischen Austauschprozesses, wozu die Systeme 2-Allylphenol und 2-Benzylphenol als Modellsysteme ausgewählt wurden. So sollte in den beiden Systemen durch die Bewegung entlang eines einzigen Torsionswinkels die Möglichkeit bestehen, spektroskopisch die

Umwandlung von freiem zu gebundenem Hydroxyl beobachten zu können. Die hier gewonnenen experimentellen Daten legen nahe, dass innerhalb der Schwingungslebensdauer der OH-Streckschwingung kein chemischer Austausch zu beobachten ist. Die Energiebarriere zwischen freien und über intramolekulare Wasserstoffbrücken verknüpften Spezies muss somit oberhalb der thermischen Anregung liegen, sodass im zur Verfügung stehenden Zeitfenster kein aufkommendes Crosspeakmuster zu identifizieren war.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
1 Einleitung.....	9
2 Grundlagen.....	14
2.1 Wasserstoffbrückenbindungen.....	14
2.2 Pump-Probe-Spektroskopie.....	17
2.3 2D-IR-Spektroskopie in der Frequenz-Frequenz-Domäne.....	18
2.4 2D-IR-Photon-Echo Spektroskopie in der Zeit-Frequenz-Domäne.....	19
2.5 2D-IR-Spektroskopie in der Zeit-Frequenz-Domäne in Pump-Probe-Geometrie.....	20
2.6 Signalbeiträge in 2D-IR-Spektren.....	20
2.7 Theorie der 2D-IR-Spektroskopie für chemischen Austausch.....	24
2.8 Simulation von 2D-IR-Spektren.....	29
2.8.1 Simulation von 2D-IR-Spektren von unabhängigen Oszillatoren.....	32
2.8.2 Simulation von 2D-IR-Spektren mit chemischem Austausch.....	34
2.8.3 Simulation 2D-IR-Spektren von gekoppelten Oszillatoren.....	35
3 Experimenteller Aufbau und Durchführung.....	38
3.1 Versuchsaufbau.....	38
3.2 Durchführung zeitaufgelöster 2D-IR-Experimente.....	41
3.3 Statische FTIR-Spektren und Messzellen.....	44
3.4 Verwendete Chemikalien.....	44
4 2D-IR-Spektroskopie an 18-Krone-6-Monohydrat.....	46
4.1 Einleitung.....	46
4.2 Bindungsmotive.....	46
4.3 2D-IR-Spektren.....	48
4.4 Anisotropie.....	52
4.5 Numerische Simulation.....	55
4.6 Strategie der Konformationssuche.....	58
4.7 Strukturoptimierte Monodentat- und Bidentat-Konformere.....	61
4.8 Übergangszustand der Isomerisierung.....	65
4.9 Zusammenfassung.....	69

5	2D-IR-Spektroskopie an vicinalen Diolen	71
5.1	2D-IR-Spektroskopie an Pinakol	71
5.1.1	Einleitung	71
5.1.2	Herstellung isotopenmarkierter Pinakole	74
5.1.3	2D-IR-Spektroskopie an Pinakol-CH-OH / Pinakol-CD-OH	77
5.1.4	2D-IR-Spektroskopie an Pinakol-CD-OD / Pinakol-CH-OD	83
5.1.5	Simulation	87
5.1.6	Theoretische Berechnungen	93
5.1.7	Ein- und 2D-IR-Spektroskopie einer Pinakol-Isotopenmischung	99
5.1.8	Zusammenfassung	105
5.2	2D-IR-Spektroskopie an Benzpinakol	106
5.2.1	Einleitung	106
5.2.2	Experiment und Simulation	108
5.2.3	Zusammenfassung	110
5.3	2D-IR-Spektroskopie an Brenzcatechin	111
5.3.1	Einleitung	111
5.3.2	Experiment und Simulation	112
5.3.3	DFT-Rechnungen	115
5.3.4	Zusammenfassung	120
5.4	Zusammenfassung	120
6	2D-IR-Spektroskopie an 1,3-Diolen	122
6.1	Einleitung	122
6.2	2D-IR-Spektroskopie an 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol	123
6.2.1	Einleitung	123
6.2.2	Experiment und Simulation	125
6.3	2D-IR-Spektroskopie an 1,8-Dihydroxynaphthalin	130
6.3.1	Einleitung	130
6.3.2	Experiment und Simulation	131

6.4	2D-IR-Spektroskopie an 2-Hydroxybenzylalkohol	135
6.4.1	Einleitung	135
6.4.2	Experiment und Simulation	137
6.5	Vergleich der 1,3-Diole.....	140
6.6	Zusammenfassung.....	142
7	2D-IR-Spektroskopie an substituierten Phenolen	144
7.1	Einleitung	144
7.2	2D-IR-Spektroskopie an 2-Allylphenol	145
7.2.1	Einleitung	145
7.2.2	Experiment und Simulation	146
7.3	2D-IR-Spektroskopie an 2-Benzylphenol.....	148
7.3.1	Einleitung	148
7.3.2	Experiment und Simulation	149
7.4	Zusammenfassung.....	152
8	Diskussion und Ausblick	153
9	Anhang.....	155
10	Literatur.....	157
11	Publikationsliste	171
12	Danksagungen.....	172

1 Einleitung

Die Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse ermöglichte seit Beginn der 1980er-Jahre einen Zugang, die Dynamik von ultraschnellen chemischen Prozessen auf Piko- und Femtosekundenzeitskala in Echtzeit zu beobachten. [12] Durch diesen technologischen Fortschritt konnten Fragestellungen bearbeitet werden, die Antworten beispielsweise zu der Funktionsweise grundlegender biologischer und chemischer Phänomene liefern sollten. Hierzu zählen neben der Anomalie des Wassers beispielsweise auch Prozesse wie molekulare Erkennung, Flexibilität, Schlüssel-Schloss-Prinzip oder Selbstorganisation von supramolekularen Systemen wie Enzymen oder Proteinen.

Da makromolekulare Strukturen durch Wasserstoffbrücken stabilisiert werden, tragen H-Brücken einen erheblichen Anteil an der Funktionalität biologischer Systeme und chemischen Reaktionen. [13] Folglich sind H-Brücken für relevante Vorgänge des menschlichen Lebens verantwortlich [14]. Die Besonderheit von H-Brücken ist, dass deren Bindungsstärke im Bereich von 4 bis 50 kJ/mol liegt und damit deutlich geringer als die der kovalenten Bindungen ist. [15] Dies ermöglicht das reversible Brechen und Knüpfen von H-Brücken auf relativ kurzen Zeitskalen, was für supramolekulare Erkennungsvorgänge insbesondere in biomolekularen Systemen essentiell ist. Bis die im dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerk von Wasser ablaufenden dynamischen Prozesse (inter- und intramolekular) besser verstanden werden konnten, bedurfte es jedoch einer Reihe verschiedener Experimente. Als Sonde, die Dynamik und Geometrie von Wasserstoffbrückenbindungen zu studieren, hat sich dabei die OH-Streckschwingung etabliert. Der Grund dafür ist eine Korrelation zwischen Wasserstoffbrückenbindungs-Stärke bzw. -Geometrie und Frequenz der OH-Streckschwingung. [16] [17] [18] Erste zeitaufgelöste Experimente von Bakker und Mitarbeitern [19] [20] zeigten, wie die der OH-Streckschwingung [21] [22] [23] zugeführte Energie in niederfrequente Moden umverteilt wird. Der Energieübertrag (Schwingungsenergieumverteilung, VER) in das Wasserstoffbrückennetzwerk kann ebenso über die Biegeschwingung [24] [25] [26] erfolgen. Die den Wassermolekülen zugeführte Energie wird resonant an Nachbarmoleküle abgegeben, was mit einem Verlust der Anisotropie der angeregten Probe einhergeht. [27] Dies wird auch als Hüpfen / Springen der Anregung bezeichnet. Neben reinem bzw. deuteriertem Wasser lieferten Versuchsreihen an Mischungen an Isotopomeren des Wassers

(beispielsweise von HOD in H_2O) neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Schwingungsenergieumverteilung. Sind für reines Wasser im IR-Absorptionsspektrum neben symmetrischer auch antisymmetrische Streckerschwingung zu beobachten, zeigt eine 5 %ige Mischung von D_2O in H_2O im Frequenzbereich der OD-Streckerschwingung überwiegend Signalbeiträge deuterierter Hydroxyle des Moleküls HOD. [28] Neben Kopplungen zwischen symmetrischer und antisymmetrischer OH-Streckerschwingung werden dadurch auch Fermi-Resonanzen aus der Streckerschwingung mit dem ersten Oberton der Biegeschwingung unterdrückt. Mit dieser Vorgehensweise konnten die reinen Lebensdauern der OD- bzw. OH-Streckerschwingung (HOD in D_2O bzw. HOD in H_2O) bei Raumtemperatur mit 0.5 ps bis 1.0 ps angegeben werden. [22] [29] Um den Einfluss der Koordinationszahl der Moleküle auf den Mechanismus der Schwingungsenergieumverteilung im Wasserstoffbrückennetzwerk zu studieren, wurden Schwingungslebensdauern von HOD in D_2O über weite Temperatur- und Dichtebereiche bis in die überkritische Phase bestimmt. [30] Der Vorteil beim Erreichen überkritischer Zustände ist, dass unter Vermeidung des flüssig-Gas-Phasenübergangs die Dichte kontinuierlich von der einer Flüssigkeit bis zu Gasphasendichten variiert werden kann. Zeitaufgelöste Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen belegen einen linearen Zusammenhang zwischen anwachsender Schwingungsrelaxationszeit und Abnahme der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels D_2O . [30]

Außer in Wasser wurde auch in Alkoholen die Ausbildung eines mehrdimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerkes nachgewiesen, dessen Dynamik mittels zeitaufgelöster Messtechniken untersucht wurde. Dabei dienten den Arbeitsgruppen von Laubereau [31], Bakker [32] und Fayer [33] [34] die Systeme aus Ethanol- oder Methanol- Mono- bzw. Oligomeren als einfache Modellsysteme wasserstoffverbrückter Netzwerke. Über die Alkoholkonzentration in unpolaren Lösungsmitteln kann dabei gesteuert werden, ob eine Messprobe isolierter Alkoholmoleküle, oder ein mehrdimensionales Wasserstoffbrückennetzwerk aus intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt. So untersuchten Graener et al. in ersten Pump-Probe-Experimenten die Schwingungsrelaxation von Ethanol-Oligomeren im unpolaren Lösungsmittel CCl_4 . [35] Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Untersuchung des Schwingungsenergie transfers, wobei die OH- und CH-Streckerschwingung als Sonde für intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen genutzt wurden. So konnte ein Brechen einzelner Wasserstoffbrücken („vibrational predissociation“) auf einer Pikosekundenzeitskala mit anschließender Reorganisation und auch ein Energietransfer aus

den CH-Moden in die OH-Streckschwingung beobachtet werden. Weitere Arbeiten von Graener et al. [36] mit verbesserter Zeitauflösung zeigten, dass die Zeitkonstante für das Brechen der Wasserstoffbrücken mit ca. 5 ps und der Prozess des Knüpfens von Wasserstoffbrücken mit einer Zeitkonstante von ca. 20 ps angegeben werden kann. Da anhand der Bandenform im IR-Absorptionsspektrum im Bereich der OH-Streckschwingung mehrere Bindungsmotive identifiziert werden konnten, erfolgte in all diesen Experimenten eine bindungsmotivselektive Anregung durch einen spektral schmalbandigen Pumpuls (8 cm^{-1}). Bei Anregung im hochfrequenten Bereich wasserstoffverbrückter Hydroxyle, der aufgrund von Verdünnungsreihen auf Bindungsmotive von Dimeren und Trimeren zurückzuführen ist, wird eine schnelle Rotverschiebung des Ausbleichens bei gleichzeitiger Linienverbreiterung beobachtet. Anhand der Unterschiede zur Anregung im Roten der Absorptionsbande (Tetramere und Pentamere), der mit einem Bindungsbruch der Di- und Trimere verknüpft ist, wurde eine Zeitkonstanten von 20 ps für das Brechen der Wasserstoffbrücken bestimmt.

Um ein pumpinduziertes Brechen des Wasserstoffbrückennetzwerkes zu vermeiden, untersuchten zunächst Levinger et al. [33] und dann Gaffney et al. [37] das Relaxationsverhalten freier, nicht wasserstoffverbrückter Hydroxyle von verdünnten (2.5 mol %) und konzentrierteren (5 mol %), deuterierten Alkohollösungen (Methanol-*d* bzw. Ethanol-*d* und 1-Propanol-*d*) in CCl_4 . Als Sonde zur Untersuchung der Dynamik diente hierbei die OD-Streckschwingung. Das Abklingen der transienten Absorption von freiem Hydroxyl in verdünnter Lösung zeigt einen reinen monoexponentiellen Charakter, wobei für unterschiedliche Alkohole lediglich leichte Abweichungen in der Lebensdauer zu beobachten waren (2.15 ps (Methanol-*d*), 2.04 ps (Ethanol-*d*) und 2.45 ps (1-Propanol-*d*)). Im Vergleich dazu besitzen die Transienten im Grundzustandsausbleichen / stimulierter Emission ($\nu_{\text{Pump}} = \nu_{\text{Probe}}$) aus Messungen mit einer höher konzentrierten Lösung folgende Charakteristika: Die Schwingungsanregung des freien Hydroxyls zeigt eine Relaxation mit ähnlicher Zeitkonstante wie bei niedrig konzentrierten Lösungen, wobei bei späteren Verzögerungszeiten (ca. 5-8 ps) das Ausbleichen in eine Absorption übergeht, um dann mit einer Zeitkonstanten um 20 ps auf ein auf Nanosekunden konstantes Niveau zu relaxieren. Da neben photoangeregten Hydroxylen auch nichtangeregte OHs ähnlicher Wasserstoffbrückengeometrie vorliegen, können die Energielücken der OH-Streckschwingungsübergänge entarten und es erfolgt ein Anregungs-Hopping von einem

Molekül auf das andere. Durch diese Beobachtungen ergibt sich analog zu Graener et al. eine Zeitkonstante für den Wasserstoffbrückenbindungsbruch von 2-3 ps und 20 ps für das Knüpfen von Wasserstoffbrückenbindungen. [35] Die Arbeiten von Levinger und Gaffney zeigen jedoch, dass auch bei Pumpanregung eines freien Hydroxyl-Oszillators ein Bindungsbruch der Wasserstoffbrücke beobachtet werden kann. Die langsamste Komponente in den transienten Signalen auf Nanosekundenzeitskala wurde dabei auf einen Temperaturanstieg innerhalb der Probe, bedingt durch den Laserpuls, zurückgeführt, der jedoch im Zeitintervall der Laserrepetitionsfrequenz über das Lösungsmittel abgeführt wird. Um den Informationsgehalt zeitaufgelöster Pump-Probe-Experimente zu steigern, und neben Kopplungen auch statische sowie dynamische Korrelationen zu visualisieren, eignet sich die zweidimensionale IR-Spektroskopie (2D-IR). [38] [39] Wurde die grundlegende Idee der 2D-IR-Spektroskopie schon 1976 publiziert wurde [40], konnte dies aufgrund technologischer Entwicklungen jedoch erst Ende der 1990er Jahre von Hamm, Lim und Hochstrasser in die Praxis umgesetzt werden. [41] Besonders anschaulich können so die strukturellen Fluktuationen (spektrale Diffusion oder Isomerisierungsprozesse) in den untersuchten Systemen mittels zweidimensionaler IR-Spektren dargestellt werden. [42] [43] Die Dynamik von schwachen intermolekularen Wasserstoffbrücken wurde in der Arbeitsgruppe von Fayer anhand von Bildungs- und Dissoziationsprozessen von Phenol- Π -Komplexen [11] [44] bzw. anhand dynamischer Solvatationsprozesse [45] [46] [47] untersucht. Der Bindungstyp der Π -Komplexierung ist dabei von besonderem Interesse, da er unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen für viele supramolekulare Phänomene wie beispielsweise Wirt-Gast-Komplexierung, molekulare Erkennung, sowie Selbstorganisation verantwortlich ist. Die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Austauschprozesses zwischen freiem und komplexiertem Hydroxyl für den Prozess der Phenol-Benzol-Komplexierung wurde durch den Vergleich von experimentellen und numerisch simulierten Spektren zu 10 ps ermittelt. In den zweidimensionalen IR-Spektren wird dieser Prozess, der weiterhin durch MD-Simulationen und weiteren quantenchemischen Analysemethoden bestätigt wurde, durch das Anwachsen von Nichtdiagonalbeiträgen (Crosspeaks) angezeigt. [48] Experimentell wurde zusätzlich die Abhängigkeit der Komplexierungsgeschwindigkeit von der Stärke der Wasserstoffbrücke (genauer: Wasserstoffbrückenbildungsenthalpie) untersucht, wobei man beobachtete, dass sich die Zeitkonstanten für den

Dissoziationsprozess von 6 ps (Phenol-Brombenzol) bis auf 31 ps (Phenol-Mesitylen) erhöhten.

Um ein tiefergehendes Verständnis für die intramolekulare Wechselwirkung und Dynamik in DNA zu ermöglichen, wurden zunächst Essigsäure-Dimere im unpolaren Lösungsmittel CCl_4 untersucht [49] [50], da dieses Modellsystem nicht die Komplexität vieler DNA-Basenpaare aufweist. Das IR-Absorptionsspektrum im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung zeigt jedoch eine Mannigfaltigkeit schmalbandiger Absorptionen für das symmetrisch aufgebaute Essigsäure-Dimer, in dem intermolekulare $\text{O-H}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücken in C_{2h} -Symmetrie vorliegen. Es existieren mehrere Kopplungsarten, mittels derer versucht wird, dieses Absorptionsverhalten zu erklären: Dazu zählen exzitonische Davydov-Kopplungen zwischen entarteten OH-Streckschwingungen, anharmonische Kopplungen mit niederfrequenten Schwingungsmoden und Fermi-Resonanzen zwischen OH-Streckschwingungsmoden und Kombinations- bzw. Obertönen weiterer intramolekularer Moden. Die im Arbeitskreis Elsaesser durchgeführten Arbeiten ergaben, dass Davydov-Kopplungen nur einen geringen Beitrag zur Bandenaufspaltung liefern. [51] Weitere quantenchemische Rechnungen legten offen, dass die anharmonische Kopplung aus der OH-Streck- und niederfrequenten Dimer-Schwingungsmoden, sowie die bereits angesprochenen Fermi-Resonanzen einen größeren Anteil an der Bandenaufspaltung ergeben. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Untersuchungen zur ultraschnellen Schwingungsdynamik von DNA bei unterschiedlichen Hydratations-Stufen durchgeführt [52], wobei polarisationsabhängige Pump-Probe-Messungen und zugehörige zweidimensionale IR-Spektren zeigten, dass Wassermoleküle bei niedrigem Hydratationslevel (ca. zwei Wassermoleküle pro Basenpaar) mit dem Phosphatrest im DNA-Gerüst wechselwirken. Hierbei wird die Rotation der Wassermoleküle unterdrückt und es kommt zu einer stabilen Geometrie der ausgebildeten intermolekularen Wasserstoffbrücke. Erst mit zunehmender Hydratation nähert sich die Dynamik der geformten Hydrathülle der von flüssigem Wasser an, und es werden typische Merkmale wie die Schwingungsrelaxation in einen spektral blauverschobenen heißen Grundzustand („hot ground state“) sichtbar. Durch Verwenden der (PO_2^-) -Streckschwingung als Sonde konnte einerseits gezeigt werden, dass bei hoher Hydratation intermolekularer Schwingungsenergie transfer auf Femtosekundenzeitskala abläuft und dass sich andererseits mit zunehmender Hydratation die Anzahl von Phosphat-Wasser-H-Brücken vermindert.

Als Modellsystem für intramolekulare Wasserstoffbrücken und einfache lineare Wasserstoffbrückennetzwerke wurden beispielsweise Pinakol-Monomere (2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) in Deuteriochloroform (CDCl_3) mittels zeitaufgelöster Pump-Probespektroskopie untersucht. [53] Im IR-Absorptionsspektrum sind zwei Banden zu erkennen, denen freies bzw. wasserstoffverbrücktes Hydroxyl aus dem vicinalen Diol zugeordnet wurde [54], wobei für gelöstes Pinakol zudem zwei unterschiedliche Konformationen denkbar sind, eine sogenannte *gauche* und eine *trans*-Konfiguration. [55] Bei einer gleichzeitigen breitbandigen Anregung der beiden Schwingungsbanden konnten die Schwingungsrelaxationszeiten der OH-Streckschwingung gebundener ($T_B = 3.5 \text{ ps} \pm 0.4 \text{ ps}$) und freier Hydroxyle ($T_F = 7.4 \text{ ps} \pm 0.5 \text{ ps}$), sowie deren Anharmonizitäten bestimmt werden. Auf den transienten Signalen beobachtete man oszillierende Signalanteile, die auf die Existenz einer anharmonischen Kopplung mit einer niederfrequenten Schwingungsmode zurückgeführt wurden. [53]

2 Grundlagen

2.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Im Allgemeinen können Wasserstoffbrückenbindungen als attraktive Wechselwirkung zwischen einem H-Brücken-Donor und einem Wasserstoffbrücken-Akzeptor beschrieben werden. [56] Bedingt durch die Komplexität und Einzigartigkeit der H-Brücke sind mindestens vier chemische Merkmale nötig, um diese hinreichend genau zu beschreiben: Van-der-Waals-Wechselwirkung (Dispersion/Abstoßung), Kovalenz (Ladungstransfer), Elektrostatik (Säure/Base) und Polarisierung (hart/weich). [57] In den meisten Fällen ist keine der oben genannten Kräfte vorherrschend, sondern die Wasserstoffbrückenbindung ergibt sich aus einer Kombination der Wechselwirkungen. Visuell kann die Klassifizierung der Wasserstoffbrücken auch durch eine Auftragung erfolgen, wobei sich alle Wasserstoffbrücken zwischen dem kovalenten Limit von 40 kcal/mol, dem elektrostatischen Limit von 15 kcal/mol und dem Van-der-Waals-Limit von 0.25 kcal/mol befinden. [15] Als prominente Beispiele sind hierbei $[\text{HF}_2]^-$ für hohen kovalenten, $\text{CH}_4 \cdots \text{Ar}$ für hohen Van-der-Waals- und $\text{NH}_4^+ \cdots \text{Cl}^-$ für hohen elektrostatischen Bindungsanteil zu nennen. Weiterhin erfolgt auch eine grobe Klassifizierung in die Kategorien „sehr starke“, „starke“, „schwache“ und „sehr schwache“ Wechselwirkung, wobei sich sehr starke Wasserstoffbrücken durch

hohen kovalenten und schwache H-Brücken durch hohen Van-der-Waals-Anteil auszeichnen. [15] Wirken hauptsächlich elektrostatische Kräfte, ist von starken Wasserstoffbrücken auszugehen. Um die beschriebenen Definitionen exakt und prägnant zu beschreiben, liefert die internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) (übersetzt aus dem Englischen) für die Definition einer Wasserstoffbrücke folgende Präambel [58]:

„Die Wasserstoffbrücke ist eine anziehende Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom H eines Moleküls oder Molekülfragments X, wobei X elektronegativer ist als H, und einem Atom oder einer Atomgruppe im gleichen oder in einem anderen Molekül, wobei es Belege für eine Ausbildung einer Bindung geben muss.“

Um weiterhin eine Wasserstoffbrückenbindung als solche bezeichnen zu dürfen, müssen laut IUPAC zusätzlich folgende Bedingungen an die Bindung erfüllt sein, die (übersetzt aus dem Englischen) folgendermaßen lauten:

- „Die beteiligten Kräfte zur Ausbildung der Wasserstoffbrücke sind elektrostatischen Ursprungs, sind auf Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor, die zu einer teilweisen kovalenten Bindung führen, oder auf Dispersion zurückzuführen.“
- „Die Atome X und H sind kovalent gebunden, wobei die X-H-Bindung polar ist und mit zunehmender Elektronegativität an Stärke gewinnt.“
- „Der X-H···Y-Winkel ist dabei für gewöhnlich linear (180°), und je näher ein idealer Winkel von 180° erreicht wird, umso stärker ist die Wasserstoffbrücke und umso kürzer ist der H···Y-Abstand.“ (Y ist der Wasserstoffbrücken-Akzeptor)
- „Eine zunehmende X-H-Bindungslänge ist für gewöhnlich mit einer Rotverschiebung der X-H-Absorption im IR-Spektrum und einer Zunahme der IR-Absorptionsquerschnitte verbunden, wobei die X···H-Bindung umso stärker verlängert wird, je stärker die X···Y-Bindung wird. Gleichzeitig entstehen dabei neue Schwingungsmoden, die mit der H···Y-Bindung verbunden sind.“
- „Die X-H···Y-Z-Wasserstoffbrücke führt zu charakteristischen NMR-Signalen, deren Protonenabschirmung durch X-H, bedingt durch Spin-Spin-Kopplungen (X und Y) und durch den Kern-Overhauser-Effekt.“

- „Die Gibbs-Energie der Bildung der Wasserstoffbrücke sollte größer sein als die thermische Energie des Systems, um einen Nachweis für eine Wasserstoffbrückenbindung zu erbringen.“

Die strukturelle Dynamik von Wasserstoffbrückennetzwerken wird durch die IUPAC jedoch nicht angesprochen. Wie in der Einleitung dieser Arbeit formuliert, ist die Beschreibung von H-Brücken komplex, und es bedurfte eine Reihe verschiedenster Experimente um die Eigenschaften von Wasserstoffbrückennetzwerken näher zu beleuchten, wobei sich in vielen Experimenten der Fundamentalübergang der OH-Streckschwingung als geeignete Sonde dafür erwiesen hat, die strukturelle Dynamik von H-verbrückten Systemen in Echtzeit zu beobachten. Der Grund dafür ist die in Abbildung 2 dargestellte Korrelation zwischen momentaner Schwingungsfrequenz und dem O-O-Bindungsabstand in der H-Brücke. Dies soll kurz am Beispiel von HOD in D_2O erläutert werden: Hierzu ist im rechten Teil der Abbildung 2 ein um 90° gedrehtes IR-Absorptionsspektrum von HOD in D_2O im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung gezeigt, auf der linken Seite sind die entsprechenden O-O-Bindungsabstände in der H-Brücke dargestellt. [18] Betrachtet man nun ein Ensemble an HOD-Molekülen, ist zu erkennen, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Bindungsabstände im gesamten Netzwerk vorliegen.

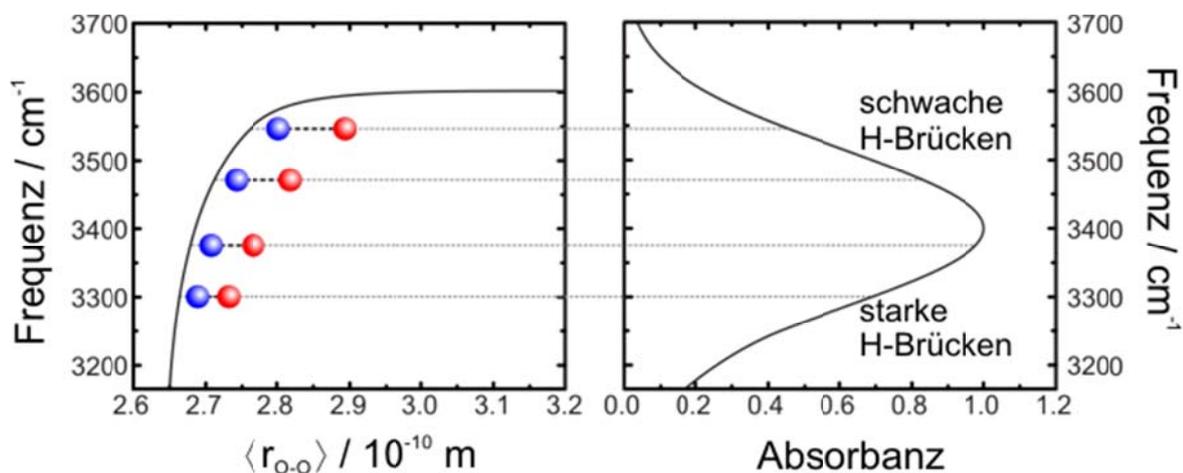


Abbildung 2: O-O-Bindungsabstand und IR-Absorptionsfrequenz der OH-Streckschwingung von HOD (links) und IR-Spektrum von HOD in D_2O (rechts).

Es zeigt sich, dass eine statistische Verteilung von starken (geringer O-O-Abstand) sowie schwachen H-Brücken (großer O-O-Abstand) existiert. Anhand ihrer unmittelbaren

Absorptionsfrequenz kann direkt auf den O-O-Bindungsabstand und somit die vorliegende Wasserstoffbrückengeometrie geschlossen werden. Als geeignete Methode, diese Dynamik in Echtzeit zu beobachten, hat sich die ein- oder zweidimensionale Femtosekundenspektroskopie erwiesen. [59]

2.2 Pump-Probe-Spektroskopie

Allgemein erfolgen in einem Pump-Probe-Experiment zwei wichtige Ereignisse: Eine Anregung (Pumpimpuls) erzeugt eine Störung des im thermischen Gleichgewicht befindlichen Systems. Im zweiten Ereignis wird die zeitliche Entwicklung der zugeführten Störung mittels eines zeitlich variabel verzögerten Lichtpulses (Probepuls) abgefragt. Als Sonde für Dynamiken im Bereich des mittleren infraroten Spektralbereichs sind Schwingungen, bzw. deren Übergänge in/aus angeregten Zuständen, geeignet. Die zu bestimmende Messgröße im Experiment ist dabei die zeitabhängige Änderung der optischen Dichte ΔOD in Abhängigkeit von Verzögerungszeit τ zwischen Pump- und Probe-Puls und der Probefrequenz ω , die sich aus den detektierten Signalintensitäten folgendermaßen berechnet:

$$\Delta OD(\omega) = -\log\left(\frac{I_{MP}(\omega)}{I_{OP}(\omega)}\right) \quad 2-1$$

Um die Signalbeiträge mit (MP) und ohne Pump-Puls (OP) miteinander vergleichen zu können, ist die Verwendung einer sogenannten Chopperscheibe nötig. Diese Lochscheibe dreht sich mit einer auf die Repetitionsrate des Lasersystems angepassten Geschwindigkeit und lässt somit den Pumpimpuls entweder passieren oder blockt ihn ab. Unter Verwendung eines Referenzstrahls (I_0), für Details siehe Kapitel 2.3, ergibt sich die differentielle optische Dichte nach:

$$\Delta OD(\omega) = -\log\left(\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}\right)_{MP} + \log\left(\frac{I(\omega)}{I_0(\omega)}\right)_{OP} \quad 2-2$$

Mit hinreichend kurzen Pulsdauern kann somit die zeitliche Entwicklung der Populationsdynamik, beispielsweise wasserstoffverbrückter Netzwerke, in Echtzeit beobachtet werden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden nun die zu beobachtenden Signalbeiträge und verschiedene Messtechniken vorgestellt.

2.3 2D-IR-Spektroskopie in der Frequenz-Frequenz-Domäne

Experimentell konnten die ersten zweidimensionalen IR-Spektren Ende der 1990er Jahre realisiert werden. [41] Sie basieren auf einem klassischen sogenannten zeitaufgelösten Pump-Probe-Experiment, wobei der in Abbildung 3 schematisch dargestellte Versuchsaufbau verwendet wurde:

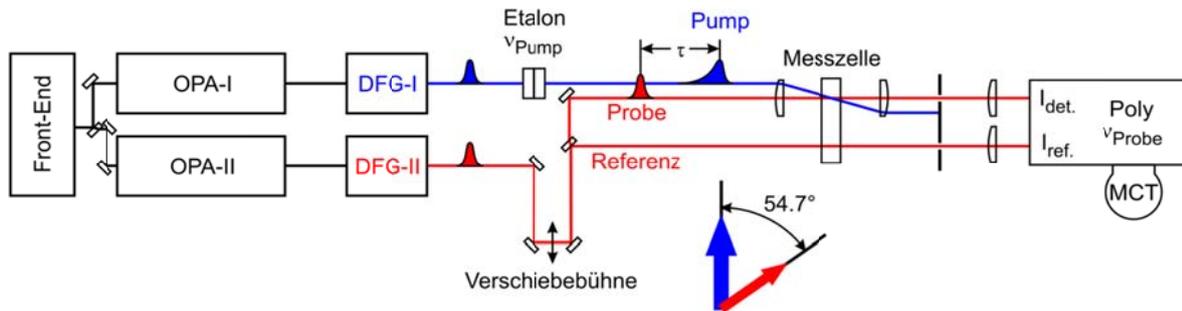


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur zweidimensionalen IR-Spektroskopie: Aufteilung in zwei Pulszüge; variable Zeitverzögerung des Probestrahl und räumliche Überlagerung mit Anregungspuls in der Messzelle mit anschließender Detektion.

Die aus dem gepulsten Lasersystem (Front-End) austretenden Lichtpulse werden in zwei separate Pulszüge aufgeteilt. Sowohl Pump- als auch Probestrahl werden durch nichtlineare optische Prozesse (Optisch-Parametrische-Verstärkung (OPA), Differenz-Frequenz-Generierung (DFG)) auf die benötigten Frequenzbereiche (im Rahmen dieser Arbeit MIR) eingestellt. Eine motorisierte Verschiebebühne ermöglicht es, Pump- und Probestrahl variabel gegeneinander zu verzögern. Um eine schmalbandige Anregung durch den Pumpstrahl zu gewährleisten, durchläuft dieser ein Fabry-Pérot-Interferometer (Etalon), wird dann in die Messzelle fokussiert und danach abgeblockt.

Mittels eines Strahlteilers wird aus dem Probestrahl der sogenannte Referenzstrahl abgezweigt. Während der Probestrahl dasselbe Messvolumen wie der Pumpstrahl durchläuft, passiert der Referenzstrahl seitlich versetzt durch die Messzelle und in der Pulsfolge als erstes. Diese Vorgehensweise eignet sich um Schwankungen im ausgegebenen Messsignal zu vermindern. Der Einfluss von Puls-zu-Puls-Schwankungen im Messbetrieb wird eliminiert, da jede detektierte Signalstärke auf die Intensität des Referenzstrahls (I_0) bezogen wird. Probe- und Referenzstrahl werden mittels eines Polychromators dispersiert und auf einen zweizeiligen Detektor abgebildet. Überlagern sich Probe- und Pumpstrahl nun räumlich in der Messzelle, kann aus dem frequenz aufgelösten Signal von Probe- und Referenzstrahl

eine pumpinduzierte Veränderung der Absorption gemessen werden, wobei der Zeitpunkt, in dem sich Pump- und Probepuls in der Messzelle zeitlich überlagern nominal als Zeitnullpunkt $\tau = 0$ bezeichnet wird. Um Signalbeiträge der Eigenrotation von Molekülen auszuschalten, besitzen Pump- und Probestrahl eine relative Polarisation von 54.7° (magischer Winkel) zueinander.

2.4 2D-IR-Photon-Echo Spektroskopie in der Zeit-Frequenz-Domäne

In der Versuchsgeometrie der zweidimensionalen IR-Photon-Echo-Spektroskopie werden drei ultrakurze Lichtpulse (A, B und C) benötigt. Diese müssen analog zur Frequenz-Frequenz-Technik auf den Frequenzbereich der zu untersuchenden Schwingungsbanden eingestellt werden. Die Pulse können zueinander zeitlich verzögert werden, wobei t_1 als Kohärenz-Zeit zwischen A und B, t_2 als Populations-Zeit zwischen B und C bezeichnet wird. [60] Alle Pulse werden in der Messzelle zum räumlichen Überlapp gebracht, wobei neben den eingestrahnten Pulsen (k_1, k_2 und k_3) zwei phasenangepasste Pulse beobachtet werden können ($-k_1 + k_2 + k_3$ und $k_1 - k_2 + k_3$). Der erste Puls in der nun durchgeführten Pulsfolge erzeugt eine Kohärenz, so dass die Oszillatoren in Phase schwingen. In Systemen, in der sich die makroskopische Struktur der zu untersuchenden Substanz ändert, wird in diesem Schritt die zum Anregungszeitpunkt vorliegende Struktur markiert. Unterscheiden sich die nun angeregten Schwingungszustände bedingt durch ihre lokale Umgebung, geht die Kohärenz nach der Pulseinwirkung verloren (free induction decay). [61]

Die Einwirkung eines zweiten Pulses nach einer Dauer t_1 speichert die Phaseninformation, damit auch die Informationen über die räumliche Umgebung und Besetzung von Grund- und erstem angeregten Zustand, die durch den ersten Puls initiiert wurde. An diesem Zeitpunkt startet nun die Besetzungsdynamik in den markierten Spezies. Ein dritter Puls erzeugt nach einer Wartedauer τ eine weitere Kohärenz. Sind die Oszillatoren zwar nicht in Phase, wird durch den dritten Puls in der Pulsfolge aber ein Prozess der Rephasierung gestartet. Nach einer weiteren Wartedauer τ schwingen die Oszillatoren wieder in Phase, womit ein auf makroskopischer Ebene oszillierendes elektrisches Feld verbunden ist, das nun Licht emittiert (Echo). Schwingen die Oszillatoren nicht mehr in Phase endet auch die Emission dieses sogenannten Echos. Dieser ultrakurze Lichtpuls unterscheidet sich in der Abstrahlrichtung von den drei eingestrahnten Pulsen und wird mit einem „lokalen Oszillator“ überlagert. Nun kann das emittierte Licht in einem Monochromator dispergiert und durch ein

MCT-Array detektiert werden. Während sich die Probe-Achse in der Darstellung eines zweidimensionalen IR-Spektrums direkt aus den Messdaten ergibt, muss die Pump-Achse durch eine Fourier-Transformation der Daten aus den Kohärenzzeiten zwischen den ersten beiden Pulsen berechnet werden.

2.5 2D-IR-Spektroskopie in der Zeit-Frequenz-Domäne in Pump-Probe-Geometrie

Unterschiede und Vorteile der Fourier-Transform 2DIR gegenüber der Versuchsgeometrie in der Frequenz-Frequenz-Domäne wurden von Cervetto et al. [60] und DeFlores [62] beschrieben. Die Vielfalt der Anwendung von zweidimensionaler IR-Spektroskopie wurde von Noda und Ozaki zusammengefasst. [63] In der Versuchsgeometrie in der Frequenz-Frequenz-Domäne kommt ein Etalon für die Erzeugung spektral schmalbandiger Anregungspulse zum Einsatz. Dieses wird im Versuchsaufbau der Frequenz-Frequenz-Domäne durch ein modifiziertes Mach-Zehnder-Interferometer ersetzt, wobei die beiden Pulszüge von Pump und Probe auch zueinander zeitverzögert werden. Das in das Interferometer eintreffende Licht wird zunächst aufgeteilt, um dann zwei räumlich überlagerte, mit der Kohärenzzeit t_l zueinander verzögerte, Pulse auszugeben. So stehen für die Überlappung in der Messzelle drei Pulse zur Verfügung. Durch die Anordnung im Interferometer müssen aber nur zwei Strahlengänge zur räumlichen Überlagerung in der Messzelle gebracht werden. Als Folge davon ist jedoch das emittierte Signal (Echo) mit dem Strahlengang des Probestrahls überlagert. Die Detektion erfolgt analog zur Photon-Echo-Methode in der Zeitdomäne, und somit muss ebenfalls, um eine zweidimensionale Darstellung in der Frequenzdomäne zu erreichen, eine Fourier-Transformation der optischen Dichten als Funktion der Kohärenzzeit t_l zwischen den ersten beiden Pulsen durchgeführt werden. Die beiden großen Vorteile dieser Versuchsgeometrie gegenüber der in Kapitel 2.4 bzw. 2.3 beschriebenen 2DIR-Spektroskopie sind eine verbesserte Zeitauflösung und eine Verkürzung der Messdauer.

2.6 Signalbeiträge in 2D-IR-Spektren

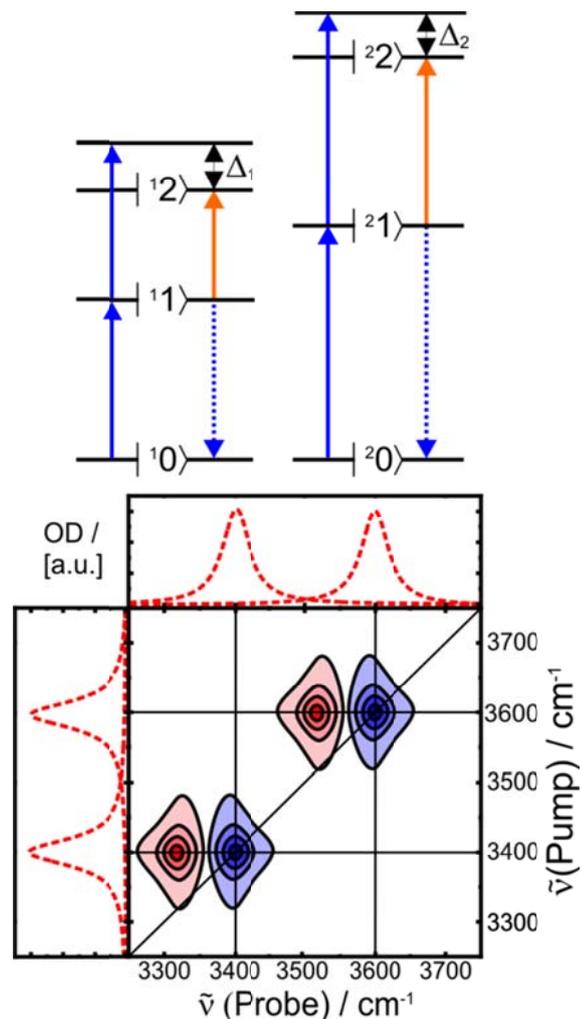
Gleichung 2-2 definierte bereits die differentielle optische Dichte. In einem zweidimensionalen IR-Spektrum wird die differentielle optische Dichte bei einer festen Wartezeit τ als Funktion der Probe- und der Pumpfrequenz aufgetragen. Die Pumpachse ist die y -Achse und die Probeachse die x -Achse in der Auftragung. Als Form der Darstellung

haben sich Konturliniendiagramme etabliert, in denen Höhenlinien und eine farbige Abstufung eine einfache Unterscheidung der Signalbeiträge ermöglichen. Um die einzelnen Signalbeiträge den Schwingungsbanden besser zuordnen zu können, ist das Einfügen eines stationären FTIR-Spektrums der untersuchten Messprobe oberhalb und seitlich auf der Probe- bzw. der Pump-Achse des 2D-Plots hilfreich. Im Folgenden wird nun anhand von drei Beispielen diskutiert, welche Signalbeiträge in zweidimensionalen IR-Spektren zu beobachten sind:

I. Zwei unabhängige Oszillatoren :

In Abbildung 4 ist das Termschema für die möglichen Übergänge zweier unabhängiger anharmonischer Oszillatoren (oben) und ein entsprechendes zweidimensionales IR-Spektrum (unten) dargestellt. Ist ein schmalbandiger Pumpimpuls im 2D-IR-Experiment mit einem der Schwingungsübergänge $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ resonant (blauer Pfeil), kommt es zu einer Anregung, und somit zu einer zusätzlichen Bevölkung des ersten angeregten Zustandes $|1\rangle$. Ein mit Zeitverzögerung eingestrahelter Probestrahl kann somit auf dem Übergang $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ eine Entvölkerung (Grundzustandsausbleichen), auf dem Übergang $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ eine zusätzliche Besetzung detektieren (transiente Absorption), die aufgrund der anharmonischen Verschiebung (Δ_1 bzw. Δ_2) rotverschoben ist (roter Pfeil). Gleichzeitig initiiert der Probestrahl den Prozess der stimulierten Emission (gestrichelter blauer Pfeil), bei dem es zu einer Entvölkerung des ersten angeregten und zu einer Besetzung des Grundzustandes $|0\rangle$ kommt. Hierbei wird Licht emittiert, das der Frequenz des Übergangs $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ entspricht und folglich ein zusätzliches Ausbleichsignal darstellt.

Besitzen diese beiden unabhängigen Schwingungen bei den Frequenzen z.B. von 3400 und 3600 cm^{-1} ihr Absorptionsmaximum, sieht das zweidimensionale IR-Spektrum wie folgt aus (siehe Abbildung 4 unten): Auf der Diagonalen zwischen Pump und Probeachse werden bei 3400 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} durch das Grundzustandsausbleichen/ stimulierte Emission negative Signalbeiträge detektiert, die auch als Diagonalbeiträge bezeichnet werden. Diesen wird, je mit steigendem Betrag des Signals, ein zunehmend intensiveres Blau zugeordnet.



Die zusätzliche Besetzung des ersten angeregten Zustandes (transiente Absorption) wird anhand des anharmonisch rotverschobenen Signalbeitrages bei niedrigeren Frequenzen sichtbar. Hier wird ein von ΔOD abhängiges Rot für positive Signalbeiträge verwendet. Bei Anregung eines harmonischen Oszillators könnte kein Signal beobachtet werden, da sich alle transienten Signalbeiträge gegenseitig aufheben.

Abbildung 4: Termschemata (oben) und zweidimensionales IR-Spektrum (unten) für zwei unabhängige Molekülschwingungen.

II. Zwei gekoppelte Schwingungen:

Das Termschema für zwei koppelnde Schwingungen ist in Abbildung 5 links dargestellt. Durch die Kopplung bilden die beiden Schwingungen einen gemeinsamen Grundzustand $|00\rangle$. Die angeregten Zustände der beiden Schwingungen werden mit $|01\rangle$ bzw. $|10\rangle$ bezeichnet. In den zugehörigen zweidimensionalen IR-Spektren werden zusätzlich zu den Diagonalbeiträgen im Bereich des Grundzustandsausbleichens auch sogenannte Off-Diagonalbeiträge sichtbar. Neben der Besetzung angeregter Zustände $|01\rangle$ bzw. $|10\rangle$ kann auch ein Kombinationston $|11\rangle$ bevölkert werden. Die Übergänge der Zustände $|01\rangle$ bzw. $|10\rangle$ in den Zustand $|11\rangle$ werden bereits bei frühesten Verzögerungszeiten als Absorption (positives Signal (rot)) sichtbar.

III. Zwei chemisch austauschende Spezies:

Die Umwandlung beispielsweise von *trans*- in *gauche*-Konformere wird auch als chemischer Austausch bezeichnet. Chemisch austauschende Spezies werden formal wie eigenständige Oszillatoren behandelt (Fall I.). Somit sind im zugehörigen Termschema in Abbildung 5 (oben rechts) zwei unabhängige anharmonische Oszillatoren schematisch dargestellt. Diese besitzen jeweils unabhängige Grund- und angeregte Zustände. Bei Anregung werden somit Signalbeiträge durch das Grundzustandsausbleichen/ stimulierte Emission und transienter Absorption sichtbar. Ist die Kinetik der Umwandlung hinreichend langsam, sind bei frühen Verzögerungszeiten nur Diagonalbeiträge sichtbar. Somit ähneln 2DIR-Spektren chemisch austauschender Spezies bei frühen Verzögerungszeiten jenen von unabhängigen anharmonischen Oszillatoren. Erst mit zunehmender Verzögerungszeit wandeln sich beispielsweise Konformere um ($|^11\rangle$ nach $|^21\rangle$ oder $|^10\rangle$ nach $|^20\rangle$ und umgekehrt), was durch Crosspeaks angezeigt wird. Während die Signalstärke der Diagonalpeaks proportional zur Anzahl der angeregten Moleküle ist, verhält sich die Crosspeak-Intensität aber proportional zur Anzahl der chemisch austauschenden Moleküle. Daher nimmt die differentielle optische Dichte der Off-Diagonalbeiträge mit zunehmender

Verzögerungszeit (hier auch: Reaktionszeit) im Verhältnis zum Diagonalpeak zu. Das in Abbildung 5 rechts dargestellte 2DIR-Spektrum repräsentiert einen 2DIR-Konturplot späterer Verzögerungszeit.

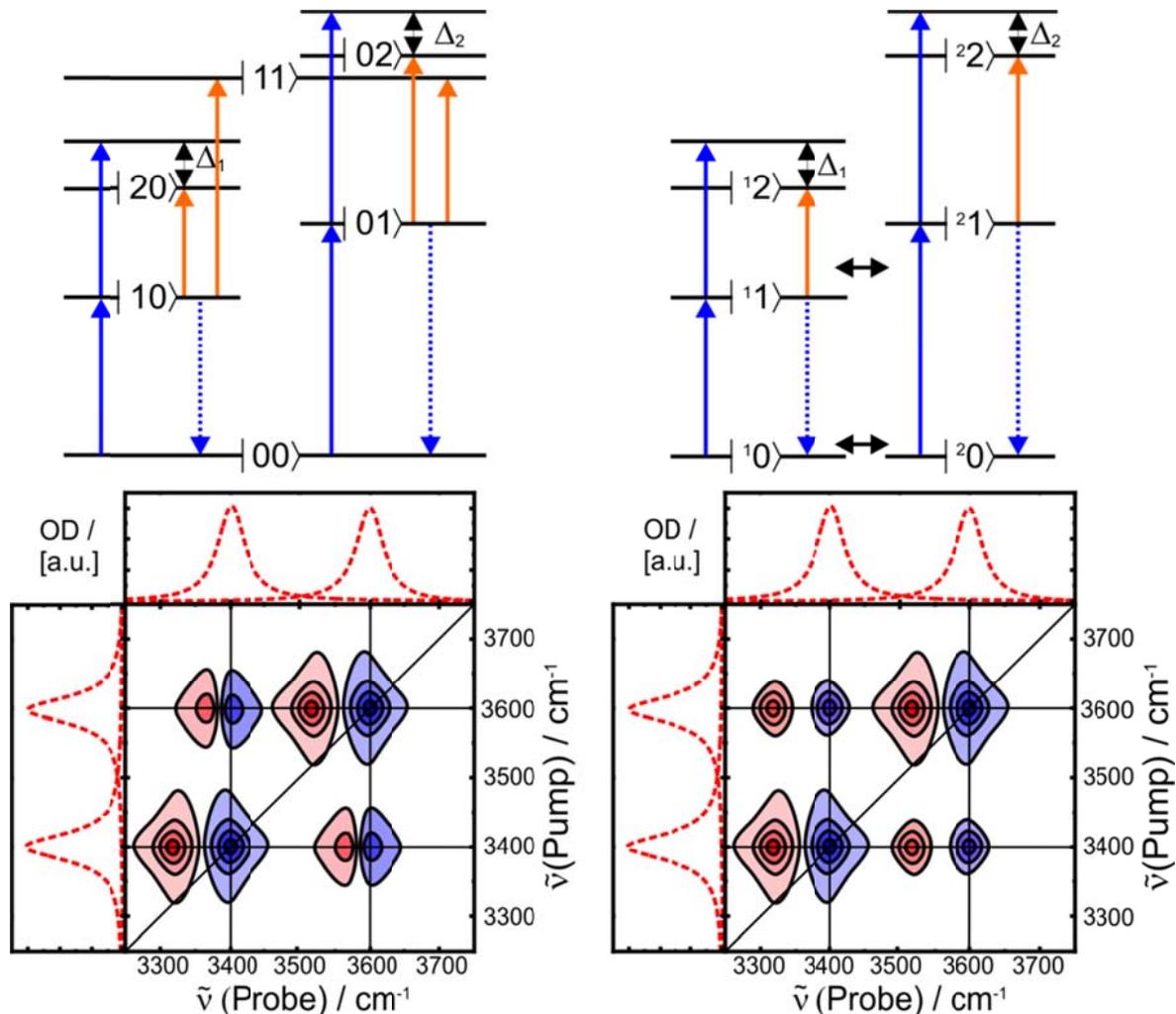


Abbildung 5: Termschemata (oben) und zweidimensionale IR-Spektren (unten) für zwei gekoppelte Molekülschwingungen (links) und zwei chemisch austauschende Spezies (rechts); die Nichtdiagonalbeiträge in zweidimensionalen IR-Spektren mit chemischen Austausch wachsen mit zunehmender Verzögerungszeit im Verhältnis zum Diagonalpeak an.

2.7 Theorie der 2D-IR-Spektroskopie für chemischen Austausch

Die nichtlineare Antworttheorie (engl. „nonlinear response theory“) liefert die mathematische Beschreibung der nichtlinearen Spektroskopie. Die damit verbundenen Phänomene wie beispielsweise Linienverbreiterungsmechanismen, oder die numerische Simulation in Systemen mit chemischem Austausch wurden intensiv von Mukamel [7],

Hamm [64], Hamm/Zanni [42], Cho [65] bzw. Fayer [43] beschrieben. Dieses Kapitel soll, aufbauend auf den theoretischen Betrachtungen von Hamm und Zanni, die Theorie des chemischen Austausches beschreiben. Die Vergabe der Variablen folgt dabei ebenfalls nach Referenz [42].

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie erzeugt im Versuchsaufbau der zweidimensionalen IR-Spektroskopie eine Abstrahlung einer Polarisation dritter Ordnung $P^{(3)}$, als Funktion des elektrischen Feldes E , der Kohärenzzeit (t_1), der Populationszeit (t_2) und Detektionszeit (t_3) gemäß [42]

$$P^{(3)}(t) \propto \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \cdot E(t-t_3)E(t-t_3-t_2)E(t-t_3-t_2-t_1) \cdot R^{(3)}(t_3, t_2, t_1) \quad 2-3$$

Dabei ist $R^{(3)}$ die Antwortfunktion dritter Ordnung und es gilt mit der Dichtematrix ρ und dem Dipoloperator $\hat{\mu}$: [42]

$$R^{(3)}(t_3, t_2, t_1) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \langle \hat{\mu}(t_3+t_2+t_1)[\hat{\mu}(t_2+t_1), [\hat{\mu}(t_1), [\hat{\mu}(0), \rho(-\infty)]]] \rangle \quad 2-4$$

Mit den Übergängen bei ω_{01} und ω_{12} , wobei die anharmonische Verschiebung Δ deutlich kleiner als die Schwingungsfrequenz ist, ergeben sich bei Annahme gleicher Linienverbreiterungsfunktionen $g(t)$ folgende rephasierende und nicht-rephasierende Antwortfunktionen für die Diagonalbeiträge in zweidimensionalen IR-Spektren: [42]

$$R_{1,2,3} = 2i\mu_{01}^4 \left(e^{-i\omega_{01}(t_3-t_1)} - e^{-i((\omega_{01}-\Delta)t_3-\omega_{01}t_1)} \right) \cdot e^{-g(t_1)+g(t_2)-g(t_3)-g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)+g(t_1+t_2+t_3)} \quad 2-5$$

$$R_{4,5,6} = 2i\mu_{01}^4 \left(e^{-i\omega_{01}(t_3+t_1)} - e^{-i((\omega_{01}-\Delta)t_3+\omega_{01}t_1)} \right) \cdot e^{-g(t_1)-g(t_2)-g(t_3)+g(t_1+t_2)+g(t_2+t_3)-g(t_1+t_2+t_3)} \quad 2-6$$

Um nun die Antwortfunktionen für die chemisch austauschenden Spezies zu erhalten, wird ein kinetisches Modell angenommen, welches eine Gleichgewichtsreaktion zwischen zwei Spezies A und B mit der Geschwindigkeitskonstante k_{AB} für die Umwandlung von A nach B (bzw. k_{BA} für die Umwandlung von B nach A) beinhaltet. Nach dem Hinzufügen einer Populationsrelaxation mit identischen Schwingungsrelaxationszeiten T_l für A und B ergibt sich die zeitliche Besetzung der Spezies A und B aus [42]

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{AB} - 1/T_1 & k_{BA} \\ k_{AB} & -k_{BA} - 1/T_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_A \\ n_B \end{pmatrix} \quad 2-7$$

mit der Lösung [42]

$$n_A(t_2) = \Gamma_{AA}(t_2) \cdot n_A(t_2 = 0) + \Gamma_{BA}(t_2) \cdot n_B(t_2 = 0) \quad 2-8$$

$$n_B(t_2) = \Gamma_{AB}(t_2) \cdot n_A(t_2 = 0) + \Gamma_{BB}(t_2) \cdot n_B(t_2 = 0) \quad 2-9$$

wobei sich folgende Parameter ergeben: [42]

$$\Gamma_{AA}(t_2) = \frac{k_{BA} \cdot \exp\left(-\frac{t_2}{T_1}\right) + k_{AB} \cdot \exp\left(-\left(k_{AB} + k_{BA} + \frac{1}{T_1}\right) \cdot t_2\right)}{k_{AB} + k_{BA}} \quad 2-10$$

$$\Gamma_{BA}(t_2) = \frac{k_{BA} \cdot \left(\exp\left(-\frac{t_2}{T_1}\right) - \exp\left(-\left(k_{AB} + k_{BA} + \frac{1}{T_1}\right) \cdot t_2\right)\right)}{k_{AB} + k_{BA}} \quad 2-11$$

$$\Gamma_{BB}(t_2) = \frac{k_{AB} \cdot \exp\left(-\frac{t_2}{T_1}\right) - k_{BA} \cdot \exp\left(-\left(k_{AB} + k_{BA} + \frac{1}{T_1}\right) \cdot t_2\right)}{k_{AB} + k_{BA}} \quad 2-12$$

$$\Gamma_{AB}(t_2) = \frac{k_{AB} \cdot \left(\exp\left(-\frac{t_2}{T_1}\right) - \exp\left(-\left(k_{AB} + k_{BA} + \frac{1}{T_1}\right) \cdot t_2\right)\right)}{k_{AB} + k_{BA}} \quad 2-13$$

Für die Diagonalbeiträge (AA bzw. BB) ergeben sich dann folgende rephasierende [42]

$$R_{AA} = i\mu_A^4 \left(e^{-i\omega_A(t_3-t_1)} - e^{-i((\omega_A-\Delta)t_3-\omega_A t_1)} \right) \cdot \Gamma_{AA}(t_2) \cdot e^{-g(t_1)+g(t_2)-g(t_3)-g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)+g(t_1+t_2+t_3)} \quad 2-14$$

$$R_{BB} = i\mu_A^4 \left(e^{-i\omega_B(t_3-t_1)} - e^{-i((\omega_B-\Delta)t_3-\omega_B t_1)} \right) \cdot \Gamma_{BB}(t_2) \cdot e^{-g(t_1)+g(t_2)-g(t_3)-g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)+g(t_1+t_2+t_3)} \quad 2-15$$

bzw. nicht-rephasierende Antwortfunktionen: [42]

$$R_{AA}' = i\mu_A^4 \left(e^{-i\omega_A(t_3+t_1)} - e^{-i((\omega_A-\Delta)t_3+\omega_A t_1)} \right) \cdot \Gamma_{AA}(t_2) \cdot e^{-g(t_1)-g(t_2)-g(t_3)+g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)-g(t_1+t_2+t_3)} \quad 2-16$$

$$R_{BB}' = i\mu_A^4 \left(e^{-i\omega_B(t_3+t_1)} - e^{-i((\omega_B-\Delta)t_3+\omega_B t_1)} \right) \cdot \Gamma_{BB}(t_2) \cdot e^{-g(t_1)-g(t_2)-g(t_3)+g(t_1+t_2)-g(t_2+t_3)-g(t_1+t_2+t_3)} \quad 2-17$$

Die Antwortfunktionen für die Anti-Diagonalbeiträge lauten: [42]

$$R_{AB} = i\mu_A^2\mu_B^2 \left(e^{-i(\omega_B t_3 - \omega_A t_1)} - e^{-i((\omega_B - \Delta)t_3 - \omega_A t_1)} \right) \cdot \Gamma_{AB}(t_2) \cdot e^{-g(t_1)} \cdot e^{-g(t_3)} \quad 2-18$$

$$R_{BA} = i\mu_A^2\mu_B^2 \left(e^{-i(\omega_A t_3 - \omega_A t_1)} - e^{-i((\omega_A - \Delta)t_3 - \omega_A t_1)} \right) \cdot \Gamma_{BA}(t_2) \cdot e^{-g(t_1)} \cdot e^{-g(t_3)} \quad 2-19$$

Als übersichtliche Möglichkeit die Pulsfolge und deren molekulare Antwort im Experiment visuell darzustellen, haben sich doppelstrahlige Feynman-Diagramme etabliert. [42] [43] [66] Sie beschreiben die konsekutiven Materie-Feld-Wechselwirkungen und die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix des Systems in Anwesenheit der Felder. Für das Verständnis dieser Diagramme sind folgende Regeln zu beachten:

- Die Zeitachse verläuft von unten nach oben
- Die beiden vertikalen Stränge repräsentieren die *ket* und *bra*-Seite der Dichtematrix
- Horizontale Linien deuten Wechselwirkungen an
- Pfeile, die zum Doppelstrang hin zeigen deuten ein Absorptions-, nach außen zeigende Pfeile ein Emissions-Ereignis an

Mit diesen Diagrammen können die Ereignisse des Grundzustandsausbleichens (R_2+R_3), der stimulierten Emission (R_1+R_4) und der Absorption aus dem ersten angeregten Zustand (R_3+R_6) dargestellt werden, siehe Abbildung 6. Beschrieben sind die Übergänge in einem drei-Niveau-System; die Feynman-Diagramme in den Teilabbildungen A und B repräsentieren die Abläufe in Systemen ohne chemischen Austausch, C und D zeigen die Feynman-Diagramme für stimulierte Emission, Grundzustandsausbleichen und transiente Absorption für chemischen Austausch von den Spezies *A* nach *B*. Hierbei ist zu beachten, dass die chemisch austauschenden Spezies innerhalb der Konversionszeit eventuell mehrere chemische Austauschprozesse durchlaufen können (Hin-Rück-Hin- etc.). Die entsprechenden angegebenen Feynman-Diagramme mit chemischem Austausch gelten somit für einen oder eine ungerade Anzahl an Austauschprozessen. Der Vollständigkeit halber sind in Abbildung 6 alle Feynman-Diagramme angegeben, die zur Beschreibung eines Systems mit chemischem Austausch nötig sind. [42] [43]

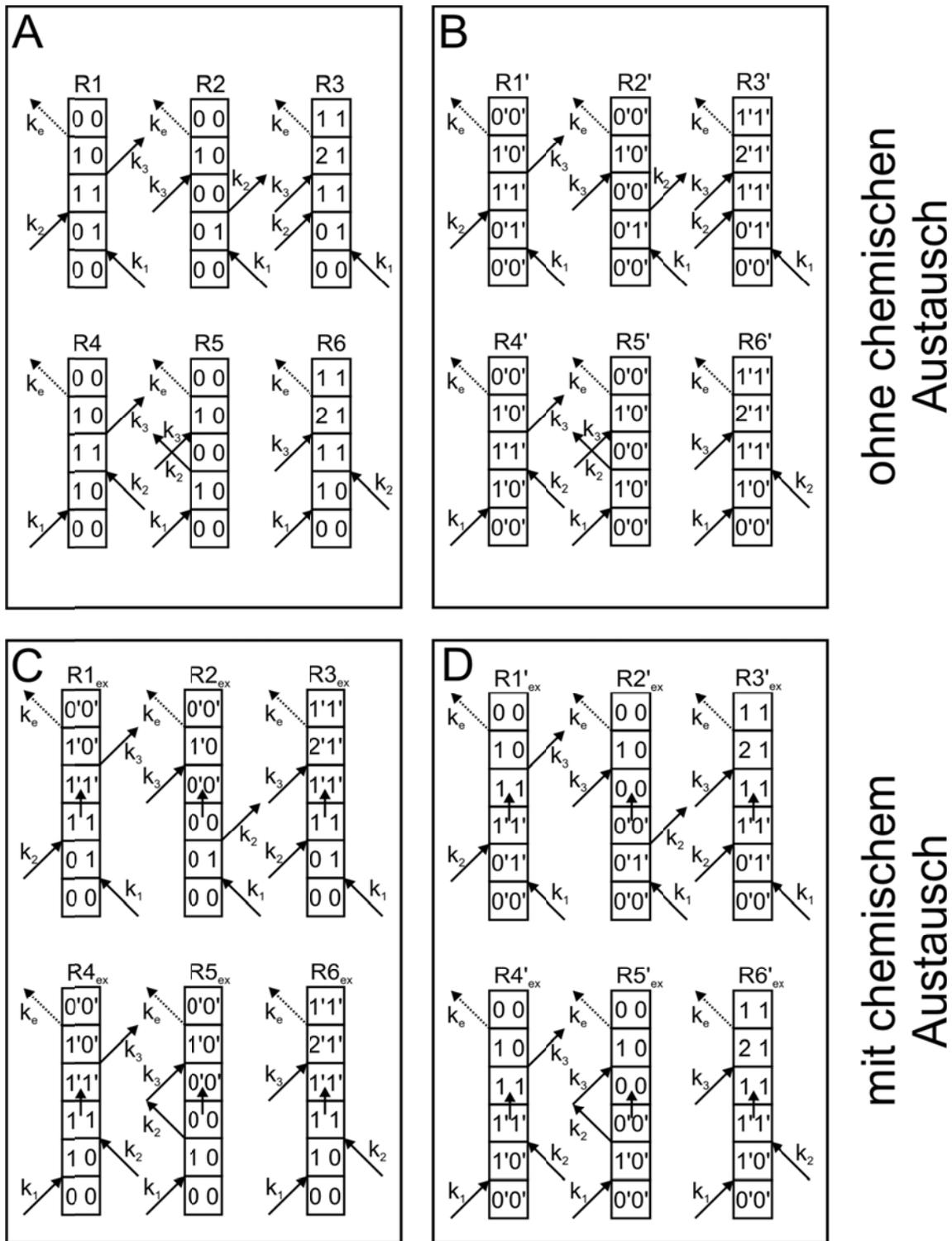


Abbildung 6: Übersicht der doppelseitigen Feynman-Diagramme für ein drei-Niveau-System ohne (Teilabbildungen A und B) und mit chemischem Austausch (Teilabbildungen C und D) für zwei Spezies: $R_1 + R_4$: Stimulierte Emission, $R_2 + R_5$: Grundzustandsausbleichen und $R_3 + R_6$: transiente Absorption.

2.8 Simulation von 2D-IR-Spektren

Zur Nachbildung experimentell erhaltener Daten haben sich numerische Simulationen, die auf der Anwendung der nichtlinear-optischen Antworttheorie dritter Ordnung basieren, etabliert. Eine wichtige Komponente dieser numerischen Simulationen ist die Auswahl eines geeigneten kinetischen Modells. Für die drei in Kapitel 2.6 gezeigten Szenarien aus der zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie (unabhängige Oszillatoren, chemisch austauschende Spezies und gekoppelte Schwingungen) sind die beiden folgenden kinetischen Modelle geeignet:

- Direkte Relaxation in den Grundzustand:

Der Grundzustand eines unabhängig schwingenden Oszillators wird pumpinduziert entvölkert. Hierbei erfolgt eine Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustandes, wobei die Bevölkerung des ersten angeregten Zustands direkt nach der Pumpimpuls-Einwirkung maximal ist. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt. Nach der Pumpanregung folgt als zweiter Schritt die Schwingungsrelaxation. Dieser Prozess der Entvölkerung kann durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden, wobei für die Reaktionsrate k_1 gilt: $k_1 = 1/T_1$ [67]:

$$\frac{d[|1\rangle](t)}{dt} = -k_1 \cdot [1] \quad 2-20$$

Dementsprechend erfolgt die Bevölkerung des Schwingungsgrundzustandes:

$$\frac{d[|0\rangle](t)}{dt} = k_1 \cdot [1] \quad 2-21$$

Dieses kinetische Modell wird für die Simulation derartiger Schwingungsbanden verwendet, deren beobachtete Relaxation aus dem ersten angeregten Zustand zur Wiederbevölkerung des Schwingungsgrundzustandes

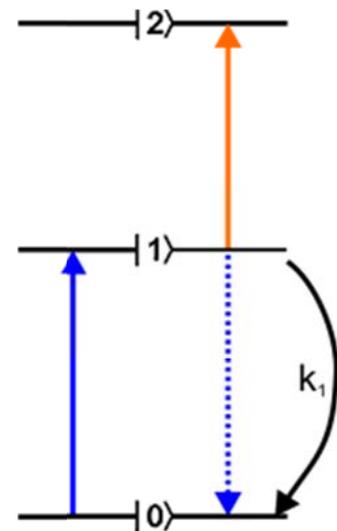


Abbildung 7: Schematische Darstellung des kinetischen Modells für einen unabhängigen Oszillator mit direkter Relaxation in den Grundzustand.

führt, siehe Abbildung 7. In der Regel gilt dies beispielsweise für nicht wasserstoffverbrückte Oszillatoren.

- Besetzung eines heißen Grundzustandes

Für unabhängige, aber wasserstoffverbrückte Hydroxyle wird häufig die Besetzung eines sogenannten heißen Grundzustandes $|0'\rangle$ („hot“ ground state) beobachtet. [68] [9] [10] [69] Dies wird in den zweidimensionalen IR-Spektren dadurch sichtbar, dass bei späten Verzögerungszeiten auch dann noch ein Signal im Frequenzbereich des Grundzustandsausbleichens $|0\rangle$ zu erkennen ist, wenn die transiente Absorption $|1\rangle$ abgeklungen ist. Aus dieser Betrachtung folgt, dass ein weiterer Zustand bevölkert werden muss (aufgeheizter Grundzustand). Die Kinetik dieses Prozesses lässt sich analog einer konsekutiven Reaktion erster Ordnung beschreiben. Im ersten Schritt erfolgt die Pumpanregung des Übergangs aus dem Schwingungsgrundzustand $|0\rangle$ und es ergibt sich eine Bevölkering des ersten angeregten Zustands gemäß:

$$\frac{d[|1\rangle](t)}{dt} = -k_1 \cdot [1] \quad 2-22$$

Im zweiten Schritt wird der heiße Grundzustand $|0'\rangle$ durch die Schwingungsrelaxation aus dem ersten angeregten Zustand bevölkert und relaxiert selber mit der Reaktionsrate $k_2 = 1/T_2$ in den Schwingungsgrundzustand:

$$\frac{d[|0'\rangle](t)}{dt} = k_1 \cdot [1] (t) - k_2 \cdot [0'] (t) \quad 2-23$$

Für die Wiederbevölkering des Schwingungsgrundzustandes folgt somit:

$$\frac{d[|0\rangle](t)}{dt} = k_2 \cdot [0'] (t) \quad 2-24$$

Die zeitabhängigen Besetzungen der Zustände wurden durch Lösen des Differentialgleichungssystems erhalten. Das zugehörige Termschema ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Besetzung der einzelnen Zustände ergibt sich gemäß [67]:

$$[1](t) = [1]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad 2-25$$

$$[[0']](t) = [[0]]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad 2-26$$

$$[[0]](t) = [[1]]_0 \cdot \left[1 - \frac{k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)}{(k_1 - k_2)} + \frac{k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}{(k_1 - k_2)} \right] \quad 2-27$$

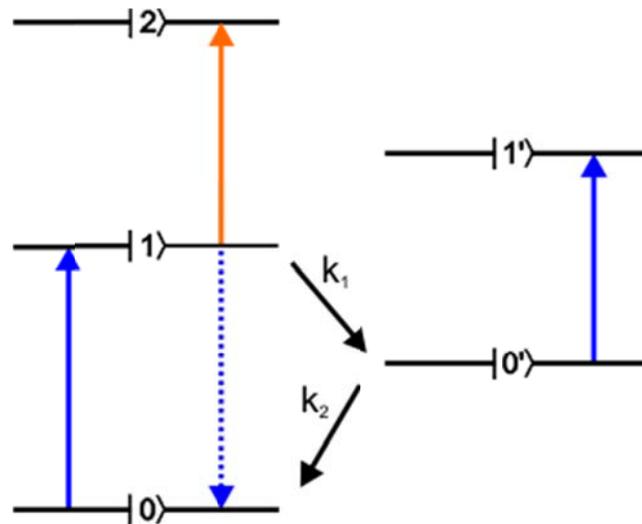


Abbildung 8: Schematische Darstellung des kinetischen Modells einer konsekutiven Relaxation über einen heißen Grundzustand für wasserstoffverbrückte Hydroxyle.

Diese beiden Modelle beschreiben die grundlegende Kinetik der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten numerischen Simulationen. Die nötige Theorie zu mathematischen Betrachtung von chemischem Austauschprozessen wurde bereits in Kapitel 2.5 vorgestellt. Die Abschnitte 2.8.1 – 2.8.3 sollen nun einen schematischen Überblick liefern, wie im Simulationsprogramm die Theorie nichtlinearer Antwortfunktionen genutzt wird, verschiedenartige Szenarien in zweidimensionalen IR-Spektren zu reproduzieren. Im Rahmen dieser Theorie werden Fluktuationen, $\delta\omega$, der Energielücken ($|0\rangle - |1\rangle$ und $|1\rangle - |2\rangle$) als stochastischer Gauß-Markov-Prozess beschrieben. Die Frequenz-Frequenz-Korrelationsfunktion klingt in diesem Fall experimentell ab gemäß:

$$\langle \delta\omega(0)\delta\omega(t) \rangle = \Delta^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 2-28$$

wobei Δ die Fluktuationsamplitude und τ die Korrelationszeit der Fluktuationen ist. Die Linienbreitenfunktion $g(t)$ aus Abschnitt 2.7 berechnet sich dann aus

$$g(t) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_2} dt_2 \langle \delta\omega(0)\delta\omega(t_2) \rangle \quad 2-29$$

2.8.1 Simulation von 2D-IR-Spektren von unabhängigen Oszillatoren

Der vermeintlich einfachste Fall für eine numerische Simulation ist ein System mit einem oder mehreren unabhängigen Oszillatoren. Folgende Faktoren sind hierbei als feststehende Eingabeparameter anhand des experimentellen zweidimensionalen IR- bzw. des statischen FTIR-Spektrums zu ermitteln:

- Frequenzen der Übergänge $|0\rangle$ nach $|1\rangle$: ν_i
- Anharmonizität für den Übergang $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ (transiente Absorption): Δ_i
- Fluktuationsamplituden: Δ_{FA}
- Schwingungsrelaxationszeit T_i aus transienter Absorption
- Schwingungsrelaxationszeit von heißem Grundzustand in Schwingungsgrundzustand: T_{hot}
- Korrelationszeit: τ_i
- Übergangsdipolmomente für Übergänge $|0\rangle$ nach $|1\rangle$: μ_{01f} bzw. der Übergänge $|01\rangle$ nach $|2\rangle$: μ_{12f} für freies Hydroxyl
- Übergangsdipolmomente für Übergänge $|0\rangle$ nach $|1\rangle$: μ_{01b} bzw. der Übergänge $|01\rangle$ nach $|2\rangle$: μ_{12b} für gebundenes Hydroxyl

In der Anwendung des Simulationsprogramms wird zunächst das experimentelle FTIR-Spektrum der untersuchten Substanz bei 298 K anhand von ν_i , Δ_{FA} und dem Verhältnis der Übergangsdipolmomente μ_{01b}/μ_{01f} nachgebildet. Aus den experimentellen Spektren werden die Anharmonizitäten Δ_i abgelesen und deren Übergangsdipolmomente μ_{12b}/μ_{12f} als Eingabeparameter der numerischen Simulation angegeben. Mit diesen Parametern kann ein experimentelles 2D-IR-Spektrum bei frühen Verzögerungszeiten nachgebildet werden. Um nun die zeitliche Entwicklung der einzelnen Signalbeiträge zu simulieren, wird ein kinetisches Modell berücksichtigt, wobei die nötigen Zeitkonstanten T_i aus den experimentellen Daten ermittelt (monoexponentielle Anpassung der Signale der transienten Absorptionen) und als Startparameter für die Simulation gewählt wurden. Da die transienten Signale jedoch oft eine weitere Zeitkomponente enthalten, folglich die transienten Signale keinen reinen monoexponentiellen Verlauf aufweisen, wird für die beste Übereinstimmung

zwischen Experiment und Simulation das Fehlerquadrat der Abweichungen als Indikator verwendet. Da die Bandenform in Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und transientser Absorption in den meisten Fällen durch spektrale Diffusion eine Zeitabhängigkeit aufweisen, wird deren Korrelationszeit τ_i durch Vergleich von Simulation zu Experiment im späteren Verlauf der Simulation angepasst.

Um Signalbeiträge in numerischen zweidimensionalen IR-Spektren zu erhalten, muss eine Kaskade von Rechenoperationen durchlaufen werden, dessen Ablauf schematisch und stark vereinfacht in Abbildung 9 dargestellt ist. Details sind in Ref. [42], Ref. [11] und Ref. [7] zu finden. Die oben beschriebenen Eingabeparameter werden einerseits verwendet, um mittels der nichtlinearen Antworttheorie, die rephasierenden und nicht-rephasierenden Antwortfunktionen zu berechnen. Die im nächsten Schritt folgende Fourier-Transformation der Einzelbeiträge aus rephasierenden und nicht-rephasierenden Beiträgen z.B. von Grundzustandsausbleichen oder stimulierter Emission erzeugt den Signalbeitrag in der Frequenzdomäne. Um ein simuliertes zweidimensionales IR-Spektrum von Verzögerungszeiten größer Null zu erhalten, wird ein geeignetes kinetisches Modell (siehe Kapitel 2.8) berücksichtigt (in den meisten Fällen eines der beiden vorgestellten Modelle aus Kapitel 2.8). Hierbei wird die zeitlich abhängige Zustandsbesetzung an die Signalstärken multipliziert um dann einen Konturplot eines zweidimensionalen IR-Spektrums zu ergeben.

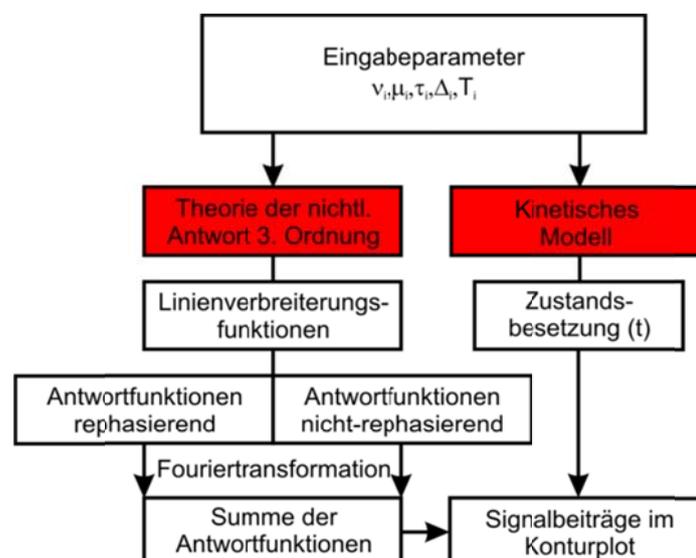


Abbildung 9: Schematischer und stark vereinfachter Ablauf zur Erzeugung simulierter zweidimensionaler IR-Spektren für den Fall unabhängig schwingender Oszillatoren.

2.8.2 Simulation von 2D-IR-Spektren mit chemischem Austausch

Die Darstellung der Diagonalbeiträge in numerisch erstellten zweidimensionalen IR-Spektren für Systeme mit chemischem Austauschprozess erfolgt analog zu dem Ablauf aus Kapitel 2.8.1. Nun müssen jedoch zusätzlich die Nichtdiagonalbeiträge (Crosspeaks) berücksichtigt werden. In den hierzu durchgeführten Simulationen werden in den meisten Fällen zwei Schwingungsbanden definiert, die im Laufe dieser Arbeit auch als free und bound OH bezeichnet werden. Dabei wird folgendes kinetische Modell gewählt, um die Schwingungsrelaxation der beiden Banden und einen chemischen Austauschprozess zwischen den beiden Schwingungsbanden zu beschreiben. Dies ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt:

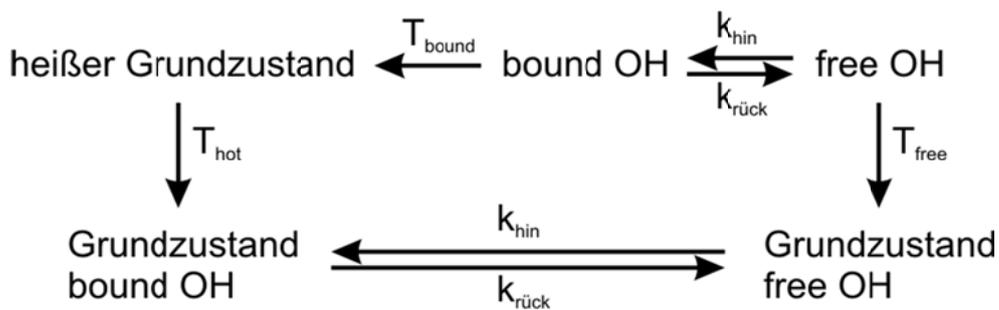


Abbildung 10: Übersicht der Schwingungsrelaxation des kinetischen Modells: Populations-transfer/chemischer Austausch zwischen freiem und gebundenen Hydroxyl mit k_{hin} bzw. $k_{rück}$, Relaxation von bound OH mit T_{bound} in den heißen Grundzustand, dann mit T_{hot} in den Schwingungsgrundzustand; Übergang von freiem OH mit T_{free} in den Grundzustand.

Zunächst wird ein Austauschprozess zwischen free und bound OH ermöglicht. Mit k_{hin} bzw. $k_{rück}$ kann die Population von gebundenen zu freien Hydroxylen übergehen, und umgekehrt, dies ist das beschriebene Modell aus Kapitel 2.8. Die Geschwindigkeit des chemischen Austauschprozesses wird auch als K definiert, wobei $K = k_{hin} + k_{rück}$ ist. Die Zeitkonstante des chemischen Austauschprozesses ergibt sich somit gemäß $T_{exchange} = \frac{1}{K}$. Weiterhin ist für beide Oszillatoren, analog dem kinetischen Modell aus Kapitel 2.8.1, jeweils ein Relaxationskanal definiert. Während dieser beim freien OH direkt vom ersten angeregten Zustand in den Schwingungsgrundzustand relaxiert, siehe auch Abbildung 7, führt der Relaxationspfad beim gebundenen OH zunächst in die Besetzung eines aufgeheizten Grundzustandes („hot“ ground state). Erst mit der Zeitkonstanten T_{hot} wird der

Schwingungsgrundzustand des gebundenen OHs wiederbevölkert, wie bereits in Abbildung 8 gezeigt.

Für die mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls (aus kinetischer Sicht: Reaktionszeit) anwachsenden Crosspeaks gelten die aus Kapitel 2.7 hergeleiteten Antwortfunktionen für den Austauschprozess in Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und transientser Absorption. Zu beachten ist jedoch, dass die Nichtdiagonalbeiträge (Crosspeaks) keinen zeitabhängigen Beitrag durch die Linienverbreiterungsfunktionen enthalten. Schematisch ist Vorgang, zweidimensionale IR-Spektren mit chemischen Austausch zu simulieren, in Abbildung 11 zusammengefasst.

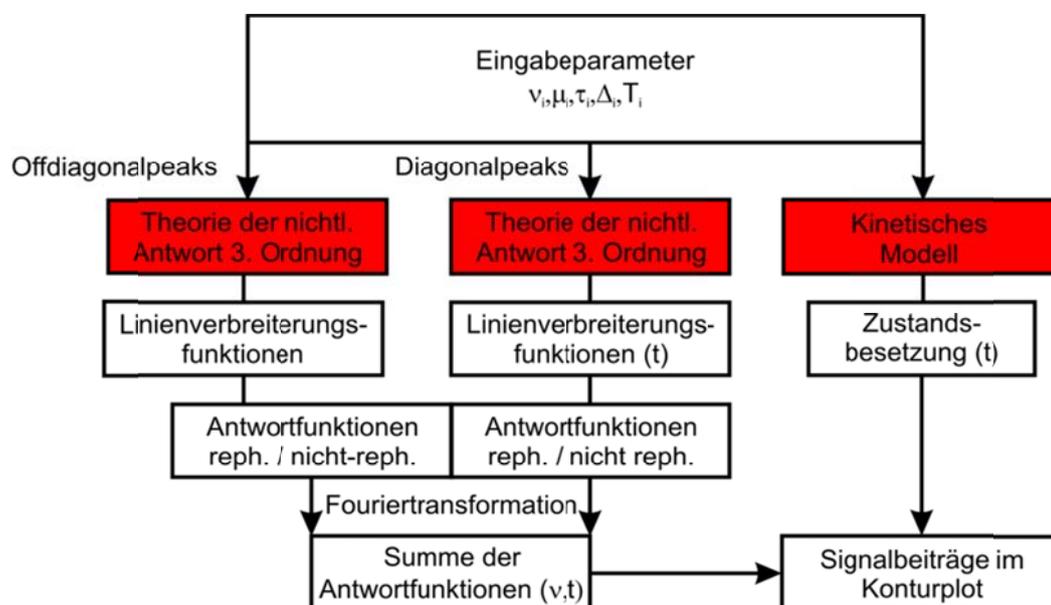


Abbildung 11: Schematischer und stark vereinfachter Ablauf der Simulation zweidimensionaler IR-Spektren für den Fall unabhängig schwingender Oszillatoren mit chemischem Austausch.

2.8.3 Simulation 2D-IR-Spektren von gekoppelten Oszillatoren

Die Beschreibung Energieflusses zwischen gekoppelten Oszillatoren erfolgte durch Newland. [70] Der Bezug zur 2D-IR-Spektroskopie wurde von Hamm/Zanni [42] und Noda/Ozaki [63] hergestellt. So wählten Hamm und Zanni das Modell des Schwingungsexzitons zur Beschreibung von anharmonischen, gekoppelten Oszillatoren aus. Koppeln lokale Schwingungsmoden, so dass sie in Einklang schwingen, entstehen delokalisierte Zustände. Sie werden Schwingungsexzitonen (engl. „vibrational exciton“) oder

Vibronen (engl. „vibrons“) genannt, wenn die Kopplung auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Der Hamilton-Operator wird folgendermaßen definiert [42]:

$$H = \hbar\omega_1 \left(b_1^\dagger b_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_2 \left(b_2^\dagger b_2 + \frac{1}{2} \right) + \beta_{12} (b_1^\dagger b_2 + b_2^\dagger b_1) \quad 2-30$$

Vereinfacht ausgedrückt, werden in diesem System zwei gekoppelte Schwingungen mit den Resonanzfrequenzen ω_1 und ω_2 beschrieben, wobei b_n^\dagger und b_n der sogenannte Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator der lokalen Schwingungsmode ist. Beschreibt b_n^\dagger den Übergang zu höheren Schwingungszuständen, definiert b_n den umgekehrten Vorgang; β_{12} ist die Kopplungskonstante. Wird die Nullpunktsenergie vernachlässigt, vereinfacht sich der Ausdruck zu: [42]

$$H = \hbar\omega_1 b_1^\dagger b_1 + \hbar\omega_2 b_2^\dagger b_2 + \beta_{12} (b_1^\dagger b_2 + b_2^\dagger b_1) \quad 2-31$$

Dabei beschreibt der Kopplungsterm (letzter Teil von Gleichung 2-31) die Wanderung der Anregung (engl. „excitation hopping“) von einem Oszillator zum anderen, wobei beispielsweise auf Basis der lokalen Mode $|ij\rangle$ der Term $b_1^\dagger b_2 |01\rangle = |10\rangle$ ist. Für den Fall, dass die Oszillatoren nicht koppeln würden ($\beta_{12} = 0$), kann kein Anregungstransfer stattfinden und der entsprechende Term entfällt. So empfiehlt sich die Betrachtung von Einfach- und Doppelanregungen in der Basis $\{|ij\rangle\} = \{|00\rangle, |10\rangle, |01\rangle, |20\rangle, |02\rangle, |11\rangle\}$, wobei sich folgende Matrixform für den Hamiltonoperator H ergibt: [42]

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_1 & \beta_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{12} & \hbar\omega_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar\omega_1 - \Delta_1 & 0 & \sqrt{2}\beta_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\hbar\omega_2 - \Delta_2 & \sqrt{2}\beta_{12} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\beta_{12} & \sqrt{2}\beta_{12} & \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - \Delta_c \end{bmatrix} \quad 2-32$$

In diesem Fallbeispiel haben die beiden Schwingungen unterschiedliche Schwingungsanharmonizitäten Δ_i und auch der gemeinsame erste angeregte Zustand ist anharmonisch verschoben (Δ_c). Aus der Diagonalisierung unter Verwendung der Eigenwerte von H ($\text{eig}(H)$) nach [42]

$$E = \text{eig}(H)^{-1} \cdot (H \cdot \text{eig}(H)) \quad 2-33$$

resultieren die stationären Schwingungseigenzustände und damit die Übergangsfrequenzen der gekoppelten Oszillatoren vom Schwingungsgrundzustand zur ein-Quanten und zwei-Quanten-Mannigfaltigkeit. Die zur Berechnung des zweidimensionalen IR-Spektrums nötigen Übergangsdipolmomente ergeben sich nicht mehr direkt aus den Eingabeparametern, indem versucht wird, das statische IR-Absorptionsspektrum bei 298 K nachzubilden, sondern folgen aus einer Umformung der Übergangsdipolmatrix M :

$$M = \begin{bmatrix} 0 & \mu_1 & \mu_2 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_1 & 0 & 0 & \sqrt{2}\mu_1 & 0 & \mu_2 \\ \mu_2 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\mu_2 & \mu_1 \\ 0 & \sqrt{2}\mu_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\mu_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 & \mu_1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad 2-34$$

nach

$$\mu = eig(H)^{-1} \cdot (M \cdot eig(H)) \quad 2-35$$

Der schematisch dargestellte Ablauf aus Abbildung 11 wird somit leicht abgewandelt, da die Resonanzfrequenzen und die Übergangsdipolmomente aller im Spektrum enthaltener Signalbeiträge durch das Exzitonmodell bestimmt werden.

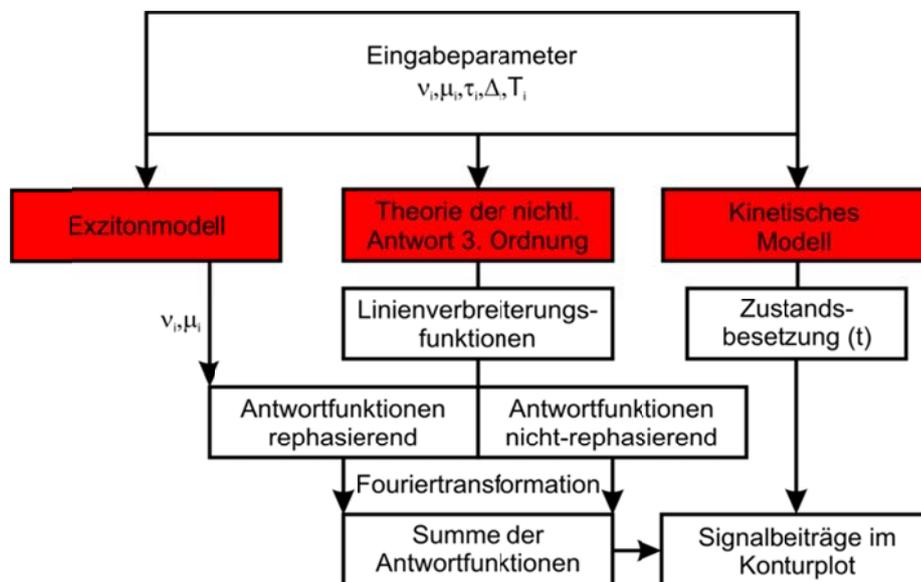


Abbildung 12: Schematischer und stark vereinfachter Ablauf zur Erzeugung simulierter zwei-dimensionaler IR-Spektren im Falle zweier gekoppelter Oszillatoren.

3 Experimenteller Aufbau und Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zweidimensionale IR-Spektroskopie in Form eines Doppelresonanz-Experimentes mit frequenzselektiven Anregungspulsen, siehe Kapitel 2.3, realisiert. Der experimentelle Aufbau besteht aus dem Pump laser, den Lichtquellen zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im mittleren und nahen Infrarot (MIR/NIR) und dem Pump-Probe-Spektrometer mit frequenz aufgelöster Detektion. Eine Diagnostik dient zur Überwachung und Bestimmung von Stabilität und Frequenz der erzeugten MIR-Pulse. In Abbildung 13 ist ein Blockschema des experimentellen Aufbaus dargestellt: Als Lichtquelle des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbaus diente ein Ti:Saphir Femtosekunden-Lasersystem (CPA-2001, Clark MXR), das Pulse mit einer Dauer von 150 fs, bei einer Repetitionsrate von 1 kHz, einer mittleren Wellenlänge von 775 nm mit einer mittleren Leistung von 800 mW erzeugt. Ein Strahlteiler (ST1) teilt das aus dem CPA-2001 austretende Licht im Intensitätsverhältnis 2:1. Ein optisch parametrischer Verstärker (TOPAS, Lightconversion) wird mit dem größeren Anteil gepumpt, und erzeugt dabei Signal- und Idler-Wellen mit Wellenlängen von 1.2 μm bis 1.6 μm bzw. 1.6 μm bis 2.4 μm . Durch eine nachfolgende DFG (Differenz-Frequenz-Generierung) kann der Spektralbereich zwischen 2.6 μm und 10 μm mit Pulsen der Halbwertsbreite (FWHM) von 170 cm^{-1} abgedeckt werden. [30] [26] Die hier erzeugten Pulse dienen als Pump pulse im zweidimensionalen IR-Experiment.

Die für das Experiment erforderlichen Probepulse werden mit Hilfe eines nichtkommerziellen optisch parametrischen Verstärkers (OPA) [71] [72] [73] [74] mit anschließender DFG erzeugt, indem das nach ST1 verbliebene Drittel des Lichts verwendet wird. In Strahlrichtung der beiden DFG-Module sind dichroitische Strahlteiler (DS) verbaut, die nur Licht im MIR transmittieren. Die von diesen dichroitischen Strahlteilern reflektierten Signal- und Idler-Wellen werden einer Diagnostik zugeführt, wobei ein Teil des Lichts über einen Strahlteiler auf eine Germanium-Diode (GM8, Optoelectronics) gelangt und zur Überwachung der Stabilität der Signalwellen der OPAs dient. Ihr elektrisches Signal wird nach Verarbeitung in einem Gated-Integrator (Stanford Research Systems, SR250) auf einem Oszilloskop abgebildet. Der größere Teil des Lichts wird in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt, auf den Spalt eines Monochromators abgebildet und mit einem CCD-

Zeilendetektor (Hamamatsu, S3901-512Q) detektiert. Das von der zugehörigen Nachweiselektronik generierte Signal wird auf demselben Oszilloskop dargestellt.

Die Pumppulse gelangen nun über zwei Spiegel zu einem Fabry-Perot-Interferometer (Etalon), das aus ihnen schmalbandige Pulse mit Lorentzprofil einer Halbwertsbreite von ca. $(22 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ erzeugt. Nach einer Chopperscheibe (die einen von drei Lichtpulsen abblockt) und reflektiert durch zwei weitere Spiegel erreicht das Pumplicht eine motorisierte Verschiebebühne (Melles Griot Nanomover, VB-NM). Durch diese Verschiebebühne wird die im Experiment erforderliche variable zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probestrahl realisiert. Eine dahinter befindliche $\lambda/2$ -Platte stellt die Polarisation relativ zum Probestrahl ein. Es wird unter magischem Winkel (54.7°) gemessen, um unerwünschte Signalbeiträge aufgrund der Eigenrotation der absorbierenden Moleküle zu unterdrücken. Über einen Parabolspiegel wird das Pumplicht in die Messzelle fokussiert, und durch einen hinter der Messzelle aufgestellten zweiten Parabolspiegel wieder kollimiert, um anschließend auf einen Strahlblocker zu treffen. Um spektrale Lage und Halbwertsbreite der Pumppulse zu bestimmen, kann deren Licht über einen motorisierten Klappspiegel in ein nichtkommerzielles FTIR-Spektrometer [75] eingekoppelt werden.

Der Probestrahl durchläuft eine Kombination aus $\lambda/2$ -Platte und Polarisator (WGP), die zur Einstellung der Intensität dient. Analog zum Pumpuls durchläuft auch der Probestrahl eine Chopperscheibe, bei der jeder dritte Lichtpuls abgeblockt wird. Nach der Abspaltung eines Referenzstrahls vom Probestrahl durch einen 50 % Strahlteiler (ST2), gelangt der Probestrahl über eine Verschiebebühne (VB) zum ersten Parabolspiegel P1. Der Referenzstrahl durchläuft eine, im Vergleich zum Pumpuls, kürzere Wegstrecke und trifft somit zeitlich vor dem Pumpstrahl auf die Messprobe und einen zweiten darauf folgenden goldbeschichteten Parabolspiegel P2. Beide Strahlen werden durch P2 kollimiert und jeweils durch eine Abfolge von mehreren Spiegeln und eine Sammellinse ($f = 100 \text{ mm}$) auf je einen Öffnungsspalt eines Monochromators (AMKO, MuLTImode 4) fokussiert. Dieser dispergiert die Pulse mittels eines Gitters und bildet sie auf einen zweizeiligen Detektor (MCT-Array, InfraRed Associates) ab.

Die Verwendung von zwei Chopperscheiben ermöglicht es, drei Kombinationen zu realisieren, in denen Pump- und Probelicht entweder abgeblockt werden, oder passieren können:

Als Justagehilfe des für das menschliche Auge unsichtbaren MIR-Lichts, und zur Steuerung des Etalons, dient ein He:Ne-Laser einer Wellenlänge von 633 nm. Mittels dichroitischer Spiegel (DS) wird dieser in die Strahlengänge von Pump- und Probepuls eingekoppelt. Die im Strahlengang befindlichen Blenden und ein Leistungsmessgerät (Melles Griot, 13PEM001) ermöglichen es, die Überlagerung beider Strahlen zu überprüfen. Die für den Aufbau des OPA verwendeten Bauteile und Abmessungen, ebenso wie die Funktionsweise der Etalonsteuerung können der Dissertation von Seehusen entnommen werden. [73] Die Bestimmung der Pulsdauern des Pumpulses mit und ohne Verwendung eines Etalons wurde von Knop durchgeführt. [10]

3.2 Durchführung zeitaufgelöster 2D-IR-Experimente

Bei der Planung der Aufnahme von zweidimensionalen IR-Spektren, unter Verwendung des in Kapitel 3.1 beschriebenen experimentellen Aufbaus, müssen folgende Dinge berücksichtigt werden:

- Pulsbreiten von Pump- und Probepuls
- Dispersion des Polychromators
- Bandbreite der Absorption im untersuchten Spektralbereich

Dies soll nun kurz am Beispiel von 18-Krone-6-Monohydrat (für weitere Informationen siehe Kapitel 4) veranschaulicht werden. Zunächst betrachtet man das in Abbildung 14 links gezeigte Absorptionsspektrum und bestimmt die spektrale Position der hochfrequenten Schwingungsbande. Dies ist die Bande bei ca. 3700 cm^{-1} . Da bei der Detektion für Probe- und Referenzpuls jeweils 32 Pixel (der Abstand der detektierbaren Signale beträgt 8.6 nm), zur Verfügung stehen, sollte der Probestrich eins (Proben # 1) folgendermaßen festgelegt werden: Mit einem der 32 Pixel des verwendeten MCT-Arrays sollte das transiente Signal dieser schmalbandigen Absorption aufgenommen werden, wobei das Pixel höchster Frequenz den OH-Streckschwingungsbereich noch abdeckt. Die höchste zu detektierende Frequenz beträgt somit ungefähr 3750 cm^{-1} . Insgesamt werden in einer Messung die zeitabhängigen Signale (Transienten) von 32 Probefrequenzen gleichzeitig unter Veränderung des zeitlichen Abstandes (Verzögerungszeit) zwischen Pump- und Probepuls detektiert. Verteilt sich das Ensemble anzuregender Schwingungsbanden über einen ähnlich breiten Frequenzbereich wie in diesem Beispiel (ca. 300 cm^{-1}), wird zur Detektion der

transienten Absorption nun mindestens ein weiterer Probestück nötig, falls eine Anharmonizität von 180 cm^{-1} vorausgesetzt wird. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit, überlagern sich die Probestücke eins und zwei bzw. zwei und drei mit jeweils fünf bis sieben Pixeln. Um transiente Signale auf der Diagonalen zwischen Pump- und Probeachse detektieren zu können, ist es nun nötig, die Abstände der Pumpanregung gleich dem Pixelabstand auf der Probeachse zu setzen. Die spektralen Positionen des breitbandigen Pumpimpulses (vor dem Etalon) wird so eingestellt, dass sich fünf aufeinanderfolgende Messungen unter Variation der Pumpfrequenz (Etalon) durchführen lassen.

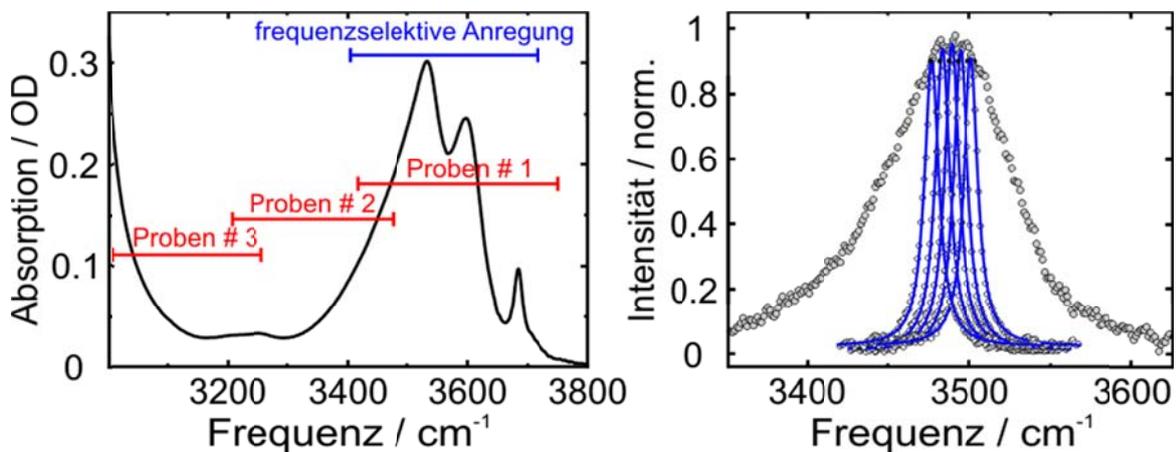


Abbildung 14: Absorptionsspektrum im OH-Streckschwingungsbereich (links) von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 : Übersicht des frequenzselektiven Anregungsbereichs (blau) und Darstellung der sich überlagernden Probebereiche (rot). Normiertes FTIR-Spektrum mit breitem DFG-Puls und mit ausgewählten schmalbandigen Etalonpuls (Intensität Etalon $\geq 90\%$ Intensität DFG).

Für gewöhnlich unterschreiten die Pumpintensitäten nicht die Grenze von 90 % der maximal möglichen Pumpintensität. Unabhängig von der zu untersuchenden Substanz, kann durch eine geeignete Auswahl der Etalonspiegel die Halbwertsbreite des Etalons auf $(20 \pm 3)\text{ cm}^{-1}$ eingestellt werden. Um weiterhin Langzeitschwankungen des Lasers auszuschließen, bzw. zu vermindern, durchläuft jeder Messzyklus mindestens eine Wiederholung. Da die Pumpintensitäten bei gleicher Pumpfrequenz bei der Messdatenaufnahme der unterschiedlichen Probestücke leicht variieren können, und durch unterschiedliche Ausprägung des kohärenten Artefakts die manuelle Bestimmung der Verzögerungszeit $t = 0$ leicht abweichen kann, ist im verwendeten Auswertungsprogramm die Möglichkeit implementiert, sowohl alle transienten Signale einer Messung mit einem Faktor zu multiplizieren, als auch die transienten Signale nachträglich in der Zeitdomäne zu

verschieben. Für gewöhnlich betragen die Multiplikationsfaktoren zwischen 0.8 und 1.5, die zeitliche Verschiebung im Bereich von ± 0.15 ps.

Beträgt die Bandbreite des zu untersuchenden Anregungsbereiches knapp 100 cm^{-1} können mit einer Dispersion von 8.6 nm des Polychromators und einer FWHM des Probepulses von ca. 150 cm^{-1} neben den Signalen von Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission auch gleichzeitig die der transienten Absorption detektiert werden. Hierbei besteht jedoch die Problematik, dass mit den in einem Probekblock vorhandenen 32 Pixeln die Bandenform in Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und gleichzeitig auch in transienter Absorption nicht zufriedenstellend aufgelöst werden kann. Sollen alle Maxima annähernd detektiert werden, so muss ein zweiter Probekblock aufgenommen werden, der um die Hälfte der Dispersion verschoben ist. Anders ausgedrückt erreicht man durch diese Vorgehensweise eine bessere Auflösung in der Probefrequenzachse. Da die Breite des verwendeten Etalons weiterhin eine Halbwertsbreite von $20\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ hat, ist eine Verringerung der Pumpulsabstände zwar möglich aber nicht zwingend nötig. Diese, um eine halbe Pixelbreite verschobenen Probekblöcke, sind schematisch in Abbildung 15 links dargestellt.

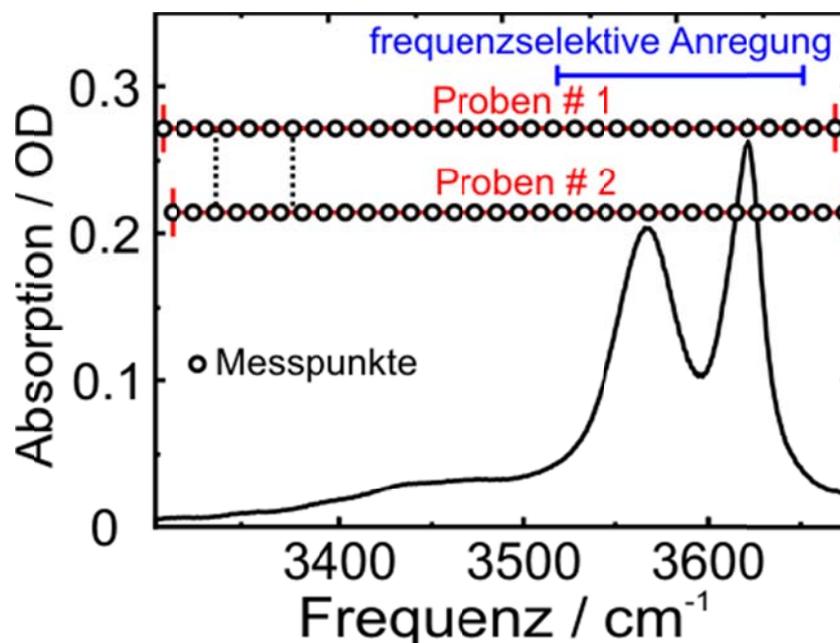


Abbildung 15: Absorptionsspektrum im OH-Streckschwingungsbereich (links) von Pinakol in CCl_4 : Übersicht des frequenzselektiven Anregungsbereichs (blau) und Darstellung der sich überlagernden Probekbereiche (rot). Normiertes FTIR-Spektrum mit breitem DFG-Puls und mit ausgewählten schmalbandigen Etalonpuls (Intensität Etalon $\geq 90\%$ maximale Intensität Etalon).

Betrachtet man nun einen mit dieser Messmethode aufgenommenen zweidimensionalen Konturplot, resultiert somit immer jeder zweite Messpixel aus derselben Messung. Diese Messmethode hat jedoch den Nachteil, dass bereits kleine Schwankungen im Lasersystem und/oder kleine Fehler in der Offsetbestimmung dazu führen, dass in den zweidimensionalen Spektren im Bereich um den Nullpunkt zackenförmige Muster zu beobachten sind. Daher durchlaufen die Messdaten zusätzlich eine Optimierungsroutine nach Savitzky-Golay. [76] Hierbei werden die Parameter des verwendeten Polynoms n -ter Ordnung so gewählt, dass zwar eine Glättung der Punkt-zu-Punkt-Schwankungen erfolgt, gleichzeitig die sichtbaren Eigenschaften wie Bandenform oder Linienbreiten nicht verändert werden.

3.3 Statische FTIR-Spektren und Messzellen

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten FTIR-Spektren wurden mittels eines kommerziell erhältlichen Spektrometers (Nicolet 5700 FTIR) aufgenommen. Messzellen für zeitaufgelöste Experimente bestehen aus zwei CaF_2 -Fenstern (MolTech, $d = 4$ mm, $r = 17$ mm); Teflonspacer ermöglichen es, die Schichtdicken der Zellen variabel einzustellen. Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Schichtdicke in den verwendeten Zellen 2 mm. Für temperaturabhängige FTIR-Messungen kam eine 1 mm dicke QX-Zelle (Helma Optics) zum Einsatz.

3.4 Verwendete Chemikalien

Alle Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit mittels zeitaufgelöster zweidimensionaler IR-Spektroskopie untersucht wurden, konnten entweder direkt kommerziell erworben, oder aus folgenden Substanzen hergestellt werden:

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit / %
2-Allylphenol	1745-81-9	Acros	99+
Aceton-d_6	666-52-4	Eurisotop	99.8
2-Benzylphenol	28994-41-4	Sigma-Aldrich	99+
1,2-Dihydroxybenzol	120-80-9	Sigma-Aldrich	99+
1,8-Dihydroxynaphthalin	569-42-6	Chemos	98
2,3-Dimethylbutan-2,3-diol	76-09-5	Acros	99
2,4-Dimethylpentan-2,4-diol	24892-49-7	Sigma-Aldrich	99
2,5-Dimethylhexan-2,5-diol	110-03-2	Alfa Aesar	97

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit / %
1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan	17455-13-9	Fluka	99.5+
2-Hydroxybenzylalkohol	90-01-7	Sigma-Aldrich	99
Methanol-<i>d</i>₄	811-98-3	Eurisotop	99.8
Natrium	7440-23-5	Alfa Aesar	99
Tetrachlorkohlenstoff	56-23-5	Sigma-Aldrich	99.9+
1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-ethandiol	464-72-2	Sigma-Aldrich	99
Toluol-<i>d</i>₈	2037-26-5	Eurisotop	99.8
Trichlormethan-<i>d</i>	865-49-6	Eurisotop	99.5
Wasser-<i>d</i>₂	7789-20-0	Deutero	99.5

Tabelle 1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien: Substanzname, CAS-Nummer, Lieferant und angegebener Reinheitsgrad.

4 2D-IR-Spektroskopie an 18-Krone-6-Monohydrat

4.1 Einleitung

Kronenether eignen sich seit ihrer Entdeckung von Pedersen und Mitarbeitern als einfache Modellsysteme für chemische Rezeptoren. [77] Sie können Ionen oder polare Substanzen sowohl selektiv, als auch reversibel binden. Auch im Bereich der Phasentransferkatalyse und allgemein im Forschungsfeld der Wirt-Gast-Komplexe können Phänomene wie molekulare Erkennung, Flexibilität, Schlüssel-Schloss-Prinzip oder Selbstorganisation beobachtet werden. [13] So wurden von vielen supramolekularen Komplexen Einkristalle mit kristallographischen Standardmethoden untersucht und Ergebnisse veröffentlicht, die belegen, dass die Struktur der untersuchten Komplexe durch die Eigenschaften der eingelagerten Substrate beeinflusst wurde. [78] [79] Konventionelle kurzzeitspektroskopische Methoden waren bisher selbst bei niedrigen Temperaturen ungeeignet, die innere Dynamik in Bezug auf Konformationsänderungen des Rezeptors und intra- und intermolekularen Energietransfer zu untersuchen. Die Flexibilität und die Eigenschaft, hydrophile Spezies in hydrophober Umgebung zu binden, machen Kronenether jedoch zu attraktiven Modellsystemen für chemische Rezeptoren. Ziel dieses Projekts ist es, die von Seehusen [74] durchgeführten zweidimensionalen IR-Experimente zu erweitern, um einerseits die Zeitkonstante eines beobachteten chemischen Austauschprozesses aus den experimentellen Daten zu extrahieren und andererseits weitergehende Experimente durchzuführen, die die Existenz mehrerer, im thermischen Gleichgewicht befindlichen, Bindungsmotive bestätigen.

4.2 Bindungsmotive

Als Modellsystem für chemische Rezeptoren und molekulare Erkennung wurde der Templat-Substrat-Komplex aus 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18-Krone-6) mit Wasser (H_2O) ausgewählt (18-Krone-6-Monohydrat), siehe Abbildung 16 links. Dieser Wirt-Gast-Komplex wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wassermolekül (Donor) und dem Ethersauerstoff des Kronenethers (Akzeptor) stabilisiert. [80] Grundsätzlich sind zwei Bindungsmotive dieses Komplexes denkbar, siehe Abbildung 16 rechts: Während in Typ-I-Komplexen das Wassermolekül an den Kronenether über eine einzige Wasserstoffbrücke gebunden ist (Monodentat), wird das Wassermolekül in Typ-II-Komplexen durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen am Rezeptor gehalten (Bidentat). Als

Sonde zur Untersuchung der Dynamik in wasserstoffverbrückten Systemen hat sich die OH-Streckschwingung etabliert. Über die spektroskopische Lage kann sowohl auf die Stärke, als auch auf die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung geschlossen werden; [81] je stärker eine Hydroxylgruppe in einer Wasserstoffbrücke verknüpft ist, desto niedrigerfrequenter schwingt ihre OH-Streckschwingung, [16] [18] [30] für Details siehe Kapitel 2.1.

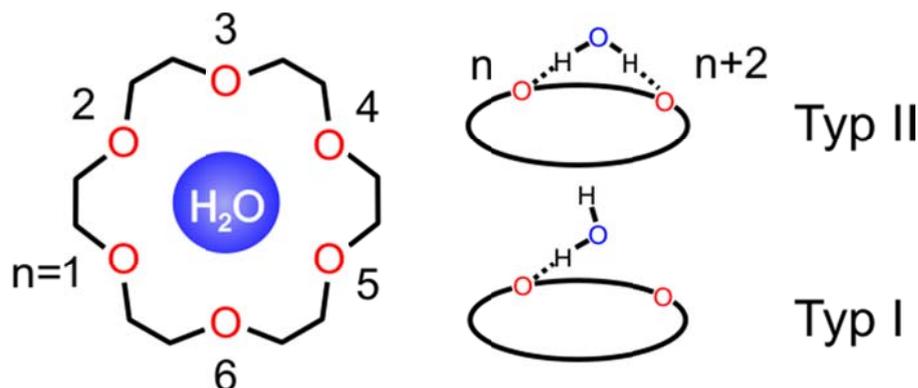


Abbildung 16: Links: Schematische Darstellung des Templat-Substrat-Komplexes 18-Krone-6-Monohydrat, rechts: Zwei mögliche Bindungsmotive bestehend aus Typ-I (Monodentat, unten) und Typ-II (Bidentat, oben).

Spektroskopisch können so beide Bindungsmotive durch ihre OH-Schwingungsfrequenzen unterschieden werden, was einen Zugang für die Ultrakurzzeitspektroskopie erlaubt. Das in Abbildung 17 gezeigte FTIR-Spektrum von 18-Krone-6-Monohydrat, gelöst in flüssigem Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) bei 298 K, zeigt im OH-Streckschwingungsbereich drei unterscheidbare Banden und eine Schulter im niederfrequenten Bereich. [80]

Diese Banden wurden unter der Annahme der Bildung von Typ-I und Typ-II-Komplexen folgendermaßen zugeordnet: [80]

- Bande A: 3684 cm⁻¹: Typ-I, gasphasenähnliches nicht interagierendes Hydroxyl, auch als „free OH“ bezeichnet
- Bande B: 3598 cm⁻¹: Typ-II, antisymmetrische OH-Streckschwingung
- Bande C: 3536 cm⁻¹: Typ-II, symmetrische OH-Streckschwingung
- Bande D: ~3480 cm⁻¹: Typ-I, stark wasserstoffverbrücktes OH, „bound OH“

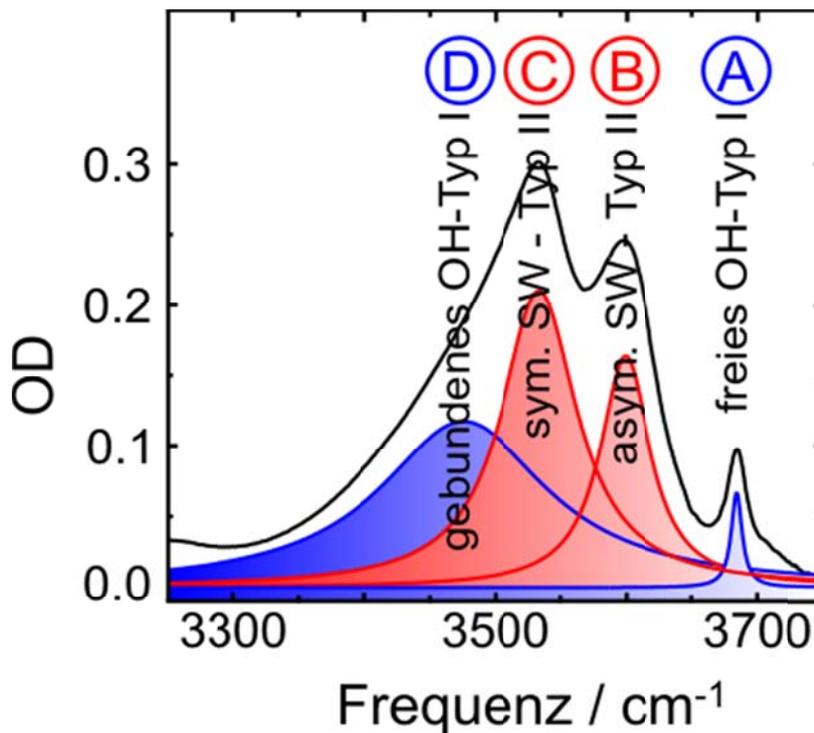


Abbildung 17: FTIR-Spektrum von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 bei 298 K und einer Schichtdicke von $d = 2 \text{ mm}$, $c(18\text{-Krone-6}) = 200 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}) \approx 10 \text{ mmol/L}$; Bandenzuordnung nach Literatur [80] in Rot für symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingung (Typ-II) und blau für Schwingungsmoden eine Monodentats (Typ-I).

4.3 2D-IR-Spektren

Eine Reihe von 2D-IR-Spektren von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 bei Raumtemperatur (298 K) ist in Abbildung 18 dargestellt. Zunächst sollen alle Signalbeiträge zu frühen Verzögerungszeiten (0.7 ps) erläutert werden; zur Orientierung ist über und neben dem 2D-Spektrum jeweils ein FTIR-Spektrum eingefügt, und gestrichelte Linien vereinfachen die Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden. Bei jeder Verzögerungszeit wird dabei der Farbverlauf auf den Betrag des jeweilig vorliegenden maximalen Signals von Ausbleichen/stimulierter Emission bzw. transientser Absorption normiert und definiert so die Farbgebung aller anderen Signalbeiträge: Auf der Diagonalen (rote Linie, $\tilde{\nu}_{\text{Probe}} = \tilde{\nu}_{\text{Pump}}$) kann in blauer Farbcodierung das Grundzustandsausbleichen/stimulierte Emission aller im FTIR-Spektrum ersichtlichen Banden beobachtet werden, mit Rechtecken wird jeweils das Maximum der einzelnen Schwingungsbanden auf der Diagonalen des 2D-IR-Spektrums

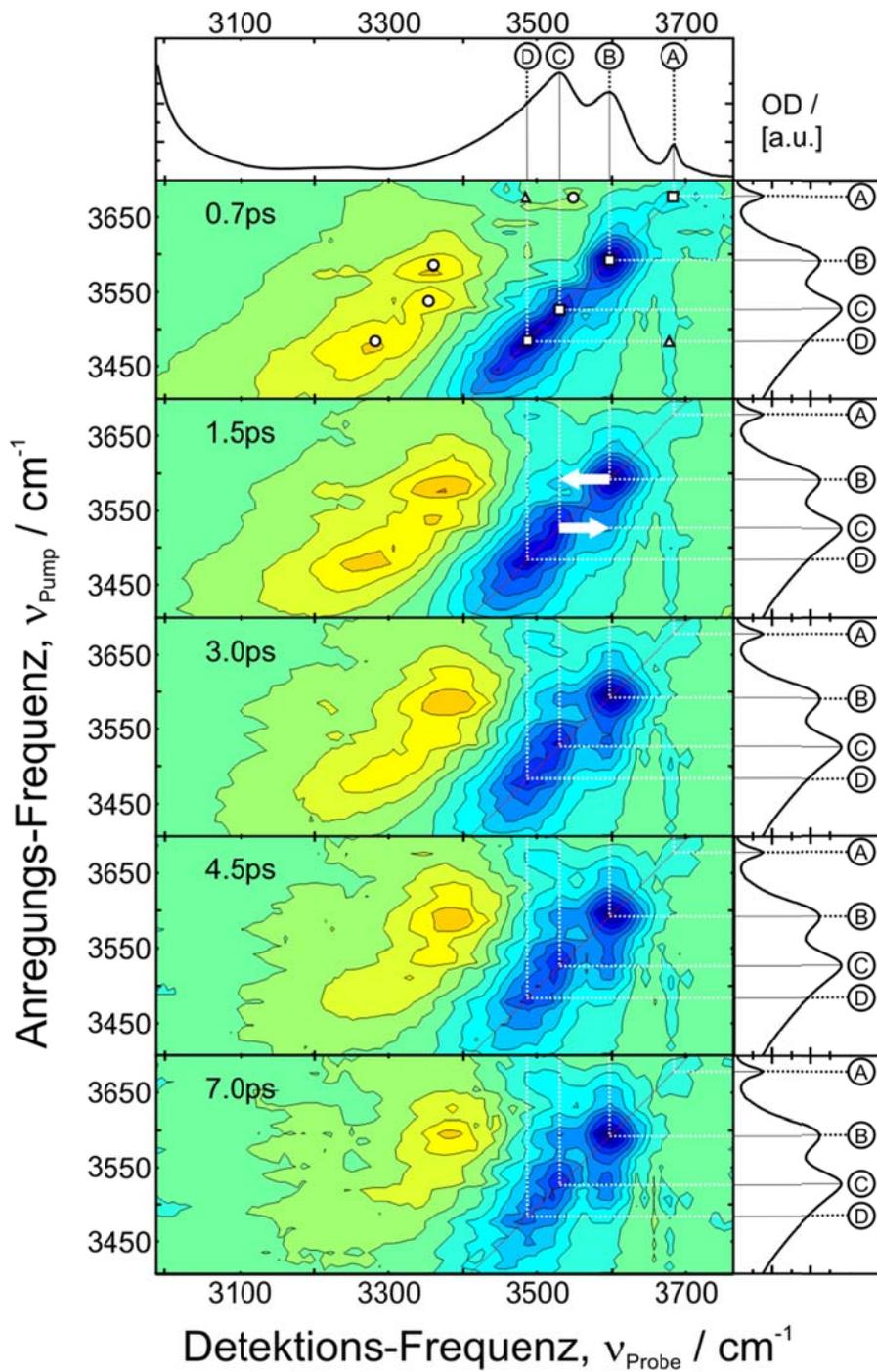


Abbildung 18: Zweidimensionale IR-Spektren von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 bei 298 K, Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls von 0.7 ps, 1.5 ps, 3 ps, 4.5 ps und 7 ps, Rechtecke markieren bei frühester Verzögerungszeit auf der Diagonalen des 2D-IR-Spektrums die Maxima der einzelnen Schwingungsbanden, Kreise die spektrale Lage der TA und Pfeile deuten den chemischen Austausch zwischen den Banden B und C an (Plot bei 1.5 ps).

frühester Verzögerungszeit markiert. Der spektral schmalbandige Pump-Puls regt jeweils jene Schwingungsmoden an, deren Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand $v = 0$ resonant mit dem Pump-Puls sind, wodurch diese Banden auch als entvölkert (ausgeblichen) bezeichnet werden. Gleichzeitig wird der erste angeregte Zustand ($v = 1$) der entsprechenden Schwingungsbande bevölkert. Diese Bevölkering des ersten angeregten Zustandes wird für die Banden B, C und D als positive Signalbeiträge (rote Farbgebung) im zweidimensionalen IR-Spektrum sichtbar, wobei kreisförmige Markierungen hier eine Zuordnung erleichtern. Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, sind diese Signalbeiträge erst beobachtbar, falls die jeweiligen Oszillatoren ein anharmonisches Schwingungspotential besitzen. Die Anharmonizitäten betragen für die Banden B, C und D 210 cm^{-1} , 140 cm^{-1} bzw. 245 cm^{-1} . Bei der frühen Verzögerungszeit von 700 fs können neben den bereits beschriebenen Signalen weitere sogenannte Off-Diagonalbeiträge (Crosspeaks) beobachtet werden. Mit Anregung des freien Hydroxyls aus dem Monodentat erfolgt ein gleichzeitiges Ausbleichen auch des gebundenen OHs dieses Bindungstyps (dreieckige Marker in Abbildung 18). Somit erfolgt hierbei eine Anregung aus einem gemeinsamen Schwingungsgrundzustand, und ein Crosspeak bei $\tilde{\nu}_{\text{Probe}} = 3475 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{Pump}} = 3684 \text{ cm}^{-1}$ ist deutlich zu erkennen. Eine transiente Absorption für Bande A kann nicht beobachtet werden, da diese mit dem Off-Diagonalsignal von Bande D überlagert ist. Der zweite Crosspeak zwischen den Banden A und D ist jedoch schon bei frühen Verzögerungszeiten bei der Pumpfrequenz von D zu erkennen, was dafür sprechen würde, dass hier eine Anregung aus einem gemeinsamen Grundzustand erfolgt. Auch bei Anregung von gebundenen Hydroxyl kann somit schon in der Pulsdauer eine Entvölkering des Schwingungsgrundzustandes beobachtet werden. Die Bedingungen für eine Bandenzuordnung eines Monodentats werden nach Ref. [80] damit voll erfüllt. Bei Betrachtung des zweidimensionalen IR-Konturplots bei der Verzögerungszeit von 0.7 ps ist ein solches Crosspeakmuster für die Banden B und C jedoch nicht zu erkennen.

Eine Bandenzuordnung mit symmetrischer und antisymmetrischer OH-Streckschwingung für die Banden B und C würde ein Kopplungsmuster nahelegen und wurde für Wassermoleküle in Acetonitril bereits beobachtet. [82] Weiterhin ist ersichtlich, dass die Bande D eine frequenzabhängige Anharmonizität für den Übergang aus dem ersten angeregten Zustand besitzt: Wird für die hochfrequente Flanke dieser Absorptionsbande eine Anharmonizität von

220 cm^{-1} bestimmt, beträgt dieser Wert im Roten 250 cm^{-1} . Bei einer Pump-Probe-Verzögerung von 1.5 ps ist zu erkennen, dass nun der Crosspeak zwischen den Banden A und D bei der Pumpfrequenz von A durch die transiente Absorption von A verdeckt wird. Des Weiteren fällt auf, dass zwischen den Banden B und C weitere Crosspeaks ausgebildet werden. Sind diese im Intensitätsverhältnis zu ihrem entsprechenden Diagonalpeak zunächst schwach, wachsen sie mit zunehmender Verzögerungszeit (1.5 ps, 3 ps, etc.) an. Weiterhin ist zu erkennen, dass die transiente Absorption von Bande D eine zweite Besonderheit aufweist: Wie beim Übergang von kurzen (0.7 ps) zu längeren (7 ps) Verzögerungszeiten erkennbar, ist der Grundzustand bei späten Verzögerungszeiten auch dann noch ausgeblieben, wenn die Besetzung aus dem ersten angeregten Zustand bereits relaxiert ist. Dies wird für gewöhnlich auf einen „aufgeheizten“ Komplex („hot“ complex) zurückgeführt. [42] [83] Dieser leitet dann Energie in niederfrequente Moden oder das Lösungsmittel.

Neben Linienverbreiterungsmechanismen und spektraler Diffusion sind insgesamt folgende Beobachtungen aus den zweidimensionalen IR-Spektren festzuhalten: Zunächst zeigen direkt nach der Pumpanregung vorhandene Crosspeaks an, dass es sich bei den Banden A und D einerseits um das freie und andererseits um das gebundene OH aus dem Typ-I (Monodentat) handeln kann. Weiterhin können innerhalb der Lebensdauer der OH-Streckschwingung keine Crosspeaks zwischen zwei Banden beobachtet werden, die einem Monodentat- bzw. einem Bidentat-Bindungsmotiv zugeordnet wurden. Somit kann ein Prozess des chemischen Austausches zwischen Typ-I- und Typ-II-Bindungsmustern auf niedriger Pikosekundenzeitskala ausgeschlossen werden. Zusätzlich wird ein mit zunehmender Verzögerungszeit intensiver wirkendes charakteristisches Crosspeakmuster zwischen den Banden B und C sichtbar (Pfeile in Abbildung 18). Um das charakteristische Anwachsen der Crosspeaks anschaulich darzustellen, hat sich das sogenannte „Crosspeak-Ratio“ etabliert. Hierbei werden die Signalstärken des Off-Diagonalpeaks im Verhältnis zur Signalstärke des entsprechenden Diagonalpeaks (gleicher Pumpfrequenz) betrachtet. Dargestellt ist dies für die Crosspeaks der Banden B (rot) und C (blau) in Abbildung 19. Werden die so erhaltenen Verhältnisse von $\Delta\text{OD}_{\text{Cross}} / \Delta\text{OD}_{\text{Diag}}$ einem monoexponentiellen Fit unterzogen, wird eine Zeitkonstante von 1.5 ps für den chemischen Austausch bestimmt. Diese Anpassung ist mit gestrichelten Linien in Blau für Bande C und Rot für Bande B dargestellt. Im späteren Verlauf dieses Kapitels wird die Anfertigung einer numerischen Simulation vorgestellt,

deren Eingabeparameter für die Austauschrate $1/4.5$ ps beträgt. Ein daraus resultierender Anstieg der Crosspeaks ist mit den durchgezogenen Linien in Blau und Rot dargestellt.

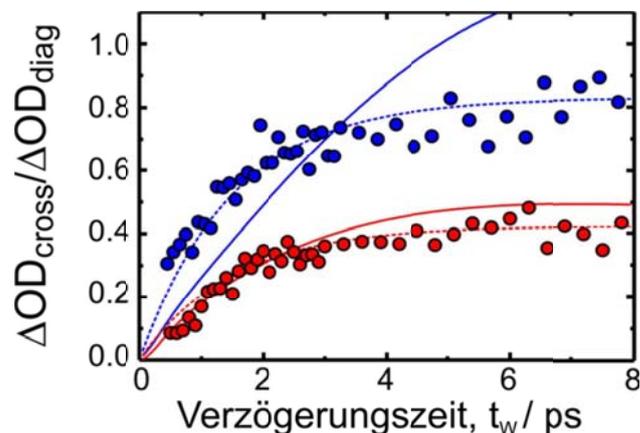


Abbildung 19: Verhältnis der Intensitäten von Cross- zu Diagonalpeaks bei gleicher Pumpfrequenz für die Banden B (rot) und C (blau); Gestrichelte Linien: Monoexponentieller Fit mit Zeitkonstante von 1.5 ps. Durchgezogene Linien: Theoretisches Verhältnis von Cross- zu Diagonalpeak bestimmt aus einer numerischen Simulation, siehe Kapitel 4.5.

4.4 Anisotropie

Um zu überprüfen, ob die Ausbildung des Crosspeak-Musters aus einem Populationstransfer zwischen antisymmetrischer und symmetrischer OH-Streckschwingung eines Typ-II-Bindungsmotives begründet ist, wurden Anisotropie-Messungen durchgeführt. Für den Fall, dass diese Kopplung stark genug ist, die Schwingungsfreiheitsgrade als symmetrische und antisymmetrische Eigenmoden $|ss\ as\rangle$ beschreiben zu können, führt eine Anregung der Bande C zu einer Bevölkung des angeregten Zustandes $|1\ 0\rangle$. So wird neben einem Ausbleichen auch eine transiente Absorption $|1\ 0\rangle \rightarrow |2\ 0\rangle$ sichtbar. Bedingt durch die Kopplung der beiden Schwingungen, sollte nun auch ein Ausbleichen des Übergangs von $|0\ 0\rangle \rightarrow |0\ 1\rangle$ sichtbar werden. Beträgt der energetische Abstand beider erster angeregter Zustände weniger als die thermische Anregung, ist ein Energietransfer von $|1\ 0\rangle$ nach $|0\ 1\rangle$ und umgekehrt möglich, was im zweidimensionalen IR-Spektrum durch zunehmend stärker ausgeprägtes Crosspeak-Muster angezeigt wird.

Durch eine relative Polarisation von parallel bzw. senkrecht zwischen Pump- und Probepuls, kann auf die vektorielle Ausrichtung der Übergangsdipolmomente geschlossen werden: Die Anisotropie $r(v_{Pump}, v_{Probe}, \tau_W)$ errechnet sich somit aus den pumpinduzierten Signalen der

differentiellen optischen Dichten mit paralleler (para) bzw. senkrechter (senkr) Pump-zu-Probe-Polarisation ($\Delta OD_{senkr}(\nu_{Pump}, \nu_{Probe}, \tau_W)$ und $\Delta OD_{para}(\nu_{Pump}, \nu_{Probe}, \tau_W)$): [84]

$$r(\tau_W) = \frac{\Delta OD_{para}(\tau_W) - \Delta OD_{senkr}(\tau_W)}{\Delta OD_{para}(\tau_W) + 2 \cdot \Delta OD_{senkr}(\tau_W)}$$

$$= \frac{2}{5} \langle P_2[\mu_{Pump}(0)\mu_{Probe}(\tau_W)] \rangle \quad 4-1$$

Wobei ein Zusammenhang mit dem zweiten Legendre-Polynom P_2 des Skalarprodukts der Übergangsdipolmomente bei $\tau_W = 0$ und τ_W hergestellt werden kann. Der Erwartungswert der Anisotropie für einen Winkel zwischen $\vec{\mu}_{Pump}$ und $\vec{\mu}_{Probe}$ von 0° beträgt 0.4. Bei einem Winkel von 90° erhält man eine Anisotropie von -0.2. Unter Annahme eines rechten Winkels zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung ist ein Anisotropiewert von -0.2 zu erwarten, wenn Bande C gepumpt und Bande B geprobt wird (Crossanisotropie, CB). Somit ergeben sich bei paralleler und senkrechter Polarisierung zwei zeitabhängige Verläufe der Anisotropie, dargestellt in Abbildung 20.

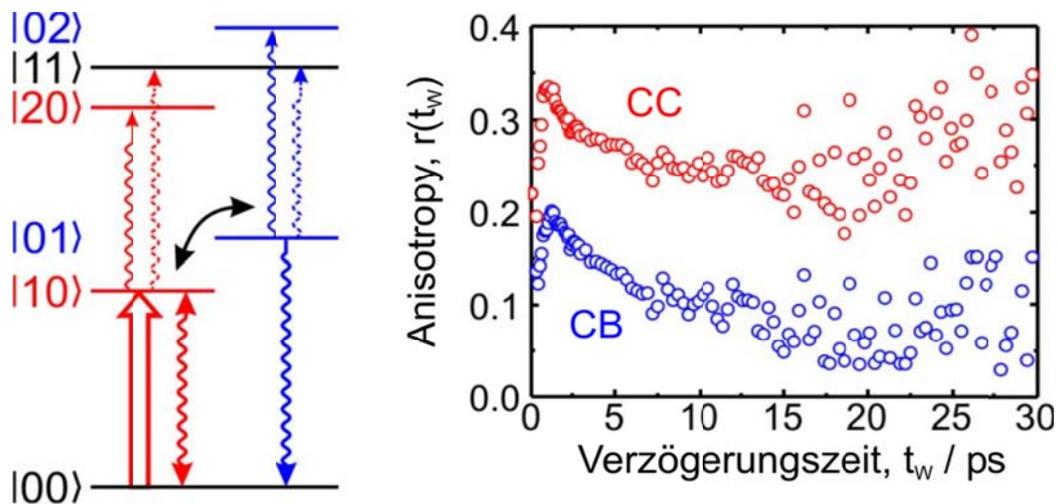


Abbildung 20: Links: Energieschema der Schwingungsmoden der OH-Streckschwingung mit gemeinsamem Grundzustand $|00\rangle$, den jeweiligen ersten beiden Quantenzuständen der symmetrischen (rot) und antisymmetrischen (blau) OH-Streckschwingung und einem Kombinations-ton ($|11\rangle$). Rechts: Verlauf der Anisotropie für Diagonal- (rot, CC) und Crossanisotropie (blau, CB).

Kohärente Artefakte einerseits und leichte Abweichungen in der Puls-Polarisation andererseits führen dazu, dass die als Referenz eingefügte Diagonalanisotropie (Pump = Bande C, Probe = Bande C, CC) bei frühen Verzögerungszeiten extrapoliert werden muss und sich nur annähernd dem Erwartungswert von +0.4 an bei $t_W = 0$ annähert. Der entsprechende Wert der Crossanisotropie beträgt circa +0.2. Damit ergibt sich ein Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten von symmetrischer und antisymmetrischer Streckenschwingung von circa 35° und ist damit weit entfernt vom möglichen Wert von 90° . Dies kann einerseits damit begründet werden, dass sich die Banden B und C im IR-Spektrum überlappen. Der beobachtete Wert von +0.2 wäre somit lediglich eine Mischung aus dem Wert -0.2 für die Bidentat-Anisotropie und +0.4 der Diagonalanisotropie für das simultane Anregen und Proben der Bande D des Monodentates.

Bedingt durch ihre spektrale Überlappung und der durch das Experiment begrenzten Pumpimpulsbreite ist nicht auszuschließen, dass die Banden B und C gleichzeitig angeregt werden. Aufgrund dieser Überlagerung können die polarisierungsabhängigen Daten einen Populationstransfer zwischen symmetrischer und antisymmetrischer OH-Streckenschwingung im Wassermolekül im Bindungsmotiv des Bidentates nicht ausschließen. Des Weiteren könnte eine höhere Zeitauflösung hilfreich sein, die Beiträge der verschiedenen Bindungsmuster an der Anisotropie aufzuklären. Zu beachten ist jedoch, dass sowohl die Diagonal- als auch die Crossanisotropie auf der Pikosekundenzeitskala auf einen konstanten Wert größer null abfallen, was einer besonderen Ausrichtung des Wassermoleküls auf dem Makrozyklus geschuldet sein muss. Eine ungerichtete Diffusion des gesamten Wirt-Gast-Komplexes einerseits, oder das komplette Brechen von Wasserstoffbrücken andererseits, kann so zum Abklingen der Anisotropie auf null führen. Offensichtlich sind beide angesprochenen Prozesse langsam, und die Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindung ist für das durchgeführte Anisotropie-Experiment lang genug. Die Änderung in der Orientierung der Übergangsdipolmomente ist somit eher auf kleinste Fluktuationen des Wassers, das ja nur über eine „schwache“ Wasserstoffbrücke an den Kronenether gebunden ist, zurückzuführen.

Das Erscheinen des Crosspeak-Musters, wie in Abbildung 18 gezeigt, kann auch durch den Mechanismus des chemischen Austausches zwischen zwei spektroskopisch unterschiedlichen Spezies begründet werden. Die durch Seehusen durchgeführten

Experimente (temperaturabhängige FTIR-Spektren) lassen auf ein solches Verhalten schließen. [73] [74] Um zu überprüfen, ob die mittels zweidimensionaler IR-Spektroskopie erhaltenen Daten konsistent mit einem Prozess des chemischen Austausches sind, wurde von Vöhringer eine nach Mukamel et al. [7] und Fayer et al. [11], entwickelte numerische Simulation durchgeführt, die unter Anwendung des Verfahrens von nichtlinearen Antwortfunktionen die ermittelten 2D-IR-Spektren qualitativ und quantitativ beschreiben sollen.

4.5 Numerische Simulation

In der numerischen Simulation wurden drei Schwingungen (Banden B, C und D im Absorptionsspektrum, siehe Abbildung 17) berücksichtigt, die neben dem Mechanismus der Schwingungsrelaxation auch der spektralen Diffusion unterliegen. Während zwischen den Schwingungsbanden B und C chemischer Austausch möglich ist, wird die dritte Bande (D) als unabhängig von den beiden anderen Schwingungen betrachtet. Somit ist zwischen den Banden, die ursprünglich der symmetrischen bzw. antisymmetrischen OH-Streckschwingung zugeordnet wurden (Bande B und C), chemischer Austausch möglich. Aufgrund des geringen Übergangsdipolmoments wurde die freie OH-Streckschwingung des Monodentats vernachlässigt.

Einen Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt Abbildung 21. Wie zu erkennen ist, stimmen experimentelle und simulierte Spektren offensichtlich hervorragend überein. Um die einzelnen Signalbeiträge weiter hervorzuheben, sind Quadrate für das Grundzustandsausbleichen, Kreise für transiente Absorptionen und Dreiecke für Crosspeak-Kopplungsmuster des Monodentat-Konformers in das experimentelle zweidimensionale IR-Spektrum (A) eingefügt. Zusätzliche Pfeile in Teilabbildung 21 B deuten den chemischen Austauschprozess zwischen den Schwingungsbanden B und C an. In der numerischen Simulation wird zusätzlich berücksichtigt, dass die aus dem ersten angeregten Zustand in den Grundzustand relaxierten Oszillatoren ihre überschüssige Energie kanonisch über alle Freiheitsgrade des Komplexes verteilen können, folglich als „aufgeheizter“ Komplex („hot“ complex) auch dann ein Ausbleichsignal im zweidimensionalen IR-Spektrum zeigen, wenn die transiente Absorption bereits auf null abgeklungen ist. Dieses Verhalten ist bei einigen bereits untersuchten mehratomigen Molekülen beobachtet worden und wurde deshalb in das Simulationsprogramm implementiert. [11] Um den chemischen Austausch zwischen den

Spezies der Banden B und C quantitativ nachzubilden, war eine Geschwindigkeitskonstante von 1/4.5 ps erforderlich. Weitere wichtige Eingabeparameter für die Simulation sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Parameter	Bande B	Bande C	Bande D
Schwingungsfrequenz Ω / cm^{-1}	3600	3535	3480
rel. Übergangsdipolmoment μ	1.15	1.00	1.45
Parameter	Bande B	Bande C	Bande D
Anharmonizität Δ / cm^{-1}	210	140	245
$\nu = 1$ Lebensdauer τ_{10} / ps	4.5	3.5	7.0
$\nu = 2$ Lebensdauer τ_{21} / ps	0.07	0.08	0.08
Abkühlzeit $\tau_{\text{cooling}} / \text{ps}$	12	12	12
Halbwertsbreite Δ / cm^{-1}	26	26	50
Korrelationszeit τ_C / ps	0.5	0.5	10
Homogene Linienbreite γ / cm^{-1}	—	—	20
Gleichgewichtskonstante, K	1.2	—	—
$k_{\text{eff}} / \text{ps}$	4.5	—	—

Tabelle 2: Eingabeparameter für die numerische Simulation der zweidimensionalen IR-Spektren.

Wie der Abbildung 21 zu entnehmen ist, werden durch die verwendeten Eingabeparameter sowohl die zeitliche Entwicklung des Crosspeakmusters als auch die charakteristischen Merkmale von Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und transientser Absorption gut beschrieben. Fasst man die bisher gewonnenen Erkenntnisse zusammen, lässt sich sagen, dass die experimentellen Daten, die mittels der zweidimensionalen IR-Spektroskopie gesammelt wurden, allein nicht hinreichend aussagekräftig sind, alle möglichen auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse zu unterscheiden. Dies bezieht sich besonders auf die mit zunehmenden Verzögerungszeiten auftretenden Crosspeaks im OH-Streckschwingungsbereich zwischen den Banden B und C. Für den Fall, dass es sich bei dem beobachteten Prozess um einen chemischen Austausch zwischen zwei spektroskopisch unterschiedlichen Spezies handelt, muss eine, im Vergleich zu Ref. [80], neue Bandenzuordnung erfolgen.

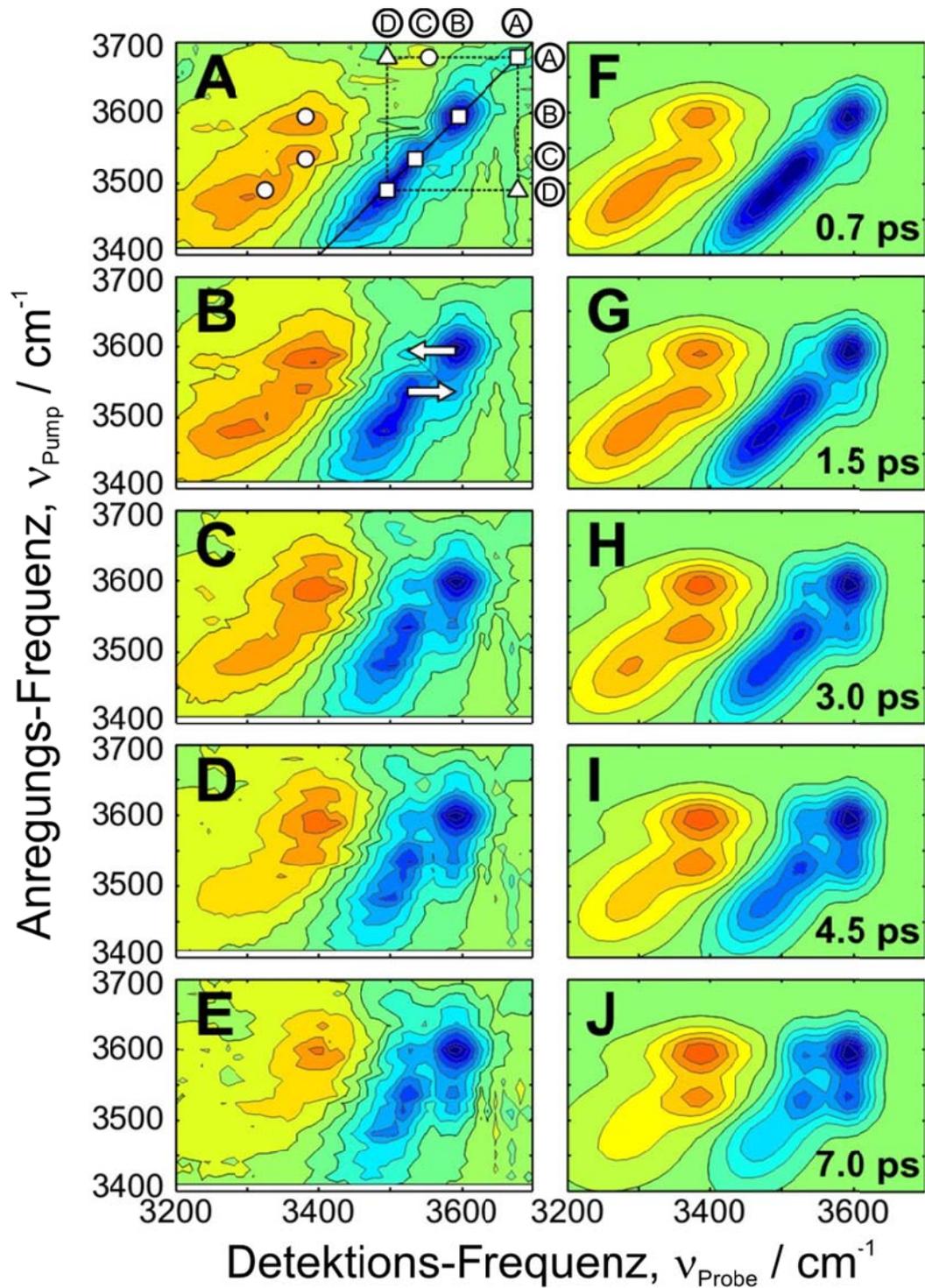


Abbildung 21: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 bei 298 K links: Experiment (A-E), rechts: Simulation (F-J), jeweils bei Verzögerungszeiten von 0.7 ps, 1.5 ps, 3.0 ps, 4.5 ps und 7.0 ps, Rechtecke markieren GB/SE, Kreise die TA und die Pfeile deuten den chemischen Austausch zwischen den Banden B und C an.

Bis zum heutigen Zeitpunkt existieren keine experimentellen Daten, die klar auf ein Bindungsmotivmuster nach Typ-I oder Typ-II in flüssiger Phase bei Raumtemperatur Bezug nehmen können. Kristallstrukturanalysen weisen lediglich ein Bidentat-Bindungsmuster zwischen dem Wasser und dem Kronenether aus, das annähernd D_{3d} -Symmetrie besitzt. Die Fragestellung nach der Flexibilität von 18-Krone-6-Monohydrat bei Raumtemperatur, und von intra- bzw. intermolekularen Relaxationskanälen konnte bisher nur mittels computerbasierten Methoden bearbeitet werden.

Ebata und Mitarbeiter haben Kronenether-Hydrate im Überschall-Strahl untersucht. [85] [86] [87] [88] Dabei untersuchten sie jedoch Benzo- und Dibenzo-Kronenether-Mono- und Oligomere mittels hochauflösender Spektroskopie im UV-Bereich. Somit sind Kronenether und Benzo-Kronenether nicht direkt vergleichbar, denn bedingt durch die sp^2 -Hybridisierung der benzyliischen Seitenarme sind solche Makrozyklen konformativ stabiler als unsubstituierte. Aber selbst in diesen Systemen beobachteten Ebata und Mitarbeiter anhand der Strukturen in den LIF-Spektren (LaserInduzierte Fluoreszenz), wie sich unterschiedliche Konformere ausbilden, um das Gast-Molekül in den Makrozyklus einzulagern. Zur Klärung der Frage, ob unterschiedliche Konformationen von 18-Krone-6-Monohydrat thermisch zugänglich sind, wurde eine auf klassischer Mechanik und Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Konformationssuche gestartet.

4.6 Strategie der Konformationssuche

Die von Vöhringer durchgeführten Molekular-Mechanik-Rechnungen basieren, unter Benutzung des Hyperchem-Softwarepaketes, auf den klassischen Kraftfeldern CHARMM und AMBER, aller nichtbindenden z.B. van der Waals-Wechselwirkungen wurden nicht skaliert. Als Konvergenzkriterium während der geometrischen Relaxation wurde ein RMS-Gradient (engl. „Root-Mean-Square“) von weniger als 10^{-5} kcal / (\AA mol) angenommen. Weitere Geometrieoptimierungen erfolgten auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die von Neese und Mitarbeitern im Programm ORCA implementiert wurde. [89] Die Einbindung der RI-Näherung (resolution-of-identity) führt dabei zu einer Reduzierung von benötigtem Speicherplatz und Rechenzeit, bei nur geringem Verlust von Genauigkeit. [90] Als non-hybrid-Funktional wurde das Becke-Perdew-Funktional, BP86, ausgewählt. [91] [92]

Der Basissatz nach Ahlrich (SVP) in Verbindung mit dem quadrupol- ζ Basissatz def2-QZVPP wurde kombiniert mit den für die RI-Näherung nötigen Basissätzen SV-J bis def2-

QZV-J. [93] [94] Um Solvatisierungseffekte des makrozyklischen Komplexes in flüssiger Tetrachlorkohlenstoff-Umgebung zu simulieren, wurde das COSMO-Model mit einer Dielektrizitätskonstante von 2.24 und einen Brechungsindex von 1.466 angewendet. [95] Die weitere Vorgehensweise wird im Verlauf dieses Kapitels beschrieben: Der Konformationsraum von isoliertem 18-Krone-6 besteht aus 42 Streck-, 78 Biege- und 90 Torsionskoordinaten. Die Konformation wird dabei grundlegend durch die 18 O–C–O und C–C–O–C Diederwinkel definiert und erlaubt 675 ideale Konformationen des Makrozyklus. [96] [97] Diese können auf einem idealen Diamantgitter abgebildet werden, wenn alle Diederwinkel auf Werte von 60° (gauche, g^+), 180° (anti, a) oder -60° (gauche, g^-) beschränkt und C-C bzw. C-O Bindungslängen mit 1.420 \AA unter einem Bindungswinkel von 109.5° (Tetraederwinkel) definiert werden. Werden nun all jene Strukturen ausgeschlossen, bei denen es zu einer räumlichen Überlappung von $\text{CH}\cdots\text{CH}$ -Bindungen kommt, verbleiben 190 Konformationen, wobei die zwei D_{3d} - und C_i -symmetrischen Konformere in Abbildung 22 dargestellt sind.

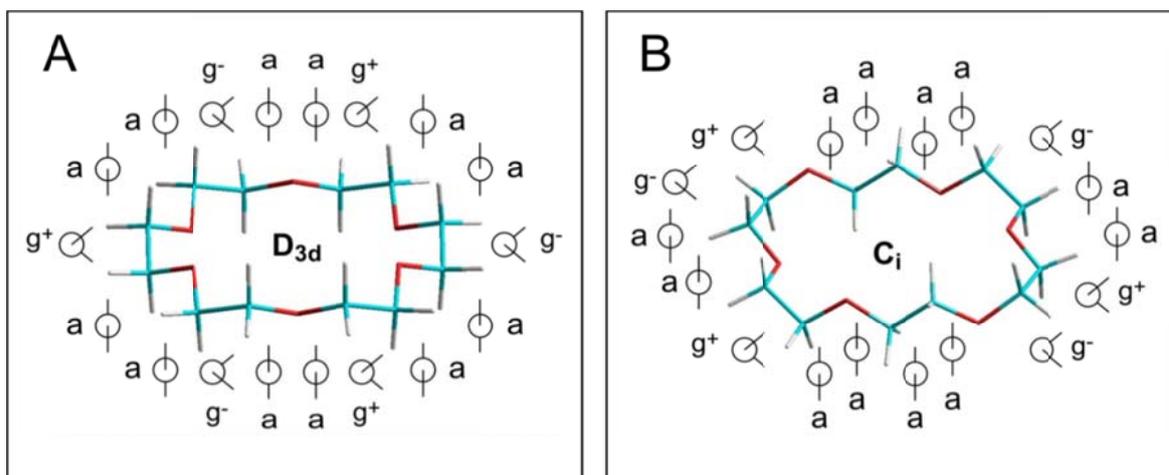


Abbildung 22: Schematische Darstellung des D_{3d} - (A) und C_i -symmetrischen (B) 18-Krone-6, Abfolge der Diederwinkel (g = gauche, a = anti) mit Newman-Projektion.

Da die direkten quantenchemischen Optimierungszyklen aufwendig werden, wenn ein Wassermolekül in zufälliger Ausrichtung in den Konformationsraum eingebracht wird, erfolgt zunächst die im Folgenden beschriebene Konformationsuche, dessen Ablauf schematisch in einem Flussdiagramm in Abbildung 23 dargestellt ist: Unter der Annahme von D_{3d} -Symmetrie wird ein 18-Krone-6-Monohydrat *in silico* als ein Bidentat generiert, bei

dem das Wassermolekül über die Ethersauerstoffe 1 und 3 an den Kronenether gebunden ist ($D_{3d-1,3}$ -Bidentat).

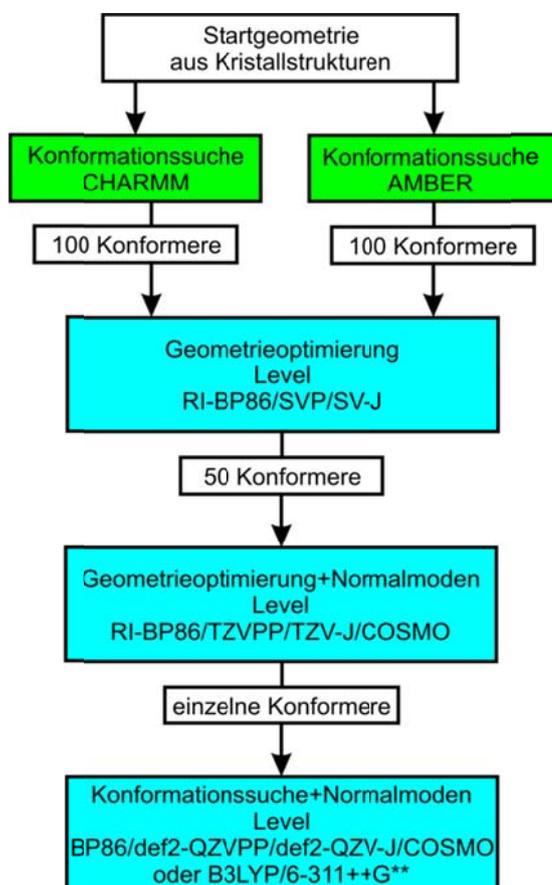


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Identifikation und Optimierungsroutine inklusive Normalmodenbestimmung auf DFT-Level.

Das ist exakt die Konformation, die in Röntgenstrukturanalysen von 18-Krone-6-Monohydrat beobachtet wurde. Eine auf klassischer Mechanik basierende Optimierung liefert im CHARMM-Kraftfeld durch zufälliges gleichzeitiges Drehen der sechs O–C–C–O Diederwinkel in 10^4 Iterationsschritten neue Konformere. Des Weiteren wurde eine zweite Konformationssuche gestartet, die als Ausgangskonformer ein C_i -Monodentat und ein C_i -1,3-Bidentat als Startgeometrie verwendeten, denn reines 18-Krone-6 liegt in kristalliner Phase in C_i -Symmetrie vor. [98] Eine dritte und vierte Konformationssuche im AMBER-Kraftfeld verwenden sowohl das $D_{3d-1,3}$ -Bidentat als auch das C_i -1,3-Bidentat.

Die 100 energetisch günstigsten Konformere aller oben beschriebenen Konformationssuchen wurden nun auf einem eher niedrigen quantenmechanischen Level (RI-BP86/SVP/SV-J) voroptimiert. Die dann 50 energetisch günstigsten Konformere wurden dann auf Level RI-BP86/TZVPP/TZV-J/COSMO weiter optimiert und einer Normalmodenanalyse unterzogen. In einem weiteren Schritt werden nun einige wenige Strukturen unter Verwendung der Level RI-BP86/def2-QZVPP/def2-QZV-J/COSMO oder B3LYP/6-311++G** weiter verfeinert. Die daraus resultierenden Konformere können nun unter Verwendung ihrer Symmetrie- (z.B. C_s , D_{3d} , C_i , boat, oder mixed) oder Verbrückungseigenschaften (z.B. 1,3- oder 1,4-Bidentat) klassifiziert werden.

4.7 Strukturoptimierte Monodentat- und Bidentat-Konformere

Die bei der oben beschriebenen Suchstrategie erhaltenen energetisch günstigsten Mono- und Bidentate sind in Abbildung 24 dargestellt: Offensichtlichstes Merkmal dieses und aller weiteren stabilen Monodentat-Konformere ist ein aus der Mitte des Makrozyklus herauszeigendes freies Hydroxyl. Konformere mit nach innen gerichteten frei oszillierenden OH-Gruppen sind instabil und führen umgehend zur Ausbildung einer Bidentat-Konformation. Die einzige Ausnahme bildet hierbei die als C_i -single in Konfiguration mit der aus reinem 18-Krone-6 bekannten Symmetrie.

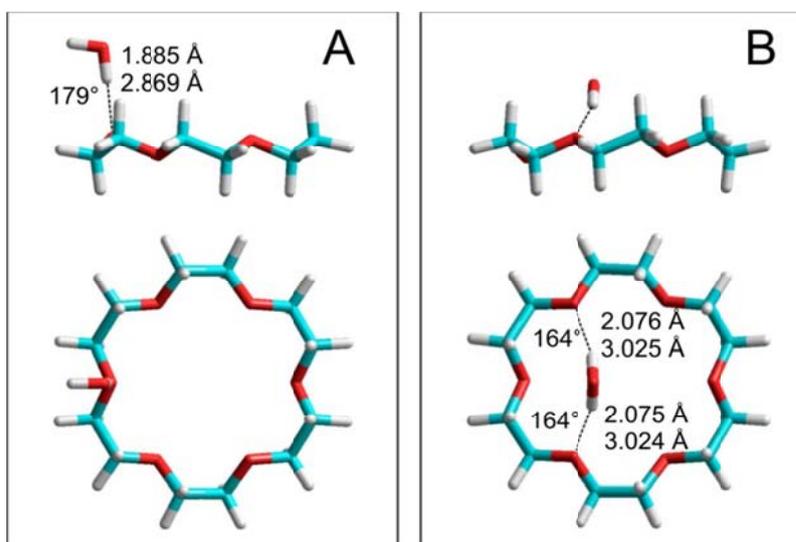


Abbildung 24: DFT-optimierte Strukturen des D_{3d} -single out Monodentat- (A) und des D_{3d} -1.3-Bidentat-Bindungsmotives (B). Die angegebenen Zahlen entsprechen dem OH...O-Bindungswinkel bzw. dem O...H und O...O-Abstand.

Das stabilste Monodentat ist ein D_{3d} -single out, welches bereits in ähnlichen Konformationssuchen identifiziert werden konnte. [99] [100] [101] Abbildung 24 A bietet einerseits einen seitlichen Blick auf das Templat, den Kronenether, und gibt dabei wichtige Strukturparameter und Bindungswinkel an. Die im FTIR-Spektrum bei 3684 cm^{-1} absorbierenden freien Hydroxyle dienen als interner Standard für die Schwingungsfrequenzanalysen. Alle erhaltenen Frequenzen wurden mit einem Faktor von 0.982 multipliziert, um eine qualitative Übereinstimmung der harmonischen Schwingungsfrequenzen mit den experimentell beobachteten Werten zu erreichen. [102] Somit besteht kein Zweifel daran, dass das D_{3d} -single out Bindungsmotiv für die im linearen Absorptionsspektrum beobachteten Banden A und D steht, siehe Abbildung 17. Die meisten anderen bei der Konformationsanalyse erhaltenen Konformere weisen ein Bindungsmuster nach Typ-II auf, sind somit Bidentate. Deren Schwingungsfrequenzanalyse ergibt jeweils eigene symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingungen, wobei zu beachten ist, dass die Intensität der symmetrischen Streckschwingung stets um einen Faktor drei bis vier schwächer ist, als die der antisymmetrischen. Dies wurde bereits für Wasser in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet. [103] Bei dem in Abbildung 24 B dargestellten energetisch günstigen Konformer handelt es sich um ein D_{3d} -1,3-Bidentat, in dessen Struktur der Makrozyklus D_{3d} -Symmetrie einnimmt, und das Wassermolekül über die Sauerstoffatome 1 und 3 an das Templat gebunden ist. [98] Wie aus den Bindungsparametern aus Abbildung 24 B entnommen werden kann, sind die beiden ausgebildeten Wasserstoffbrücken in Bindungslänge (2.075 \AA) und O-H-O Winkel (164°) äquivalent. Lediglich ein energetisch höher liegendes C_5 -symmetrisches Bidentat (C_5 -2,4-bi) zeigt im Vergleich zum D_{3d} -1,3-Bidentat ähnlich lange und schwache Wasserstoffbrücken und daraus folgt, dass in diesen Strukturen die hochfrequentesten symmetrischen und antisymmetrischen OH-Streckschwingungen aller Bidentate ausgebildet werden. Unter Berücksichtigung der Frequenzkorrektur stimmt dessen antisymmetrische Streckschwingung mit 3585 cm^{-1} (triple- ζ , oder 3579 cm^{-1} mit quadrupole- ζ Basissatz) mit der aus dem Absorptionsspektrum abgelesenen Wert von 3598 cm^{-1} gut überein. Somit kann Bande B der antisymmetrischen OH-Streckschwingung des D_{3d} -1,3-Bidentates zugeschrieben werden. Die zugehörige symmetrische Streckschwingung wurde zu 3521 cm^{-1} (triple- ζ , oder 3518 cm^{-1} mit quadrupole- ζ Basissatz) bestimmt und liegt somit spektral nah an der im FTIR-Spektrum bestimmten Bande C mit 3535 cm^{-1} . Somit liegt es zuerst einmal nahe, Bande C als

symmetrische OH-Streckschwingung zu bezeichnen, was aber dem relativen Intensitätsverhältnis der symmetrischen zur antisymmetrischen Streckschwingung von $\sim 1/4$ widerspricht. Wäre dieses Bidentat das einzig bei Raumtemperatur energetisch zugängliche, könnte das im zweidimensionalen IR-Spektrum auftretende Crosspeak-Muster erklärt werden, da ein Energietransfer zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Streckschwingung in sich konsistent wäre. Andererseits kann dann das experimentelle Absorptionsverhältnis von Bande B zu C bei Raumtemperatur und dessen Temperaturabhängigkeit nicht gedeutet werden. [74] [73] Um eine Erklärung für das in den zweidimensionalen IR-Spektren auftretende Crosspeak-Muster zu erhalten, müssen Konformere gefunden werden, deren Energie einerseits gering genug ist, um bei Raumtemperatur zugänglich zu sein und deren Schwingungsfrequenz andererseits mit Bande C aus dem FTIR-Spektrum übereinstimmt. Diese Kriterien werden von vier Bindungsmotiven erfüllt: C_S -1,4-Bidentat, das boat-1,4-Bidentat, das C_i -1,3-Bidentat und das mixed-1,3-Bidentat. Sie sind in Abbildung 25 dargestellt:

Die C_S -symmetrische Struktur des 18-Krone-6 aus Abbildung 25 A wurde bisher in keiner Kristallstruktur beobachtet. Lediglich die Einlagerung eines K^+ -Ions in Dicyclohexano-18-Krone-6 in Anwesenheit von 2-Nitrophenolat konnte eine C_S -Symmetrie des Makrozyklus stabilisieren. [104] Wenngleich die boat-1,3-Bidentat-Struktur (Abbildung 25 B) weder experimentell beobachtet werden konnte, noch in der Literatur im Zusammenhang mit 18-Krone-6-Monohydrat vorgestellt wurde, ergab sich diese aber als energetisch niedrigstes Konformer; Methylengruppen stabilisieren die boat-1,3-Bidentat-Konformation ebenso durch zusätzliche Wasserstoffbrücken mit den freien Elektronenpaaren des Wassermoleküls wie im C_i -1,3-Bidentat (Abbildung 25 C), das in DFT- und Car-Parinello Molekulardynamiksimulationen durch Wipff und Mitarbeiter identifiziert wurde. [105] Des Weiteren wurde ein mixed-1,3-Bidentat erhalten, siehe Abbildung 25 D, das sich vom D_{3d} -1,3-Bidentat in nur zwei Diederwinkeln unterscheidet. Bei keinem anderen Bidentat ist der Unterschied zum D_{3d} -1,3-Bidentat so gering wie beim mixed-1,3-Bidentat. Aus Abbildung 26 wird ersichtlich, wie ähnlich sich die beiden Konformationen sind. Offensichtlich existieren mehrere Bidentat-Konformere die thermisch zugänglich sind und die der Schwingungsbande C im Absorptionsspektrum von 18-Krone-6-Monohydrat zugeordnet werden können. Als Kandidat für einen chemischen Austausch auf Pikosekundenzeitskala ist allerdings nur die Umwandlung vom D_{3d} -1,3-Bidentat ins mixed-

1,3-Bidentat anzusehen. Zur Bestimmung der Energiebarriere zwischen beiden Konformeren wurden von Vöhringer weitere DFT-Rechnungen durchgeführt. [106]

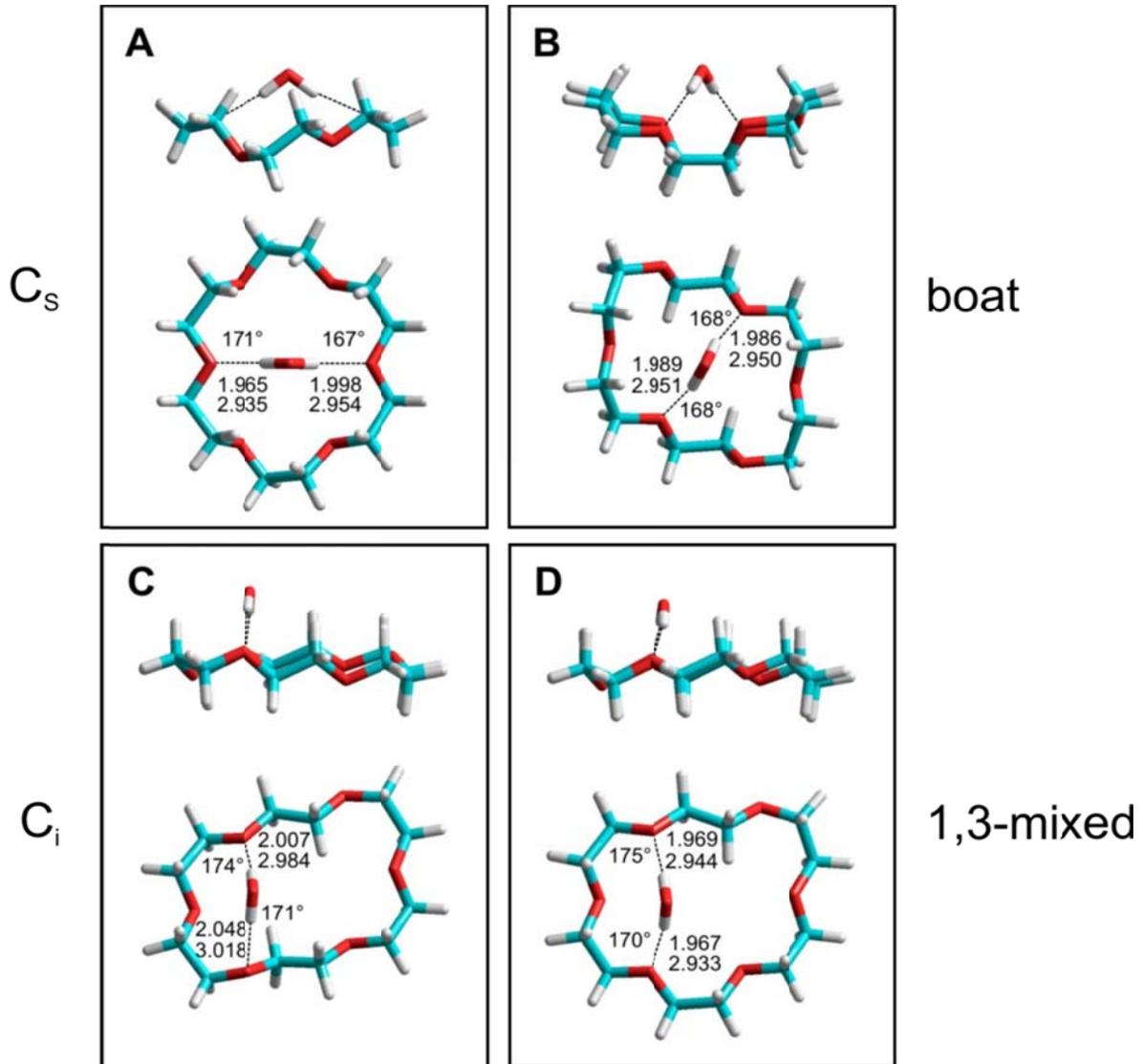


Abbildung 25: DFT-optimierte Strukturen des C_s -1,3-Bidentat- (A), der boat-1,3-Bidentat- (B), der C_i -1,3-Bidentat- (C) und des mixed-1,3-Bidentat-Bindungsmotives (D). Abgebildete Zahlen in jedem Teil der Abbildung entsprechen dem $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Bindungswinkel bzw. dem $\text{O}\cdots\text{H}$ und $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand jeder Wasserstoffbrücke in Å.

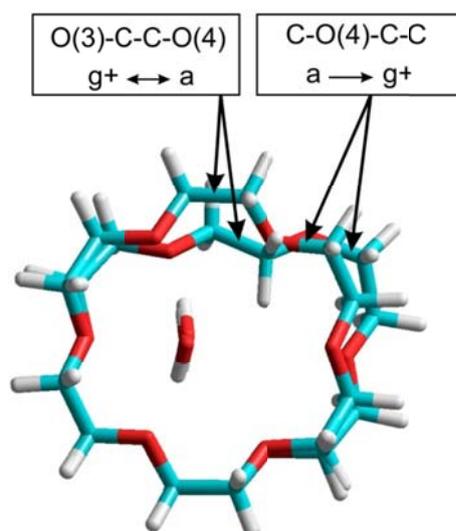


Abbildung 26: Überlappende Darstellung der D_{3d} -1,3- mit der mixed-1,3-Bidentat-Konformation. Unterscheidung der beiden Konformationen anhand zweier Diederwinkel (siehe Pfeile).

4.8 Übergangszustand der Isomerisierung

Zur Umwandlung des D_{3d} -1,3-Bidentat in das mixed-1,3-Bidentat bedarf es einer Torsionsbewegung, an der die beiden benachbarten Einfachbindungen, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung $O(3)-C-C-O(4)$ und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, $C-O(4)-C-C$, beteiligt sind. Was zunächst unrealistisch erscheint, wurde bereits in ähnlichen Systemen beobachtet. [107] [108] Bei der Ringinversion von Cyclohexan wird beispielsweise axialer Wasserstoff zu äquatorialem auf einer Zeitskala von Mikrosekunden umgewandelt, aliphatische Kohlenwasserstoffe isomerisieren in wenigen Pikosekunden, auf derselben Zeitskala erfolgt die Ringfaltung cyclischer Alkane und Alkene. [109] [110]

Um nun zu testen, ob ein chemischer Austausch zwischen den Konformationen zweier supramolekularer Makrozyklen möglich ist, wurden *ab initio* Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung des D_{3d} -1,3-Bidentat zum mixed-1,3-Bidentat von Vöhringer im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes (Transition State Theory (TST)) [111] [112] berechnet. Hierzu wurde auf DFT-Level RI-BP86/TZVPP/TZV-J die Potentialhyperfläche unter Variation des $O(3)-C-C-O(4)$ -Diederwinkels zwischen 74.8° (gauche, g^+ , zugehörig zum D_{3d} -1,3-Bidentat) und 175.1° (anti, a, zugehörig zum mixed-1,3-Bidentat) bestimmt. Somit wird eine Umwandlung vom D_{3d} -1,3-Bidentat zum mixed-1,3-Bidentat simuliert. Für einen festen Wert des Diederwinkels $O(3)-C-C-O(4)$ wurde eine Strukturoptimierung des gesamten Komplexes durchgeführt: Wird der $O(3)-C-C-O(4)$ -Winkel dabei von anti (a)

nach gauche (g^+) verändert, wird durch die Strukturoptimierung die C–C-Bindung von gauche (g^+) nach anti (a) gedreht, und somit erinnert diese konzertierte Bewegung an die Drehung eines Fahrradpedals oder einer Kurbelwelle. Als Folge davon werden die beiden Wasserstoffbrückenbindungen $>O\cdots H-O-H\cdots O<$ des Wassers an den Makrozyklus gestaucht wenn die Konformation vom D_{3d} -1,3-Bidentat ins mixed-1,3-Bidentat verändert wird. Dies ist auch der Grund dafür, dass beide OH-Streckschwingungen des Wassers zu niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Somit ist die konformelle Änderung des Templats für eine Verschiebung der Absorptionsbande des Gast-Moleküls verantwortlich.

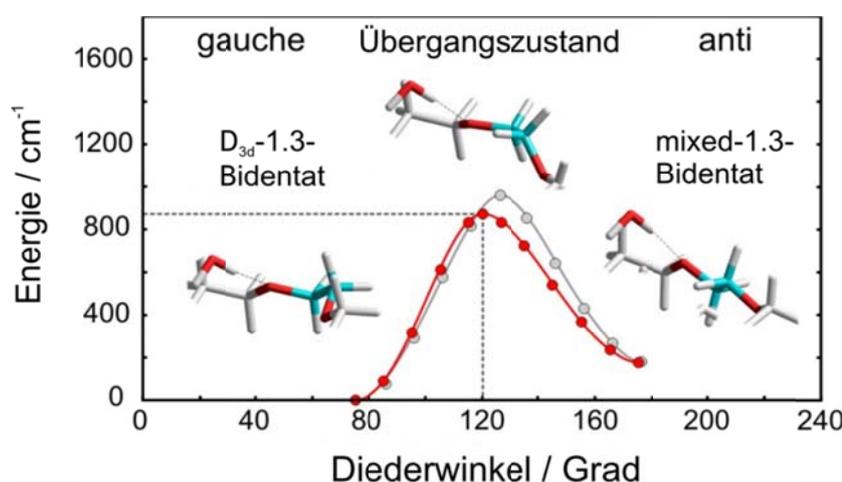


Abbildung 27: Energetische Betrachtung des Übergangszustandes beim Übergang vom D_{3d} -1,3-Bidentat zum mixed-1,3-Bidentat.

Der Scan über die Hyperpotentialfläche entlang der Reaktionskoordinate der Isomerisierung, siehe Abbildung 27, liefert weiterhin den Übergangszustand der Umwandlung vom D_{3d} -1,3- ins mixed-1,3-Bidentat, der 2.5 kcal/mol über der D_{3d} -1,3 und circa 1.9 kcal/mol über der mixed-1,3-Bidentat-Konformation liegt. Die Sattelpunktstruktur der vieldimensionalen Energiehyperfläche wird weiterhin durch die Beobachtung nur einer imaginären Frequenz für die berechnete Geometrie des Übergangszustandes bestätigt.

Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ dieser Isomerisierung kann mit

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad 4-2$$

beschrieben werden, wobei k_B die Boltzmann-Konstante, h das Plancksches Wirkungsquantum und T die Temperatur sind. Die Nullpunktsenergie E_0 wird hierbei aus der Differenz der inneren Energien von Reaktant und Übergangszustand berechnet; die Werte von Q und Q^\ddagger repräsentieren dabei ihre entsprechenden Zustandssummen. Gleichung 4-2 zeigt somit einen direkten Zusammenhang der Nullpunktsenergie und den Zustandssummen zu Aktivierungsenergie und präexponentiellem Faktor, oder auch der Aktivierungs-Entropie bzw. Enthalpie.

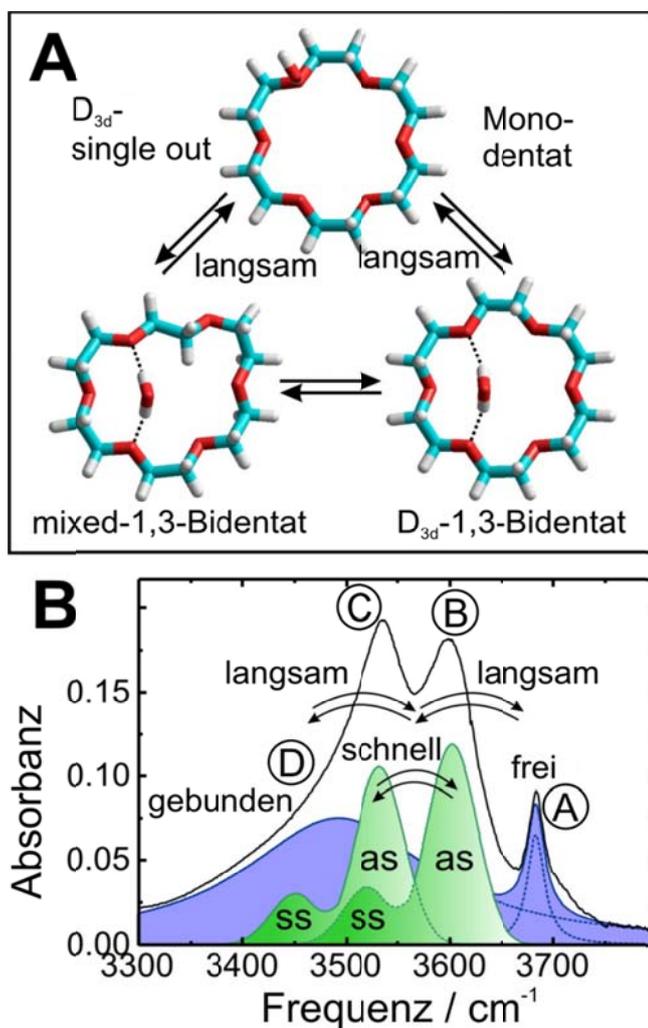


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Gleichgewichts der Konformationen von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 (A) und alternative Benennung der Absorptionsbanden des statischen FTIR-Spektrums (B).

Besitzen die an dieser Isomerisierung beteiligten Reaktanten, und auch der aktivierte Komplex, eine ähnliche Struktur, werden nun die Zustandssummen in harmonischer Näherung nach folgender Formel berechnet:

$$Q = \prod_{i=1}^j \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)} \quad 4-3$$

Die Frequenzen ν_i können hierbei direkt den DFT-Rechnungen entnommen werden. Hierbei ist anzumerken, dass sich das Produkt über $j = 3N - 6$ bzw. $j = 3N - 7$ Schwingungsfreiheitsgrade für den N-atomige Reaktanden bzw. den Übergangszustand erstreckt. Als effektive Geschwindigkeitskonstante wird die Summe aus Hin- und Rückreaktion erhalten: $k_{\text{eff}} = k_{\text{hin}} + k_{\text{rück}}$. Während die Energielücke zwischen dem $D_{3d-1,3}$ - und dem mixed-1,3-Bidentat auf DFT-Level RI-BP86/TZVPP/TZV-J absolut nur 190 cm^{-1} beträgt, muss für die Überwindung der Energiebarriere des Übergangszustandes eine Energie von 875 cm^{-1} aufgewendet werden. Unter Berücksichtigung von Gleichungen 4-2 und Gleichung 4-3 und den harmonischen Frequenzen des $D_{3d-1,3}$ -Bidentats führen die berechneten Energien zu einer effektiven Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{eff}} = 1/(5.5 \text{ ps})$. Dieser Wert stimmt qualitativ gut mit dem Wert aus der in Kapitel 4.5 beschriebenen Simulation ($k_{\text{eff}} = 1/(4.5 \text{ ps})$) überein, und zeigt, dass ein chemischer Austausch zwischen zwei Bidentatkonformeren bei Raumtemperatur in wenigen Pikosekunden ablaufen kann. Bei Gültigkeit dieses Szenarios müsste eine neue Bandenzuordnung erfolgen. In Abbildung 28 sind einerseits nochmal die drei beteiligten Konformere (A), und deren spektrale Lage im Absorptionsspektrum (B) dargestellt. Bande B müsste nunmehr der antisymmetrischen OH-Streckschwingung des Wassers aus dem $D_{3d-1,3}$ -Bidentat, Bande C hauptsächlich der antisymmetrischen Streckschwingung aus dem mixed-1,3-Bidentat-Komplex, und zusätzlich Anteilen aus symmetrischer Streckschwingung aus den $D_{3d-1,3}$ -Bidentaten und dem gebundenen Hydroxyl der Monodentate zugeordnet werden. Der ursprünglich als Bande D titulierte Frequenzbereich besteht folglich mehrheitlich aus verbrückten OH aus Monodentaten und zusätzlich aus symmetrischer Streckschwingung von mixed-1,3-Bidentaten. Da im zweidimensionalen IR-Spektrum kein Ausbilden von Crosspeaks zwischen Mono- und Bidentaten zu erkennen ist, kann eine Umwandlung von Mono- zu Bidentaten während der Lebensdauer der OH-Streckschwingung ausgeschlossen werden. Da

die ausgebildeten Wasserstoffbrücken stark genug sind, scheint das Wassermolekül trotz dynamischer Bewegung des Makrozyklus über den Zeitraum mehrerer Pikosekunden fest an das Templat gebunden zu sein.

4.9 Zusammenfassung

Der supramolekulare Wirt-Gast-Komplex 18-Krone-6-Monohydrat wurde auf seine innere Dynamik untersucht. Eine Kombination aus statischer FTIR- und zeitaufgelöster zweidimensionaler IR-Spektroskopie im OH-Streckschwingungsbereich wurde verwendet, die Schwingungsdynamik in Echtzeit zu beobachten. Die hierbei gewonnenen experimentellen Daten wurden von Vöhringer quantenchemischen Analysen auf klassischen und Dichtefunktionaltheorien basierenden Methoden unterzogen, die eine ultraschnelle Isomerisierung des Makrozyklus ergaben. In den experimentellen zweidimensionalen IR-Spektren erscheint mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probestrahlung ein Crosspeak-Muster zweier Banden im OH-Streckschwingungsbereich, deren Diagonalpeaks ursprünglich als symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingung gedeutet wurden. Diese Theorie wurde im Zuge eines möglichen Populationstransfers zwischen diesen beiden Normalmoden diskutiert und durch weitere polarisationsabhängige Messungen getestet, da die von Seehusen aufgenommenen temperaturabhängigen linearen FTIR-Spektren von 18-Krone-6-Monohydrat in CCl_4 , die Existenz mehrerer Typ-II-Komplexe (Bidentate) vermuten ließen, die im thermischen Gleichgewicht zum Typ-I-Bindungsmuster (Monodentat) stehen. Durch eine Konformationssuche mit Normalmodenanalyse wurden Bidentatkonformere identifiziert, deren Energiebarriere in einer Torsions-Isomerisierung gering genug ist, um bei Raumtemperatur überwunden zu werden. Weitere *ab initio* Berechnungen ergaben Geschwindigkeitskonstanten, die bestätigen, dass eine konformelle Umwandlung des Makrozyklus auf Pikosekundenzeitskala ablaufen kann. Diese konzertierte Torsions-Bewegung des Kronenethers, erinnert stark an die Bewegung eines Pedals, bzw. einer Kurbelwelle. Bedingt durch die Bewegung des Makrozyklus wird die Geometrie der Wasserstoffbrücken gestaucht bzw. gestreckt, was mit der Veränderung der Resonanzfrequenz der beteiligten OH-Streckschwingungen einhergeht. Beide Szenarien, einerseits des Populationstransfers zwischen antisymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung und andererseits des chemischen Austauschs zwischen verschiedenen Bidentatkonformeren, sind in sich konsistent und können aber durch die gewonnenen

experimentellen Daten nicht eindeutig belegt oder widerlegt werden. Lediglich das aus der Literatur bekannte Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden von antisymmetrischer zu symmetrischer OH-Streckschwingung favorisiert den Mechanismus der dynamischen Isomerisierung gegenüber dem Populationstransfer. Da im zweidimensionalen IR-Spektrum keine Crosspeaks zwischen Mono- und Bidentat-Banden sichtbar werden, ist eine Umwandlung von Mono- zu Bidentaten während der Lebensdauer der OH-Streckschwingung auszuschließen.

5 2D-IR-Spektroskopie an vicinalen Diolen

5.1 2D-IR-Spektroskopie an Pinakol

5.1.1 Einleitung

Dreidimensionale Wasserstoffbrückennetzwerke, wie sie beispielsweise in Wasser oder Eis ausgebildet werden, zeigen eine hohe Komplexität und Dynamik. [113] [114] In linearen Wasserstoffbrückendrähten erfolgt dabei eine Reduzierung auf ein eindimensionales Wasserstoffbrückennetzwerk [9], wobei nun Bindungsstrukturen ausgebildet werden, wie sie beispielsweise für den Protontransfer via Grotthuss-Mechanismus verantwortlich sind. [115] [116] [117] Vicinale Diole sind das kleinste mögliche Strukturelement, um einen linearen Wasserstoffbrückendraht aufzubauen. Ethylenglykol (EG, Ethan-1,2-diol, 1,2-Dihydroxyethan) erscheint somit geeignet, um als einfaches Modellsystem die Dynamik eines möglichen intramolekularen Protontransfers und die Dynamik eines niederdimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerkes in flüssiger Phase zu studieren. Um nun rein intramolekulare Relaxationskanäle im Experiment beobachten zu können, ist die Verwendung unpolarer Lösungsmittel nötig. Somit ist das bevorzugte Lösungsmittel unpolares Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). Hierbei ist jedoch zu beachten, die Konzentration der Substanz hinreichend niedrig anzusetzen, um Clusterbildung der zu untersuchenden Moleküle zu verhindern.

Die Löslichkeit von Ethan-1,2-diol ist in CCl_4 jedoch gering [118]. Somit erscheinen im FTIR-Spektrum von Ethan-1,2-diol in CCl_4 , welches in Abbildung 29 gezeigt ist, bei maximal möglicher Konzentration (ca. 1 mmolar), bei 2 mm Schichtdicke und 298 K zwei Banden geringer Intensität (rot). Neben einer schmalbandigen Absorptionsbande des freien OH-Oszillators (Bande A, ca. 3640 cm^{-1}) absorbieren über Wasserstoffbrücken verknüpfte Hydroxyle niederfrequenter (Bande B, ca. 3620 cm^{-1}). Da die maximale optische Dichte bei einer Schichtdicke von 2 mm mit 0.05 OD für die Durchführung zeitaufgelöster Pump-Probe bzw. zweidimensionaler IR-Experimente nicht ausreichend ist, wurde auf Pinakol (2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) als einfaches Modellsystem intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und die als kleinste mögliche Einheit eines linearen Wasserstoffdrahtes zurückgegriffen. Die im Vergleich zum EG zusätzlichen Methylgruppen erhöhen hierbei die Löslichkeit in unpolaren Flüssigkeiten. Ein Absorptionsspektrum einer ca. 10 mmolaren

Pinakol-Lösung in CCl_4 , bei einer Schichtdicke von 2 mm bei 298 K, ist Abbildung 29 (schwarz) zu entnehmen.

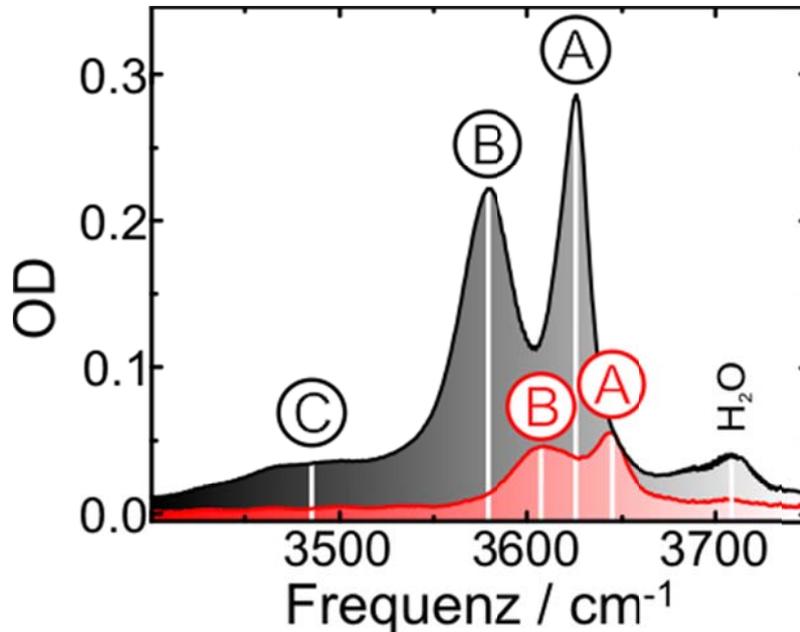


Abbildung 29: FTIR-Spektren von Pinakol (schwarz) und Ethan-1,2-diol (rot) in CCl_4 bei 298 K und einer Schichtdicke von $d = 2$ mm. Bandenzuordnung als freies OH (A), gebundenes OH (B) und Cluster/Aggregate (C).

Auch im Pinakol sind im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung bei einer Konzentration von ca. 10^{-2} mol/L zwei Banden zu erkennen. Diese weisen im Vergleich zum Ethandiol eine leichte Rotverschiebung auf, und die Absorptionsbanden zeigen sich aufgrund ihrer geringeren Halbwertsbreite besser separiert. Für die Maxima der beiden Schwingungsbanden (in CCl_4) wird eine Energielücke von 48 cm^{-1} beobachtet, wodurch sie in der Literatur analog zum Ethandiol als freies Hydroxyl („free OH“, Zuordnung A in Abbildung 29) und gebundenes OH („bound OH“, Zuordnung B in Abbildung 29) beschrieben werden. [54] [119] Mehrwertige Alkohole, bei denen Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, werden hierbei auch als vicinale Alkohole bezeichnet. Da die Moleküle dieser Substanzklasse jedoch eine hohe Dimersierungsaffinität (Absorptionsbande C in Abbildung 29) besitzen, wird für jede zu untersuchende Substanz eine Konzentrationsreihe angesetzt, um sicherzustellen, dass die im FTIR-Spektrum angezeigten Banden auf intra- und nicht auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind. Die entsprechenden FTIR-Spektren der Konzentrationsreihe für

Pinakol in CCl_4 sind in Abbildung 30 dargestellt: Mit Erhöhung der Konzentration steigt die Intensität der Banden von freien (A) und gebundenen Hydroxylen (B) wie erwartet an. Ist jedoch die Konzentration von 17 mmol/L überschritten, wächst eine Bande überproportional an (Bande C). Da diese im Frequenzbereich stark wasserstoffverbrückter Spezies lokalisiert ist, wird diese auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückgeführt. [32] [120] Es bilden sich somit Dimere bzw. Cluster/Aggregate aus. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen wird deshalb eine Konzentration gewählt, in der die Intensität der Absorptionsbanden A und B möglichst intensiv sind, ein Signal der Bande C gleichzeitig aber vernachlässigbar klein ist (ca. 10 mmol/L).

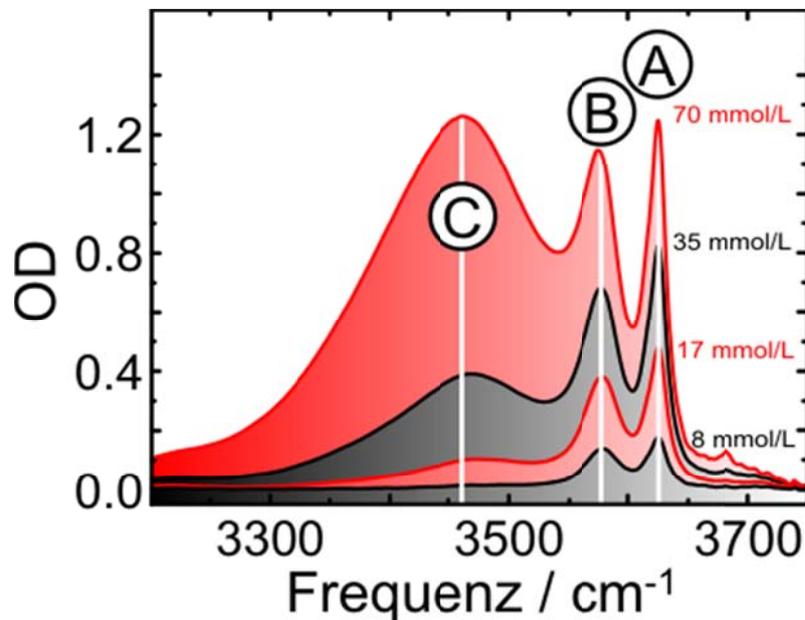


Abbildung 30: Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von Pinakol in CCl_4 bei 298 K und einer Schichtdicke von $d = 2$ mm; neben freiem OH (3626 cm^{-1} , Bande A) und gebundenem OH (3579 cm^{-1} , Bande B) zunehmend Clusterbildung (ca. 3490 cm^{-1} , Bande C) sichtbar.

Bakker und Mitarbeitern wählten Pinakol als Modellsystem aus, da sie in diesem Diol im Vergleich zu Wasser eine geringere Kopplung der OH-Gruppen vermuteten. [53] Die durchgeführten zeitaufgelösten Experimente in der klassischen Pump-Probe-Geometrie an einer 0.21 molaren Pinakol-Lösung in CDCl_3 zeigten bei einer gleichzeitigen breitbandigen Anregung von freiem und gebundenem Hydroxyl in allen detektierten transienten Signalen Oszillationen, deren Ursprung auf eine anharmonische Kopplung zwischen freien und den wasserstoffverbrückten Hydroxyl-Gruppen zurückgeführt wurde. Weiterhin wurde für freies

OH eine Schwingungslebensdauer von 7.4 ps beobachtet, die somit ähnlich ist, wie die von monomeren Alkoholen (gelöst in unpolaren Flüssigkeiten wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen). [120] [121] [122] Im Vergleich zu den Lebensdauern, die für OH-Streckschwingungen in Ethanol-Clustern in CCl_4 gemessen wurden (ca. 900 fs) [32], sind solche für wasserstoffverbrückte Hydroxyle in Pinakol mit 3.5 ps deutlich langlebiger.

Um diese Beobachtungen in Hinblick auf die vermutete anharmonische Kopplung zwischen freiem und gebundenen Hydroxylen mittels zweidimensionaler IR-Spektroskopie zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spektroskopische Studie an Pinakolen durchgeführt, die mit Deuterium markiert sind. Eine solche Isotopenmarkierung ermöglicht es, den Einfluss einzelner Schwingungen auf die Relaxationskinetik zu ermitteln. [71] Bedingt durch den starken Isotopeneffekt beim Übergang von Wasserstoff zu Deuterium und der damit verbundenen Verschiebung der Schwingungsfrequenzen ist es möglich, intramolekulare Relaxationskanäle gezielt aus- oder einzuschalten. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit das Relaxationsverhalten der OH- bzw. OD-Streckschwingung anhand der vier möglichen isotopenmarkierten Pinakolen (bei einer OH bzw. CH-Deuterierung) untersucht (Details siehe Kapitel 5.1.2). So wurden insgesamt zweidimensionale IR-Spektren aller vier möglichen, mit Deuterium markierten Pinakole aufgenommen und Pump-Probe- bzw. zweidimensionale IR-Experimente an Isotopenmischungen im Spektralbereich der OD-Streckschwingung durchgeführt. Zur weiteren Analyse wurden Anisotropiemessungen und temperaturabhängige FTIR-Spektren des kommerziell erhältlichen Pinakols ($\text{HO}(\text{CMe}_2)_2\text{OH}$) im unpolaren Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4) angefertigt.

5.1.2 Herstellung isotopenmarkierter Pinakole

Die Herstellung von Pinakol aus Aldehyden bzw. Ketonen durch Umsetzung mit Metallen ist schon seit den 1850er Jahren als „Pinakol-Kupplungsreaktion“ bekannt [123]. Auch in der modernen Synthesechemie ist die Pinakol-Kupplung eine Standardreaktion zum Knüpfen von C-C-Bindungen. [124] [125] [126] [127] Zusätzlich zu dem kommerziell erhältlichen Pinakol wurden die drei möglichen Isotopenmarkierungen des Pinakols mit Deuterium wie folgt vorgenommen: Im Folgenden wird zuerst die Möglichkeit beschrieben, die CH-Bindungen zu markieren, man erhält als Produkt $\text{C}_6\text{D}_{12}(\text{OH})_2$, das im weiteren Verlauf dieser Arbeit auch als Pinakol-CD-OH bezeichnet wird.

Zunächst wird eine Apparatur, bestehend aus einem Dreihalskoben mit Rückflusskühler, unter leichtem Argonstrom ausgeheizt. Nun werden 25 mL Toluol- d_8 (Eurisotop, 99.6 %), 10 mL Aceton- d_6 (7.9 g, 0.14 mol, Eurisotop, 99.8 %) und 30 mL D₂O (Eurisotop, 99.8 %) im Kolben vorgelegt, und unter ständigem Rühren mit Hilfe eines Eisbades auf 10 °C gekühlt. Im Argon-Gegenstrom werden über den Seitenhals insgesamt 5.2 g Natrium (0.22 mol, Alfa Aesar) in kleinen Portionen à 500 mg hinzugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, dass Natrium weder in Kontakt mit dem Eisbad noch mit dem im Kolben befindlichen D₂O kommt. Eine erneute Natriumzugabe erfolgt erst, nachdem das zuvor hinzugegebene Stück abreagiert ist. Die Temperatur der flüssigen Phase darf während der Natriumzugabe 10 °C nicht übersteigen, aufgrund des Gefrierpunktes von D₂O jedoch auch eine Temperatur von circa 4 °C nicht unterschreiten. [128] Nach beendeter Reaktion wird die organische Phase abdekantiert und die wässrige Phase zweimal mit etwas Toluol- d_8 ausgeschüttelt. Das Volumen der vereinigten Toluolphasen wird durch Destillation auf ca. 15 mL reduziert, wobei nichtreagiertes Aceton und Nebenprodukte aus dem Reaktionsvolumen entfernt werden. Nach Zugabe einer geringen Menge (ca. 5 mL) H₂O, fallen bei Temperaturen um 4 °C gelbe Kristalle von Pinakol-CD-OH-Hexahydrat aus. In einer Umkehrfritte werden diese abgetrennt, und mit kleinen Portionen Wasser gereinigt. Unter vermindertem Druck werden Toluol- und Wasserreste entfernt, und man erhält weiße Kristalle von Pinakol-CD-OH.

Zur Herstellung von Pinakol-CD-OD werden ca. 500 mg Pinakol-CD-OH in einem ausgeheizten Zweihalskolben vorgelegt. Als Deuterierungsmittel der Hydroxylgruppen wird Methanol- d_4 (Eurisotop, 99.8 %) verwendet. Dazu werden dreimal je 10 mL Methanol- d_4 zum vorgelegten Feststoff gegeben, leicht erhitzt und dann unter vermindertem Druck entfernt. Die Herstellung von Pinakol-CH-OD erfolgt analog, unter Einsatz von 500 mg Pinakol-CH-OH (Acros, 99 %). Identifizierung und Isotopenreinheit der auf diese Weise dargestellten Pinakole erfolgte mittels Absorptionsspektroskopie, siehe Abbildung 31. Im gezeigten Spektralbereich sind folgende Schwingungsbanden zu erkennen: [129]

- $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$: Kombinations-/Obertöne, Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff
- $\sim 2050 \text{ cm}^{-1} - 2250 \text{ cm}^{-1}$: CD-Streckschwingungen, Produkt
- $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$: Kombinations-/Obertöne, Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff

- $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$: CO-Biegeschwingung, Kohlendioxid
- $\sim 2650 \text{ cm}^{-1}$: OD-Streckschwingung, Produkt
- $\sim 2900 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$: CH-Streckschwingungen, Produkt
- $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$: OH-Streckschwingung, Produkt

Durch Integration über die Absorptionsbanden kann direkt auf die Isotopenreinheit der jeweiligen Substanz geschlossen werden. In Tabelle 1 sind diese Ergebnisse zusammengetragen. Wie zu erkennen ist, konnte durch den Einsatz von deuteriertem Lösungsmittel (Toluol d_8) bei der Isotopenmarkierung der CH-Schwingungen ein Reinheitsgrad erreicht werden, der dem der verwendeten Edukte entspricht (siehe Kapitel 3.4). Da die Deuterierung der OH-Banden mit deuteriertem Methanol erfolgte, kann einerseits über Undichtigkeiten beim Entfernen des Methanol-Überschusses und andererseits durch Reste von undeuteriertem Wasser aus dem Lösungsmittel, sowie wegen der starken hygroskopischen Eigenschaften nur eine verminderte Reinheit der OD-Substanzen erreicht werden. Im Falle des Pinakol-CH-OD wurde somit eine Reinheit von 95 %, für das Pinakol-CD-OD von $> 90 \%$ erzielt.

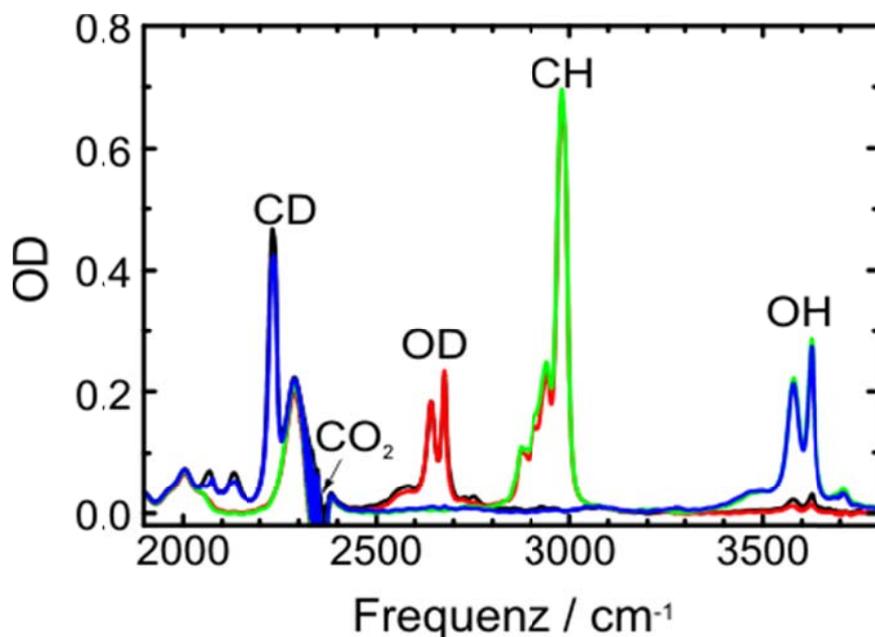


Abbildung 31: Lineare FTIR-Spektren von vier möglichen isotonenmarkierten Pinakolen bei einer Schichtdicke von 2 mm in CCl_4 und 298 K: Pinakol-CH-OH (grün), Pinakol-CH-OD (rot), Pinakol-CD-OH (blau) und Pinakol-CD-OD (schwarz).

Substanz\Reinheitsgrad	CH	CD	OH	OD
Pinakol-CH-OH	100	0	100	0
Pinakol-CH-OD	100	0	5	95
Pinakol-CD-OH	< 1	> 99	99	1
Pinakol-CD-OD	< 1	> 99	< 10	> 90

Tabelle 1: Übersicht über den Reinheitsgrad der vier Pinakole.

5.1.3 2D-IR-Spektroskopie an Pinakol-CH-OH / Pinakol-CD-OH

Eine Serie von 2D-IR-Spektren von Pinakol-CH-OH in CCl_4 ist in Abbildung 32 dargestellt. Bei einer frühen Verzögerungszeit (0.6 ps) zwischen Pump- und Probepuls sind die Signalbeiträge von Grundzustandsausbleichen und stimulierter Emission (GBSE) von freiem (Bande A) und gebundenen OH (Bande B) auf der Diagonalen ($\tilde{\nu}_{\text{Probe}} = \tilde{\nu}_{\text{Pump}}$, rechteckige Marker) zu erkennen. Dazu rotverschoben werden die Signalbeiträge der transienten Absorption (TA) mit einer Anharmonizität von 172 cm^{-1} bzw. 178 cm^{-1} sichtbar (kreisförmige Markierungen). Beim Übergang zu einer späteren Verzögerungszeit (2 ps) werden zwei Effekte beobachtet: Zum einen wird deutlich, dass die Bandenform des Ausbleichens aus einer elliptischen Form, gestreckt entlang der Diagonalen, in eine kreisrunde Form übergeht (spektrale Diffusion). Zum anderen werden sogenannte Nicht-Diagonalbeiträge (Crosspeaks) sowohl im Frequenzbereich des Ausbleichens, als auch in dem der transienten Absorption sichtbar (angedeutet durch Pfeile). Besitzen diese zunächst nur eine geringe Intensität im Verhältnis zu dem zugehörigen Diagonalpeak ($\tilde{\nu}_{\text{Pump}}$ ist identisch), wird bei der Betrachtung der weiteren Verzögerungszeiten (3ps, 8ps) deutlich, dass die Crosspeaks im Vergleich zum Diagonalpeak zunehmend stärkere Signalbeiträge liefern. Interessant erscheint außerdem die Beobachtung, dass in den zweidimensionalen IR-Spektren die transiente Absorption der freien OH-Spezies bei frühen Verzögerungszeiten bereits eine vertikale Ausrichtung zeigt, wobei keinerlei Zeitabhängigkeit bezüglich spektraler Diffusion sichtbar wird. Die Limitierung der Zeitauflösung von ca. 0.5 ps lässt aber nicht ausschließen, dass diese Beobachtung auf Artefakte zwischen Pump- und Probepuls zurückführen und die spektrale Diffusion lediglich in der Pulsdauer bereits vollständig abgeschlossen ist.

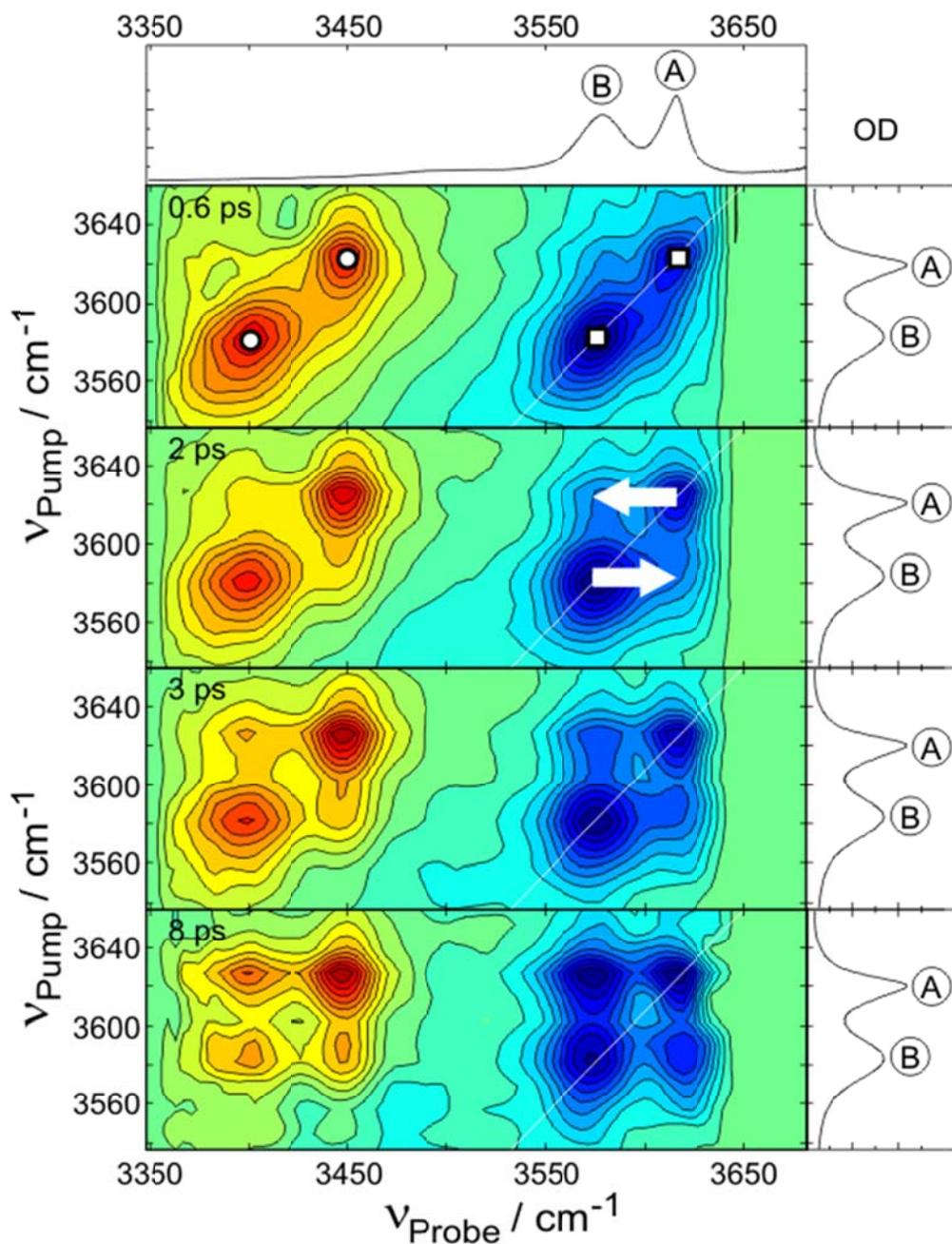


Abbildung 32: Zweidimensionale IR-Spektren von Pinakol-CH-OH in CCl_4 bei Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2.0 ps, 3.0 ps und 8.0 ps, Rechtecke markieren GB/SE, Kreise die TA und die Pfeile deuten den chemischen Austausch zwischen den Banden A und B an.

Auf Basis der bisher gewonnenen Daten lässt sich nicht bestimmen, welcher Prozess in den zweidimensionalen IR-Spektren beobachtet wird. Analog zu den Experimenten von 18-Krone-6-Monohydrat, kann ein Anwachsen von Crosspeaks sowohl auf einen chemischen Austauschprozess, als auch auf einen Energietransfer, beispielsweise durch die

intramolekulare Wasserstoffbrücke (resonanter dipol-dipol induzierter Energietransfer), zurückgeführt werden. Anhand polarisationsabhängiger Pump-Probe-Messungen konnte diese Fragestellung nicht beantwortet werden, da aufgrund der Eigenrotation der Pinakol-Moleküle in Lösung die Anisotropie innerhalb von ca. 2 ps abklingt. Ebenso kann anhand von temperaturabhängigen FTIR-Spektren nicht zwischen Energietransfer oder chemischem Austausch unterschieden werden. Eine Übersicht zu den polarisationsabhängigen Pump-Probe-Messungen, sowie zu den temperaturabhängigen Absorptionsspektren ist im Anhang zu finden. Da das Verhältnis der Intensitäten zwischen freiem und gebundenem Hydroxyl der temperaturabhängigen FTIR-Spektren von Pinakol keine Temperaturabhängigkeit zeigt, bedeutet dies, dass sich die hier beobachteten Crosspeaks nicht, wie bei dem zuvor untersuchten Wirt-Gast-Komplex von 18-Krone-6-Monohydrat, auf eine Isomerisierung, beispielsweise von *gauche*- und *trans*-Konfigurationen, zurückführen lassen. Für das Pinakol ist es nicht möglich, dass durch eine Temperaturerhöhung energetisch ungünstige Konformere zunehmend besetzt werden und dadurch das Intensitätsverhältnis in linearen IR-Absorptionsspektren verschoben wird. Zunächst wird der Einfluss der CH- bzw. CD-Streckschwingungen auf die Kinetik der Relaxation der OH-Streckschwingung und weiterhin der Dynamik des in den zweidimensionalen IR-Spektren beobachteten ultraschnellen Prozesses untersucht. Hierzu werden in Abbildung 33 die zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CH-OH denen von Pinakol-CD-OH bei gleichen Verzögerungszeiten gegenübergestellt. Bei einem direkten Vergleich wird deutlich, dass auch im Pinakol-CD-OH bis zu einer Verzögerungszeit von 8 ps Crosspeaks anwachsen. Weiterhin sind die grundlegenden Merkmale der beiden Isotopologe in GB/SE und TA fast identisch. Bei genauer Betrachtung der Spektren bei der Verzögerungszeit von 0.6 ps ist jedoch zu beobachten, dass die Signalbeiträge von Pinakol-CD-OH im Frequenzbereich des GB/SE breiter erscheinen als im Pinakol-CH-OH. Wie bereits beschrieben, beträgt die Halbwertsbreite des lorentzförmigen Pumpulses im verwendeten Versuchsaufbau ca. $20 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Bereits durch eine leichte Verbreiterung in der Bandenform des Pumpulses kann ein solcher Effekt begründet werden. Weiterhin können derartige Abweichungen auch damit erklärt werden, dass, bedingt durch die limitierte Auflösung des Monochromators/MCT-Arrays (8.6 nm/Pixel), die Maxima der Banden eventuell nicht mit hinreichender

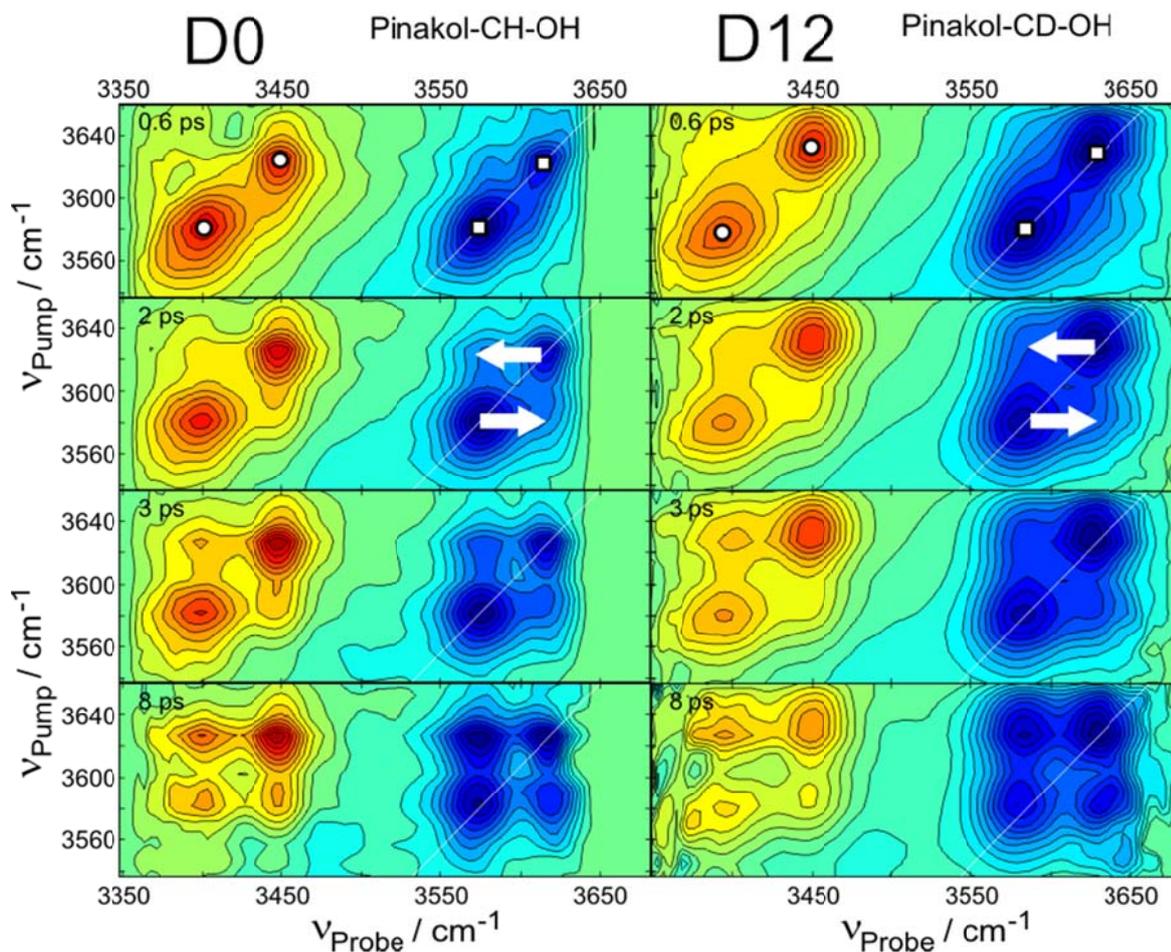


Abbildung 33: Zweidimensionale IR-Spektren von Pinakol-CH-OH (*D0*) links und Pinakol-CD-OH (*D12*) rechts in CCl_4 bei Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2.0 ps, 3.0 ps und 8.0 ps, rechteckige Marker zeigen die spektrale Lage von GB/SE der Banden A und B, Kreise deuten die TA und Pfeile den chemischen Austausch zwischen den beiden Banden (A und B) an.

Pump	τ [Pinakol-CH-OH] / ps	τ [Pinakol-CD-OH] / ps
bound OH-GBSE	5.5	5.6
bound OH-TA	6.8	5.9
free OH-GBSE	6.8	5.7
free OH-TA	6	5.9

Tabelle 3: Langsame Komponenten der Lebensdauer der OH-Streckschwingungen von Pinakol-CH-OH und Pinakol-CD-OH in Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission (GBSE) und transientser Absorption (TA) aus biexponentiellem Fit; Fehlergrenzen der Werte um ± 0.2 ps.

Genauigkeit erfasst wurden. Anzumerken ist zusätzlich, dass wegen der Dimerisierungsaffinität Proben niedriger Konzentration untersucht wurden. Die beobachteten Signalstärken sind somit niedrig.

Zur Bestimmung von Schwingungslebensdauern und chemischem Austausch wurden zusätzliche Messungen durchgeführt, bei denen man lediglich die Schwingungsbanden von freiem und gebundenem Hydroxyl pumpte und probte. Durch eine Vielzahl an gemittelten Daten konnte die nötige Datenqualität zu erreicht werden, um Schwingungsrelaxation und Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Die transienten Signale wurden einem biexponentiellen Fit unterzogen, wobei jeweils eine schnelle (< 1 ps) und eine langsame Komponente identifiziert werden konnte. Hier verglichen wird nun der langsame Anteil an der Schwingungsrelaxation. Für das Pinakol-CH-OH wurden so experimentell Schwingungslebensdauern aus Ausbleichen (transienter Absorption) von 5.5 ps (6.8 ps) für das gebundene OH und 6.8 ps (6.0 ps) für das freie Hydroxyl bestimmt. Im Pinakol-CD-OH können Zeitkonstanten für die Schwingungsrelaxation von freiem Hydroxyl mit 5.7 ps (5.9 ps) und von gebundenen OH mit 5.6 ps (5.9 ps) angegeben werden. Da freie Hydroxylspezies in zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten für gewöhnlich eine langsamere Schwingungsrelaxation als die über Wasserstoffbrücken verknüpften OHs besitzen, muss die vermeintlich schwache, intramolekulare Wasserstoffbrücke im Pinakol dafür verantwortlich sein, dass die Schwingungslebensdauern von freiem und gebundenem Hydroxyl annähernd gleich sind.

Um die Dynamik im Anwachsen der Crosspeaks zu vergleichen, eignet sich das sogenannte „Crosspeak-Ratio“. Hier wird die Signalintensität der Crosspeaks bei jeder detektierten Verzögerungszeit in Relation zum entsprechenden Diagonalpeak gesetzt. Unter der Annahme, dass sich die beiden beobachteten Schwingungsbanden im Absorptionsspektrum nicht überlagern, der Anregungspuls in der Frequenzdomäne schmal ist und keine Artefakte zwischen Pump- und Probepuls existieren, startet das Crosspeak-Ratio im Zeitpunkt $t = 0$ bei null. Man beobachtet somit im zweidimensionalen IR-Spektrum keine Signalintensität im Frequenzbereich der Crosspeaks. Ist die Zeitkonstante des ultrakurzen Prozesses im Verhältnis zur Zeitauflösung groß, ist ein Anwachsen des Crosspeak-Ratio mit zunehmender Verzögerungszeit zu beobachten. Um die Kinetik des Crosspeak-Ratio für freies und

gebundenes OH, in Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und transienter Absorption vergleichen zu können, wird das maximale Crosspeak-Ratio bei späten Verzögerungszeiten auf Eins normiert.

Abbildung 34 A zeigt das Crosspeak-Ratio für Pinakol-CH-OH (eine Legende in Abbildung 34 (unten links) ordnet die Signalbeiträge zu). Da die oben angesprochenen Bedingungen besonders im Hinblick auf Artefakte und Zeitauflösung nicht erfüllt werden können, kann eine detaillierte Auswertung frühestens ab einer Verzögerungszeit von 500 fs erfolgen. Für alle Kurven ist jedoch ersichtlich, dass für den Zeitpunkt $t = 0$ ein Wert von null extrapoliert werden kann. So wachsen alle Crosspeaks, im Grundzustandsausbleichen/ stimulierter Emission und transienter Absorption sowohl für free als auch für bound-OH mit gleicher Zeitabhängigkeit an, bis sie ab ca. 10 ps einen konstanten Wert annehmen. Lediglich das Crosspeak-Ratio des freien OHs in transienter Absorption weicht im zeitlichen Verlauf von den anderen drei Crosspeak-Ratios während der Pulsdauer ab.

Eine ähnliche Dynamik der Nicht-Diagonalpeaks kann für das Pinakol-CD-OH beobachtet werden. Auch hier extrapolieren die Werte für eine Verzögerungszeit von null auf ein Crosspeak-Ratio von null, und eine grobe Abweichung im Vergleich zu den anderen drei Signalverläufen für das Pinakol-CD-OH bis 1 ps kann analog zum Pinakol-CH-OH nur für den Crosspeak des freien OHs in der transienten Absorption beobachtet werden. Auf einer Zeitskala von 10 ps erreichen alle Crosspeaks ihre, im Vergleich zum Diagonalpeak, maximale Signalstärke. Einen direkten Vergleich von Pinakol-CH-OH und Pinakol-CD-OH zeigt Abbildung 34 C. Hierfür wurden jeweils die vier gemessenen Signalverläufe gemittelt. Da diese im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind, zeigen sie auf, dass ein Einfluss der Methylgruppen-Deuterierung auf die Dynamik des ultrakurzen Prozesses ausgeschlossen werden kann. Die entsprechende Zeitkonstante für den ultrakurzen Prozess wird im späteren Verlauf dieser Arbeit durch Anfertigung einer numerischen Simulation ermittelt.

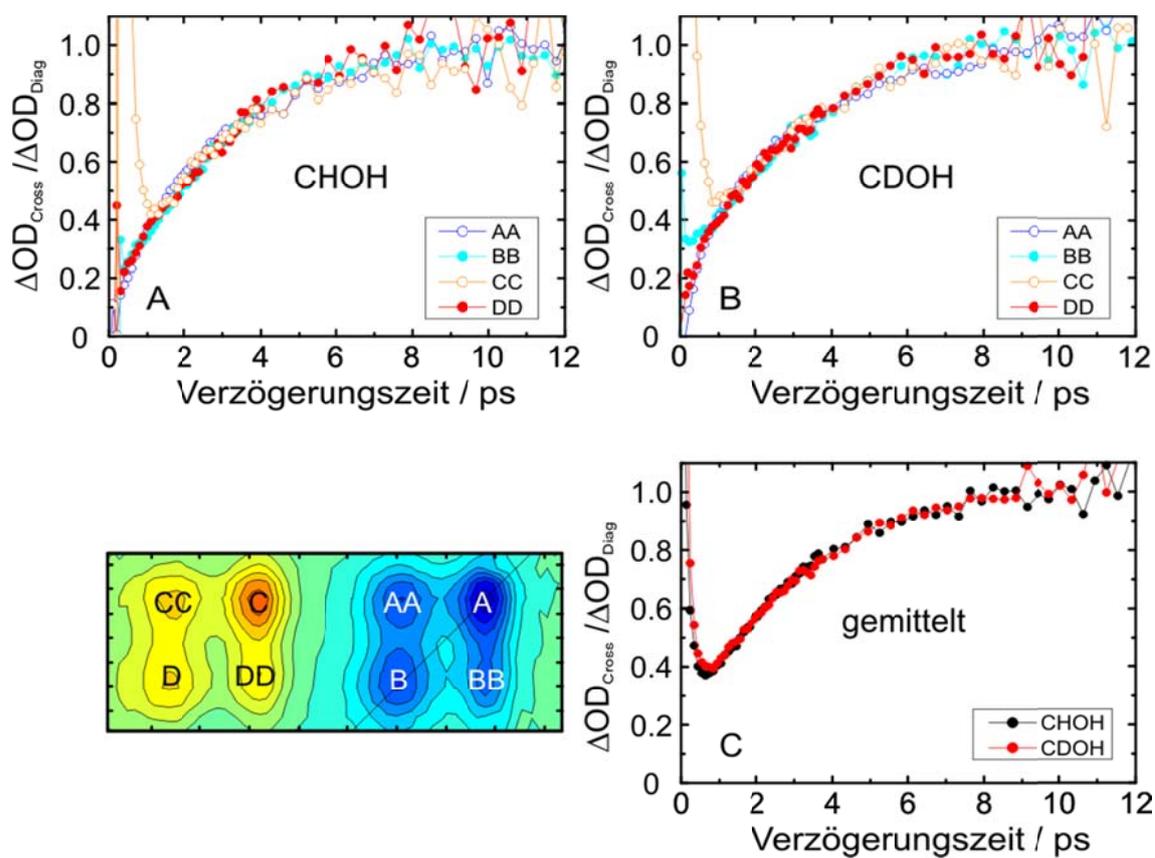


Abbildung 34: Crosspeak-Ratio (Verhältnis der Signalintensitäten von Off-Diagonal- zu Diagonalpeak): Teilabbildung A: Pinakol-CH-OH; Teilabbildung B: Pinakol-CD-OH; Teilabbildung C: Vergleich aller gemittelten Crosspeak-Ratios von Pinakol-CH-OH und Pinakol-CD-OH; Unten links: Abkürzungen in den Legenden von Teil A und B.

5.1.4 2D-IR-Spektroskopie an Pinakol-CD-OD / Pinakol-CH-OD

Auch für das Pinakol-CD-OD ist bei einer frühen Verzögerungszeit (0.6 ps, siehe Abbildung 35) das Grundzustandsausbleichen/stimulierte Emission der beiden Banden auf der Diagonalen als langgestreckte blaue Ellipse zu erkennen. Hierzu anharmonisch um 90 cm^{-1} bzw. 92 cm^{-1} (ca. 180 cm^{-1} in OH-Pinakolen) rotverschoben wird die transiente Absorption von gebundenem bzw. freiem OH als positiver, in roter Farbcodierung dargestellter, Signalbeitrag sichtbar. Da die elliptische transiente Absorption freier Hydroxyle bei frühen Verzögerungszeiten bereits entlang der Pumpachse gestreckt ist, liegt die Vermutung nahe, dass im Spektralbereich der transienten Absorption, analog zu den OH-Pinakolen, kein klassischer Linienverbreiterungsmechanismus (spektrale Diffusion) zu beobachten ist.

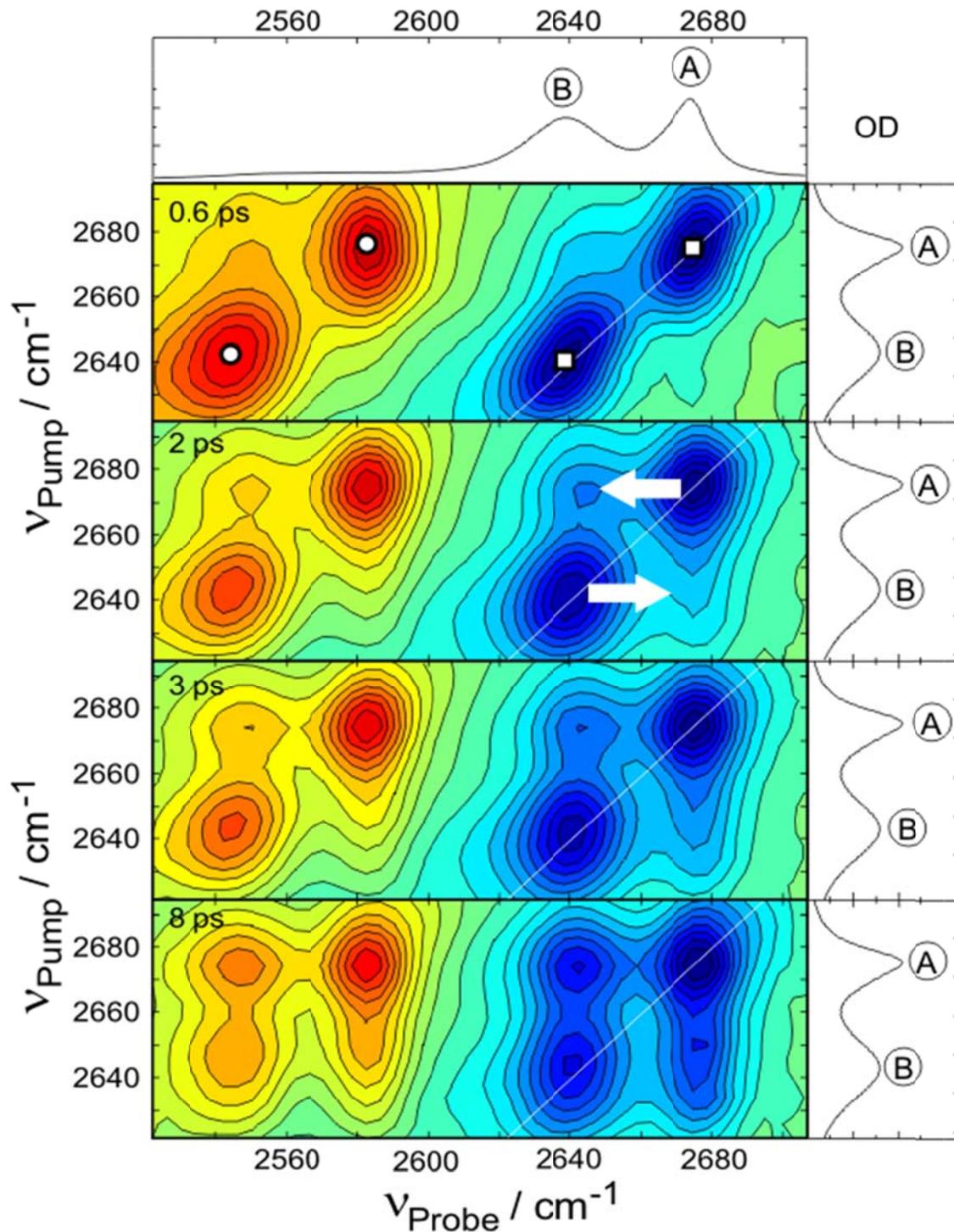


Abbildung 35: Zweidimensionale IR-Spektren von Pinakol-CD-OD in CCl_4 bei Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls von 0.6 ps, 2.0 ps, 3.0 ps und 8.0 ps, rechteckige Marker zeigen die spektrale Lage von GB/SE der Banden A und B, Kreise deuten die TA und Pfeile den chemischen Austausch zwischen den beiden Banden an.

Andererseits ist die spektrale Diffusion des GBSE nach nahezu 3 ps vollständig abgeschlossen. Aufgrund der experimentellen Zeitauflösung von ca. 430 fs und des zeitlichen Profils des Pumpulses, siehe Kapitel 2.3, enthalten die zweidimensionalen IR-Spektren bei frühen Verzögerungszeiten kohärente Artefakte durch zeitliche und räumliche Überlappung von Pump- und Probepuls, wodurch zweidimensionale IR-Spektren früherer Verzögerungszeiten nicht für die Auswertung bezüglich spektraler Diffusion herangezogen werden können. Weiterhin ist auch in Pinakol-CD-OD ein Anwachsen von Nicht-Diagonalbeiträgen sowohl in GBSE als auch in transienter Absorption zu erkennen. Bei Betrachtung des Crosspeak-Musters fällt auf, dass der Nichtdiagonalbeitrag des freien OHs sowohl in transienter Absorption, als auch im Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission schneller anzusteigen scheint, als der im spektralen Bereich gebundener Hydroxyle. Diese Beobachtung soll später in einer numerischen Simulation überprüft werden. Weiterhin werden bei Betrachtung des Konturplots bei 0.6 ps Verzögerungszeit Reste einer pumpinduzierten blauverschobenen Absorption der gebundenen OD-Oszillatoren sichtbar ($\tilde{\nu}_{pump} = 2646 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{probe} = 2685 \text{ cm}^{-1}$). Eine mögliche Erklärung hierfür wäre das pumpinduzierte Brechen von Wasserstoffbrücken. Ob es sich bei der pumpinduzierten blauverschobenen Absorption aber doch eher um ein Artefakt handeln könnte, soll mit der Durchführung der numerischen Simulation geklärt werden.

Zunächst soll an dieser Stelle ein Vergleich mit Pinakol-CH-OD durchgeführt werden, bevor dann die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten mit Pinakol-CH-OH herausgearbeitet werden. Dazu werden in Abbildung 36 die beiden zweidimensionalen IR-Spektren der OD-Pinakole bei gleicher Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls gegenübergestellt: Wie dieser Abbildung zu entnehmen ist, sind auch hier die Unterschiede der beiden Spektrenserien bei gleicher Isotopenmarkierung der Hydroxylgruppen marginal. Vergleicht man bei einer Verzögerungszeit von 0.6 ps, sind sowohl Bandenformen der freien und gebundenen OH-Spezies im Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und der transienten Absorption identisch, als auch die spektrale Lage der jeweiligen Signalbeiträge. Auch die bereits angesprochenen Artefakte im Bereich der transienten Absorption sind vergleichbar. Lediglich weichen die beobachteten Signalstärken von freiem und gebundenem OH zwischen den Isotopologen leicht ab. Vergleicht man nun die Spektren späterer Verzögerungszeiten wird deutlich, dass auch im Pinakol-CH-OD Crosspeaks anwachsen.

Analog zu den Messreihen an den OH-Pinakolen wurde auch für die OD-Pinakole die beiden Hauptbanden in vielfachen Messzyklen gepumpt und geprobt. In Tabelle 4 sind die daraus bestimmten Lebensdauern der freien und gebundenen ODs aus GBSE und TA zu entnehmen.

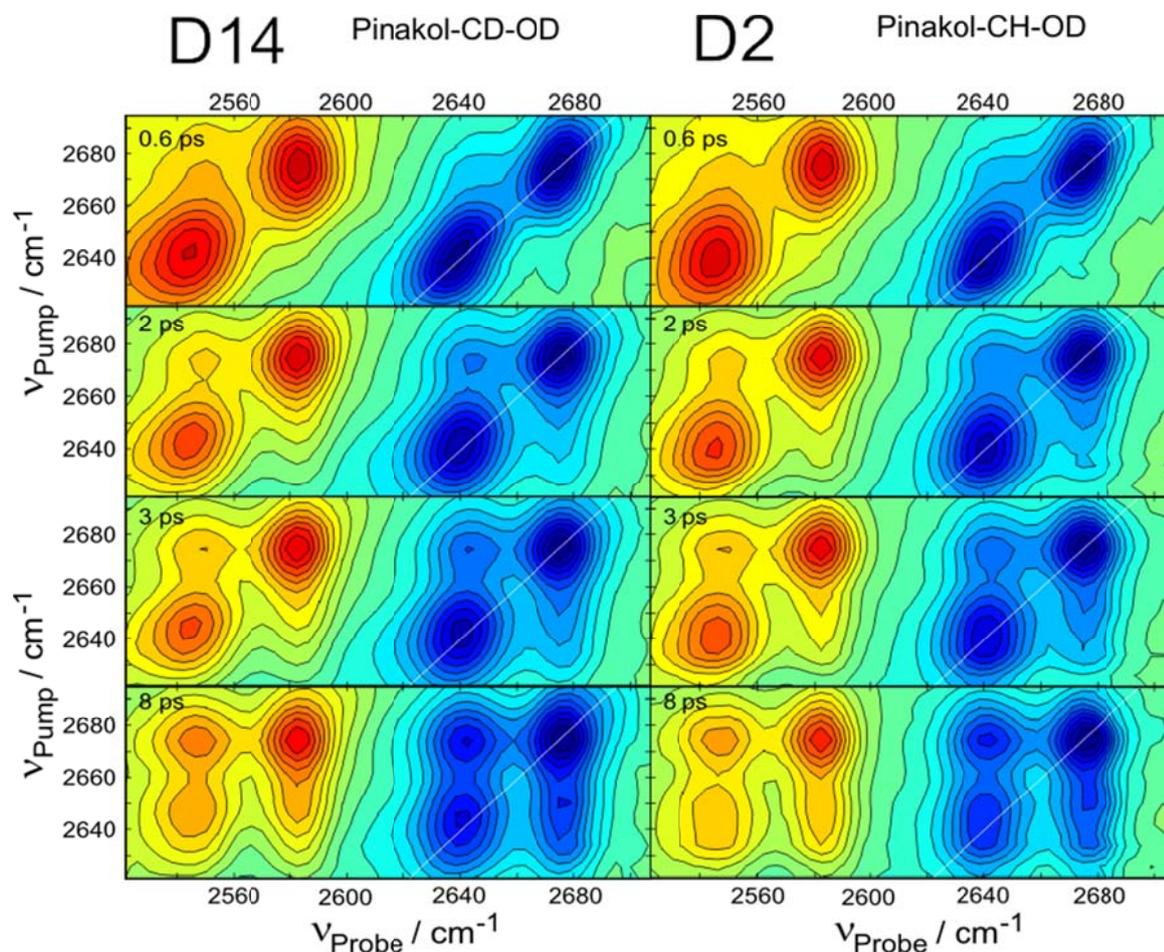


Abbildung 36: Zweidimensionale IR-Spektren von Pinakol-CD-OD (*D14*) links und Pinakol-CH-OD (*D2*) rechts in CCl_4 bei Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2.0 ps, 3.0 ps und 8.0 ps.

Parameter / Substanz	τ [Pinakol-CH-OD] / ps	τ [Pinakol-CD-OD] / ps
bound OH-GB/SE	7.2	8.5
bound OH-TA	8.5	9.5
free OH-GB/SE	10.5	13.5
free OH-TA	10.5	14.6

Tabelle 4: Lebensdauern der OD-Streckschwingungen von Pinakol-CD-OD und Pinakol-CH-OD im Spektralbereich des GBSE und TA; Fehlergrenzen der Zeitkonstanten um ± 0.25 ps.

5.1.5 Simulation

Wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, ist es der Vorteil der zweidimensionalen IR-Spektroskopie, anharmonische Schwingungskopplung (in Form von Kopplungsmustern) oder chemischem Austausch bzw. Energietransfer nachzuweisen. Entgegen dem Verfahren der klassischen Pump-Probespektroskopie ist es durch schmalbandige Pumpanregung möglich, ein Sub-Ensemble anzuregen und deren Schwingungslebensdauern zu bestimmen. Aus spektroskopischer Sicht ist es nun von besonderem Interesse, die Kinetik des dynamischen Prozesses zu bestimmen. Hierfür bietet sich die Durchführung einer numerischen Simulation an, in der, basierend auf der nichtlinear-optischen Antworttheorie dritter Ordnung (siehe Kapitel 2.6 – 2.8), experimentelle Daten mit Vorhersagen eines einfachen kinetischen Modells bestmöglich nachgebildet werden sollen. Als Eingabeparameter in der Simulation werden die Schwingungsrelaxationszeiten von freiem und gebundenem Hydroxyl sowie die Korrelationszeiten vorgegeben. Als Resultat sollen einerseits die Zeitkonstanten des ultraschnellen Prozesses von allen vier Pinakolen ermittelt und weiterhin überprüft werden, ob gleichzeitig auch das in den Kapiteln 5.1.3 vorgestellte Crosspeak-Ratio durch die Simulation nachgebildet werden kann.

Um das lineare Absorptionsspektrum von Pinakol auch in der Simulation nachzubilden, wurde die Breite und Intensität der beiden Schwingungsbanden (gebundenes (Index b) und freies OH (Index f)) mittels festgelegter FWHM Δ_{FA-b} bzw. Δ_{FA-f} und entsprechendem Verhältnis der Übergangsdipolmomente μ_{01b}/μ_{01f} angepasst. Die Bandenform im GBSE und transienter Absorption besitzt dabei durch spektrale Diffusion eine Zeitabhängigkeit, deren Korrelationszeiten τ_b bzw. τ_f durch Vergleich von Simulation zu Experiment angepasst wurde. Die Zeitkonstanten T_{1b} bzw. T_{1f} wurden zunächst aus den experimentellen Daten ermittelt und als Startparameter für die Simulation gewählt. Da die transienten Signale jedoch eine weitere Zeitkomponente enthalten, folglich die transienten Signale keinen reinen monoexponentiellen Verlauf aufweisen, wird für die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation das Fehlerquadrat der Abweichungen als Indikator verwendet, um die Zeitkonstanten zu optimieren. Ebenso wird für die Zeitkonstante des chemischen Austausches verfahren. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels erfolgt dann ein direkter Vergleich der Simulationen. Bedingt durch die Verwendung eines Etalons kann es entlang Pumpachse zu einer Verzerrung der Spektren kommen. Somit wurde, wie in Kapitel 2.6

beschrieben, die Möglichkeit im Simulationsprogramm implementiert, diesen Effekt auch in den numerischen zweidimensionalen IR-Spektren nachzubilden. Im Folgenden werden die simulierten und die experimentell erhaltenen zweidimensionalen IR-Spektren der OH-Pinakole präsentiert und jeweils qualitativ verglichen. Später wird analog mit den OD-Pinakolen verfahren. Erst dann werden die in der Simulation verwendeten Eingabeparameter diskutiert.

5.1.5.1 Simulation der 2D-Spektren der OH- und OD-Pinakole

In Abbildung 37 (oben) sind einerseits die bereits in Abbildung 32 vorgestellten zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CH-OH (links) und die aus Simulationen erhaltenen Spektren gleicher Verzögerungszeit (rechts) gegenübergestellt. Betrachtet man die beiden Spektren bei der Verzögerungszeit von 0.6 ps, ist zu erkennen, dass durch die Simulation die grundlegenden Merkmale der einzelnen Signalbeiträge in Bezug auf Bandenform und Intensität im Rahmen der Messgenauigkeit gut nachgebildet werden konnte. Ein Vergleich der folgenden Verzögerungszeiten zeigt, dass auch das Anwachsen der Nichtdiagonalbeiträge und somit die Kinetik des auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesses durch die numerische Simulation ansprechend beschrieben wird. In Abbildung 37 (unten) werden Experiment und Simulation der zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CD-OH illustriert. Festgestellt werden kann aber auch hier, dass die Dynamik des ultrakurzen Prozesses im Rahmen der Simulation ansprechend wiedergegeben werden kann.

Ein Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren aus Simulation und Experiment des Pinakol-CD-OD ist in Abbildung 38 dargestellt. Entgegen der Simulation für die OH-Pinakole wurde in dieser Simulation eine Verzerrung entlang der Pumpachse berücksichtigt. Dadurch wird ermöglicht, schon bei einer frühen Verzögerungszeit von 0.6 ps bis auf das bereits beschriebene Artefakt im Frequenzbereich der transiente Absorption durch die numerische Simulation alle charakteristischen Merkmale nachzubilden. Weiterhin zeigt Abbildung 38 in den folgenden Verzögerungszeiten, dass sowohl die Schwingungsrelaxation, als auch die Beobachtung, dass der Nichtdiagonalpeak der freien OD-Bande visuell schneller anzusteigen scheint als der Crosspeak der gebundenen Hydroxyle, in der aufgesetzten Simulation wiedergegeben werden kann.

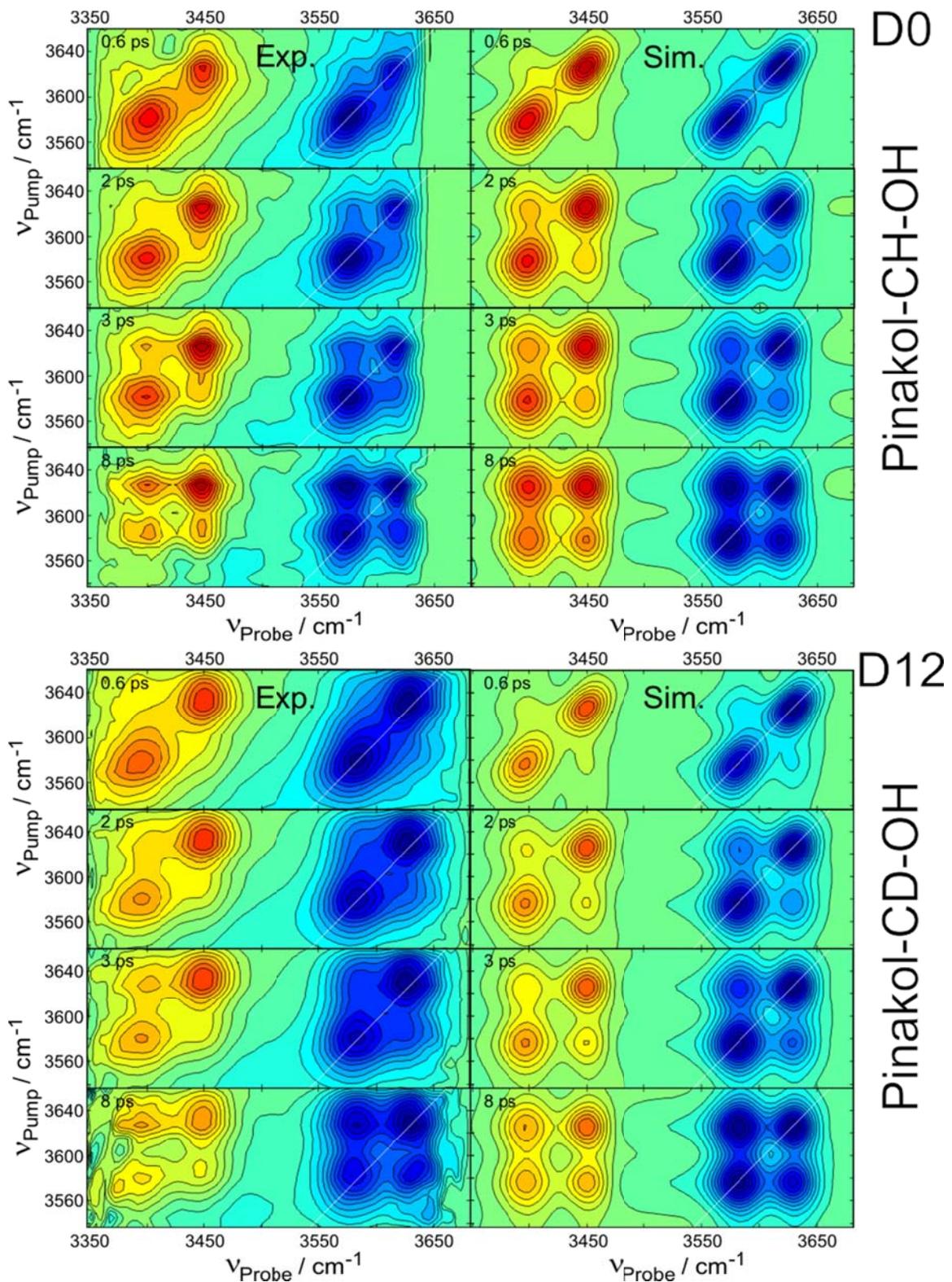


Abbildung 37: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CH-OH (*D0*) in CCl_4 links: Experiment, rechts: Simulation, jeweils bei Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2.0 ps, 3.0 ps und 8.0 ps.

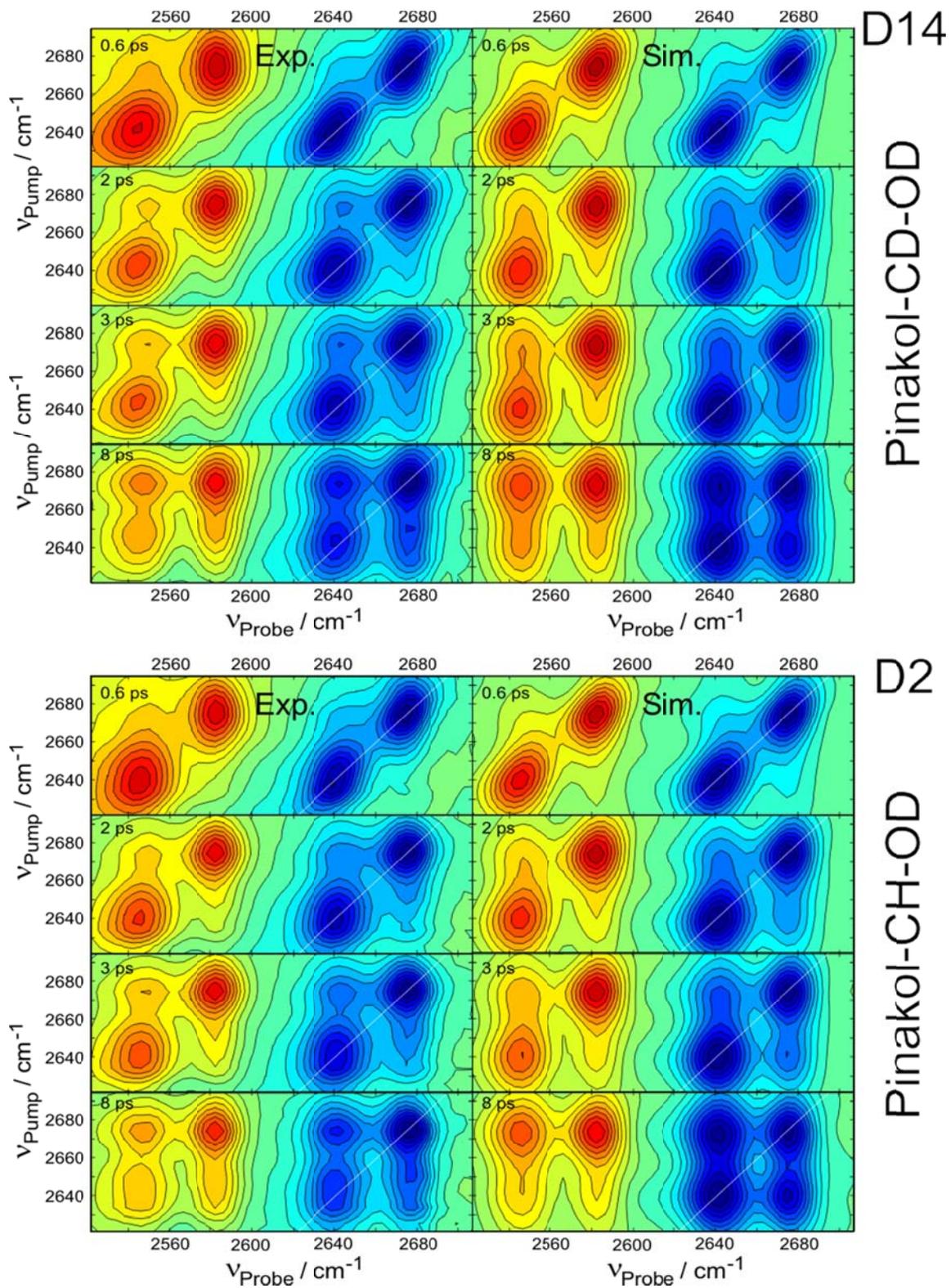


Abbildung 38: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CD-OD (*D14*) links: Experiment, rechts: Simulation, jeweils bei Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2.0 ps, 3.0 ps und 8.0 ps.

Somit ist weitestgehend auszuschließen, dass ein Prozess, beispielsweise das pumpinduzierte Brechen von Wasserstoffbrückenbindungen, vonstattengeht. Ein Vergleich der Eingabeparameter ist in Tabelle 5 zusammengefasst; Die Wichtigsten werden nun kurz diskutiert:

- T_{exchange} : Als wichtigster Parameter ist die Zeitkonstante des chemischen Austausches T_{exchange} anzusehen, da dieser Parameter nur aus einer numerischen Simulation ermittelt und anhand des Fehlerquadrats optimiert werden kann. Ergibt die Optimierung für OH-Pinakole eine Zeitkonstante von 4.2 ps, beträgt die Austauschrate für Pinakole mit deuterierten Hydroxylen 1/6 ps, wodurch ein Isotopeneffekt nahe $\sqrt{2}$ in der Zeitkonstante offengelegt wird. Wie bereits beschrieben, kann in zweidimensionalen IR-Experimenten nicht direkt zwischen einem chemischen Austausch und einem Energietransferprozess unterschieden werden. Denkbar sind zwei unterschiedliche Szenarien. Die experimentelle Beobachtung des Isotopeneffektes deutet einerseits auf eine Torsions-Isomerisierung hin, an der die Hydroxylgruppen beteiligt sind. Andererseits ist jedoch auch ein resonanter dipol-dipol induzierter Energietransfer denkbar, wobei Energie durch die Wasserstoffbrücke transferiert wird. Diese Fragestellung wird neben theoretischen Rechnungen (Kapitel 5.1.6) durch Spektroskopie an einer Isotopenmischung (Kapitel 5.1.7) bearbeitet.
- T_{1b}/T_{1f} : Wie bereits in der Beschreibung des kinetischen Modells angedeutet, siehe Kapitel 2.8, wird eine monoexponentielle Relaxationskinetik angenommen. Die miteinander verglichenen Werte geben somit jeweils die bestmögliche Übereinstimmung aus einer monoexponentiellen Anpassung der transienten Signale an.
- T_{hot} ist die Verweildauer im heißen Grundzustand der gebundenen Hydroxyle.

Parameter	Pinakol-CH- OH	Pinakol-CD- OH	Pinakol-CH- OD	Pinakol-CD- OD
T_{exchange}	4.2 ps	4.2 ps	6.0 ps	6.0 ps
T_{1b}	3.75 ps	3.5 ps	4.4 ps	5.2 ps
μ_{01b}	1.0	1.0	1.0	1.0
μ_{12b}	1.44	1.24	1.42	1.42
τ_b	1.15 ps	1.15 ps	1.3 ps	1.3 ps
$\Delta_{\text{FA-b}}$	17 cm ⁻¹	17 cm ⁻¹	12 cm ⁻¹	12 cm ⁻¹
ν_{01b}	3580 cm ⁻¹	3580 cm ⁻¹	2642 cm ⁻¹	2642 cm ⁻¹
Δ_{12b}	177 cm ⁻¹	185 cm ⁻¹	95 cm ⁻¹	95 cm ⁻¹
T_{hot}	2.0 ps	1.6 ps	5.8 ps	5.8 ps
T_{1f}	4.5 ps	3.5 ps	7.8 ps	9.5 ps
μ_{01f}	0.93	0.96	0.92	0.92
μ_{12f}	1.44	1.44	1.44	1.44
τ_f	1.15 ps	1.15 ps	1.3 ps	1.3 ps
$\Delta_{\text{FA-f}}$	14 cm ⁻¹	14 cm ⁻¹	10 cm ⁻¹	10 cm ⁻¹
ν_{01f}	3626 cm ⁻¹	3626 cm ⁻¹	2676 cm ⁻¹	2676 cm ⁻¹
Δ_{12f}	172 cm ⁻¹	180 cm ⁻¹	92 cm ⁻¹	92 cm ⁻¹
$T_{\text{puls}}/\text{FWHM}$	—	—	0.8 ps / 14 cm ⁻¹	0.8 ps / 14 cm ⁻¹

Tabelle 5: Eingabeparameter der aufgesetzten numerischen Simulation der zweidimensionalen IR-Spektren.

Als wichtigster Eingabeparameter aus den numerischen Simulationen ergab sich die Zeitkonstante T_{exchange} des chemischen Austauschprozesses, die einen relevanten Isotopeneffekt offenlegte. Um die Unterschiede in der Dynamik des Anwachsens der Crosspeaks anschaulich zu visualisieren, wurde in Kapitel 5.1.3 bereits das sogenannte „Crosspeak-Ratio“ vorgestellt. In Abbildung 39 werden dazu die Transienten der beiden Substanzen Pinakol-CH-OH und Pinakol-CH-OD verglichen, wobei, für eine bessere Übersichtlichkeit im Vergleich der beiden Substanzen, die vier jeweiligen experimentell aus GBSE bzw. TA bestimmten Kurven gemittelt aufgetragen werden. Während die mit Linien verbundenen Punkte das experimentell bestimmte Signal der Crosspeaks repräsentiert, sind

die durchgehenden Linien das Ergebnis der durchgeführten Simulationen. Die rote Farbgebung steht hierbei für das Pinakol-CH-OD, der schwarze Farbcode für das Pinakol-CH-OH. Die Darstellung veranschaulicht einerseits den Isotopeneffekt, andererseits wird deutlich, dass das verwendete kinetische Modell die zeitliche Entwicklung des Crosspeakmusters, besonders für das OH-Pinakol, in überzeugender Weise wiedergibt.

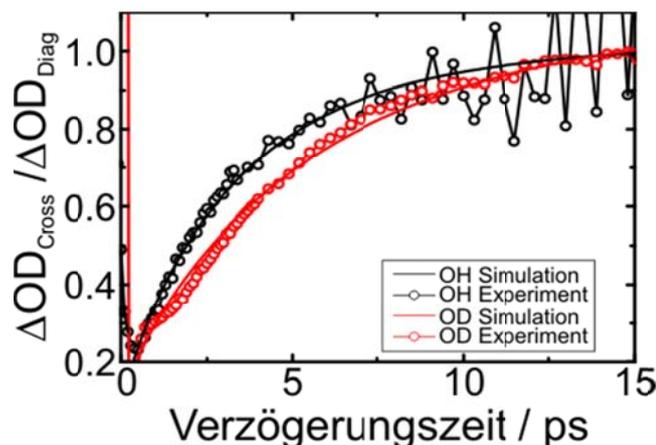


Abbildung 39: Crosspeak-Ratio (Verhältnis der Signalintensitäten von Cross- zu Diagonalpeak) von Pinakol-CH-OH (schwarz) und Pinakol-CH-OD (rot) in CCl_4 : Vergleich aller gemittelten Crosspeak-Ratios aus Ausbleichen und Absorption, von gebundenem sowie freiem Hydroxyl; Punkte-Linien Darstellung für experimentell, durchgehende Linien aus simulierten Daten erhalten.

5.1.6 Theoretische Berechnungen

Der experimentell beobachtete Isotopeneffekt auf die Geschwindigkeitskonstante des ultraschnellen Prozesses lässt einen chemischen Austauschprozess vermuten, der auf eine Bewegung der Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Um eine mögliche Bewegung auf molekularer Ebene verstehen zu können, wurden von Vöhringer [130] DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311++G^{**}) durchgeführt. Die molekulare Umgebung (Lösungsmittel CCl_4) wurde dabei mit einer Dielektrizitätskonstante von 2.24 und einem Brechungsindex von 1.466 im Rahmen von COSMO imitiert. Eine Strukturoptimierung in internen Koordinaten erfolgte unter Verwendung analytischer Gradienten, wobei eine doppelte Ableitung die harmonischen Schwingungsfrequenzen und die Intensitäten der Fundamentalübergänge ergab, wemgleich ein Faktor von 0.95 nötig war, um die experimentell beobachteten Übergänge im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung nachzubilden. [3] [2] Unter Vernachlässigung der inneren Rotation der Methylgruppen kann

die molekulare Struktur des vicinalen Diols unter Verwendung der beiden Diederwinkel θ und Φ (CC-OH) und des Torsionswinkels γ (OC-CO) beschrieben werden. Hierbei ergeben sich zwei Minimumstrukturen, die im Folgenden als Struktur **1** und **2** bezeichnet werden. Die Parameter der DFT-optimierten Struktur **2**, die in Abbildung 40 dargestellt ist, sind $\theta = 48.4^\circ$, $\Phi = 162.3^\circ$, $\gamma = -54.7^\circ$ ein O...O-Abstand von 2.67 \AA und eine Wasserstoffbrückenlänge von 2.15 \AA . Eine weitere Struktur, dessen Geometrie sich lediglich in der Wahl des Elektronenpaares am Wasserstoffbrückenakzeptor unterscheidet, liegt ca. 50 cm^{-1} über der oben beschriebenen Struktur. Die Parameter dieser Struktur **1** sind: $\theta = 43.0^\circ$, $\Phi = 80.1^\circ$ und $\gamma = -50.6^\circ$ bei ähnlicher H-Brückengeometrie. Somit unterscheiden sich diese beiden molekularen Strukturen **1** und **2** darin, welches freie Elektronenpaare des Wasserstoffbrückenakzeptors zur Ausbildung der Wasserstoffbrücke verwendet wird.

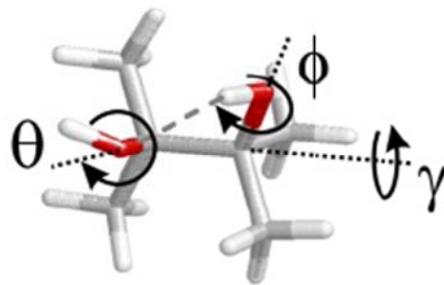


Abbildung 40: DFT-optimierte Struktur **2** mit $\theta = 48.4^\circ$, $\Phi = 162.3^\circ$ und $\gamma = -54.7^\circ$ bei einem O...O-Abstand von 2.67 \AA und einer Wasserstoffbrückenlänge von 2.15 \AA .

Eine Potentialhyperfläche $V(\theta, \Phi)$ (PES, engl. „Potential Energy Surface“) wurde in Abhängigkeit der Drehwinkel θ und Φ berechnet. Die PES ist in Abbildung 42 dargestellt und zeigt viele lokale Minima und Maxima. Dies ist auf den Charakter der sp^3 -hybridisierten Sauerstoffatome zurückzuführen, die die intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbilden. Neben den beiden bereits beschriebenen globalen Minima (**1 = 4**, **2 = 3**) sind weiterhin fünf wichtige Strukturen gekennzeichnet: Eine **D**- und vier sogenannte **L**-Strukturen. Zu erkennen ist, dass die mit **L** bezeichneten Strukturen energetisch deutlich ungünstiger liegen als die Strukturen **1**, **2**, **D**, **3** und **4**, jedoch jeweils eine lokale Minimumstruktur darstellen. Interessanterweise zeigt die PES ein tiefes Tal, das die lokalen Minima der links-gerichteten H-Brückenkonformationen (**1** und **2**), mit denen der rechts-gerichteten H-

Brückenkonformationen (**3** und **4**) verbindet. Den zugehörigen Pfad niedrigster Übergangsenergie (MEP, engl. „Minimum Energy Path“) für eine Umwandlung der einzelnen Spezies ineinander wird in Abbildung 41 durch die gestrichelte Linie angedeutet, wobei per Definition gilt: $dV/d\Phi = 0$ mit $\theta = \text{const}$.

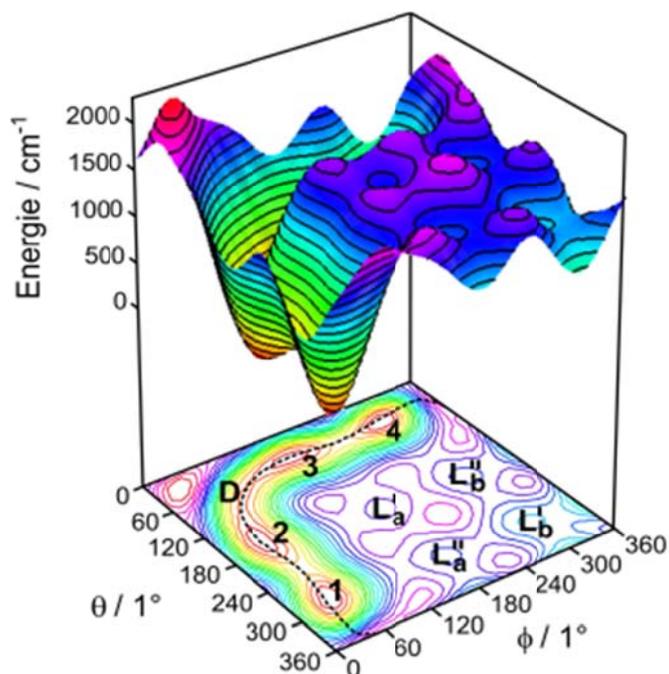


Abbildung 41: Potentialhyperfläche $V(\theta, \Phi)$, gestrichelte Linie niedrigster Übergangsenergie (MEP, engl. „Minimum Energy Path“).

Abbildung 42 (oben) zeigt drei Ansichten auf die Struktur **D** ($\theta = \Phi = 79.4^\circ$, $\gamma = -54.6^\circ$): Die beiden vorhandenen Wasserstoffatome aus Struktur **D** befinden sich gleichzeitig im Raum zwischen den beiden Sauerstoffatomen und unterschreiten dabei mit einem Abstand von 2.28 \AA die Summe ihrer van-der-Waals-Radius von 2.4 \AA . [131] Da diese Struktur lediglich 240 cm^{-1} über der energetisch günstigsten Struktur **2** liegt, ist sie auch bei Raumtemperatur besetzt.

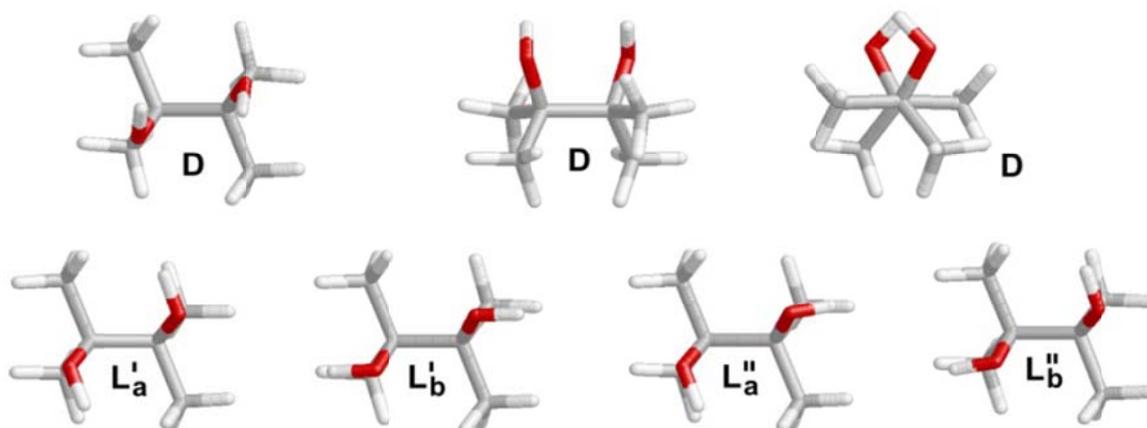


Abbildung 42: Drei Ansichten auf die Struktur **D** (oben) und die vier energetisch höher liegenden **L**-Strukturen (unten).

Die **L**-Strukturen bilden das Gegenstück zu der **D**-Struktur, und es werden zwei unterschiedliche Arten von **L**-Strukturen beobachtet, die einerseits symmetrisch ($\theta = \Phi$, **L_a**) bzw. asymmetrisch ($\theta \neq \Phi$, **L_b**) bezüglich der beiden CC-OH-Diederwinkel θ und Φ sind. Gemeinsam ist diesen Strukturen jedoch, dass sich die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen außerhalb des Raums zwischen den beiden Sauerstoffatomen befinden. Aus diesem Unterschied heraus wird auch die Bezeichnung von **L**- bzw. **D**-Struktur vorgenommen, die auf durch Bjerrum beschriebene Strukturdefekte zurückgeht. [132] Ein **D**-Defekt („D“ wie „doppel“) tritt auf, wenn gleichzeitig zwei Wasserstoffatome den Platz einer Wasserstoffbrücke einnehmen ($\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{O}\cdots$), während ein **L**-Defekt („L“ wie „leer“) vorliegt, falls kein Wasserstoffatom den Platz in einer möglichen Wasserstoffbrücke besetzt ($\cdots\text{H}-\text{O}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots$). In der **D**-Struktur des Pinakols ist somit der Platz der Wasserstoffbrücke doppelt besetzt, die der **L**-Struktur unbesetzt.

Es wurde bereits gezeigt, dass die fünf Strukturen des MEP energetisch günstiger liegen als die **L**-Strukturen. Die einzelnen Strukturen der lokalen Minima des MEP sind in Abbildung 43 (unten) dargestellt. Wie bei Vergleich von Struktur **1** und **2** zu erkennen ist, unterscheiden sich die beiden Strukturen darin, mit welchem freien Elektronenpaar die Wasserstoffbrücke aufgebaut ist. Analog dazu sind die beiden DFT-optimierten Strukturen von **3** und **4** zu lesen. Ein weiterer Unterschied ist in Abbildung 43 mittig dargestellt. Es ist dem Grau unterlegten Kurvenverlauf zu entnehmen, dass die Minima der Strukturen **1** bis **4** energetisch deutlich günstiger liegen als der Struktur **D**. Weiterhin sind hier die

Energiebarrieren von 280 cm^{-1} für den Übergang von Struktur **1** nach **2** und 248 cm^{-1} von **2** nach **D**. Der Punkt **D** ist ein stationärer Punkt auf der PES und durch eine 10 cm^{-1} hohe Barriere von den äquivalenten Strukturen **2** und **3** getrennt. Alle hier bestimmten Energien für den MEP liegen somit im Bereich der thermischen Anregung und bei Betrachtung der Kaskade der Zustände **1** über **D** nach **4** in Abbildung 43 (unten), wird deutlich, dass es sich hier um eine Flip-Flop-Bewegung [133] [134] der beteiligten Hydroxylgruppen handelt. Das als gebundenes OH vorliegende Hydroxyl aus Struktur **1** wird im Verlauf der Kaskade über Struktur **D** zu einem freien Hydroxyl in Struktur **4** und umgekehrt.

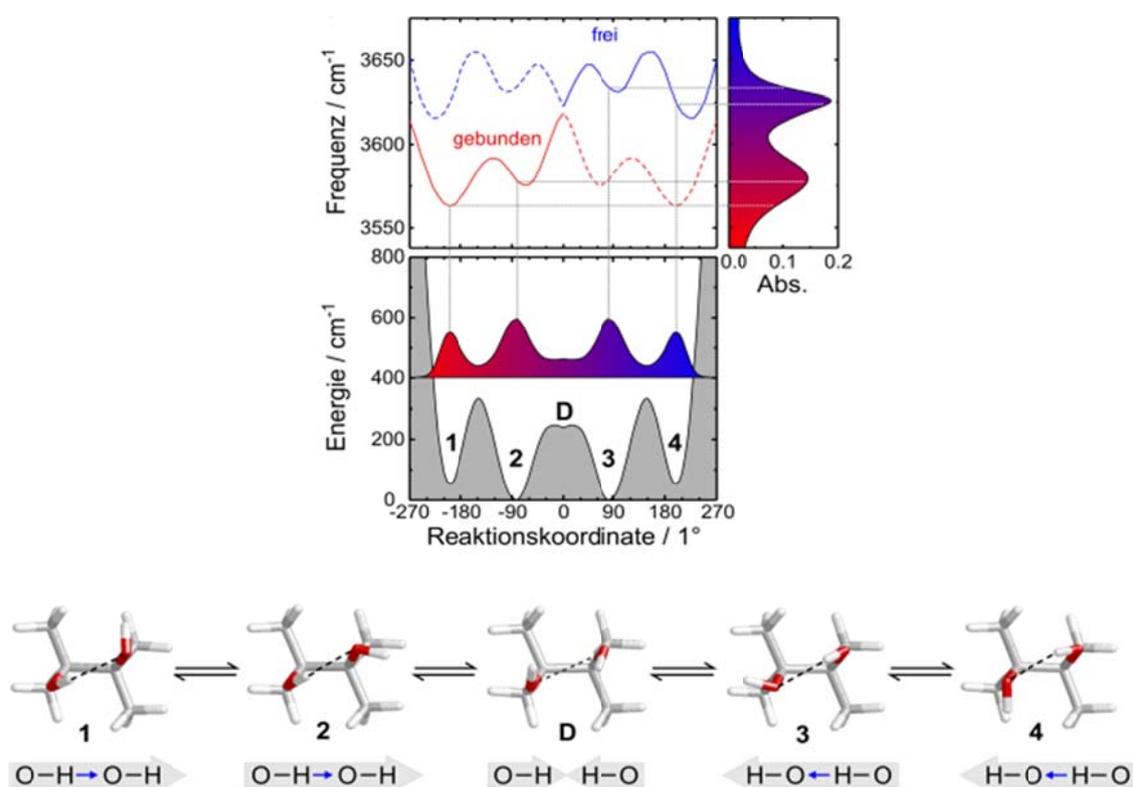


Abbildung 43: Berechnete Schwingungsfrequenzen entlang des MEP im Vergleich zum statischen IR-Spektrum (oben); Schnitt durch den MEP (Grau) mit Boltzmann-Dichte (rot-blau) bei Raumtemperatur (mittig); Strukturen der Minima auf MEP, mit Orientierung der Dipolmomente (unten).

Eine Analyse der Schwingungsfrequenzen und deren Besetzung ist in Abbildung 43 (oben) gezeigt. Diese instantane Schwingungsanalyse entlang des MEP zeigt, dass die Bewegung des Wasserstoffbrücken-Flip-Flop direkt an die beiden OH-Moden koppelt. Somit hängen

ihre Frequenzen stark von der relativen Ausrichtung der beiden OH-Gruppen ab. Da die OH-Streckschwingungsfrequenzen der Strukturen **1** bis **4** nahezu vollständig entkoppelt sind und als Lokalmoden beschrieben werden können, sind die Frequenzen der **D**-Struktur aus Symmetriegründen entartet. Somit spalten sie in symmetrische und antisymmetrische Kombinationen auf. Bei Durchlaufen dieser Struktur wird freies OH zu gebundenem Hydroxyl und umgekehrt.

Die maximale Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls des **D**-Defekts entspricht der Frequenz entlang der Reaktionskoordinate und somit entlang der synchronen CC-OH-Torsionen. Der **D**-Defekt verfügt über eine solche Normalmode mit einer harmonischen Frequenz von $\nu_0 = 46 \text{ cm}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante für das Verlassen des **D**-Defekts [135] lässt sich aus der Theorie des Übergangszustandes (TST) gemäß

$$k_{D \rightarrow 2} = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{D \rightarrow 2}}{k_B T}\right) \quad 5-1$$

abschätzen. Dabei entspricht $\Delta E_{D \rightarrow 2} = 10 \text{ cm}^{-1}$ der Barrierenhöhe der Reaktion $D \rightarrow 2$. Die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von **D** folgt unter Berücksichtigung des Gleichgewichts mit

$$k_{2 \rightarrow D} = k_{D \rightarrow 2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{2 \rightarrow D}}{k_B T}\right) \quad 5-2$$

wobei mit $\Delta E_{D \rightarrow 2} = 248 \text{ cm}^{-1}$ (aus DFT-Rechnungen erhalten) sich eine Geschwindigkeitskonstante $k_{2 \rightarrow D} = 1/(2.5 \text{ ps})$ ergibt. Insgesamt lässt sich die Reaktionskinetik des Wasserstoffbrücken-Flip-Flop als Abfolge zweier konsekutiver unimolekularer Prozesse $2 \rightarrow \mathbf{D} \rightarrow 3$ unterteilen. Die Ausbildung des **D**-Defekts verläuft langsam ($k_{2 \rightarrow D} = 1/(2.5 \text{ ps})$), der Zerfall von Struktur **D** nach **3** schnell ($k_{D \rightarrow 3} = k_{D \rightarrow 2} = 1/(0.76 \text{ ps})$).

5.1.7 Ein- und 2D-IR-Spektroskopie einer Pinakol-Isotopenmischung

Zunächst sollen die fundamentalen Ergebnisse bezüglich des chemischen Austausches aus experimentellen und theoretischen Beobachtungen stichwortartig zusammengefasst werden:

- In allen isotopenreinen Proben kann ein chemischer Austauschprozess beobachtet werden.
- Die Geschwindigkeitskonstanten dieses Prozesses variieren um $\sqrt{2}$ beim Übergang von den OH- zu den OD-Pinakolen, auch wenn die Energielücke im OD-Frequenzbereich 35 cm^{-1} statt 48 cm^{-1} im OH-Bereich beträgt. Der ultraschnelle Prozess ist trotz geringerer Energielücke verlangsamt.
- Die Deuterierung der Methylgruppen hat auf die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Austausches keinen Einfluss.
- Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass es sich bei dem experimentell beobachteten Prozess um eine konzertierte Flip-Flop-Bewegung der Hydroxylgruppen handeln könnte.

Zwar implizieren die von Vöhringer durchgeführten DFT-Rechnungen und auch der experimentell beobachtete Isotopeneffekt, dass es sich um eine konzertierte Bewegung der OH-Gruppen handeln kann, grundsätzlich ist aber auch ein Energietransfer denkbar. Es gibt jedoch zwei weitere experimentelle Möglichkeiten, um zwischen diesen beiden Mechanismen zu diskriminieren.

Szenario 1:

Eine äquimolare Mischung von CD-OH- und CD-OD-Pinakol in CCl_4 ergibt nach raschem Isotopenaustausch folgende statistische Isotopenverteilung in der Mischung: Neben einem 50 %igem Anteil des gemischten Isotopomers (OD-OH) liegen die isotopenreinen Pinakole zu jeweils 25 % vor (OH-OH bzw. OD-OD).

25 % OD-OD 50 % OD-OH 25% OH-OH

Für eine Anregung im OD-Bereich stehen somit 75 % der Moleküle (OD-OD und OD-OH) zur Verfügung. Moleküle isotopenreiner Hydroxyle (OH-OH) sind hier aus spektroskopischer Sicht stumm. Ein Anregungstransfer von gebundenem zu freiem

OH und umgekehrt ist aber nur in 25 % der Moleküle (OD-OD) möglich, da ein Schwingungsenergieübertrag von OD zu höherfrequentem OH ausgeschlossen werden kann. Eine konzertierte Flip-Flop-Bewegung können generell alle reinen und isotopengemischten Pinakole ausführen.

Ein Pumpimpuls im Frequenzbereich der OD-Streckschwingung kann aber neben den rein deuterierten Pinakolen (OD-OD) nur die gemischten Isotopomere (OD-OH) markieren (insgesamt 75 % der Moleküle). Während die Signalstärke der Diagonalpeaks proportional zur Anzahl der angeregten Moleküle ist, verhält sich die Crosspeak-Intensität aber proportional zur Anzahl der chemisch austauschenden Moleküle. Sind die beobachteten Crosspeak-Intensitäten im Rahmen der Messgenauigkeit beim Vergleich der isotopreinen Probe und der Isotopenmischung gleich, dann handelt es sich mit ziemlicher Sicherheit um die bereits beschriebene Flip-Flop-Bewegung. Ist das Crosspeak-Verhältnis in der Isotopenmischung jedoch deutlich kleiner, beispielsweise 1:4, würde dies den Flip-Flop-Mechanismus ausschließen.

Wie oben beschrieben wurde eine 50:50-Mischung aus Pinakol-CD-OD und Pinakol-CD-OH in CCl_4 im OD-Frequenzbereich gepumpt und geprobt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 44 einerseits die bereits vorgestellten zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CD-OD und andererseits die zweidimensionalen IR-Spektren der Isotopenmischung gleicher Verzögerungszeit gegenübergestellt:

In den Spektren bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2 ps und 3 ps sind im Rahmen der Messgenauigkeit nur marginale Unterschiede festzustellen. Lediglich bei Betrachtung der transienten Absorption ist zu erkennen, dass die T_{1b} -Zeiten (Schwingungslebensdauer der gebundenen Hydroxyle) leicht voneinander abweichen. Im Rahmen der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung, dass man aufgrund einer 50:50-Mischung nur die Hälfte der Oszillatoren zur Anregung zur Verfügung stehen, sind auch die beiden IR-Spektren der Verzögerungszeit von 8 ps als gleich zu bewerten. Sie sind gleichzeitig der experimentelle Beweis dafür, dass es sich bei dem ultraschnellen Prozess nicht um einen Energieübertragmechanismus handeln kann.

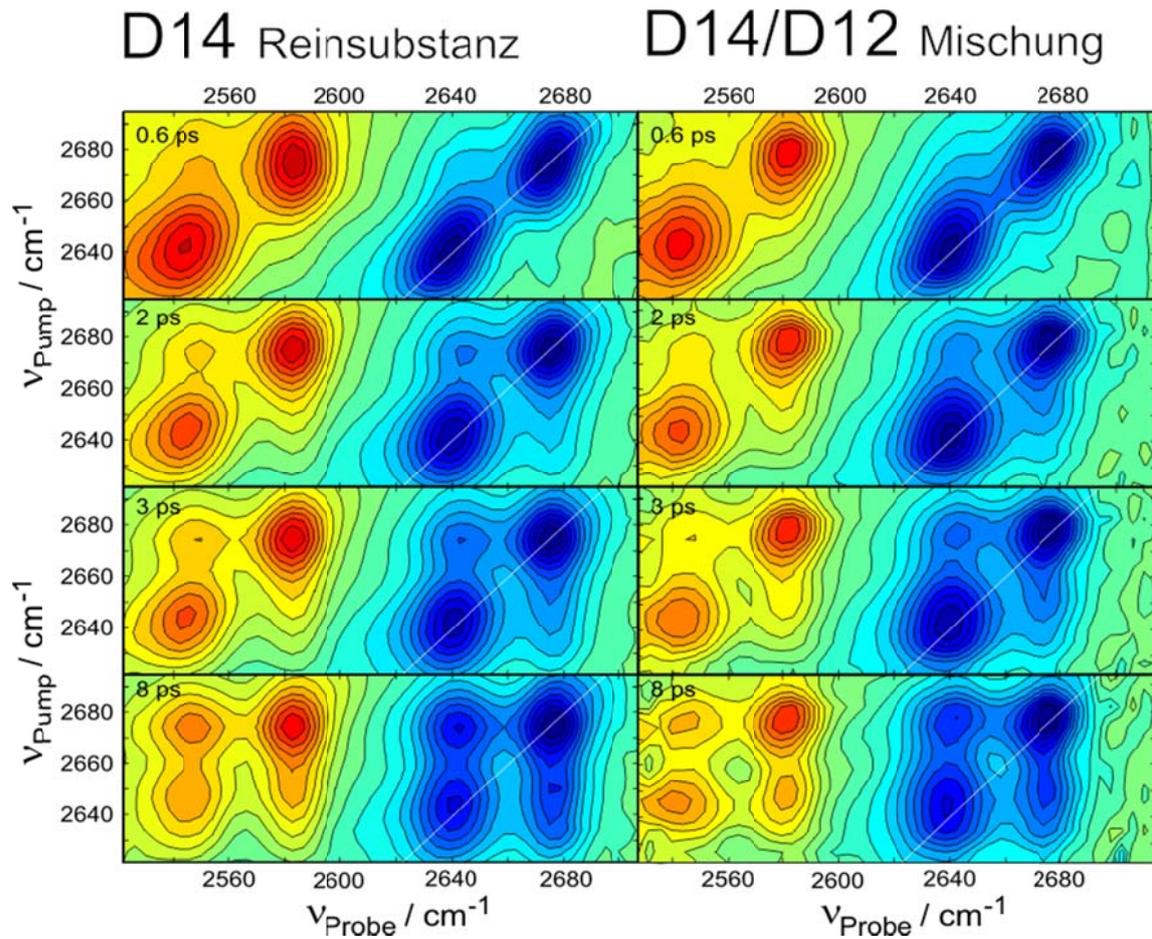


Abbildung 44: Vergleich der experimentellen zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CD-OD und einer 50:50-Mischung aus Pinakol-CD-OD und Pinakol-CD-OH in CCl_4 bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2 ps, 3 ps und 8 ps.

Eine Möglichkeit die Theorie der ultraschnellen Energieumverteilung zu testen bietet Szenario 2.

Szenario 2:

Eine 50:50-Mischung aus OH und OD-Pinakol wird im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung angeregt, um dann den Spektralbereich der OD-Streckschwingung zu Proben. Der Laserpuls regt somit 75 % der Moleküle an. Insgesamt 50 % der Moleküle wären nun fähig die zugeführte Energie intramolekular über niederfrequente Moden umzuverteilen und Energie in die niederfrequenteren OD-

Streckschwingung zu übertragen (OH-OD). Somit sollte ein positiver Signalbeitrag für die transienten Signale im OD-Bereich erkennbar sein.

Wird nach der oben beschriebenen Vorgehensweise das gebundene bzw. freie Hydroxyl mit einem schmalbandigen Etalonpuls angeregt und der Frequenzbereich der OD-Streckschwingung breitbandig geprobt, können die in Abbildung 45 dargestellten 32 transienten Signale detektiert werden. Wie den beiden Diagrammen zu entnehmen ist, zeigen beide Messreihen nach der Pulsdauer von 1 ps keine zeitabhängigen Änderungen der optischen Dichte. Die zu beobachtenden Änderungen der optischen Dichten von ca. $\pm 10 \mu\text{OD}$ sind das typische Rauschen mehrerer gemittelter Messungen (ca. 10) in zeitaufgelösten zweidimensionalen IR-Experimenten.

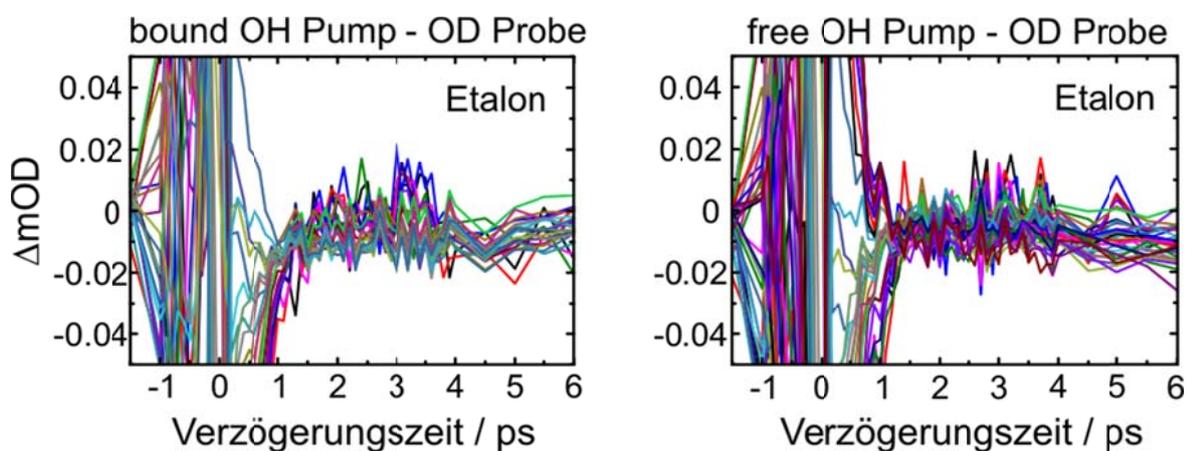


Abbildung 45: Transiente Signale aus dem OD-Frequenzbereich bei Anregung von gebundenen (links) und freiem (rechts) OH einer 50:50-Mischung aus Pinakol-CD-OH und Pinakol-CD-OD.

Da die zur Verfügung stehende Anregungsenergie des Pumpimpulses im Gegensatz zu einer breitbandigen Anregung ohne Etalon viel geringer ist, wurde der Versuchsablauf mit einer breitbandigen Anregung wiederholt. Die daraus resultierenden transienten Signale zeigen analog zu den vorherigen Messungen keine zeitabhängige Änderung der optischen Dichte an. Diese Beobachtung ist aber lediglich ein Indiz, um eine ultraschnelle Energieumverteilung auszuschließen, da die Energielücke zwischen dem Frequenzbereich der OH- und OD-Streckschwingung ca. 950 cm^{-1} beträgt und somit erheblich mehr, als ca. $35 \text{ cm}^{-1} - 45 \text{ cm}^{-1}$ zwischen gebundenem und freiem OD bzw. OH. Damit auch im Szenario 2 (Anregen von OH und Proben von OD) ein ultraschneller Energieübertrag möglich wäre, muss der

Energiebetrag resonant durch eine oder durch eine Kombination mehrerer niederfrequenter Moden abgeführt werden. DFT-basierte Rechnungen von Vöhringer [130] und Thomas et al. [136] zeigen allerdings, dass eine resonante Kombination von niederfrequenten Schwingungsmoden zu Verfügung stehen:

$$214 \text{ cm}^{-1}, 313 \text{ cm}^{-1}, 450 \text{ cm}^{-1} \text{ und } 780 \text{ cm}^{-1}: [130]$$

5.1.7.1 Protonentransport in Wasserstoffdrähten

Die Bedeutung der beschriebenen **D**- und **L**-Defekte für das Verständnis chemischer und biochemischer Prozesse kann am Beispiel des Protonentransfers an einem eindimensionalen Wasserstoffdraht gezeigt werden. Abbildung 46 stellt schematisch dar, wie ein eindimensionaler Wasserstoffdraht nach erfolgter Protonenleitung eine Umorientierung der einzelnen Wasserstoffbrücken aufweist (graue Schattierung), wodurch ein erneuter Protonentransport unmöglich ist. Wie wird nun die ursprüngliche Ausrichtung der Wasserstoffbrücken realisiert? Hierzu ist die Wanderung eines Strukturdefekts nötig. In einer Sequenz in Abbildung 46 (mittig) die Migration über **L**- bzw. **D**-Defekte angedeutet. Bewegt sich eine **L**-Defektstelle zum neuen Andockpunkt des nächsten zu transportierenden Protons hin, ist dies im Fall von **D**-Defektmigration genau umgekehrt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Neuausrichtung in einem Wasserstoffbrückendraht über Wanderung von **D**-Defekten energetisch günstiger ist und dass die Migration der Defektstelle für eine unidirektionale Protonenleitung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

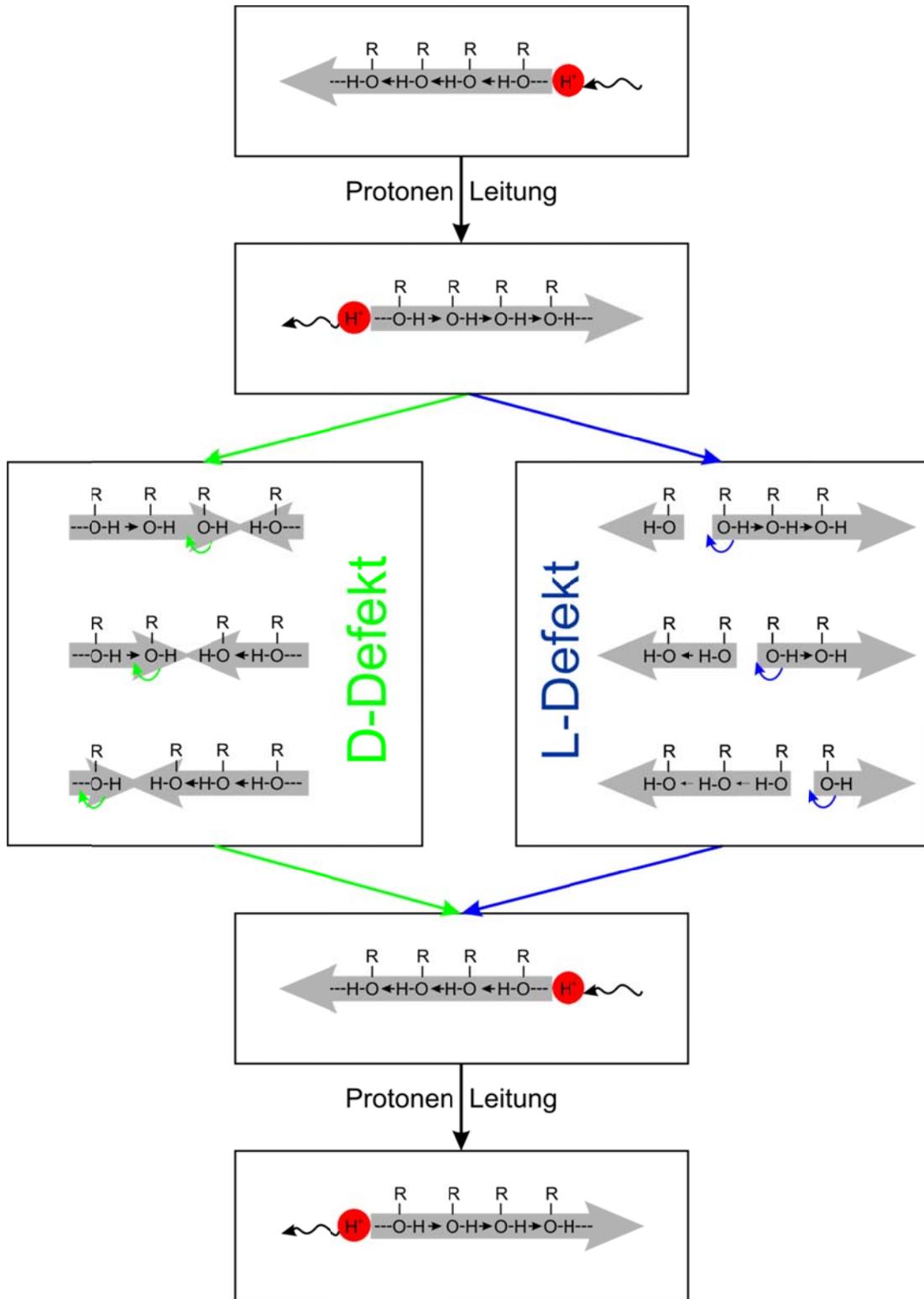


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Defektstellenleitung durch einen Wasserstoffdraht: Umkehrung aller Wasserstoffbrücken unter Wanderung von **D**- bzw. **L**-Defektstellen (links bzw. rechts).

5.1.8 Zusammenfassung

Pinakol diente im Rahmen dieser Arbeit als eines der einfachsten Modellsysteme für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und kooperatives Strukturelement eines linearen Wasserstoffbrückennetzwerkes. Zeitaufgelöste zweidimensionale IR-Experimente konnten ein mit zunehmender Verzögerungszeit intensiver werdendes Crosspeakmuster eines ultraschnellen Austauschprozesses identifizieren. Aus temperaturabhängigen stationären FTIR-Absorptionsmessungen und zeitaufgelösten polarisationsabhängigen Messungen konnte keine Unterscheidung zwischen einem chemischen Austauschprozess oder einem Energietransfer durch die Wasserstoffbrücke getroffen werden. Dies wurde erst durch weitere Versuchsreihen an deuteriummarkierten Pinakolen möglich: Zeigten die aufgenommenen zweidimensionalen IR-Spektren eine Verlangsamung dieses ultraschnellen Prozesses beim Übergang von OH- zu den OD-Pinakolen an, ergaben aufgesetzte numerische Simulationen, dass hier ein Isotopeneffekt um den Faktor $\sqrt{2}$ zu beobachten ist. Da die beobachteten zweidimensionalen IR-Spektren von deuterierter Reinsubstanz und einer 50:50-OH/OD-Mischung im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch zu bezeichnen waren, lieferten sie den experimentellen Beweis dafür, dass ein Energietransfer als ultraschneller Prozess auszuschließen war. Aufgrund der vorgelegenen statistischen Isotopenverteilung wären im Falle eines Energietransfers Unterschiede im Crosspeakmuster sichtbar geworden. Weiterhin konnten keine zeitabhängige Änderung der transienten Signale bei schmalbandiger und breitbandiger Schwingungsanregung der 50:50-OH/OD-Mischung im Bereich der OH-Streckschwingung und Detektion des OD-Bereiches beobachtet werden. DFT-basierte Rechnungen von Vöhringer identifizierten eine konzertierte Flip-Flop-Bewegung der beiden Hydroxylgruppen um ihre C-O-Bindungsachse als ultraschnellen Prozess, womit auch der beobachtete Isotopeneffekt zu erklären war. Hierbei konnten mehrere lokale Minima in einer Potentialhyperfläche identifiziert werden, wobei daraus wichtige Informationen für die Strukturierung künstlicher unidirektional protonenleitfähiger Membranen gezogen werden konnten. Der Übergangszustand der Umwandlung des Flip-Flop-Mechanismus zeigte Analogie zum Bjerrum-D-Defekt und liegt in der Zugänglichkeit der thermischen Anregung. Die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Energiebarrieren und die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Weitere energetisch höher

liegende lokale Minima in der PES zeigten die Struktur eines Bjerrum-L-Defekts und konnten anhand der Energiebarrieren für den Mechanismus der Flip-Flop-Bewegung ausgeschlossen werden. Die hier durchgeführten Experimente belegen somit die Bevorzugung eines Bjerrum-D-Defektes als Umwandlungsmechanismus für den Protonentransfer in kurzen linearen Wasserstoffbrücken-Drähten.

5.2 2D-IR-Spektroskopie an Benzpinakol

5.2.1 Einleitung

Als einfaches Modellsystem für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wurde bereits Pinakol vorgestellt. Anstatt von vier Methylgruppen im Pinakol sind im Benzpinakol (Tetraphenylpinakol, Benzopinakol, BP) vier Phenylreste enthalten. In Abbildung 47 sind die normierten FTIR-Spektren einer Pinakol- und einer Benzpinakol-Lösung in CCl_4 ähnlicher Konzentration (ca. 10 mmolar) gegenübergestellt. Gleichzeitig sind in Abbildung 47 (oben) molekulare Strukturen von Benzpinakol abgebildet, in denen intramolekulare Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können (Strukturen **1** bis **3**). Hydroxylgruppen sind gelb hervorgehoben und es erfolgt eine Zuordnung der einzelnen Signalbeiträge im Absorptionsspektrum, das zwei unterscheidbare Schwingungsbanden (**A** und **B**) enthält. In der Literatur werden diese in Analogie zum Pinakol als freies (**A**) und intramolekular Wasserstoff-verbrücktes Hydroxyl (**B**) beschrieben. [137] Auffällig ist jedoch, dass beide Absorptionsbanden im Vergleich zum Pinakol rotverschoben sind und dass das Intensitätsverhältnis von freiem zu gebundenem Hydroxyl verändert ist. Dies ist auf die Konkurrenzsituation der beiden möglichen Wasserstoffbrücken zurückzuführen. So kann einerseits ein Bindungsmuster in Struktur **1** entstehen, in dem eine Hydroxylgruppe als Wasserstoffbrücken-Donor und eine andere als Akzeptor fungiert. Dies wäre das für das Pinakol vorherrschende Szenario und liefert Signalanteile für Bande **A** und **B**. Andererseits ist jedoch auch denkbar, dass beide Hydroxyle gleichzeitig über die bereits angesprochene Hydroxyl- Π -Wechselwirkung intramolekulare Wasserstoffbrücken an die Phenylreste ausbilden (Struktur **2**). Somit wären beide Oszillatoren an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt und absorbieren im Vergleich zum freien OH des Pinakols rotverschoben. Weiterhin ist auch Struktur **3** denkbar, in denen lediglich freies OH ($2 \times \mathbf{A}$) vorliegt oder eine Kombination der Strukturen **2** und **3** mit einem freien und einem Π -verbrücktem Hydroxyl.

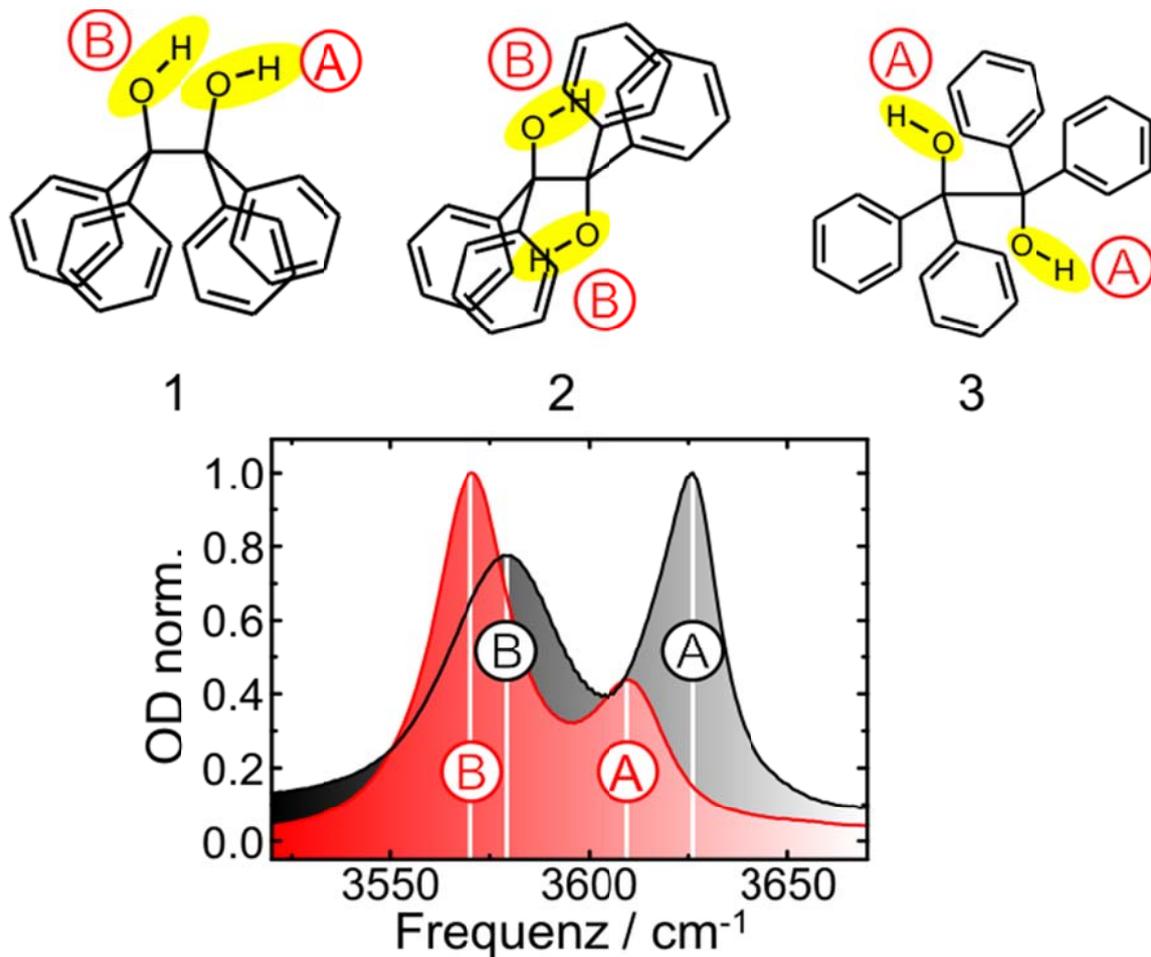


Abbildung 47: Normierte FTIR-Spektren von ca. 10 mmolaren Pinakol- (schwarz) und Benzpinakol-Lösungen (rot) in CCl_4 bei 298 K.

Zusammengefasst hat Benzpinakol im Vergleich zum Pinakol für zeitaufgelöste Messungen und DFT-basierte Interpretation folgende Vor- bzw. Nachteile:

- + Benzpinakol zeigt eine bessere Löslichkeit in CCl_4 bei gleichzeitig niedriger Dimerisierungsaffinität.
- Im Benzpinakol konkurrieren mehrere Arten intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen: Neben Hydroxyl-Hydroxyl- sind auch Hydroxyl- π -Wechselwirkungen möglich.
- In den zweidimensionalen IR-Spektren ist die Visualisierung eines chemischen Austauschprozesses durch das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden freier und wasserstoffverbrückter Hydroxyle von 2:5 erschwert.

Trotz der oben beschriebenen Nachteile, wurde zweidimensionale IR-Experimente mit einer Benzpinakol-Lösung durchgeführt, auch um zu untersuchen, ob trotz verändertem Modellsystem ein chemischer Austauschprozess auf Pikosekundenzeitskala beobachtet werden kann.

5.2.2 Experiment und Simulation

In Abbildung 48 sind sowohl die experimentellen, als auch die aus einer numerischen Simulation erhaltenen, zweidimensionalen IR-Spektren gegenübergestellt.

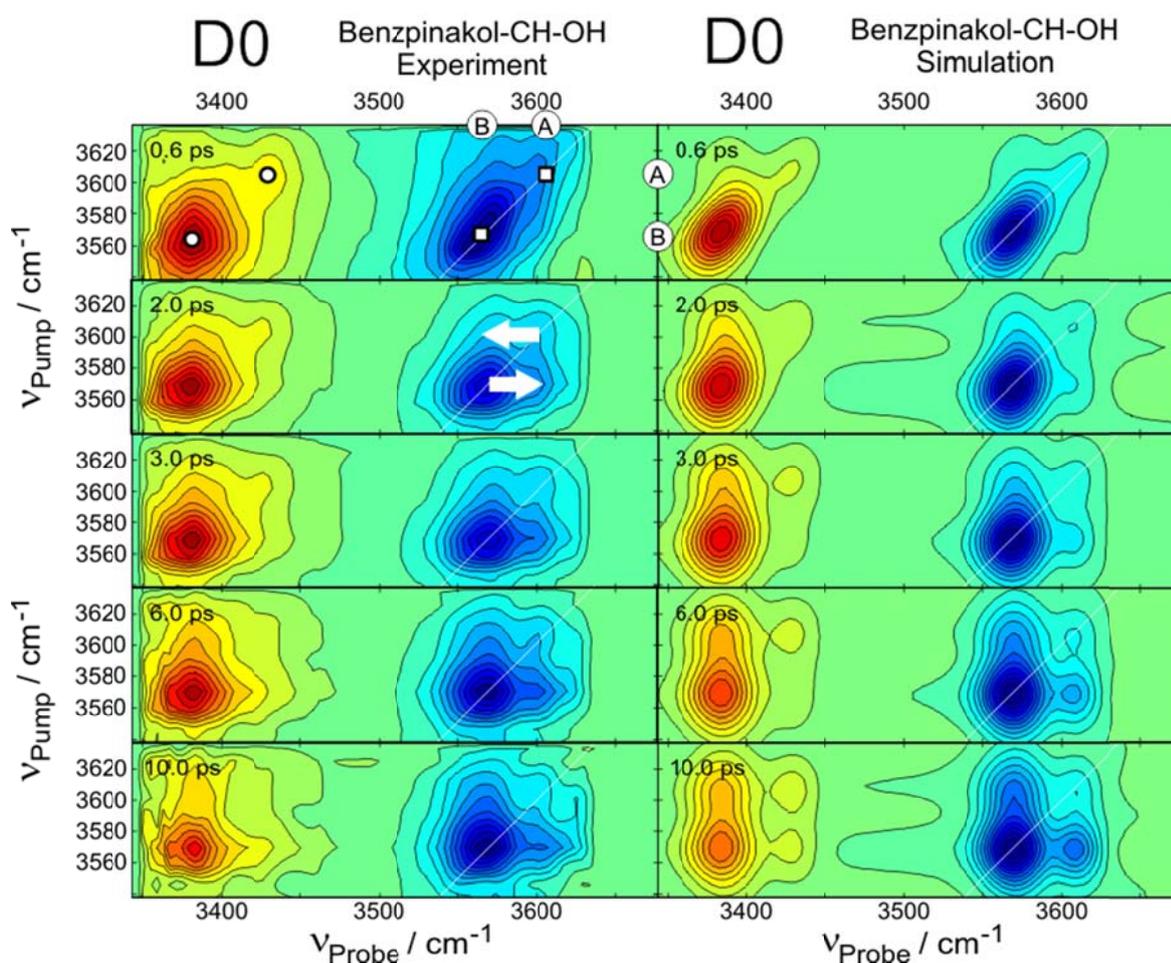


Abbildung 48: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von Benzpinakol-CH-OH in CCl_4 links: Experiment, rechts: Simulation, jeweils bei Verzögerungszeiten von 0,6 ps, 2,0 ps, 3,0 ps, 6,0 ps und 10,0 ps, rechteckige Marker zeigen die spektrale Lage von GB/SE der Banden A und B, Kreise deuten die TA und Pfeile den chemischen Austausch zwischen den beiden Banden an.

Wie zu erwarten war, führt das Intensitätsverhältnis von freiem zu gebundenem OH von 2:5 dazu, dass die transienten Signale der gebundenen Hydroxyle aus Grundzustandsausbleichen/stimulierter Emission und auch für die transiente Absorption das zweidimensionale IR-Spektrum dominieren. Analog zu den bereits vorgestellten Pinakolen ist das Ausbleichen bei frühen Verzögerungszeiten als längliche Ellipse um die Diagonale gestreckt, und das Signal in der transienten Absorption zeigt keinen zeitabhängigen Einfluss durch spektrale Diffusion. Mit zunehmender Verzögerungszeit ist analog zum Pinakol ein Crosspeakmuster zu erkennen.

Zunächst scheinen die Spektren recht ungewöhnlich, da das Crosspeakmuster auch bei späten Verzögerungszeiten nicht voll ausgeprägt ist und für das freie OH der Crosspeak eine stärkere Intensität als der entsprechende Diagonalpeak aufweist. Um zu überprüfen, ob diese experimentellen Beobachtungen plausibel sind, ist die Durchführung numerischer Simulationen hilfreich. So stimmen Experiment und Simulation gut überein. Die in der Simulation verwendeten Eingabeparameter sind der Tabelle 6 zu entnehmen, in der sie direkt mit denen der Referenzsubstanz (Pinakol-CH-OH) verglichen werden können.

Parameter	Pinakol-CH-OH	Benzpinakol-CH-OH
T_{exchange}	4.2 ps	4.7 ps
T_{1b}	3.75 ps	4.0 ps
μ_{01b}	1.0	1.0
μ_{12b}	1.44	1.55
τ_b	1.15 ps	1.5 ps
$\Delta_{\text{FA-b}}$	17 cm^{-1}	15 cm^{-1}
ν_{01b}	3580 cm^{-1}	3570 cm^{-1}
Δ_{12b}	177 cm^{-1}	185 cm^{-1}
T_{hot}	2.0 ps	3.0 ps
T_{1f}	4.5 ps	5.8 ps
μ_{01f}	0.93	0.58
μ_{12f}	1.44	1.44

Parameter	Pinakol-CH-OH	Benzpinakol-CH-OH
τ_f	1.15 ps	1.5 ps
Δ_{FA-f}	14 cm ⁻¹	12 cm ⁻¹
ν_{01f}	3626 cm ⁻¹	3610 cm ⁻¹
$\Delta 12_f$	172 cm ⁻¹	180 cm ⁻¹

Tabelle 6: Eingabeparameter der numerischen Simulation der zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CH-OH und Benzpinakol-CH-OH.

Neben den abweichenden Faktoren, die zur Nachbildung des statischen Absorptionsspektrums nötig sind (μ_{01b} , Δ_{FA-b} , ν_{01b} , μ_{01f} , Δ_{FA-f} und ν_{01f}), ist zu erkennen, dass es hier zwischen den beiden Substanzen nur geringe Unterschiede gibt. Der Wasserstoffbrücken-Flip-Flop für das Benzpinakol beträgt 4.7 ps, die Schwingungslebensdauer freier Hydroxyle ist 5.8 ps. Die Lebensdauer des heißen Schwingungsgrundzustandes ist mit 3.0 ps ebenfalls etwas größer als die entsprechenden Parameter im Pinakol. Wie sind diese geringen Unterschiede in den Schwingungslebensdauern zu erklären? Zeigt sich an diesen Parametern der Einfluss einer veränderten Wasserstoffbrückengeometrie, oder können diese Beobachtungen auf vorhandene intramolekulare Hydroxyl- Π -Wechselwirkungen zurückgeführt werden? Um zu überprüfen, ob die langsamere Geschwindigkeitskonstante der Flip-Flop-Bewegung auf intramolekulare Π -Wechselwirkungen zurückzuführen ist, werden in Kapitel 7 die Ergebnisse über die zeitaufgelösten IR-Experimente von zwei weiteren substituierten Phenolen vorgestellt.

5.2.3 Zusammenfassung

Zeitaufgelöste IR-Experimente im OH-Streckschwingungsbereich von Benzpinakol in CCl₄ bei 298 K zeigen ein ähnliches chemisches Austauschmuster wie die bereits vorgestellten Pinakole. Eine numerische Simulation konnte aufzeigen, dass das experimentell beobachtete Crosspeakmuster in den zweidimensionalen IR-Spektren auf Basis der nichtlinearen Antworttheorie dritter Ordnung nachgebildet werden konnte. Aufgrund der im Verhältnis zu den OH-Pinakolen leicht abweichenden Geschwindigkeitskonstante des Wasserstoffbrücken-Flip-Flops konnte ein Einfluss intramolekulare Π -Wechselwirkungen auf den chemischen Austauschprozess nicht ausgeschlossen werden.

5.3 2D-IR-Spektroskopie an Brenzcatechin

5.3.1 Einleitung

Neben Pinakol wird das kooperative Strukturelement eines linearen intramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerkes auch durch das vicinale Diol 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin, Catechol) repräsentiert. Weiterhin sind Catechol und dessen Derivate von breitem wissenschaftlichem Interesse, da sie Teil vieler chemischer und biologischer Prozesse sind. [138] So wurde bereits über pharmakologische und antioxidative Eigenschaften berichtet [139] [140] [141] [142]. Außerdem erfolgte eine Strukturaufklärung des Catechols mittels Mikrowellenspektren [143] [144] und Schwingungsanalysen [145] [146] [147], die eine planare Struktur als stabilste Konformation identifizierten. In Catechol sind dabei beide Hydroxylgruppen an vicinale Kohlenstoffatome eines Benzolrings gebunden. Der große Vorteil dieses Modellsystems im Vergleich zum Pinakol besteht darin, dass, wie gerade beschrieben, alle vorhandenen Atome, mit Ausnahme der beiden Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen in einer Ebene liegen und aufgrund des sp^2 -Charakters des Benzolgrundgerüsts eine O-C-C-O-Torsion unterbunden wird. Aus Konzentrationsreihen geht hervor [148] [149], dass die Dimerisierungsaffinität von Brenzcatechin in CCl_4 im Vergleich zum Pinakol vermindert ist. Dies wird dadurch deutlich, dass bei ansteigender Substanzkonzentration größer 10 mmolar in CCl_4 einerseits das Verhältnis zwischen den Absorptionsbanden freier und gebundener Hydroxyle konstant bleibt und im Frequenzbereich wasserstoffverbrückter Hydroxyle kein relevantes Signal durch Clusterbildung zu beobachten ist. In Abbildung 49 sind neben dem normierten Absorptionsspektrum von Brenzcatechin auch die beiden bereits gezeigten normierten Absorptionsspektren von Pinakol und Benzpinakol dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Absorptionsbande des wasserstoffverbrückten Hydroxyls von Brenzcatechin in CCl_4 eine ähnliche Linienbreite wie die von Benzpinakol aufweist. Das freie Hydroxyl von Brenzcatechin in CCl_4 absorbiert im Vergleich zum Pinakol rotverschoben. Die Geometrie der Wasserstoffbrücken in diesen Molekülen unterscheidet sich somit insoweit, dass im Brenzcatechin eine planare Struktur vorliegt. Die grundsätzliche Vergleichbarkeit solcher Wasserstoffbrücken wurde auch durch quantenchemische Rechnungen ähnlicher Systeme belegt. [150]

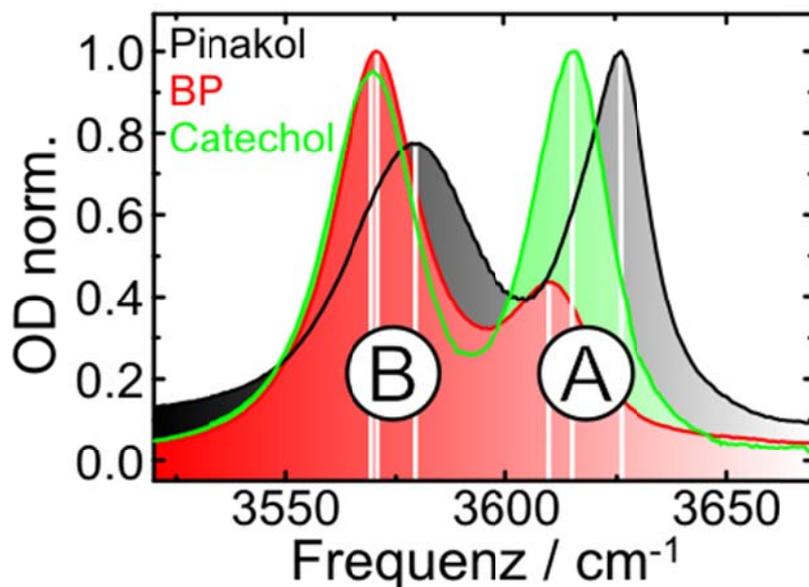


Abbildung 49: Normierte FTIR-Spektren Pinakol- (schwarz), Tetraphenylpinakol (BP, rot) und Catechol (grün) in CCl_4 bei 298 K.

5.3.2 Experiment und Simulation

Abbildung 50 sind sowohl die experimentell erhaltenen Daten (links) als auch die dazugehörige Simulation (rechts) für Brenzcatechin in CCl_4 zu entnehmen. Zunächst zeigen die zweidimensionalen IR-Spektren früher Pump-Probe-Verzögerungszeiten Diagonalpeaks für das Grundzustandsausbleichen (Rechtecke in Abbildung 50) und Signalbeiträge von transientser Absorption (kreisförmige Marker) für gebundenes (**B**) und freies Hydroxyl (**A**) an. Die beobachteten Anharmonizitäten entsprechen sowohl für freie, als auch für gebundene, OH-Oszillatoren in etwa den Werten von Pinakol und Benzpinakol. Erst mit zunehmender Verzögerungszeit sind im Frequenzbereich des GB/SE und andeutungsweise in der transienten Absorption Crosspeaks zu erkennen. Die Ursache für die schwache Ausprägung der Crosspeaks kann mit der im Vergleich zum Pinakol niedrigen Geschwindigkeitskonstanten des chemischen Austausches und den stark unterschiedlichen Schwingungslebensdauern von freiem und gebundenem OH und der Besetzungsdauer eines heißen Grundzustandes erklärt werden: Wie Tabelle 7 zu entnehmen ist, beträgt die Lebensdauer von gebundenem OH 3.15 ps und ist somit kurzlebiger als die vergleichbarer Systeme von Pinakol (3.75 ps) und Benzpinakol (4.0 ps). Gleichzeitig verlangsamt sich die Schwingungslebensdauer des freien Hydroxyls auf 7.6 ps (4.5 ps bzw. 5.8 ps). Der Unterschied in der Schwingungsrelaxationszeit von gebundenem und freiem OH um den

Faktor 2.5 und eine vergleichsweise langsame Geschwindigkeitskonstante des chemischen Austausches führt dazu, dass der Diagonalpeak des freien Hydroxyls das Crosspeakmuster dominiert, welches sich aufgrund der langsamen Geschwindigkeitskonstante erst bei späten Verzögerungszeiten ausbildet.

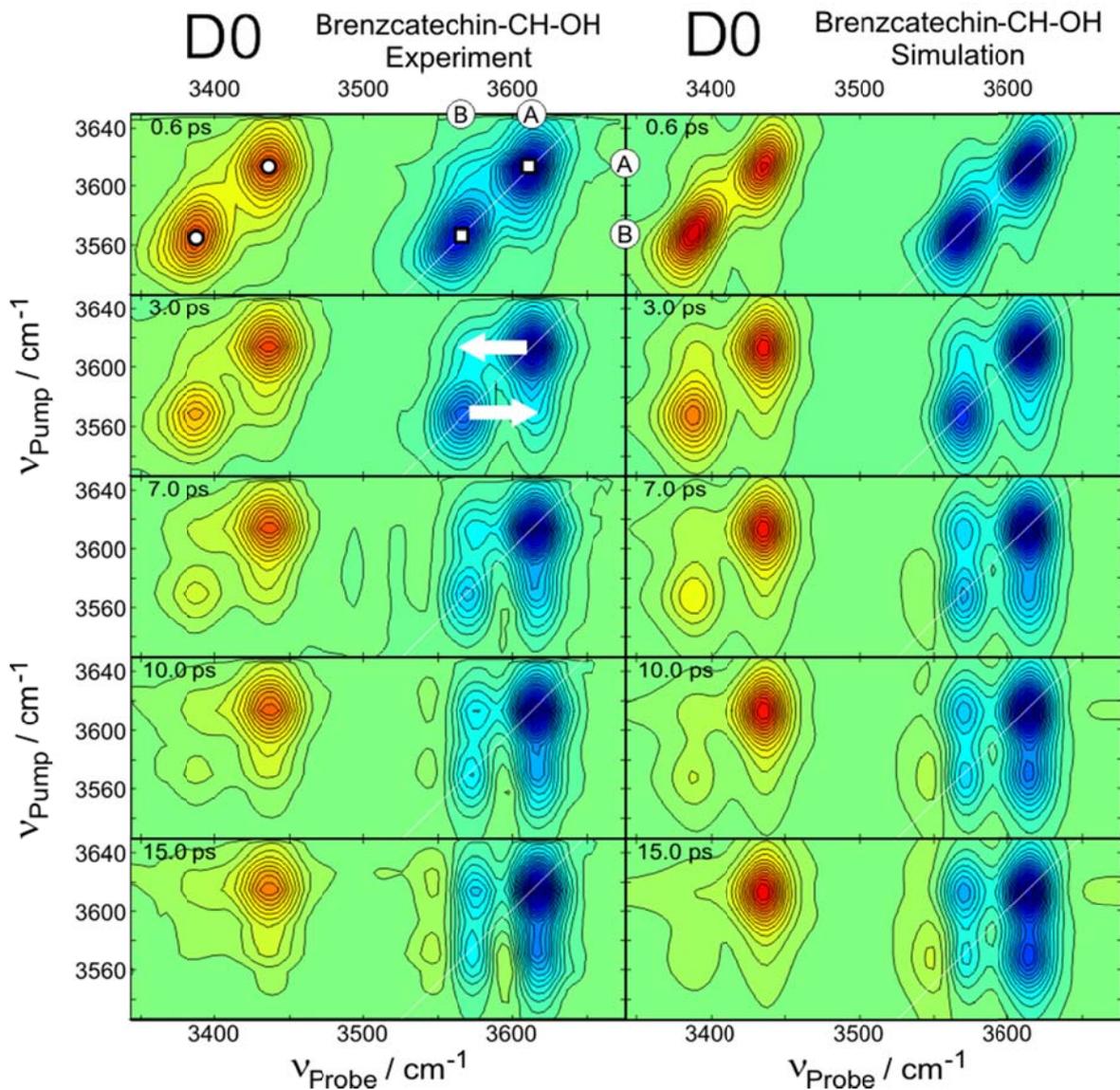


Abbildung 50: Vergleich von zweidimensionalen IR-Spektren: Brenzcatechin Experiment (links) und Simulation (rechts) bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 2 ps, 3 ps, 7 ps, 10 ps und 15 ps, rechteckige Markierungen zeigen die spektrale Lage von GB/SE der Banden A und B, Kreise deuten die TA und Pfeile den chemischen Austausch zwischen den beiden Banden an. Zuordnung der Banden durch Beschriftung auf den Achsen.

Dies erschwert die Optimierung der numerischen Simulation erheblich, wobei für das Catechol eine Geschwindigkeitsrate des chemischen Austausches von 1/19 ps bestimmt werden konnte. Dies ist im Vergleich zu den beiden anderen Systemen (Pinakol, Benzpinakol) deutlich verlangsamt. Die Umwandlung zwischen freien und gebundenen Hydroxylen in Form eines Wasserstoffbrücken-Flip-Flops erfolgt in Catechol somit vergleichsweise selten. Quantenchemische Berechnungen bestätigen eine im Vergleich zum Pinakol höhere Energiebarriere, wobei eine Rate für den chemischen Austausch von 1/22 ps angegeben werden kann. [130]

Weiterhin wird hier der Einfluss des Π -Systems (Benzolring) deutlich. Führt er beim Übergang vom Pinakol zum Benzpinakol zu einer Erhöhung der Lebensdauer des heißen Grundzustandes von 2.0 ps auf 3.0 ps, wird für Brenzcatechin in CCl_4 eine Populationszeit von 7.0 ps beobachtet. Im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten System handelt es sich nicht um einen so genannten „dark state“, bei dem die Besetzung des heißen Grundzustandes nicht in den zweidimensionalen IR-Spektren sichtbar wird, sondern es kann hier eine mit zunehmender Verzögerungszeit aufkommende Absorption im Bereich des Grundzustandsausbleichens des gebundenen OHs beobachtet werden. Dies erklärt die schwache Signalausbildung im Frequenzbereich des Ausbleichens von gebundenem Hydroxyl zu späten Verzögerungszeiten. Trotz langer Lebensdauer des heißen Grundzustandes wird kein stark ausgeprägtes Ausbleichsignal beobachtet, weil sich die beiden Signalbeiträge überlagern und damit aufheben. Die Simulation kann diesen Effekt nachbilden, besonders das bei späten Verzögerungszeiten erkennbare Crosspeakmuster wird ansprechend reproduziert.

Parameter	Pinakol-CH-OH	Benzpinakol-CH-OH	Brenzcatechin-CH-OH
T_{exchange}	4.2 ps	4.7 ps	19 ps
T_{1b}	3.75 ps	4.0 ps	3.15 ps
μ_{01b}	1.0	1.0	1.0
μ_{12b}	1.44	1.55	1.44
τ_b	1.15 ps	1.5 ps	0.9 ps
$\Delta_{\text{FA-b}}$	17 cm^{-1}	15 cm^{-1}	14 cm^{-1}

Parameter	Pinakol-CH-OH	Benzpinakol-CH-OH	Brenzcatechin-CH-OH
ν_{01b}	3580 cm ⁻¹	3570 cm ⁻¹	3568 cm ⁻¹
$\Delta 12_b$	177 cm ⁻¹	185 cm ⁻¹	179 cm ⁻¹
T_{hot}	2.0 ps	3.0 ps	7.1 ps
T_{1f}	4.5 ps	5.8 ps	7.6 ps
μ_{01f}	0.93	0.58	0.98
μ_{12f}	1.44	1.44	1.35
τ_f	1.15 ps	1.5 ps	1.1 ps
Δ_{FA-f}	14 cm ⁻¹	12 cm ⁻¹	13 cm ⁻¹
ν_{01f}	3626 cm ⁻¹	3610 cm ⁻¹	3615 cm ⁻¹
$\Delta 12_f$	172 cm ⁻¹	180 cm ⁻¹	178 cm ⁻¹

Tabelle 7: Eingabeparameter der numerischen Simulation der zweidimensionalen IR-Spektren von Pinakol-CH-OH, Benzpinakol-CH-OH und Brenzcatechin-CH-OH.

5.3.3 DFT-Rechnungen

Um einen im Vergleich zum Pinakol und Benzpinakol verlangsamten Wasserstoffbrücken-Flip-Flop auch in Catechol belegen zu können, wurden von Wezisla quantenchemische Berechnungen durchgeführt. [151] Analog zum Pinakol erfolgte eine Berechnung der multidimensionalen Potentialhyperfläche (PHF), wobei die strukturellen Besonderheiten im Catechol (Planarität, sp²-Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Benzol-Grundgerüst) dazu führen, dass nur zwei Kernfreiheitsgrade existieren, die für einen Wasserstoffbrücken-Flip-Flop relevant sind. Dies sind die beiden CC-OH-Torsionswinkel, θ_1 und θ_2 . Abbildung 51 zeigt fünf relevante Teilstrukturen auf dem Pfad niedrigster Energie (PNE) der Torsions-Isomerisierung, also der Umwandlung der rechts-nach-links-gerichteten Wasserstoffbrücke, Struktur **1**, über den Übergangszustand ‡, zu der links-nach-rechts-ausgerichteten Wasserstoffbrücke **1**^{*}. In Abbildung 52 ist die berechnete PHF als Funktion dieser beiden Diederwinkel dargestellt. Man erkennt bei $\theta_1 = 180^\circ$ und $\theta_2 = 0^\circ$ die globale Minimumstruktur des Moleküls **1**, die einer rechts-nach-links orientierten Wasserstoffbrücke aus Abbildung 51 zugeordnet wird. Bei $\theta_1 = \theta_2 = 180^\circ$ zeigen beide OH-Gruppen in entgegengesetzte Richtungen, und obwohl die Wasserstoffbrücke in dieser Konformation des Moleküls vollständig gebrochen ist, bildet diese Struktur ein lokales Minimum in der PHF,

dass energetisch circa 3.8 kcal/mol (oder 1330 cm^{-1}) höher liegt, als die als globale Minimum beobachtete Struktur **1**. Interessanterweise sind die beiden, prinzipiell gleichen, Strukturen **1** und **1*** (siehe Abbildung 51) analog zum Pinakol über ein tiefes Tal miteinander verbunden. Auf dem PNE wird bei $\theta_{\ddagger} = \theta_1 = \theta_2 = 37.5^\circ$ in einer konrotatorischen CC-OH-Torsions-Isomerisierung ein echter Sattelpunkt durchlaufen, wobei zu beachten ist, dass der MEP die Reaktionskoordinate ξ dieser Isomerisierung bildet.

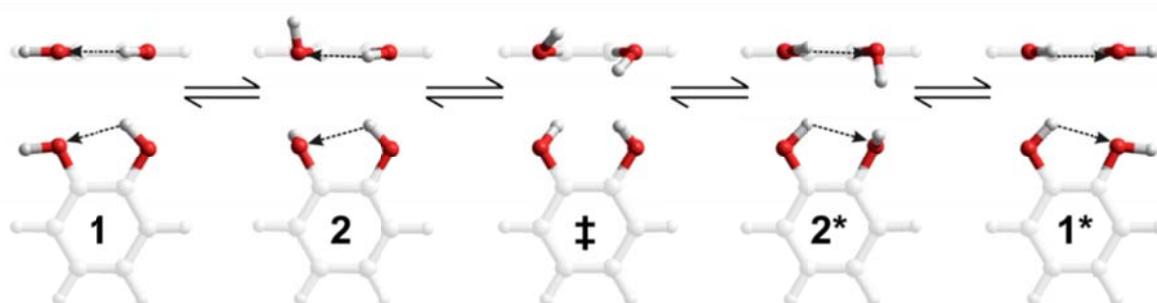


Abbildung 51: Teilstrukturen aus der Torsions-Isomerisierung.

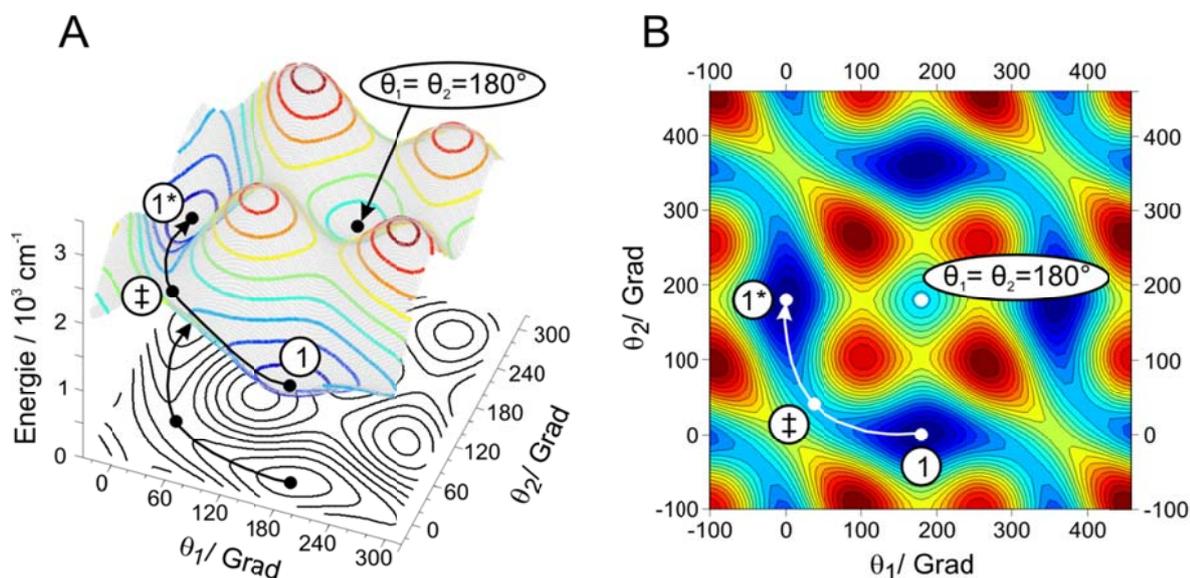


Abbildung 52: Für den Wasserstoffbrücken-Flip-Flop relevante Potentialhyperfläche (A) in dreidimensionaler und gesamte Potentialhyperfläche (PHF, B) in zweidimensionaler Darstellung, Pfeile heben den Pfad niedrigster Energie hervor, der gleichzeitig die Reaktionskoordinate des Wasserstoffbrücken-Flip-Flop bildet.

Mit dem Wasserstoffbrücken-Flip-Flop entlang der Reaktionskoordinate ist auch eine Änderung der Schwingungsfrequenzen von freiem und gebundenem Hydroxyl verbunden. Diese sind in Abbildung 53 dargestellt und unterstreichen den unterschiedlichen Charakter der Strukturen **1** und **1*** und des Übergangszustands \ddagger . Schreitet die Reaktionskoordinate voran (beginnend bei null), können die Schwingungsfrequenzen der beiden Hydroxyle zunächst als vollständig entkoppelt bzw. lokal bezeichnet werden. Wird in der PHF die Spitze der Energiebarriere erreicht, nähern sich die Schwingungsfrequenzen der beiden Hydroxyle zunehmend an, bis sie im Übergangszustand identisch sind, wobei durch Kopplung die Ausbildung von symmetrischer und antisymmetrischer Streckschwingung verursacht wird. Die OH-Moden besitzen im Übergangszustand somit den Charakter von Normalmoden. Bei Durchschreiten des Übergangszustands wird weiterhin deutlich, dass ursprünglich freies Hydroxyl zu gebundenem OH wird und umgekehrt. Weiterhin zeigt diese Auftragung, wie der Wasserstoffbrücken-Flip-Flop spektrale Diffusion und Linienverbreiterung verursacht.

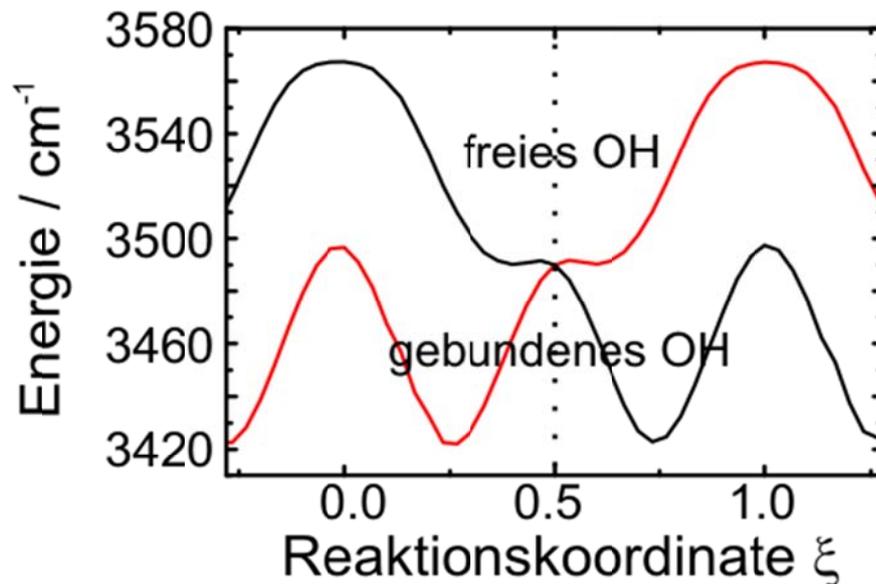


Abbildung 53: Schwingungsfrequenzen der OH-Streckschwingungen entlang der Reaktionskoordinate des Wasserstoffbrücken-Flip-Flop für beide Oszillatoren; Umwandlung im Übergangszustand ($\xi = 0.5$) von ursprünglich freiem (schwarz) in gebundenes Hydroxyl und umgekehrt.

Eine Arbeit, welche die Schwingungsrelaxation im Paradigma ultraschneller elektronischer Relaxation über konische Durchscheidungen behandelt, wurde kürzlich von Hamm und Stock veröffentlicht. [152] Sie zeigen am Beispiel des Malonaldehyd-Dimers, wie Schwingungsrelaxation durch konische Durchscheidungen verläuft, falls hochfrequente an niederfrequente Moden koppeln. Im Falle starker Wasserstoffverbrückung konnte so eine Kopplung von hochfrequenten OH-Streck- mit der niederfrequenteren OH-Biegeschwingung anhand von *ab initio* Rechnungen belegt werden. Um mögliche konische Durchscheidungen für Catechol beobachten zu können, wurden die adiabatischen Potentialhyperflächen des Grundzustandes, sowie der jeweils ersten beiden angeregten Zustände für beide Hydroxyloszillatoren auf DFT-Level (RI-BP86/def2-TZVPP/J) berechnet. Ein daraus resultierender eindimensionaler Schnitt entlang der Reaktionskoordinate des Wasserstoffbrücken-Flip-Flop ist in Abbildung 55 dargestellt, wobei in den Teilabbildungen neben dem Grundzustand $|00\rangle$ (A) auch die ersten beiden angeregten Zustände (B $|10\rangle$ (schwarz) und $|01\rangle$ (rot); C: $|20\rangle$ (schwarz) und $|02\rangle$ (rot)) enthalten sind. Alle Kurvenverläufe entlang der Reaktionskoordinate, sowohl im Grundzustand, als auch in den ersten angeregten Zuständen der beiden Hydroxyle, zeigen grundsätzlich einen ähnlichen Verlauf in Form eines Muldenpotentials mit einem Maximum im Übergangszustand bei $\xi=0.5$, wobei hier eindeutig belegbar ist, dass keine Potentialflächenkreuzungen zwischen $|01\rangle$ und $|10\rangle$ bzw. $|02\rangle$ und $|20\rangle$ existieren.

Dies wird durch eine hier nicht gezeigte dreidimensionale Aufsicht auf die berechneten Potentialflächen bestätigt. Bei Betrachtung der Teilabbildungen B und C der Abbildung 54 wird deutlich, dass nur die jeweils angeregten Zustände ($|10\rangle$ und $|01\rangle$, bzw. $|20\rangle$ und $|02\rangle$) im Übergangszustand (Reaktionskoordinate $\xi=0.5$) eine konische Durchscheidung ausbilden. Im Gegensatz zum Malonaldehyd-Dimer bildet sich im Catechol nur Durchscheidungen zwischen angeregten koppelnden Moden aus, deren Durchscheidungspunkt auf der Reaktionskoordinate der Torsions-Isomerisierung liegt und somit direkt mit dem ultraschnellen Wasserstoffbrücken-Flip-Flop verknüpft ist.

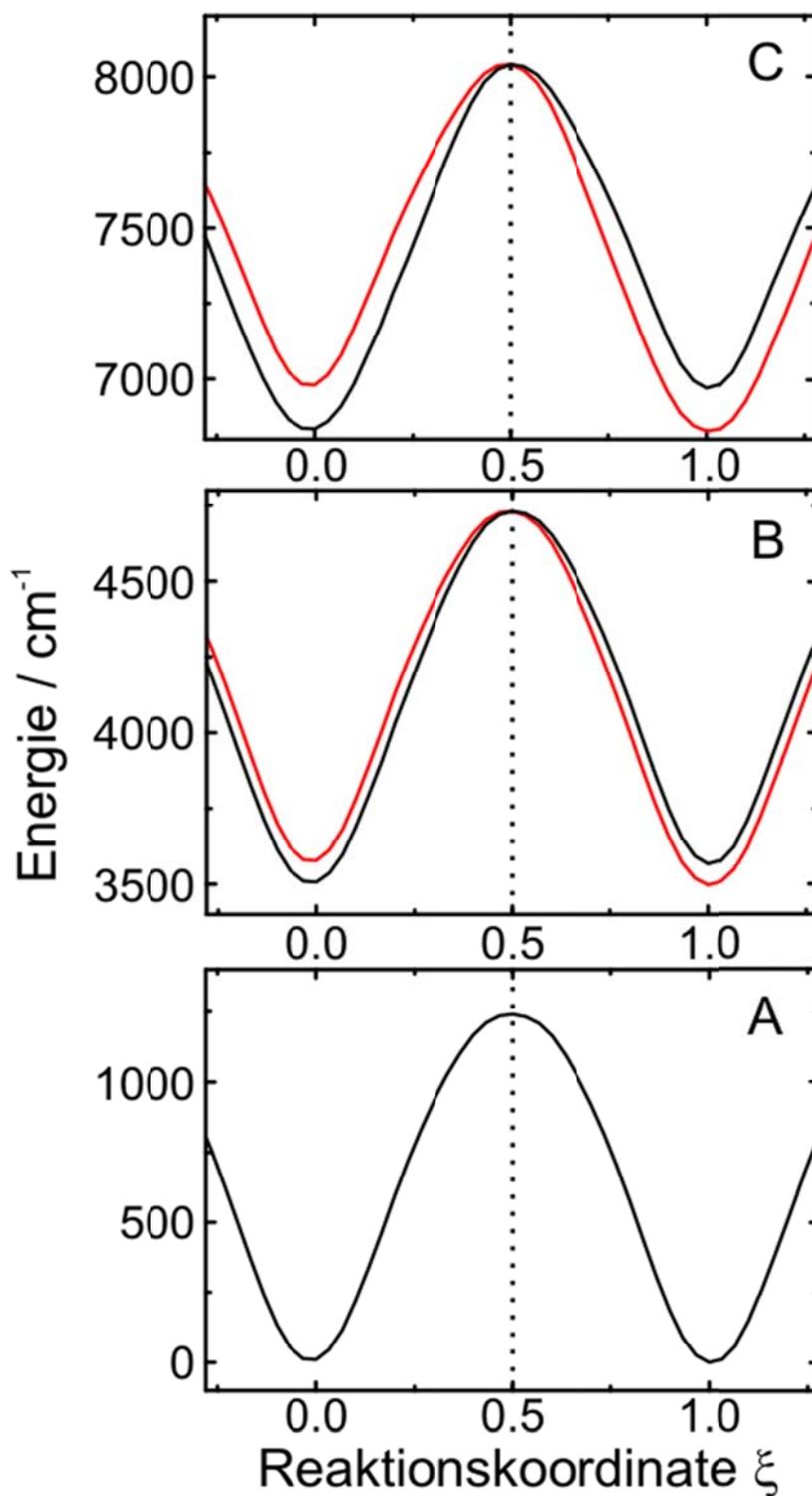


Abbildung 54: Übersicht über die Schwingungszustände in Catechol: A: $|00\rangle$; B $|10\rangle$ (schwarz) und $|01\rangle$ (rot); C: $|20\rangle$ (schwarz) und $|02\rangle$ (rot).

5.3.4 Zusammenfassung

Die beobachteten zweidimensionalen IR-Spektren von Brenzcatechin in CCl_4 bei 298 K zeigten in den Grundzügen Ähnlichkeit zu den vorher untersuchten Systemen von Pinakol und Benzpinakol. Auch hier konnte ein ultrakurzer chemischer Austauschprozess beobachtet werden, dessen, aus einer numerischen Simulation bestimmte, Geschwindigkeitskonstante sich jedoch deutlich kleiner zeigte, als bei den beiden anderen Systemen. Damit verbunden waren auch stark unterschiedliche Schwingungslebensdauern von freiem und gebundenem Hydroxyl, die eine Bestimmung der Zeitkonstanten des chemischen Austausches erschwerten. Zudem wurde das Ausbleichsignal des gebundenen Hydroxyls von einer bei späten Verzögerungszeiten einsetzenden Absorption überlagert, welche einem heißen Grundzustand zugeschrieben wurde. Durch eine Simulation konnten die charakteristischen Züge der zweidimensionalen IR-Spektren nachgebildet werden, wobei quantenchemische Rechnungen den Mechanismus einer konzertierten Flip-Flop-Bewegung auf Pikosekundenzeitskala bestätigten. Hierbei konnte einerseits die durch die numerischen Simulationen ermittelte Zeitkonstante des Wasserstoffbrücken-Flip-Flops verifiziert werden, andererseits ergaben die durchgeführten DFT-Rechnungen der Potentialflächen des Grund- sowie der ersten beiden angeregten Zustände, dass konische Durchschneidungen in Catechol zwischen angeregten OH-Streckschwingungszuständen existieren, die direkt mit der Reaktionskoordinate (Wasserstoffbrücken-Flip-Flop) verknüpft sind. Zum eindeutigen experimentellen Nachweis des H-Brücken-Flip-Flops in Catechol müssten weitere Messungen an isotopenmarkierten Verbindungen, sowie deren Mischungen durchgeführt werden.

5.4 Zusammenfassung

Zur Studie der spektroskopischen Eigenschaften intramolekularer Wasserstoffbrücken wurden in dieser Arbeit drei vicinale Diole mittels zeitaufgelöster zweidimensionaler IR-Spektroskopie untersucht. So konnte in Pinakol ein chemischer Austausch beobachtet werden, wobei eine Reihe numerischer Simulationen einen Isotopeneffekt auf die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Austausches um den Faktor $\sqrt{2}$ beim Übergang von OH- zu OD-Pinakolen identifizierten. Die Spektroskopie an einer Isotopenmischung zeigte, dass es sich hierbei nicht um einen Energietransfermechanismus handeln konnte. DFT-basierte Rechnungen legten eine konzertierte Flip-Flop-Bewegung der Hydroxyle

offen, womit auch der beobachtete Isotopeneffekt zu erklären war. In Benzpinakol konnte in den zweidimensionalen IR-Spektren ebenfalls ein mit zunehmender Verzögerungszeit anwachsendes Crosspeakmuster beobachtet werden, dessen Zeitkonstante annähernd mit der von Pinakol übereinstimmte. Die Existenz möglicher intramolekularer Hydroxyl-II-Wechselwirkungen im Benzpinakol ließen einen zusätzlichen chemischen Austauschprozess für dieses Molekül nicht eindeutig ausschließen. Auch im dritten untersuchten System, dem Brenzcatechin, wurde ein chemischer Austauschprozess identifiziert, dessen Geschwindigkeitskonstante sich doch deutlich von den beiden anderen Molekülen unterschied. Wie für die anderen untersuchten Substanzen, konnte auch hier eine Simulation die experimentell erhaltenen Spektren im Wesentlichen nachbilden. Weiterhin wurde für Brenzcatechin bei späten Verzögerungszeiten ein heißer Grundzustand im Frequenzbereich des Grundzustandsausbleichens der gebundenen Hydroxyle beobachtet. Insgesamt legten DFT-basierte Rechnungen eine konzertierte Flip-Flop-Bewegung auf Pikosekundenzeitskala für vicinale Diolen offen.

In Bezug auf die Defektstellenwanderung in eindimensionalen Wasserstoffdrähten konnte gezeigt werden, dass die Migration von D-Defekten energetisch günstiger ist und dass dieser Prozess für eine unidirektionale Protonenleitung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Weiterhin konnten konische Durchschneidungen in den adiabatischen Potentialflächen von den jeweils koppelnden angeregten Moden in Catechol direkt mit der Reaktionskoordinate des Wasserstoffbrücken-Flip-Flops in Verbindung gebracht werden.

6 2D-IR-Spektroskopie an 1,3-Diolen

6.1 Einleitung

Die spektroskopischen Eigenschaften von eindimensionalen Wasserstoffdrähten wurde von Knop und Seehusen bereits in Form von stereoselektiv synthetisierten Polyolen (Diol, Tetrol, Hexol) in CDCl_3 untersucht. [9] [74] Die strukturellen Unterschiede dieser *syn*- bzw. *anti*-Polyole sind in Abbildung 55 angedeutet. Fixieren die Methylgruppen, durch sterische Abstoßung, die Konformation des Kohlenstoffrückgrats, werden entweder intramolekulare Wasserstoffbrücken ausgebildet (**A**), oder nicht (**B**). In Abhängigkeit ihrer Stereochemie zeigen diese Wasserstoffbrückennetzwerke Unterschiede ihrer Relaxationsdynamik und spektraler Diffusion. DFT-basierte Rechnungen legten im Falle von 1,3-*syn*-orientierten Hydroxylgruppen eine Kopplung der in Reihe liegenden Oszillatoren offen, deren Kopplungskonstante β_{12} ca. 16 cm^{-1} beträgt.

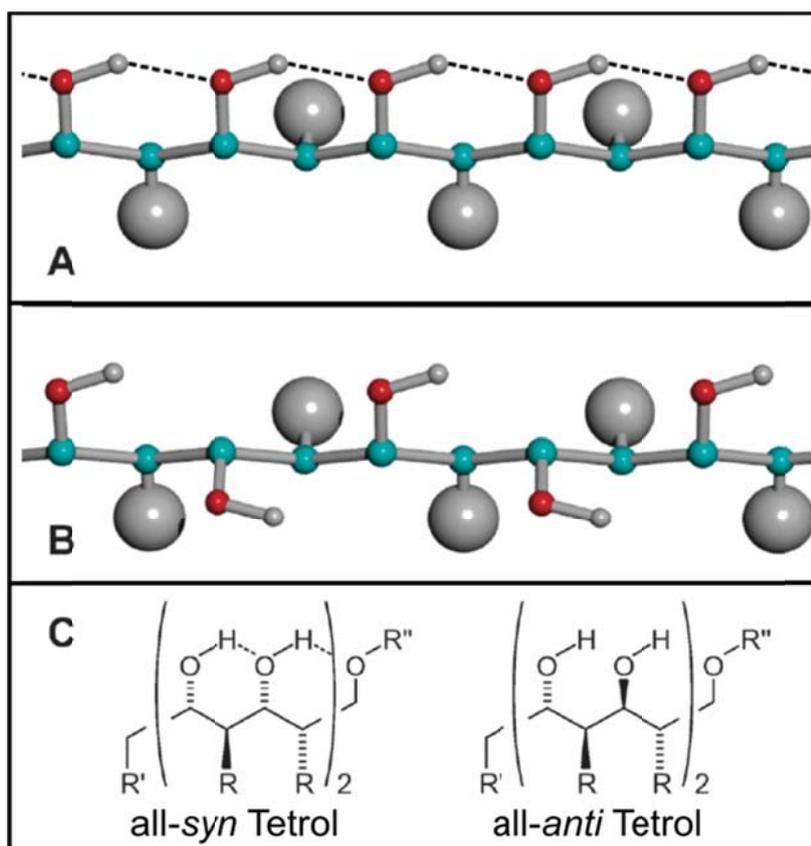


Abbildung 55: Stereoselektiv synthetisierte Polyole in *syn*- (**A**) und *anti*-Konformation (**B**). Darstellung in Form von Lewis-Formeln (**C**). Bild entnommen aus Ref. [9]

Bedingt durch die Synthesestrategie von Paterson und Scott [153] [154] [155] ist jedoch auch für die kürzeste Kette (Diol) im FTIR-Spektrum bei niedrigsten Konzentrationen nur ein geringer Anteil von freien Hydroxylgruppen sichtbar, da möglicherweise freies OH am Ende des Wasserstoffbrückennetzwerkes an einen Wasserstoffbrückenakzeptor binden kann (Abbildung 55 C). Im zeitlichen Mittel ist ein überwiegender Anteil der Hydroxyle Teil von schwachen oder starken Wasserstoffbrücken. Somit wird für diese Polyalkohole im zweidimensionalen IR-Spektrum kein „klassisches“ Crosspeakmuster sichtbar, da alle Hydroxyoszillatoren im Frequenzbereich wasserstoffverbundener Hydroxyle liegen. Weiterhin erfahren die Übergangsdipole eine Vorzugsrichtung hin zum reinen Wasserstoffbrückenakzeptor, wodurch eine eventuelle Flip-Flop-Bewegung der Hydroxyle unterdrückt wird. Ziel dieses Projektes ist es, 1,3-Diole hinsichtlich eines möglichen Flip-Flop-Mechanismus zu untersuchen, die bei Ausbilden einer intramolekularen Wasserstoffbrücke neben gebundenen auch freie Hydroxyoszillatoren besitzen. Zeigen die hier untersuchten Moleküle einen Übergang von reinen Lokalmoden der vicinalen Diole hin zu Normalmoden in 1,3-Diolen? Eine solche Vorstellung ist durchaus plausibel, da sich aufgrund der zusätzlich eingeführten Methylengruppe die Hydroxy-Gruppen der 1,3-Diole zur Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke besser zueinander ausrichten können. Um bei einer veränderten Wasserstoffbrückengeometrie eine relevante Vergleichsmöglichkeit zu den hier bereits vorgestellten vicinalen Diolen herzustellen, werden in diesem Kapitel die zweidimensionalen IR-Spektren der Substanzen 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (Derivat zu Pinakol), 1,8-Dihydroxynaphthalin (Derivat zu 1,2-Dihydroxybenzol) und 2-Hydroxybenzylalkohol vorgestellt und diskutiert. Bisher wurden von den genannten Substanzen weder zeitaufgelöste Pump-Probe- noch zweidimensionale IR-Experimente im OH-Streckschwingungsbereich durchgeführt.

6.2 2D-IR-Spektroskopie an 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol

6.2.1 Einleitung

Pinakol (2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) wurde als einfachstes Modellsystem eines linearen Wasserstoffbrückennetzwerkes mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie untersucht. Die Auswahl von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD) erscheint insoweit sinnvoll, da sich Pinakol und DMPD Moleküle nur in einer zusätzlich eingefügten Methylengruppe

unterscheiden (Lewisformel siehe Abbildung 1 und 56). Im Gegensatz zum Pinakol wurde das DMPD bislang nicht in stationären oder zeitaufgelösten IR-Studien untersucht. Um eine Zuordnung der im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung im FTIR-Spektrum absorbierenden Hydroxyle vornehmen zu können, eignet sich eine Konzentrationsreihe. In Abbildung 56 ist diese für DMPD in den beiden Lösungsmitteln CDCl_3 (Teilabbildung A) und CCl_4 (Teilabbildung B) bei 298 K und einer Schichtdicke von 2 mm dargestellt: So ist bei beiden Lösungsmitteln um 3600 cm^{-1} eine schmalbandige Absorption (Bande A) zu erkennen, die in Analogie zum Pinakol als Schwingungsbande von freiem OH bezeichnet werden kann. Im Frequenzbereich der gebundenen Hydroxyle $3200\text{ cm}^{-1} - 3550\text{ cm}^{-1}$ wird nun der unterschiedliche Lösungsmiteinfluss deutlich:

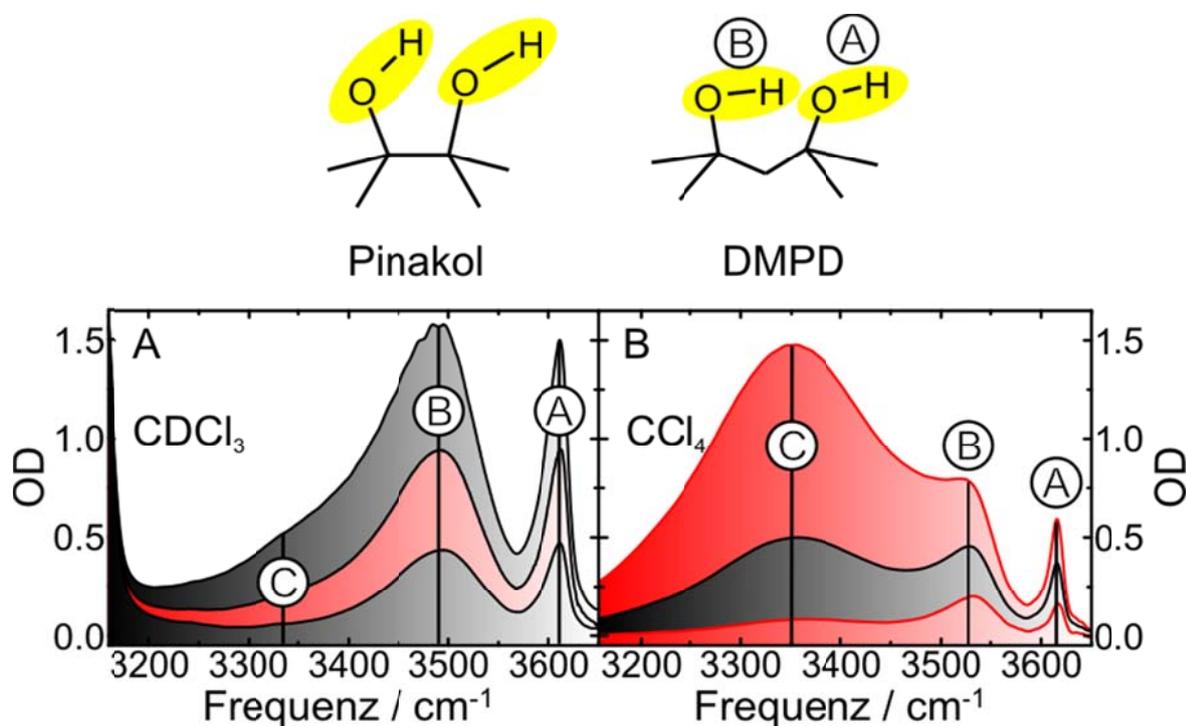


Abbildung 56: Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD) in CDCl_3 (Teilabbildung A, links) und CCl_4 (Teilabbildung B, rechts) bei 298 K und einer Schichtdicke von $d = 2\text{ mm}$; neben freiem OH (Bande A) und gebundenem OH (Bande B) zunehmend Clusterbildung bei 3350 cm^{-1} in CCl_4 sichtbar (Bande C)).

Bei Erhöhung der Konzentration von DMPD in CCl_4 wachsen im Frequenzbereich gebundener Hydroxyle zwei Absorptionsbanden (B und C) an, eine davon überproportional stark (C). Dies ist ein sicheres Indiz dafür, dass es sich bei der Bande um 3350 cm^{-1} um eine intermolekular verbrückte Spezies (Dimere bzw. Cluster) handeln muss. Für eine

zeitaufgelöste Studie intramolekularer Wasserstoffbrücken kann CCl_4 somit nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da selbst bei geringen Konzentrationen (< 10 mmolar) von DMPD die Absorptionsbande von gebildeten Molekül-Clustern deutlich zu erkennen ist. In CDCl_3 ist ein anderer Trend zu beobachten:

Wird die Konzentration erhöht, steigt die Intensität der beiden Banden von freiem (**A**) und gebundenem (**B**) Hydroxyl bis zu mittleren Konzentration, selbst beim Übergang zur hohen Konzentration, annähernd gleichstark an. Zwar ist auch in CDCl_3 das Anwachsen einer Dimeren-Bande (**C**) in den linearen FTIR-Spektren bei ca. 3350 cm^{-1} zu beobachten, wengleich die Affinität zur Dimerisierung durch die erhöhte Polarität des Lösungsmittels vermindert wird. Bei Verwendung einer Messprobe mit der niedrigsten hier untersuchten Konzentration (ca. 15 mmolar) ist jedoch sichergestellt, dass die beiden Absorptionsbanden auf freies Hydroxyl und auf intramolekular gebildete Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind. Durch die erhöhte Polarität des CDCl_3 im Vergleich zum CCl_4 kann auch die beobachtete Rotverschiebung erklärt werden, da durch die stärkere Wechselwirkung von DMPD mit dem Lösungsmittel die Schwingungen bei einer niedrigeren Frequenz oszillieren. Der Anstieg der stationären FTIR-Spektren mit Lösungsmittel CDCl_3 bei 3170 cm^{-1} ist auf den Kombinationston aus CD-Streck- (2256 cm^{-1}) und Biegeschwingung (912 cm^{-1}) von CDCl_3 zurückzuführen. [129] Für die im nächsten Abschnitt gezeigten zeitaufgelösten IR-Spektren wurde somit CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet.

6.2.2 Experiment und Simulation

In Abbildung 57 werden die zeitaufgelösten zweidimensionalen IR-Spektren gleicher Verzögerungszeit von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol in CDCl_3 aus Experiment (links) und Simulation (rechts) gegenübergestellt. Im experimentellen 2D-IR-Spektrum signalisieren Quadrate das GB/SE, Kreise die TA und Dreiecke die Crosspeaks von Bande **A** und **B** an. Zur besseren Orientierung ist am oberen Rand der Abbildung die spektrale Lage von Bande **A** und **B** markiert. Die experimentell aufgenommenen Spektren zeigen bei frühester Verzögerungszeit Diagonalbeiträge in Form von schmalbandigem Ausbleichen im Frequenzbereich des freien OHs und dazugehörige Signalbeiträge von transienter Absorption. Bei Anregung des Frequenzbereichs gebundener Hydroxyle resultiert ein entlang der Diagonalen zwischen Pump- und Probeachse gestrecktes Ausbleichen in Form einer

Ellipse. Besonders für das Signal aus GB/SE des gebundenen Hydroxyls kann beobachtet werden, dass dessen Ellipse mit zunehmender Verzögerungszeit in eine vertikale Position dreht. Dieses Verhalten kann auf spektrale Diffusion zurückgeführt werden und ist ein häufig beobachtetes Phänomen in zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten wasserstoffverbrückter Systeme. [156] [157] [158] Neben den bereits beschriebenen Signalbeiträgen können in der Serie der zweidimensionalen IR-Spektren zwei weitere Beobachtungen gemacht werden: Zum einen wird, besonders bei späten Verzögerungszeiten, ein Crosspeakmuster sichtbar, wobei der Crosspeak des freien Hydroxyls eine deutlich stärkere Ausprägung besitzt als der Nichtdiagonalbeitrag des gebundenen Hydroxyls. Weiterhin wächst im Frequenzbereich des Crosspeaks bei Pumpenanregung des gebundenen OHs bei späten Verzögerungszeiten ein „heating“-Signal an.

Zwar lässt das visuelle Anwachsen der Crosspeaks zunächst einen chemischen Austauschprozess vermuten, jedoch kann im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden, dass es sich hierbei um ein Kopplungsmuster handelt. Eine numerische Simulation auf Basis molekularer Kopplung soll dabei folgende Signalbeiträge nachbilden, wobei die entsprechenden Buchstaben dem Konturplot der Simulation frühester Verzögerungszeit zu entnehmen sind (siehe auch Kapitel 3.1):

- A: Grundzustandsausbleichen / stimulierte Emission von freiem OH: $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$
- B: Grundzustandsausbleichen / stimulierte Emission von gebundenem OH: $|00\rangle \rightarrow |10\rangle$
- C: Übergang vom ersten in den zweiten angeregten Zustand des freien Hydroxyls: $|01\rangle \rightarrow |02\rangle$
- D: Übergang vom ersten in den zweiten angeregten Zustand von gebundenem Hydroxyl: $|10\rangle \rightarrow |20\rangle$
- E: Ausbleichen des Übergangs von $|00\rangle$ nach $|10\rangle$ bei Anregung von $|01\rangle$.
- F: Übergang vom ersten angeregten Zustand des gebundenen Hydroxyls zum Kombinationston: $|10\rangle \rightarrow |11\rangle$
- G: Übergang von $|00\rangle$ nach $|01\rangle$ bei Anregung von $|10\rangle$

Die oben beschriebenen Übergänge sind in Abbildung 58 in einem Termschema zusammengefasst. Diese enthalten als zusätzliche Information die Intensität des Übergangs in Form der Pfeilstärke. Hierbei zeigen die Übergänge **D** und **C** die stärkste Ausprägung, gefolgt von **B/E** bzw. **A/G**. Anhand der Pfeillänge ist weiterhin zu erkennen, dass sich nun die Übergänge **F** und **G** überlagern und somit teilweise auslöschen, was die unterschiedliche Intensität der beiden Crosspeaks erklärt. Die Existenz eines gemeinsamen ersten angeregten Zustandes $|11\rangle$ ist somit ein erstes Indiz für eine Kopplung der OH-Moden.

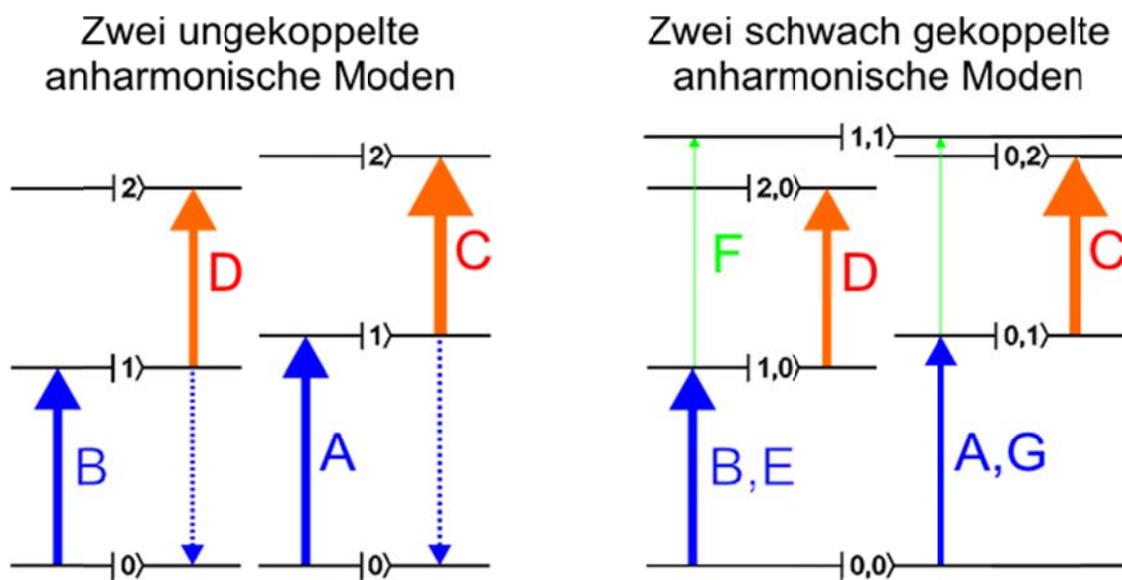


Abbildung 58: Termschemata zweier ungekoppelter anharmonischer Moden (links) und von zwei schwach gekoppelten anharmonischen Moden (rechts); Pfeilstärken entsprechend dem Übergangsdipolmoment.

Beim Vergleich von Experiment und numerischer Simulation kann unter Annahme gekoppelter Moden eine im Rahmen der Messgenauigkeit gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation beobachtet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Übergangsdipolmomente der Crosspeaks auf Basis des Exciton Hamilton-Operators bestimmt wurden (siehe Kapitel 2.8.2), wobei eine Kopplungskonstante β_{12} von -3 cm^{-1} und Anharmonizitäten von 220 cm^{-1} (bound OH) bzw. 183 cm^{-1} (free OH) aus der Simulation erhalten wurden. Gravierendster Unterschied beim Vergleich von Experiment und Simulation ist Signalbeitrag **E**. Ist im zweidimensionalen IR-Spektrum ein Anwachsen des Crosspeaks zu beobachten, kann dies nicht anhand des verwendeten Modells nachgebildet werden. Die Intensität der Crosspeaks zeigt somit keine zeitliche Abhängigkeit im Vergleich

zu ihrem entsprechenden Diagonalpeak. Betrachtet man nun die transienten Signale der Crosspeaks von DMPD und Pinakol in Abbildung 59, ist ein weiterer Hinweis für eine Modenkopplung in DMPD zu finden. Erreicht der Signalbeitrag **E** in DMPD in der Pulsdauer (ca. 500 fs) sein Maximum, ist die Intensität des Nichtdiagonalbeitrags im Pinakol (Abbildung 32, Pump: **A**, Probe: **B**) nahe null. Erst mit fortlaufender Verzögerungszeit erfolgt, bedingt durch den chemischen Austauschprozess, im Pinakol für den Nichtdiagonalbeitrag ein Anstieg des Ausbleichsignals. Wächst das Signal im Pinakol bis zu einer Verzögerungszeit von ca. 2 ps weiter an, um dann zu relaxieren, klingt die Transiente im DMPD von Beginn an ab. In Anbetracht der Tatsache, dass der Crosspeak **E** im Vergleich zum Diagonalpeak **A** nur schwach ausgeprägt ist, kann es sich im DMPD nicht um einen ultraschnellen chemischen Austausch handeln, der in der Pulsdauer bereits abgeschlossen ist. Somit findet im Pinakol ein chemischer Austausch statt, im DMPD ist anhand der transienten Signale ein Kopplungsmechanismus indiziert. Alle weiteren Parameter, auch für die weiteren Substanzen aus der Verbindungsklasse der 1,3-Diole, werden in Kapitel 6.5 angegeben und vergleichend diskutiert.

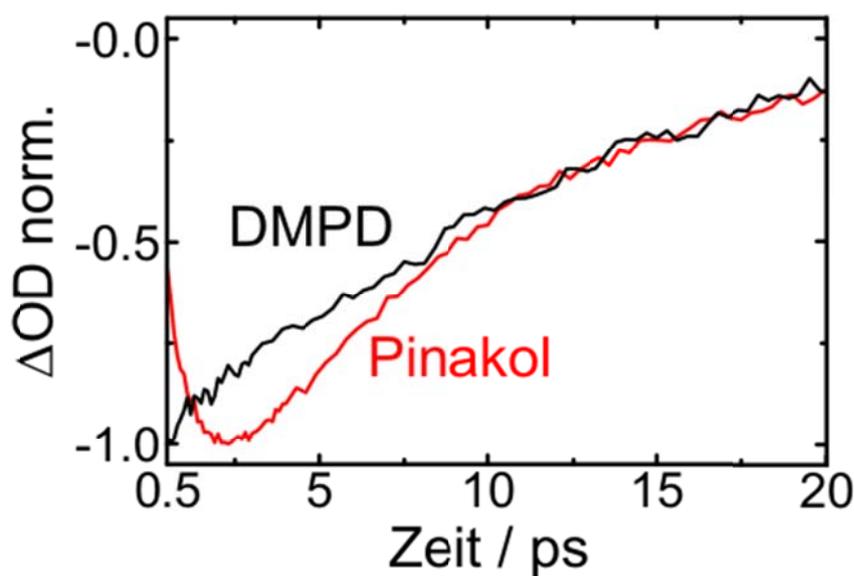


Abbildung 59: Vergleich der normierten transienten Signale der Crosspeaks von freiem Hydroxyl aus den zeitaufgelösten Messungen von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD, schwarz) in CDCl_3 und Pinakol-CHOH (rot) in CCl_4 .

6.3 2D-IR-Spektroskopie an 1,8-Dihydroxynaphthalin

6.3.1 Einleitung

Die Verwendung von Derivaten des Moleküls 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) zum Einsatz in protonenleitfähigen Membranen in Brennstoffzellen ist bis zur Serienreife erforscht worden. [159] Im Rahmen dieser Arbeit eignet sich DHN in besonderem Maße als Modellsystem für lineare Wasserstoffbrückendrähte: Analog zum Brenzcatechin bildet das Naphthalin ein stabiles Grundgerüst für die Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke, ohne innere Torsions- bzw. Rotationsbewegungen durchführen können. [160] Um eine Vergleichbarkeit mit der Messung des DMPD zu ermöglichen, wurde hier ebenfalls CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet. Abbildung 60 zeigt die beiden normierten FTIR-Spektren von DMPD (schwarz) und DHN (rot) bei niedriger Konzentration ($\approx 15 \text{ mmol/L}$).

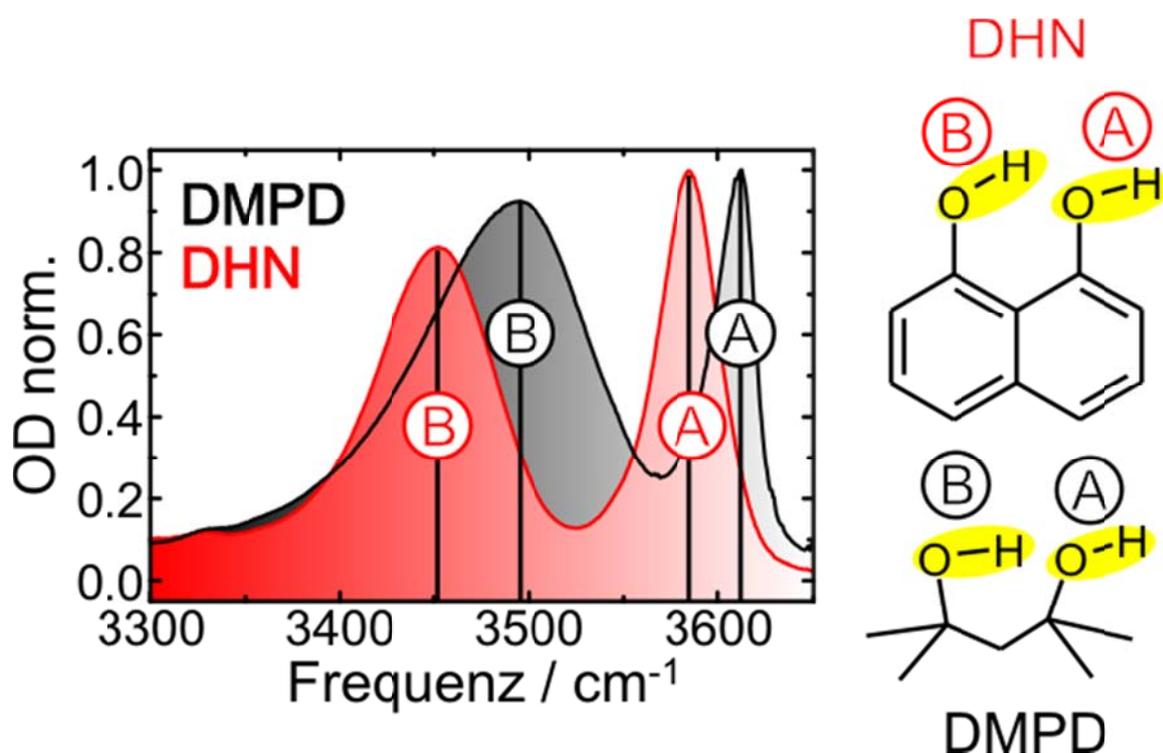


Abbildung 60: Normierte FTIR-Spektren von monomerem 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD, schwarz) und 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN, rot) in CDCl_3 bei 298 K; freies (A) und gebundenes Hydroxyl (B) im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung.

Die beiden Spektren zeigen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. Kann im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung für beide Moleküle freies und gebundenes Hydroxyl zugeordnet werden, unterscheiden sich jedoch Linienbreiten und spektrale Lagen der Absorptionsmaxima. Für DHN erscheint die Bande des freien OHs deutlich breiter als beim DMPD, außerdem sind beide Absorptionsbanden im Vergleich zum DMPD rotverschoben. Da die spektrale Lage gebundener Hydroxyle von der Wasserstoffbrückegeometrie bestimmt wird, kann anhand der Rotverschiebung im stationären FTIR-Spektrum darauf geschlossen werden, dass die Wasserstoffbrücke im DHN stärker, bzw. geometrisch günstiger zu sein scheint als für das DMPD. Durch stärkere H-Brücken in DHN oszillieren die H-Brücken-Akzeptoren (Schwingungsbande **A**) im Vergleich zum DMPD rotverschoben. Ob eine Kopplung der beiden Schwingungsbanden auch in DHN vorliegt, kann anhand von 2D-IR-Spektren und numerischen Simulationen überprüft werden.

6.3.2 Experiment und Simulation

In Abbildung 61 werden die experimentell erhaltenen zweidimensionalen Spektren denen der entsprechenden numerischen Simulation gegenübergestellt. Der Konturplot früher Verzögerungszeit (0.6 ps) enthält dabei Signalbeiträge von GB/SE (blau) und transienter Absorption (rot) von freiem (Signalbeitrag **A** und **C** in der Simulation) und gebundenem Hydroxyl (Signalbeitrag **B** und **D**). Zur besseren Orientierung sind im simulierten zweidimensionalen IR-Spektrum der frühesten Verzögerungszeit alle wichtigen Signalbeiträge mit entsprechenden Buchstaben versehen, wobei die Zuordnung analog zum DMPD erfolgte. Genauso wie beim DMPD ist auch für das DHN das Ausbleichsignal der gebundenen OHs zunächst als langgestreckte Ellipse auf der Diagonalen zwischen Pump- und Probeachse erkennbar (**B**), die dann mit zunehmender Verzögerungszeit vertikal dreht (spektrale Diffusion). Neben den üblichen Signalbeiträgen durch GB/SE und transiente Absorption zeigt der Konturplot früher Verzögerungszeit auch ein Kopplungsmuster an. Im Gegensatz zum DMPD ist neben dem Crosspeak **E** bei frühester Verzögerungszeit auch der Übergang **F** zu erkennen, wenngleich diese Signalstärke, bedingt durch die Überlagerung mit Signalbeitrag **G**, gering ist. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde auch in der Simulation der 2D-IR-Spektren von DHN wie zuvor schon für DMPD eine Kopplung der beiden Schwingungsbanden berücksichtigt.

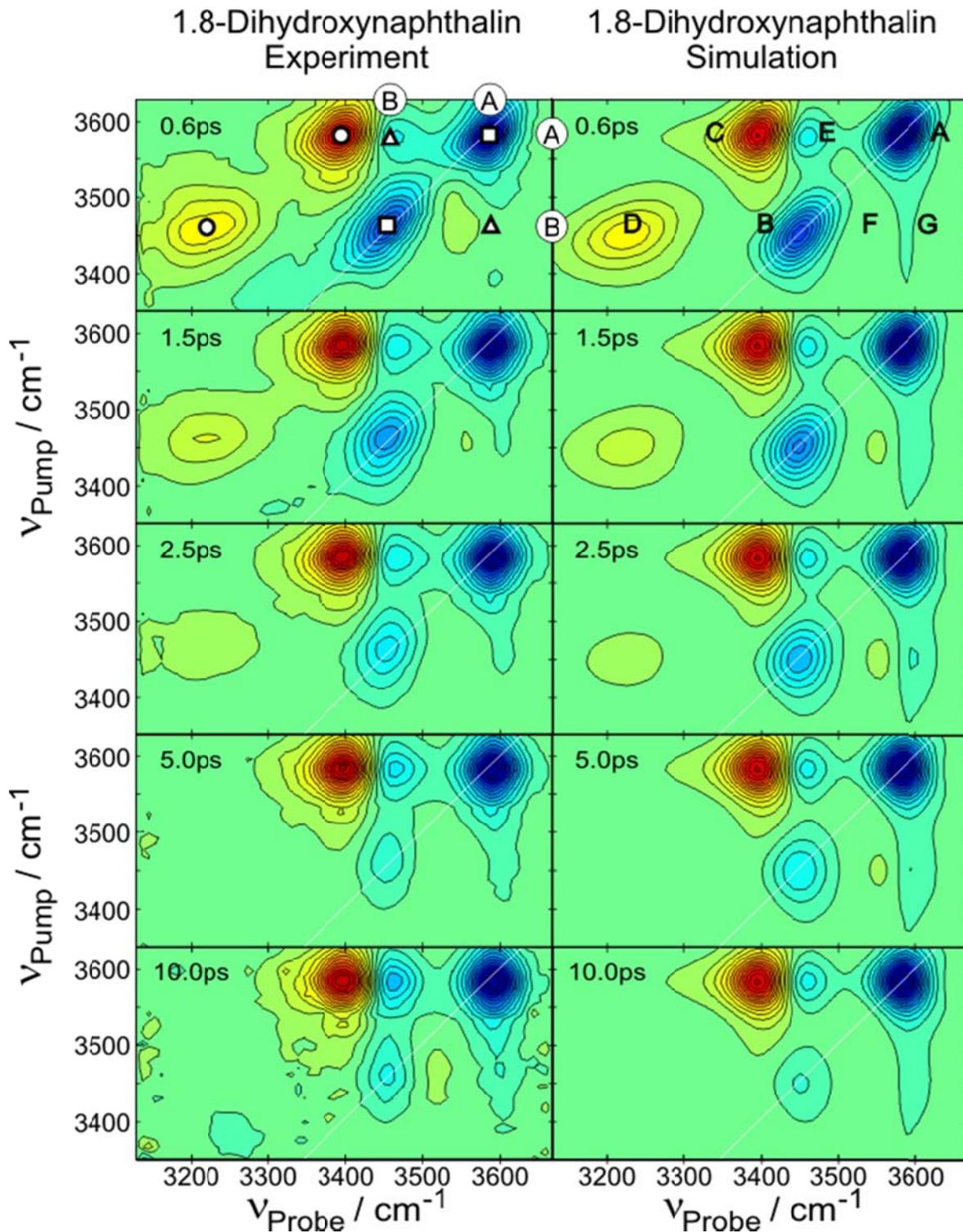


Abbildung 61: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von 1.8-Dihydroxynaphthalin: Experiment (links) und Simulation (rechts) bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 1.5 ps, 2.5 ps, 5 ps und 10 ps, Rechtecke markieren GB/SE, Dreiecke die Crosspeaks und Kreise die TA. Zuordnung der Banden durch Beschriftung am oberen Rand der Abbildung.

Somit ergeben neben den Diagonalbeiträgen auch Nichtdiagonalbeiträge bei frühen Verzögerungszeiten. Die Simulation ergab eine Kopplungskonstante β_{12} von -7 cm^{-1} und Anharmonizitäten von 220 cm^{-1} (gebundenes OH) bzw. 183 cm^{-1} (freies Hydroxyl). Wie Abbildung 61 zu entnehmen ist, können alle Signalbeiträge annähernd reproduziert werden, lediglich das mit zunehmender Verzögerungszeit beobachtete Anwachsen der Nichtdiagonalbeiträge **E** und **G** kann aufgrund des verwendeten Modells nicht nachgebildet werden. Analytisch wurde ein solches Verhalten von Bodis et al. in Rotaxanen [161] auf eine zusätzliche Kopplung mit niederfrequenten Moden zurückgeführt, womit eine unterschiedliche Relaxationskinetik zwischen Diagonal- und Nichtdiagonalpeak erklärbar wird. Um zusätzlich die Crosspeak-Kinetik von DMPD und DHN zu vergleichen, erfolgt in Abbildung 62 ein direkter Vergleich der transienten Signale von DMPD und DHN.

Ausgewählt wurden die beiden transienten Signale aus GB/SE und des Crosspeaks von freiem Hydroxyl (Signalbeiträge **A** und **E**). Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde ein Faktor von 1.8 an beide Transienten von DMPD multipliziert. Zu erkennen ist somit eine sehr ähnliche Zeitabhängigkeit beider Diagonal- bzw. Nichtdiagonalbeiträge. Betrachtet man den Signalverlauf aus Grundzustandsausbleichen des freien Hydroxyls bei frühesten Verzögerungszeiten, wird deutlich, dass das DMPD eine wesentlich kürzere T_1 -Zeit aufweist. Aufgrund der beschränkten Zeitauflösung ist dieser Bereich durch Pump-Probe-Artefakte verzerrt, wobei diese Beobachtung es jedoch erleichtert, zu verstehen, warum die Crosspeaks im DMPD bei frühesten Verzögerungszeiten deutlich schwächer ausgeprägt sind: Zu früher Verzögerungszeit erfolgt eine Skalierung des zweidimensionalen Konturplots auf das Signal des Ausbleichens im Frequenzbereich des gebundenen Hydroxyls, da es den größten Signalbeitrag liefert. Anhand der beiden Termschemata von Abbildung 63 wird analog zum Molekül DMPD ersichtlich, dass für die ermittelten Stärken der Übergangsdipolmomente sich die Signalbeiträge **F** und **G** annähernd auslöschen.

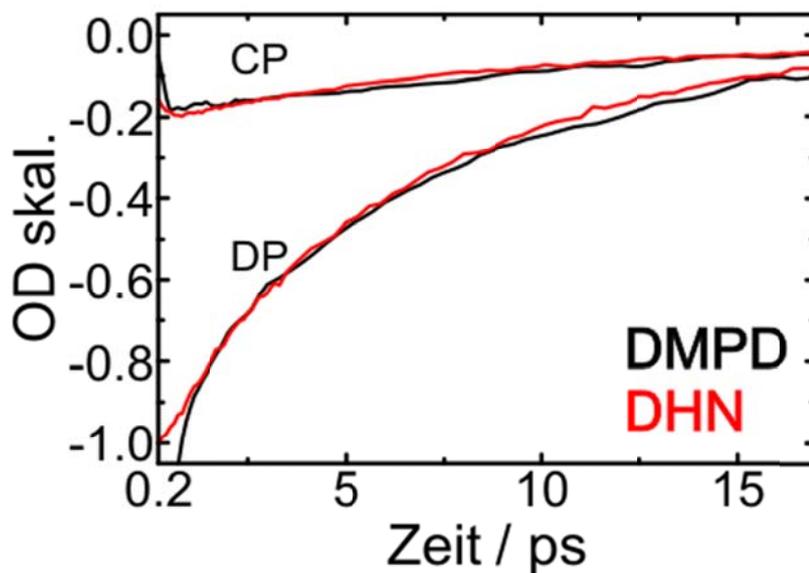


Abbildung 62: Vergleich der transienten Signale der Cross- (CP) und Diagonalpeaks (DP) aus den zeitaufgelösten Messungen von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD, rot) und 1,8-Dihydroxynaphtalin (DHN, schwarz) in CDCl_3 , transiente Signale von Ausbleichen und Crosspeak des freien Hydroxyls: transiente Signale von DMPD zum besseren Vergleich mit Faktor 1.8 skaliert.

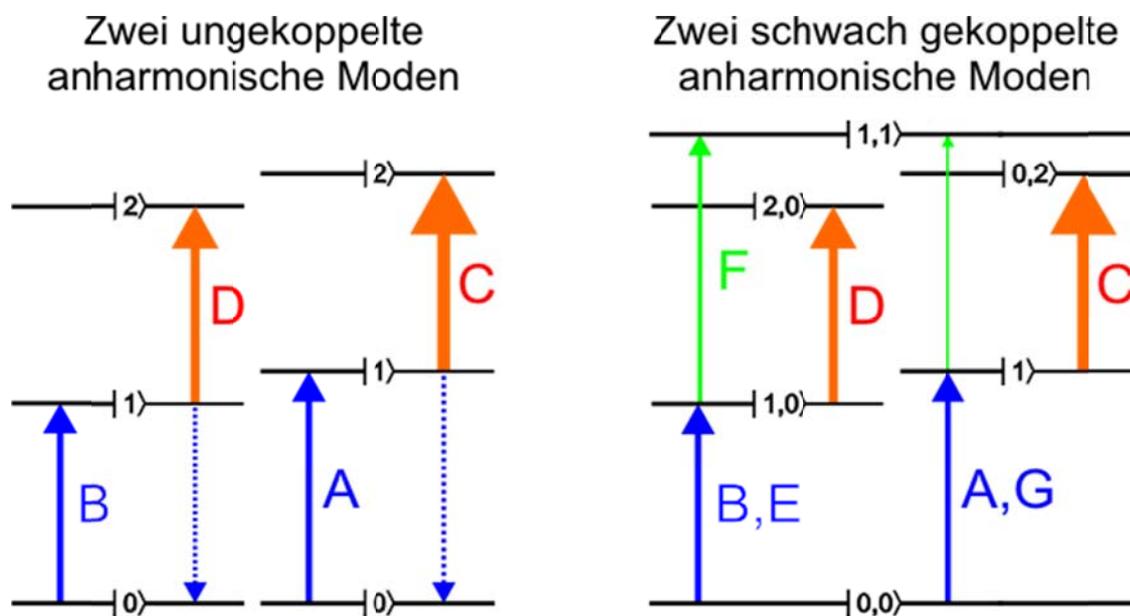


Abbildung 63: Termschemata zweier ungekoppelter anharmonischer Moden (links) und von zwei schwach gekoppelten anharmonischen Moden (rechts). Zuordnung der Signalbeiträge nach Beispiel des DMPD; Pfeilstärken entsprechend dem Übergangsdipolmoment.

6.4 2D-IR-Spektroskopie an 2-Hydroxybenzylalkohol

6.4.1 Einleitung

2-Hydroxybenzylalkohol (HBA) zählt ebenfalls wie 1,8-Dihydroxynaphthalin und 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol formal zur Klasse der 1,3-Diole. In der neueren Literatur wird HBA hauptsächlich als Synthesebaustein von Calixarenen erwähnt. [162] [163] Die spektrale Lage der OH-Streckschwingung wurde auch hier genutzt, um Rückschlüsse auf die Wasserstoffbrückenstärke und somit auch auf die Wasserstoffbrückengeometrie zu ziehen. Zum Vergleich der drei genannten Moleküle sind in Abbildung 64 die entsprechenden normierten Absorptionsspektren in CDCl_3 bei 298 K aufgetragen, wobei anzumerken ist, dass aufgrund durchgeführter Konzentrationsreihen gesichert ist, dass bei der ausgewählten Konzentration (ca. 15 mmol) jeweils intramolekulare Wasserstoffbrücken das dominante Bindungsmuster sind. So fällt auf, dass in HBA die ausgebildeten intramolekularen Wasserstoffbrücken offensichtlich am stärksten sind, da die Absorptionsbande für gebundenes OH die größte Rotverschiebung besitzt.

In der Literatur findet sich eine Interpretation der intramolekularen Wasserstoffbrücke in HBA anhand stationärer IR- und NMR-Spektroskopie von HBA in CCl_4 . [164] [165] [166] [167] [168] Anhand verdünnter Lösungen beobachteten Richards und Thompson [164] im Absorptionsspektrum von HBA in CCl_4 im Spektralbereich der OH-Streckschwingung zwei Banden. Diese wurden freiem (3610 cm^{-1}) und intramolekular Wasserstoff-verbrücktem Hydroxyl (3450 cm^{-1}) zugeordnet. Wenngleich die Absorptionsbande für HBA in CDCl_3 nach Abbildung 64 im Frequenzbereich des „freien“ Hydroxyls symmetrisch erscheint, wird für HBA in CCl_4 ersichtlich, dass die Bindungssituation aufgrund zweier Hydroxylgruppen und drei möglicher wasserstoffbrücken-akzeptierender Bindungsstellen im Vergleich zu den beiden anderen vorgestellten 1,3-Diolen zunehmend komplizierter wird. Abbildung 65 zeigt den Frequenzbereich „freien“ Hydroxyls, wobei die Bandenform für HBA in beiden Lösungsmitteln nur durch jeweils zwei unterschiedliche Spezies nachzubilden ist, nämlich Π - (3620 cm^{-1} , aus Struktur **A** und **C** in Abbildung 65) und „OH \cdots OH“-verbrücktes (3605 cm^{-1} und 3429 cm^{-1}) Hydroxyl zurückgeführt wurde. [167] In späteren Arbeiten von Langoor et al. [168] erfolgte dabei eine abweichende Zuordnung der Hydroxyle in: „OH $_{\text{frei}}$ “ (aliphatisch, 3622 cm^{-1}), „OH $\cdots\Pi$ “ (3603 cm^{-1}) und „OH \cdots OH“ (3440 cm^{-1}).

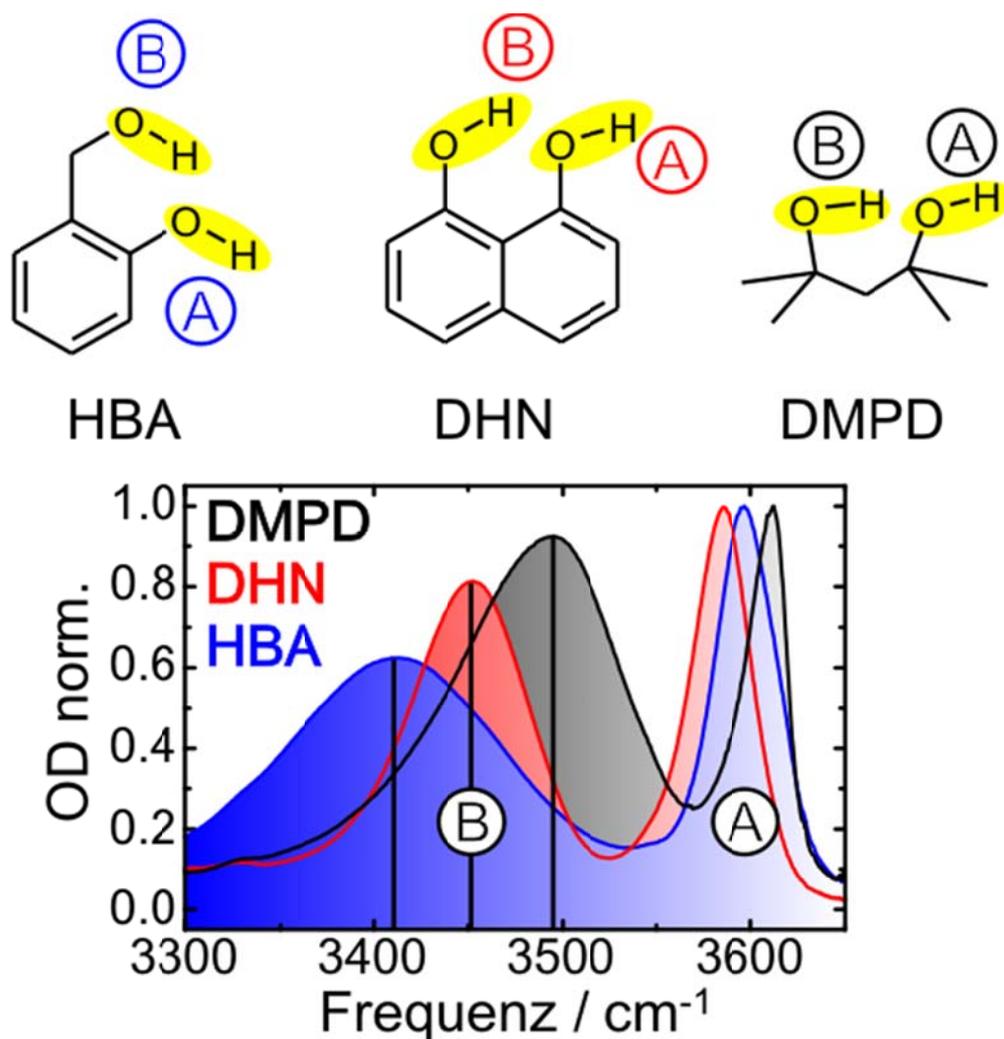


Abbildung 64: Strukturen (oben) und normierte FTIR-Spektren von monomerem 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD, schwarz), 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN, rot) und 2-Hydroxybenzylalkohol (HBA, blau) in CDCl_3 bei 298 K.

In dieser Arbeit wird somit der Standpunkt vertreten, dass sich die Schwingungsbande von HBA in CCl_4 (3622 cm^{-1}) auf das aliphatische Hydroxyl, das gleichzeitig der Akzeptor einer intramolekularen Wasserstoffbrücke ist, zurückführen lässt und sich die Schwingungsbande bei 3603 cm^{-1} , durch Vergleich mit anderen Systemen [169], durch eine intramolekulare π -Wechselwirkung erklären lässt, siehe Abbildung 65 oben. Beide Arbeiten sehen somit im Bereich um 3600 cm^{-1} nicht nur ein pseudo-freies Hydroxyl, sondern auch eine Hydroxyl- π -Wechselwirkung, lediglich deren Zuordnung ist umstritten. Interessant erscheint somit, die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung in Form von 2D-IR-Spektren auch in Abhängigkeit des Lösungsmittels zu untersuchen. Im Folgenden werden hierzu die

Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten in Bezug auf die Eingabeparameter aus den numerischen Simulationen (Schwingungslebensdauern, Kopplungskonstanten, etc.) und die Frequenzabhängigkeit der Lebensdauer der transienten Absorption auch im Vergleich zu den anderen hier vorgestellten 1,3-Diolen herausgearbeitet.

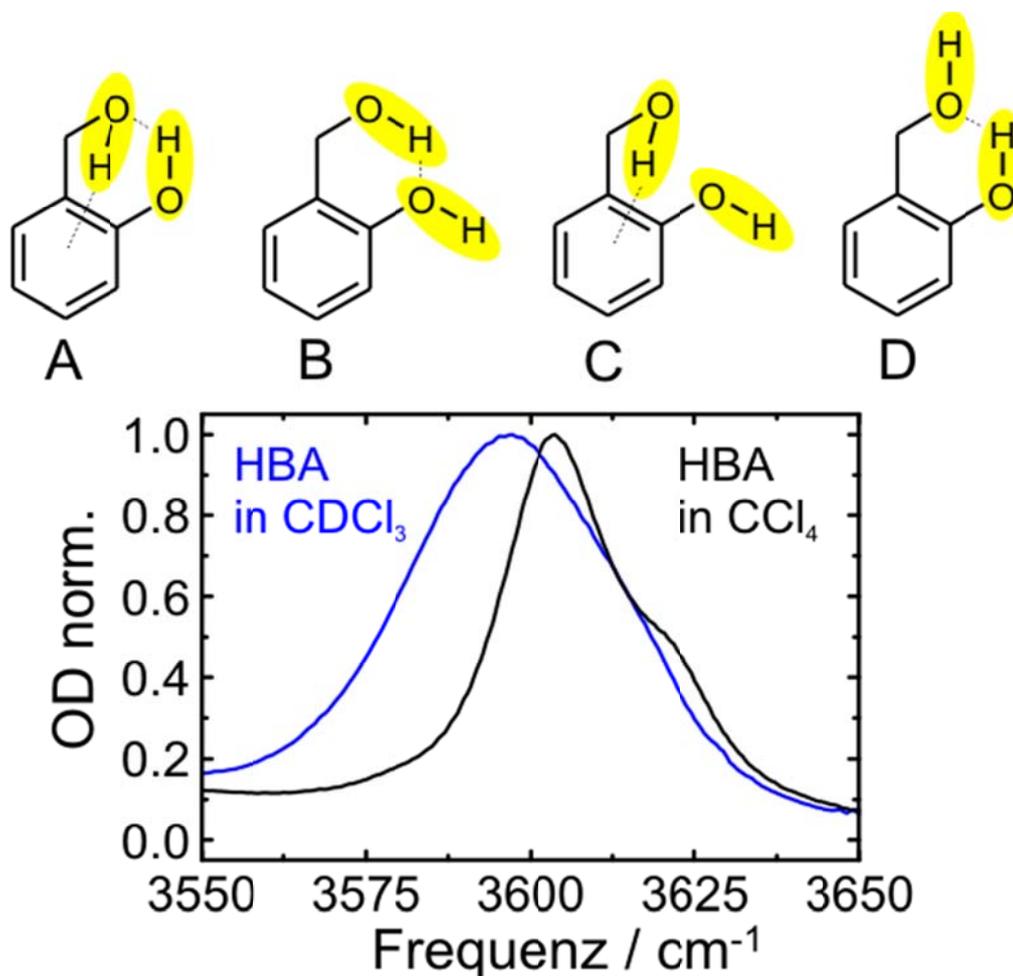


Abbildung 65: Oben: Mögliche intramolekulare H-Brücken in HBA, unten: normierte FTIR-Spektren von monomerem 2-Hydroxybenzylalkohol (HBA) in CDCl_3 (blau) und CCl_4 (schwarz) im Frequenzbereich von „freiem“ OH bei 298 K.

6.4.2 Experiment und Simulation

In Abbildung 66 sind Serien zweidimensionaler IR-Spektren (HBA in CDCl_3) aus Experiment und Simulation gezeigt. Bei Betrachtung der frühesten Verzögerungszeit (0.6 ps) wird deutlich, dass nur zwei, entlang der Diagonalen gestreckte Signalbeiträge zu beobachten sind. Die 2D-IR-Spektroskopie kann somit die Unterschiede zwischen pseudo-freiem-

aliphatischem OH und „OH \cdots H \cdots O \cdots H“-wechselwirkendem Hydroxyl im Spektralbereich von „freiem“ OH nicht auflösen. Diese beiden Schwingungsbanden werden in der numerischen Simulation durch einen Oszillator repräsentiert, der mit OH \cdots OH-verbrücktem Hydroxyl koppelt. Es ergeben sich somit folgende Signalbeiträge, die in den Simulationen in Abbildung 65 gekennzeichnet sind:

- A: GB/SE: „OH \cdots H \cdots O \cdots H“-verbrücktes und pseudo-freies-aliphatisches Hydroxyl |01)
- B: GB/SE: OH \cdots OH-verbrücktes Hydroxyl |10)
- C/E: Transiente Absorption von „OH \cdots H \cdots O \cdots H“-verbrücktem und pseudo-freiem-aliphatischem Hydroxyl / Crosspeak nach Anregung von A
- D: Transiente Absorption von OH \cdots OH-verbrücktem Hydroxyl
- F/G: Übergang aus |10) nach |11) / Crosspeak nach Anregung von B; bei späten Verzögerungszeiten: Absorption durch Besetzung des heißen Grundzustandes von OH \cdots OH-verbrücktem Hydroxyl

Trotz der Überschneidung der Signalbeiträge **C/E** bzw. **F/G** ist bei direktem Vergleich zwischen Experiment und Simulation eine zufriedenstellende Übereinstimmung festzustellen und alle klassischen Merkmale (Schwingungslebensdauern, Korrelationszeiten, etc.) eines zweidimensionalen IR-Spektrums können auch in ihrer Zeitabhängigkeit ansprechend nachgeahmt werden, wenngleich für die absorptiven Beiträge (**F/G**) eine leichte Überbetonung bei Verzögerungszeiten zwischen 1.5 ps und 2.5 ps festzustellen ist. Das abrupte Abfallen des absorptiven Signalbeitrags bei einer Pumpfrequenz von 3450 cm^{-1} und einer Probefrequenz von 3600 cm^{-1} zeigt jedoch eindeutig, dass auch hier ein, durch Kopplung verursachtes, Ausbleichen existieren muss. Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses des Lösungsmittels, wurde außerdem eine Serie von 2D-Spektren von HBA in CCl_4 aufgenommen. Da diese keine grundlegenden Unterschiede zu den in CDCl_3 gemessenen Spektren zeigten, wird an dieser Stelle auf einen direkten Vergleich verzichtet. Eine Übersicht über die Eingabeparameter aus den numerischen Simulationen der drei 1,3-Diole ist in Kapitel 6.5 zu finden.

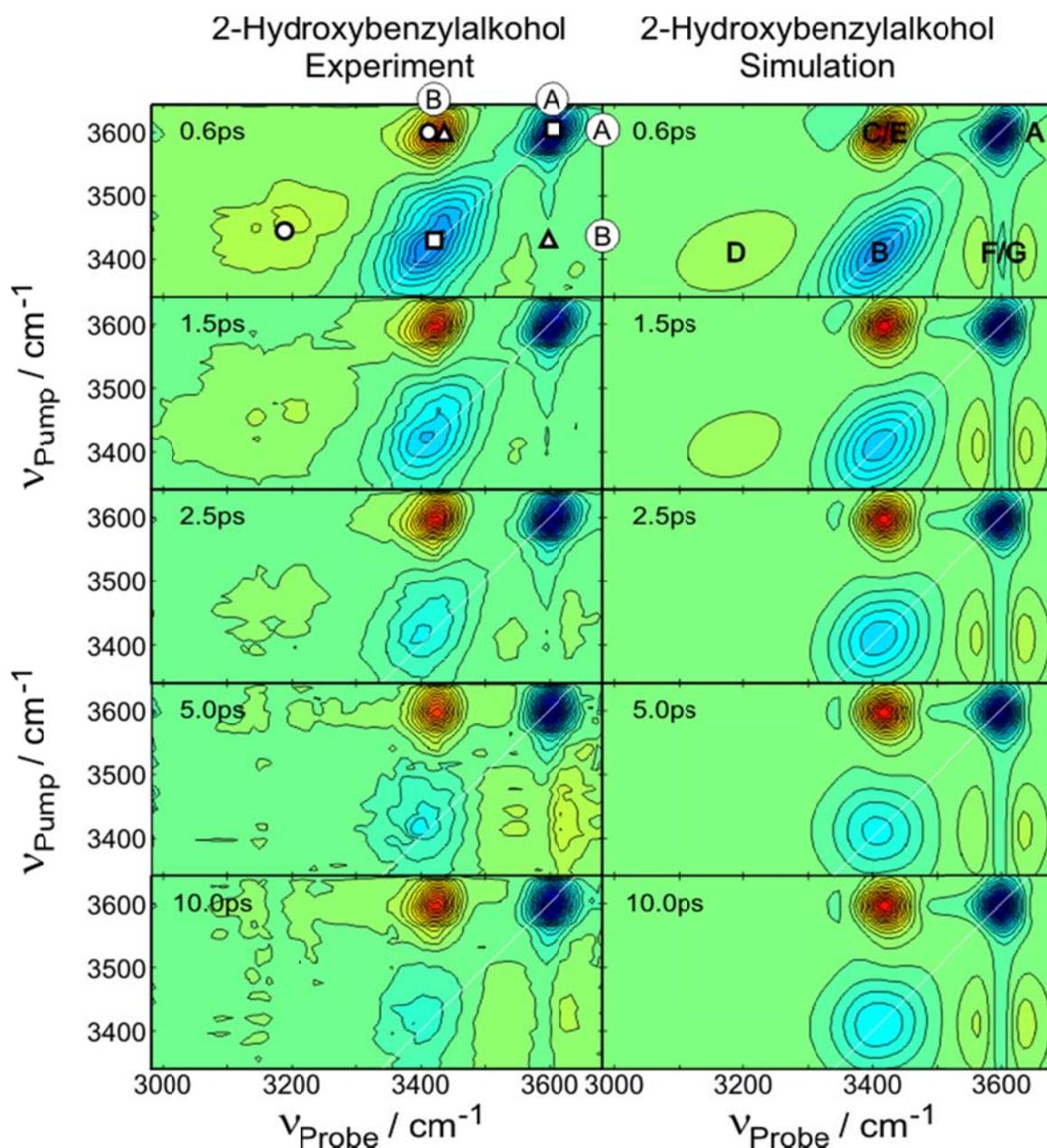


Abbildung 66: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von 2-Hydroxybenzylalkohol: Experiment (links) und Simulation (rechts) bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 1.5 ps, 2.5 ps, 5 ps und 10 ps, Rechtecke markieren GB/SE, Dreiecke die Crosspeaks und Kreise die TA. Zuordnung der Banden durch Beschriftung am oberen Rand der Abbildung.

6.5 Vergleich der 1,3-Diole

Aufgrund der überwiegend zufriedenstellenden Übereinstimmung zwischen den experimentellen und aus Simulationen erhaltenen zweidimensionalen Spektren, scheint ein Vergleich der drei vorgestellten 1,3-Diole anhand der Eingabeparameter (siehe Tabelle 8) sinnvoll, um spezifische Eigenschaften der Moleküle zu beschreiben. Der wichtigste Eingabeparameter, β_{12} , zeigt, dass die Stärke der Kopplungskonstanten mit der Größe der Bandenaufspaltung korreliert ist. Von DMPD nach DHN und HBA ist eine Zunahme von β_{12} und $\Delta\nu_{01}-\Delta\nu_{10}$ zu beobachten, die im Vergleich zur Bandenaufspaltung jedoch jeweils als gering einzustufen ist ($\beta_{12} \ll [\vartheta_{01} - \vartheta_{10}]$). Für die Schwingungsrelaxation von gebundenem und freiem Hydroxyl ist ein klarer Trend zu beobachten, der an die Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, siehe spektrale Lage von gebundenem OH im FTIR-Spektrum, geknüpft ist: Mit zunehmender Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrücken, ist eine Abnahme der Relaxationsraten von DMPD über DHN zu HBA in sich konsistent. Ein Vergleich der Korrelationszeiten τ_f und τ_b für freies und gebundenes Hydroxyl zeigt hingegen keinen eindeutigen Trend, hier scheinen die untersuchten Systeme sehr ähnlich zu sein. Für freies Hydroxyl wird hierbei eine kürzere Korrelationszeit beobachtet als für gebundenes Hydroxyl. In Bezug auf die Lebensdauer des heißen Grundzustandes T_{hot} ergab die Optimierung der numerischen Simulation für das HBA eine deutlich erhöhte Lebensdauer im Vergleich zu DMPD oder DHN.

Parameter	DMPD	DHN	HBA
β_{12}	-3 cm^{-1}	-7 cm^{-1}	-12 cm^{-1}
$\Delta\nu_{01}-\Delta\nu_{10}$	120 cm^{-1}	133 cm^{-1}	186 cm^{-1}
T_{1b}	1.3 ps	1.05 ps	0.95 ps
T_{1f}	6.8 ps	6.4 ps	5.9 ps
μ_{10}	1.0	1.0	1.0
μ_{01}	0.7	1.08	0.82
τ_b	1.2 ps	1.4 ps	1.2 ps
τ_f	0.8 ps	0.7 ps	0.8 ps
ν_{10}	3490 cm^{-1}	3451 cm^{-1}	3412 cm^{-1}
$\Delta 12_b$	210 cm^{-1}	220 cm^{-1}	220 cm^{-1}

Parameter	DMPD	DHN	HBA
ν_{01}	3610 cm^{-1}	3584 cm^{-1}	3598 cm^{-1}
$\Delta 12_f$	158 cm^{-1}	183 cm^{-1}	180 cm^{-1}
Δ_{11}	1 cm^{-1}	3 cm^{-1}	4 cm^{-1}
T_{hot}	3.1 ps	3.3 ps	5.1 ps

Tabelle 8: Eingabeparameter der numerischen Simulationen von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD), 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) und 2-Hydroxybenzylalkohol (HBA).

Neben den Parametern aus den numerischen Simulationen ist die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungsfrequenz ein charakteristisches Merkmal zur Unterscheidung der einzelnen Substanzen in Bezug auf ihre Wasserstoffbrücke. [9] Hierzu wird die sogenannte integrierte Lebensdauer der wasserstoffverbrückten Spezies in transienter Absorption bestimmt. Dazu erfolgte im Rahmen dieser Arbeit für jede Anregungsfrequenz eine Mittelung der transienten Signale für alle Probefrequenzen, bei denen mindestens eine Intensität von 50% der maximalen Signalstärke vorlag. Zur Bestimmung der Lebensdauer wurde ein monoexponentielles Abklingen an das gemittelte transiente Signal angepasst. Diese Lebensdauern sind für alle drei gemessenen 1,3-Diole in Abbildung 67 dargestellt:

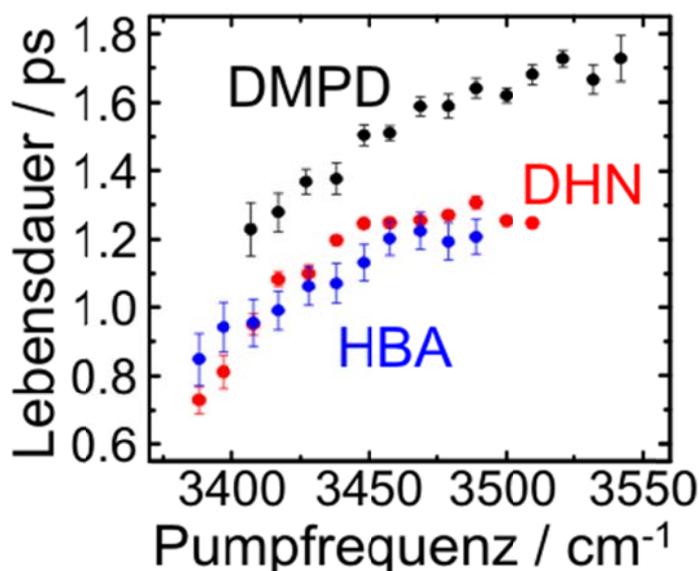


Abbildung 67: Integrierte Schwingungslebensdauern von 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD, schwarz), 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN, rot) und 2-Hydroxybenzylalkohol (HBA, blau) bestimmt aus monoexponentiellem Abklingen der transienten Absorption.

Für die Diole ist hierbei jeweils ein geringe Abhängigkeit der Lebensdauer von der Pumpenanregung zu erkennen, wobei die Schwingungsrelaxation im Blauen um den Faktor 1.5 langsamer abläuft als die Relaxation von im Roten angeregten Subensembles. Weiterhin fällt auf, dass die beiden Moleküle HBA und DHN einen ähnlichen Verlauf der Schwingungsrelaxationszeiten aufweisen. Betragen hier die Lebensdauern im Blauen ca. 1.2 ps, wird im Roten eine monoexponentielle Abnahme der Geschwindigkeitskonstante $1/0.8$ ps beobachtet. Für das Abklingen der transienten Absorption im Molekül DMPD betragen diese zwischen $1/1.2$ ps (rot) und $1/1.7$ ps (blau).

6.6 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle aus der Stoffklasse der 1,3-Diole, 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (DMPD), 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) und 2-Hydroxybenzylalkohol (HBA), zeigen in den zweidimensionalen IR-Spektren im Gegensatz zu den untersuchten vicinalen Diolen kein chemisches Austauschverhalten, sondern eine Kopplung der beiden Hydroxyle an. Dies konnte anhand eines Vergleichs der transienten Signale von DMPD und Pinakol herausgearbeitet werden. Aus einer numerischen Simulation konnte eine Kopplungskonstante β_{12} von -3 cm^{-1} und für die Anharmonizitäten des freien/gebundenen Hydroxyls 158 $\text{cm}^{-1}/210$ cm^{-1} ermittelt werden. In den durchgeführten zeitaufgelösten 2D-IR-Messungen zeigt DHN Ähnlichkeit in Bezug auf das beobachtete Crosspeakmuster und Relaxationsverhalten zu dem zuvor vorgestellte DMPD. Die Optimierung einer durchgeführten numerischen Simulation bestimmte eine Kopplungskonstante β_{12} für das DHN von -7 cm^{-1} und Anharmonizitäten von gebunden bzw. freien Hydroxylszillatoren von 220 cm^{-1} bzw. 183 cm^{-1} . Von Vöhringer durchgeführte DFT-basierte Rechnungen ergaben eine Kopplungskonstante von -7.8 cm^{-1} für die Kopplung der beiden Hydroxyle im Molekül DHN. In Anbetracht der Energiedifferenz von 133 cm^{-1} zwischen freiem und gebundenem Hydroxyl ist diese dipolare Kopplung ebenfalls als schwach anzusehen ($\beta_{12} \ll [\vartheta_{01} - \vartheta_{10}]$) und somit behalten die Oszillatoren trotz einer schwachen Kopplung hauptsächlich ihren Lokalmodencharakter. Ein zu den 1,2-Diolen analoger konzertierter Flip-Flop-Mechanismus auf Pikosekundenzeitskala konnte nicht beobachtet werden und weitere Berechnungen belegen, dass die zugehörige Energiebarriere für einen Wasserstoffbrücken-Flip-Flop über der thermischen Anregung liegt.

Die aus den statischen FTIR-Spektren bei 298 K bestimmte Bandenaufspaltung im HBA zeigte sich größer als bei den beiden zuvor untersuchten 1,3-Diolen (DHN und DMPD). Als Anpassungsparameter der zugehörigen numerischen Simulation für HBA ergab sich eine Kopplungskonstante von -12 cm^{-1} und Anharmonizitäten von $220 \text{ cm}^{-1} / 180 \text{ cm}^{-1}$ für bound / free OH.

7 2D-IR-Spektroskopie an substituierten Phenolen

7.1 Einleitung

Im Zuge der Erforschung chemischer Phänomene wie molekulare Erkennung oder Selbstorganisation auf molekularer Ebene sind elektronenreiche Π -Systeme, die schwache Wasserstoffbrücken ausbilden können, wie sie in Aromaten oder CC-Mehrfachbindungen enthalten sind, von besonderem Interesse. [170] [171] [172] [173] Konnte die Formierung intramolekularer Wasserstoffbrücken mittels statischer IR-spektroskopischer Methoden belegt werden, hatte eine Reihe DFT-basierter Rechnungen das Ziel, über die Suche nach stabilen und energetisch günstigen Konformeren das Verständnis zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken auf molekularer Ebene zu erweitern. [174] [175] Substituierte Phenole sind aus folgenden Gründen als Modellsysteme für zeitaufgelöste zweidimensionale IR-Experimente geeignet:

- Primär ist die Fragestellung, ob es möglich ist, das Knüpfen und Brechen intramolekularer H- Π -Bindungen in Echtzeit zu beobachten. Für intermolekulare H- Π -Bindungen wurde dies bereits beobachtet. [11]
- Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System des Benzpinakols konnte nicht ausgeschlossen werden, dass es einen chemischen Austauschprozess auf Pikosekundenzeitskala gibt, der auf intramolekular aufgebaute H- Π -Bindungen zurückzuführen ist. Bei den hier untersuchten Modellsystemen sollte es sich somit um Monoalkohole handeln, die prinzipielle Ähnlichkeit zu den bereits untersuchten Modellsystemen aufweisen und in denen intramolekulare H- Π -Bindungen nachzuweisen sind. Bei einer ausreichend niedrigen Substanzkonzentration herrscht somit keine Konkurrenzsituation zwischen zweierlei Arten von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, und man kann sich auf die Dynamik intramolekularer H- Π -Bindungen konzentrieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden Moleküle 2-Allylphenol und 2-Benzylphenol als Modellsysteme ausgewählt und mittels zweidimensionaler Femtosekunden-Spektroskopie untersucht.

7.2 2D-IR-Spektroskopie an 2-Allylphenol

7.2.1 Einleitung

2-Allylphenol (2-AP) und strukturell ähnliche Moleküle wurde bereits in mehreren wissenschaftlichen Veröffentlichungen als einfaches Modellsystem für schwache intramolekulare OH \cdots π -Wechselwirkungen ausgewählt. [176] [177] [178] DFT-basierte Rechnungen von isolierten Molekülen identifizierten für 2-AP die Konformere niedrigster Energie und berechneten die Energieunterschiede zwischen Strukturen freier Hydroxyle und jenen mit OH \cdots π -Wechselwirkungen zu ca. 15 kJ/mol [179], wobei keine Rotationsbarrieren zwischen den Strukturen niedrigster Energie bestimmt wurden. Erst der Einsatz von dichtefunktionalbasierten Methoden für die Berechnung einer Potentialhyperfläche (PES) liefert die entsprechenden Energiebarrieren [180]. So ist dieser PES für die Umwandlung einer Konformation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke in eine Struktur mit freiem Hydroxyl eine Energiebarriere von ca. 14.6 kJ/mol zu entnehmen, womit dieser Prozess thermisch zugänglich sein könnte. Wie Abbildung 68 zeigt, kann das statische FTIR-Spektrum von 2-Allylphenol in CCl₄ durch drei gaussförmige Absorptionsbanden rekonstruiert werden [180]. Die dafür verwendeten Eingabeparameter sind in Tabelle 9 aufgeführt.

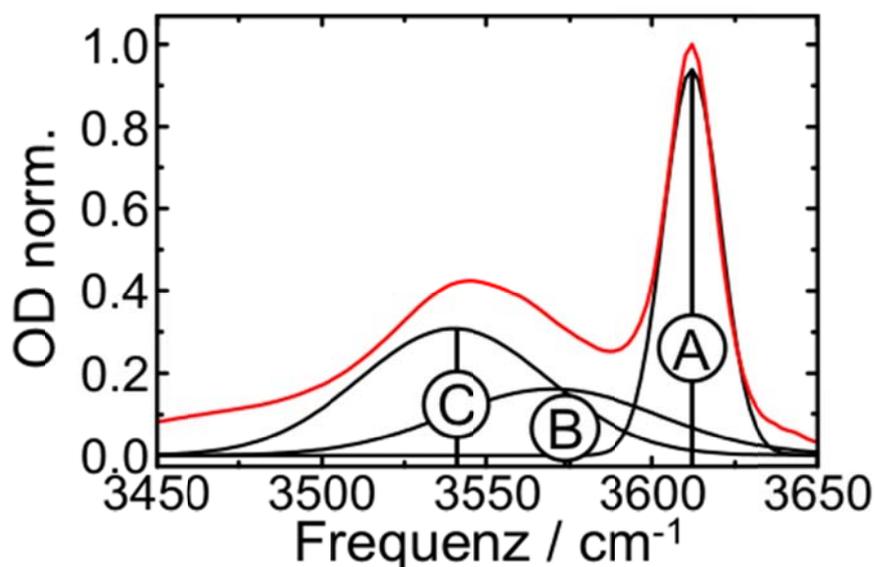


Abbildung 68: Normiertes FTIR-Spektrum von 2-Allylphenol (2-AP, rot) in CCl₄ bei 298 K; Spektrum rekonstruierbar mit drei gaussförmigen Banden; Fitparameter übernommen aus Ref. [180].

Neben einer Absorptionsbande im Bereich des freien Hydroxyls (Bande **A**) scheint es zwei Arten schwach gebundener OH-Spezies (Bande **B** und **C**) zu geben, wobei eine Konzentrationsreihe von 2-Allylphenol bei niedrigen Konzentrationen in CCl_4 bestätigt, dass es sich im Frequenzbereich um 3550 cm^{-1} um intra- und nicht um intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen handelt. [180] Im Rahmen der numerischen Simulation wurde der Ansatz von Berdyshev et al. verfolgt, die drei Absorptionsbanden im Spektralbereich der OH-Streckschwingung durch gaussförmige Bandenform nachzubilden.

Parameter	Bande C	Bande B	Bande A
Mittenfrequenz / cm^{-1}	3540	3570	3612
Halbwertsbreite / cm^{-1}	57	64	18
Fläche	22	13	20
Offset	0	0	0

Tabelle 9: Eingabeparameter zur Simulation des normierten Absorptionsspektrums von 2-AP in CCl_4 bei 298 K nach Ref. [180].

7.2.2 Experiment und Simulation

Die experimentell und numerisch erhaltenen zweidimensionalen Konturplots sind in Abbildung 69 dargestellt und zeigen bei frühen Verzögerungszeiten die Signalbeiträge von GB/SE von freien (**A**, Buchstaben siehe Simulation) und gebundenen Hydroxylen (**B/C**). Dazu jeweils rotverschoben werden Signalbeiträge durch transiente Absorption sichtbar (**D** bzw. **E/F**). Im Unterschied zu Simulationen mit zwei Schwingungsbanden kann durch die Verwendung von drei Oszillatoren die leichte Asymmetrie des niederfrequenten Ausbleichens (**B/C**) nachgebildet werden. Betrachtet man das experimentelle 2DIR-Spektrum frühester Verzögerungszeit (0.6 ps) ist ausgehend von der maximalen Intensität von **B/C** zu beobachten, dass der Abstand der Konturlinien entlang der Diagonalen nicht symmetrisch ist. Beim Übergang zu niedrigeren Frequenzen weisen die Konturlinien einen geringeren Abstand auf, als in Richtung höherer Frequenzen. Im Vergleich der 2D-IR-Spektren früher und später Verzögerungszeit wird spektrale Diffusion sichtbar, da die entlang der Diagonalen gestreckten elliptischen Signalbeiträge in die Vertikale drehen und die zunehmende Bevölkung des heißen Grundzustandes in Form einer Absorption sichtbar wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist, auch im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Simulationen, eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und

Simulation zu beobachten. Wie der Reihe von experimentellen Spektren eindeutig zu entnehmen ist, zeigt monomeres 2-Allylphenol in CCl_4 bei 298 K kein chemisches Austauschverhalten zwischen Konformationen in denen die Hydroxyle einerseits frei und andererseits in Wasserstoffbrücken verbrückt sind. Entsprechende Signalbeiträge (Crosspeaks) sind den zweidimensionalen IR-Spektren nicht zu beobachten.

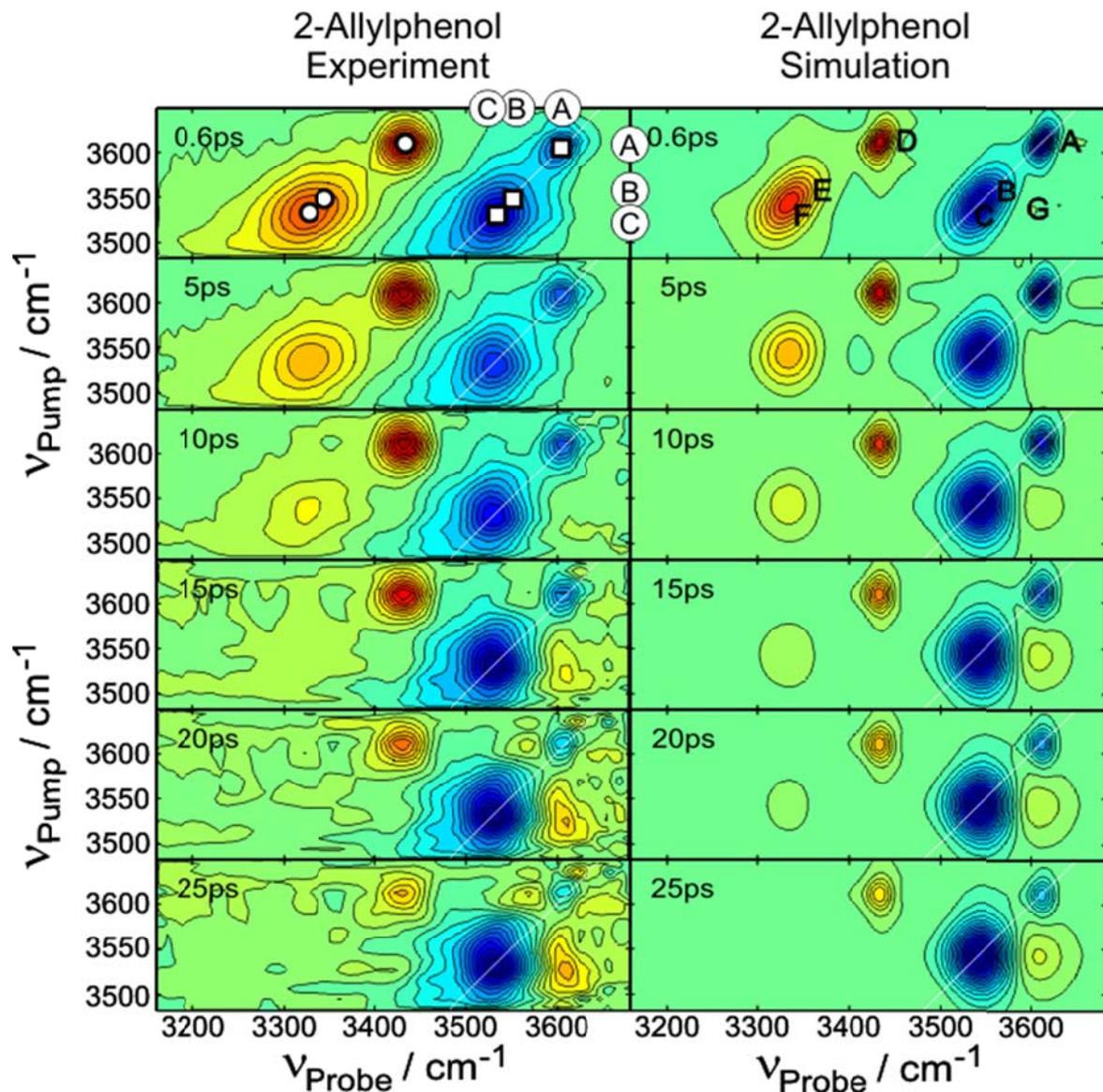


Abbildung 69: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von 2-Allylphenol: Experiment (links) und Simulation (rechts) bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 5 ps, 10 ps, 15 ps, 20 ps und 25 ps, Rechtecke markieren GB/SE, Kreise die TA. Zuordnung der Banden durch Beschriftung am oberen Rand der Abbildung.

7.3 2D-IR-Spektroskopie an 2-Benzylphenol

7.3.1 Einleitung

Calixarene sind Makromoleküle, deren Grundstruktur aus Phenolringen bestehen, die über Methylengruppen miteinander verbunden sind. [181] [182] Da Calixarene, analog zu Kronenethern, Ionen und kleine Moleküle in Form einer Wirt-Gast-Komplexierung binden können, erfolgte in den letzten Jahren eine intensive Erforschung dieser vielfältigen Eigenschaften. [183] [184] Neben der Ausbildung intermolekularer Bindungsstrukturen formen Calixarene auch ein intramolekulares Wasserstoffbrückennetzwerk aus [185], wobei dieses jene Konformationen des Makrozyklus stabilisiert, in denen alle vorhandenen Hydroxyle Teil des Wasserstoffbrückennetzwerkes sind. [186] Aus quantenchemischen Berechnungen und spektroskopischen Beobachtungen ist eine konformelle Umwandlung (Kronen- vs. Boot-Konformation) des Makrozyklus bekannt [187], der anhand eines organischen Bausteins des Calixaren-Grundgerüsts untersucht werden kann. Bei diesem Baustein handelt es sich um 2-Benzylphenol (2-BP). Ziel ist es, mittels zweidimensionaler IR-Spektroskopie zu überprüfen, ob eine konformelle Umwandlung des Calixaren-Bausteins 2-Benzylphenol in CCl_4 in Form eines chemischen Austauschprozesses zwischen freiem und gebundenem Hydroxyl sichtbar wird. Quantenchemische Berechnungen identifizierten mehrere stabile Konformere, wobei eine Konformation besonders durch H- Π -Wechselwirkungen energetisch abgesenkt wird. Mit ca. 13-21 kJ/mol [188] liegen diese potentiell im Bereich der thermischen Anregung. Eine Berechnung der Rotationsbarriere in monomerem 2-Benzylphenol ergab einen Wert von ca. 21 kcal/mol. [6]

Das normierte FTIR-Spektrum von 2-Benzylphenol gelöst in CCl_4 bei 298 K ist in Abbildung 70 (blau) zusammen mit dem normierten Absorptionsspektrum von 2-AP dargestellt. Für 2-BP werden analog zum 2-Allylphenol Absorptionen im Spektralbereich freier und wasserstoffverbrückter Hydroxyle sichtbar. [189] Obwohl freie Hydroxyle beider Verbindungen ein ähnliches Absorptionsverhalten zeigen, verdeutlicht Abbildung 69, dass sich Bandenform und spektrale Lage der H- Π -verbrückten OH-Gruppen unterscheiden. Entgegen des Moleküls 2-Allylphenol ist das FTIR-Spektrum von 2-BP bei 298 K mit nur zwei gaussförmigen Absorptionsbanden rekonstruierbar. Die zugehörigen Fitparameter sind Tabelle 10 zu entnehmen.

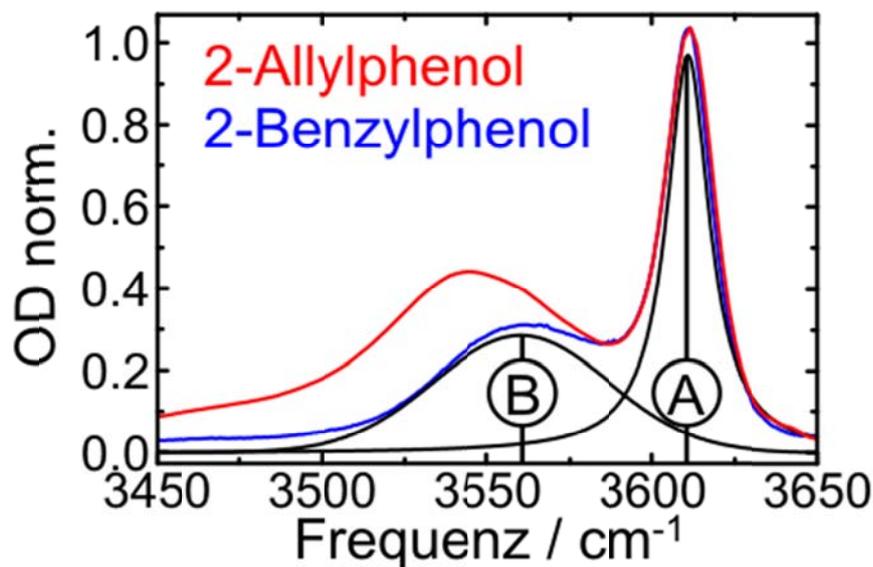


Abbildung 70: Normierte FTIR-Spektren von 2-Benzylphenol (2-BP, schwarz) und 2-Allylphenol (2-AP, rot) in CCl_4 bei 298 K; Spektrum für 2-BP rekonstruierbar mit zwei Banden.

Parameter	Bande 1	Bande 2
Mittenfrequenz / cm^{-1}	3560	3611
Halbwertsbreite / cm^{-1}	53	14
Fläche	18.3	16.3
Offset	0	0

Tabelle 10: Eingabeparameter zur Simulation des normierten Absorptionsspektrums von 2-BP in CCl_4 bei 298 K.

7.3.2 Experiment und Simulation

Experimentelle und simulierte zweidimensionale IR-Spektren gleicher Verzögerungszeit sind in Abbildung 71 dargestellt. Die 2D-IR-Spektren früher Verzögerungszeit (0.6 ps) zeigen Signalbeiträge von GB/SE (A und B, siehe Simulation) und transienter Absorption (C und D) für zwei spektroskopisch unterscheidbare Absorptionsbanden. Um die grundlegende Fragestellung zu beantworten, ob für 2-BP ein chemischer Austauschprozess beobachtet werden kann, bedarf es einer Bewertung der Nichtdiagonalbeiträge in den experimentellen zweidimensionalen IR-Spektren: Bei einer Pump-Probe-Verzögerungszeit von 0.6 ps sind im Frequenzbereich der transienten Absorption lediglich Diagonalbeiträge zu beobachten (C

und **D**). Für das GB/SE hingegen ist bei Pumpanregung der niederfrequenten Schwingungsbande (**B**) ein Signalbeitrag im Spektralbereich von E zu erkennen.

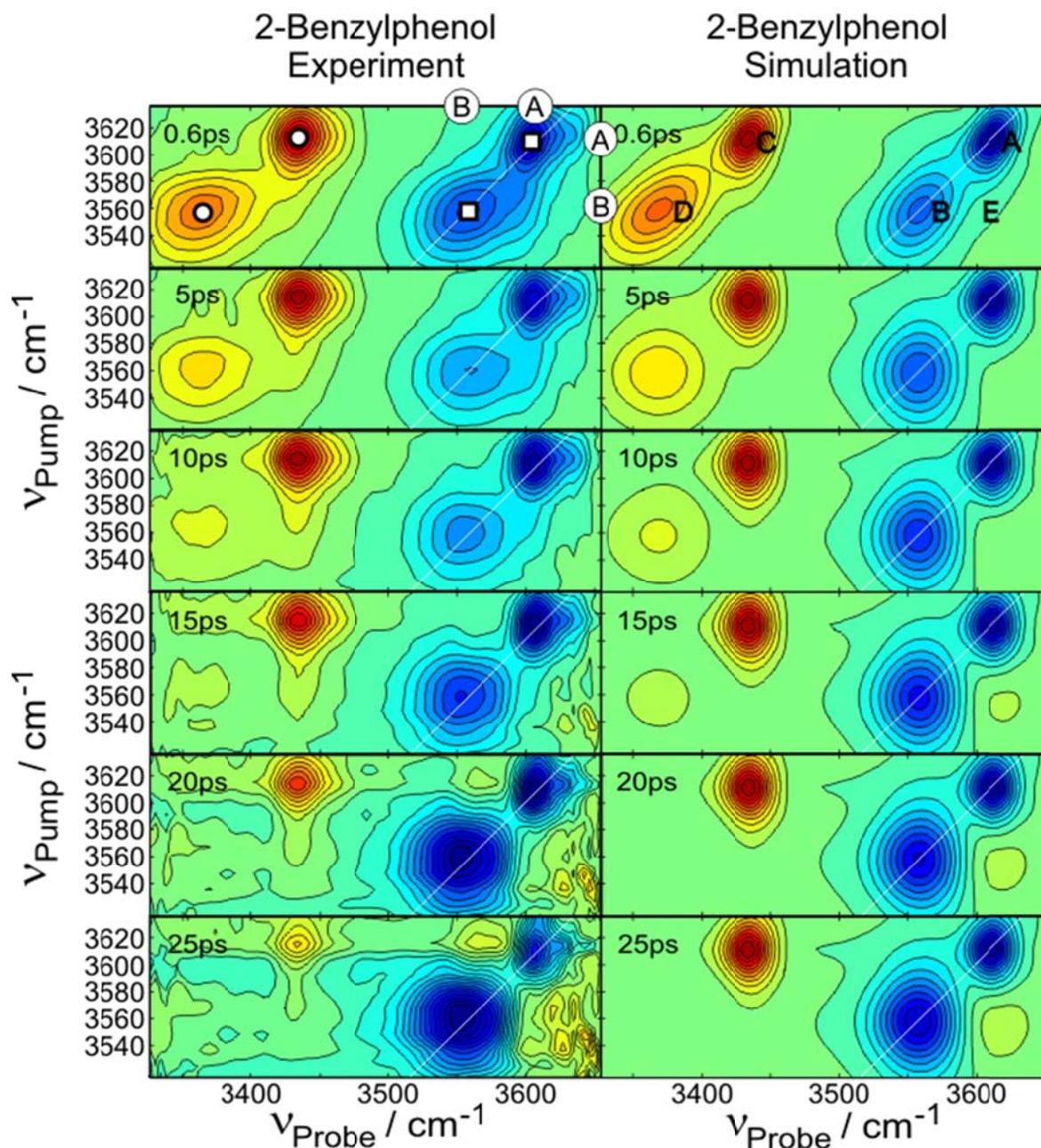


Abbildung 71: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von 2-Benzylphenol in CCl_4 : Experiment (links) und Simulation (rechts) bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0.6 ps, 5 ps, 10 ps, 15 ps, 20 ps und 25 ps, Rechtecke markieren GB/SE, Kreise die TA. Zuordnung der Banden durch Beschriftung am oberen Rand der Abbildung.

Umgekehrt, beim Pumpen des freien Hydroxyls, ist für wasserstoffverbrückte Hydroxyle kein Crosspeak-Signal vorhanden. Mit zunehmender Verzögerungszeit wird ein Signalbeitrag des heißen Grundzustandes (**E**) sichtbar. Zur Nachbildung des durchgeführten Experimentes wurde eine Simulation ohne chemisches Austauschverhalten aufgesetzt. Diese schafft es unter Verwendung des in Kapitel 2.8 vorgestellten kinetischen Modells, die Grundzüge des experimentellen Spektrums nachzubilden. Simulationen mit chemischem Austausch zwischen den Banden **A** und **B** ergaben keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Wie jedoch der Vergleich zwischen Simulation und Experiment bei einer Verzögerungszeit von 0.6 ps zwischen Pump- und Probepuls zu entnehmen ist, kann durch die Linienverbreiterungsfunktion nach Kubo [190] das experimentelle Linienmuster der niederfrequenten Absorptionsbande nur rudimentär nachgebildet werden. Eine weitere interessante Beobachtung ist hierbei im Bereich der transienten Absorption des freien Hydroxyls, dass die Bandenform bei früher Verzögerungszeit antidiagonal verdreht erscheint, siehe Abbildung 72 oben. Die Signalbeiträge des entsprechend simulierten zweidimensionalen Spektrums (Abbildung 72 unten) enthalten nur elliptische entlang der Diagonalen gestreckte Signalbeiträge, die sich aufgrund von spektraler Diffusion mit zunehmender zeitlicher Entwicklung in eine vertikale Ausrichtung drehen. Aufgrund der eingeschränkten experimentellen Zeitauflösung enthalten die detektierten Signalbeiträge von zweidimensionalen IR-Spektren in der Regel bis ca. 0.6 ps Artefakte, und somit ist diese Beobachtung nur mit Einschränkung als gesichert zu bewerten.

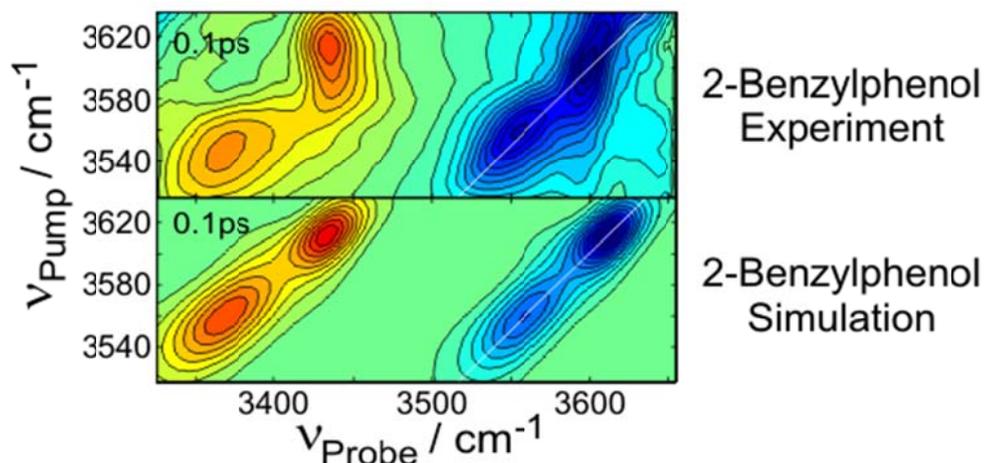


Abbildung 72: Vergleich der zweidimensionalen IR-Spektren von 2-Benzylphenol: Experiment (oben) und Simulation (unten) bei einer Pump-Probe-Verzögerungszeit von 0.1 ps.

7.4 Zusammenfassung

Die Auswertung des zweidimensionalen IR-Experimentes zeigt, dass für monomeres 2-Allylphenol in CCl_4 bei Raumtemperatur kein chemisches Austauschverhalten im Rahmen der Schwingungslebensdauer der OH-Streckschwingung beobachtet werden kann. Die Nachbildung der experimentellen Spektren durch eine numerische Simulationen mit drei Schwingungsbanden ergab im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation, wobei besonders die asymmetrische Bandenform des gebundenen Hydroxyls in ihrer zeitlichen Entwicklung ansprechend genau simuliert werden konnte. Analog zum 2-Allylphenol ist auch für 2-Benzylphenol kein chemisches Austauschverhalten nachzuweisen.

8 Diskussion und Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit liefert grundlegende Erkenntnisse zum Verständnis der dynamischen Entwicklung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Aufbauend auf den Ergebnissen von Seehusen [73] [74] konnte die Geschwindigkeitskonstante eines chemischen Austauschprozesses im Wirt-Gast-Komplex 18-Krone-6-Monohydrat, gelöst in CCl_4 , bestimmt werden. Weiterhin untermauern die durchgeführten Experimente, dass supramolekulare Wirt-Gast-Komplexe keinesfalls starre Gebilde formen, sondern dass deren Struktur stetigen Fluktuationen unterliegt, wobei zweidimensionale IR-Spektren offenlegen konnten, dass keine ultraschnelle Umwandlung zwischen den beiden möglichen Bindungsmotiven (Mono- und Bidentat) auf der Femtosekundenzeitskala stattfindet. Durch die hier durchgeführten Arbeiten konnten die auf stationären Methoden basierenden Zuordnungen von OH-Schwingungsbanden in Absorptionsspektren überprüft und präzisiert werden. Einfache H-Brücken dienten in dieser Arbeit, das Wechselspiel von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H-Brücken Donor und Akzeptor, beispielsweise in Wasser, anhand niederdimensionaler Wasserstoffbrückennetzwerke in strukturell unterschiedlichen 1,2- und 1,3-Diolen zu untersuchen. Ziel dieses Projektes war es, den Einfluss der Wasserstoffbrückengeometrie auf die innere Stabilität und Dynamik der intramolekularen Wasserstoffbrückennetzwerke zu erforschen. So konnte durch zeitaufgelöste zweidimensionale IR-Spektroskopie an isotoptenmarkierten Pinakolen und weiteren 1,2-Diolen erstmals ein Wasserstoffbrücken-Flip-Flop experimentell auf Pikosekundenzeitskala beobachtet werden. Somit zeigt das Wasserstoffbrückennetzwerk auch hier eine hohe strukturelle Dynamik, und das Wissen über Wasserstoffbrücken konnte um eine weitere Facette erweitert werden. Durch quantenchemische Methoden wurden Bjerrum'sche Defektstrukturen identifiziert, wodurch eine relevante Interpretation der Defektwanderung beispielsweise in Membranen erfolgen kann. Weiterhin liefern die hier durchgeführten zeitaufgelösten Experimente eine wichtige Basis für andere Forschergruppen, die das Phänomen ultraschneller Dynamik in wasserstoffverbrückten Systemen hauptsächlich mit stationären bzw. quantenchemischen Methoden erforschen. [191] [192] [193] Ein für Ethylenglykol (Ethan-1,2-diol, siehe Abbildung 29) simuliertes 2DIR-Spektrum [191] weist lediglich Signalbeiträge auf der Diagonalen zwischen Pump- und Probeachse auf. Mit der hier gezeigten Vorgehensweise sollten für viele vicinale Dirole chemische Austauschprozesse in Form eines Wasserstoffbrücken-Flip-Flops identifizierbar sein. Insgesamt konnte im

Rahmen dieser Arbeit die hohe Dynamik, der bei Raumtemperatur thermisch zugänglichen Strukturen, anschaulich belegt und unter Anwendung der zweidimensionalen IR-Spektroskopie visualisiert werden. Die stringente Auswahl von Modellsystemen erlaubte es, auf Basis numerischer Simulationen eine umfassende Analyse anhand der Simulationsparameter (wie z.B. Korrelationszeiten, etc.) durchzuführen und erweiterte somit das Verständnis über die Dynamik von Wasserstoffbrückenbindungen. Aus spektroskopischer Sicht zeigten die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *ortho*-substituierten Phenole keine eindeutigen Hinweise auf einen chemischen Austauschprozess einer Isomerisierung zwischen Konformationen von freien und Π - bzw. OH-OH-wechselwirkenden Hydroxylen. Die publizierten Energiebarrieren zwischen Konformeren unterschiedlicher Wasserstoffverbrückung [188] stimmen somit nicht mit den Beobachtungen aus den zweidimensionalen IR-Spektren überein. Die Vielzahl an Konformeren und die unterschiedliche Zuordnung der Schwingungsbanden in der Literatur für 2-Hydroxybenzylalkohol [167] [168] [169] unterstreicht bereits die Komplexität selbst kleiner molekularer Systeme.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messreihen und deren Interpretation durch quantenchemische Berechnungen sind dazu geeignet, mit dem Verständnis kleiner Strukturelemente, große, makromolekulare, in Zeit und Raum zufällig angeordnete, auf Wasserstoffbrücken basierende Netzwerke im Detail beschreiben zu können. Weiterführende Messungen, aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit, könnten mit höherer Zeitauflösung Unterschiede der beobachteten Relaxationszeiten zwischen DHN und DMPD aufklären und temperaturabhängige, zeitaufgelöste zweidimensionale 2D-Spektren die Existenz eines Flip-Flop-Mechanismus in Pinakol weiter untermauern. Weiterhin sollte auch im Catechol sowohl eine Temperaturabhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Austausches, als auch ein Isotopeneffekt der chemischen Austauschdynamik zu beobachten sein.

9 Anhang

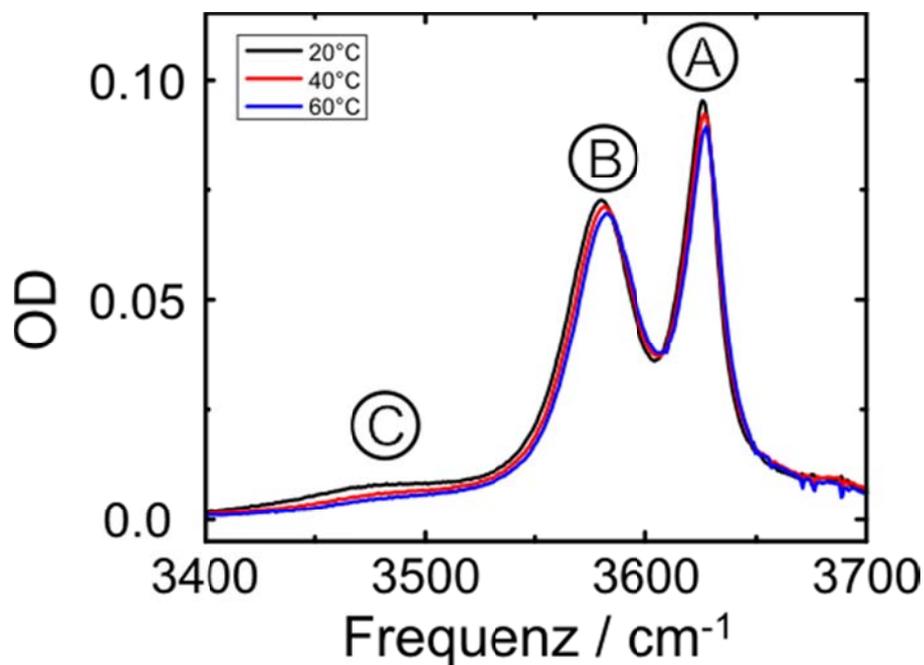


Abbildung 73: Temperaturabhängige FTIR-Spektren von Pinakol-CH-OH in CCl₄ bei 20°C, 40°C und 60°C bei 1 mm Schichtdicke (Konzentration ca. 8 mmol/L): freies OH (Bande **A**), gebundenes OH (Bande **B**) und Cluster (Bande **C**). Bei Übergang von niedriger zu hoher Temperatur werden folgende Veränderungen sichtbar: Zum einen ist eine geringfügige Abnahme der Signalintensitäten aller Banden ab und zum anderen eine leichte Blauverschiebung der Banden **A** und **B** zu erkennen. Diese können in keinen direkten Zusammenhang mit dem Wasserstoffbrücken-Flip-Flop im Pinakol gebracht werden.

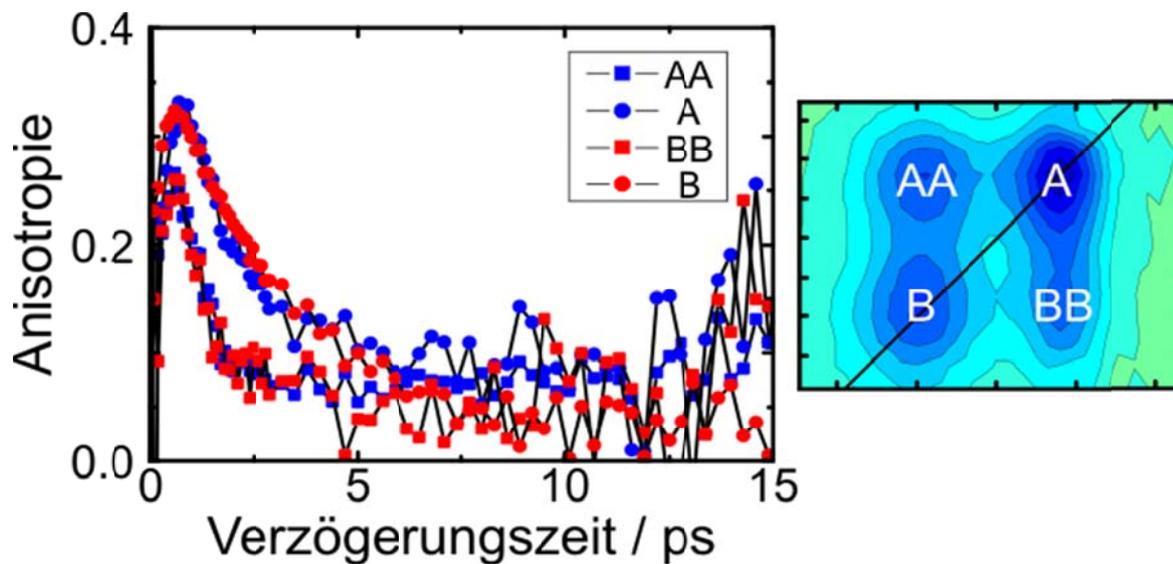


Abbildung 74: Verlauf der Anisotropie für Diagonal- und Crosspeak für freies und gebundenes OH. Die Zuordnung der einzelnen Signalbeiträge erfolgt durch die rechts eingefügte Legende: **A** (freies OH), **AA** (Crosspeak von A), **B** (gebundenes OH), **BB** (Crosspeak von B). Generell ist zu erkennen, dass alle Signalverläufe extrapoliert gegen den Wert von 0.4 bei einer Verzögerungszeit von 0 ps streben. Auf einer Pikosekundenzeitskala bis 5 ps klingt die Anisotropie von den Diagonalpeaks ab, was auf die Rotation des gesamten Pinakol-Moleküls zurückzuführen ist und nicht auf die Flip-Flop-Bewegung der Hydroxylgruppen.

10 Literatur

- 1 Olschewski M., Knop S., Seehusen J., Lindner J., Vöhringer P. *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011), 1210-1221.
- 2 Olschewski M., Lindner J., Vöhringer P. *Angewandte Chemie*, 125, 9 (2013), 2663-2667.
- 3 Olschewski M., Lindner J., Vöhringer P. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 9 (2013), 2602-2605.
- 4 Olschewski M., Knop S., Lindner J., Vöhringer P. *Angew. Chem.*, 125, 37 (2013), 9814-9836.
- 5 Olschewski M., Knop S., Lindner J., Vöhringer P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 37 (2013), 9634-9654.
- 6 Bryan J. C., Delmau L. H., Hay B. P., Nicholas J. B., Rogers L. M., Rogers R. D., Moyer B. A. *Structural Chemistry*, 10, 3 (1999), 187-203.
- 7 Mukamel, S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1995.
- 8 Mukamel, S. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 51 (2000), 691.
- 9 Knop S., La Cour Jansen T., Lindner J., Vöhringer P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 4641-4650.
- 10 Knop, S. *Doktorarbeit*. Bonn, 2013.
- 11 Kwak K., Zheng J., Cang H., Fayer M. D. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 19998-20013.
- 12 Zewail, A. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers. In Co, World Scientific Publishing, ed., *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000*. Ingmar Grenthe, Singapore, 2003.

- 13 Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- 14 Ball, P. *Nature*, 452, 20 (2008), 291-292.
- 15 Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002), 565-573.
- 16 Novak, A. *Struct. Bonding*, 18, 177 (1974).
- 17 Mikenda, W. *J. Mol. Struct.*, 147, 1 (1986).
- 18 Kandratsenka A., Schwarzer D., Vöhringer P. *J. Chem. Phys.*, 128, 244510 (2008).
- 19 Lock A. J., Bakker H. J. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 1708.
- 20 Lock A. J., Woutersen S., Bakker H. J. *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001), 1238-1243.
- 21 Laenen R., Rauscher C., Lauberau A. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2622 (1998).
- 22 Woutersen S., Emmerichs U., Nienhuys H.-K., Bakker H. J. *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1106 (1998).
- 23 Gale G. M., Gallot G., Lascoux N. *Chem. Phys. Lett.*, 311, 123 (1999).
- 24 Bodis P., Larsen O.F.A., Woutersen S. *J. Phys. Chem. A*, 109, 5303 (2005).
- 25 Ashihara S., Huse N., Espagne A., Nibbering E.T.J., Elsaesser T. *J. Chem. Phys. A*, 111, 743 (2007).
- 26 Lindner J., Cringus D., Pshenichnikov M. S., Vöhringer P. *Chem. Phys.*, 341, 326 (2007).
- 27 Cowan M. L., Bruner B. D., Huse N., Dwyer J. R., Chugh B., Nibbering E.T.J., Elsaesser T., Miller R.J.D. *Nature*, 434, 199 (2005).
- 28 Schiöberg D., Buanam-Om C., Luck W. A. P. *Spectroscopy Letters*, 12, 1 (1979), 83-93.

- 29 Nienhuys H.-K., Woutersen S., van Santen R. A., Bakker H. J. *J. Chem. Phys.*, 111 (1999), 1494.
- 30 Schwarzer D., Lindner J., Vöhringer P. *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006), 2858-2867.
- 31 Laenen R., Rauscher C., Laubereau A. *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997), 3201-3206.
- 32 Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H. J. *J. Chem. Phys.*, 107 (1997), 1483.
- 33 Levinger N. E., Davis P. H., Fayer M. D. *J. Chem. Phys.*, 115, 20 (2001), 9352-9360.
- 34 Gaffney K. J., Davis P. H., Piletic I. R., Levinger N. E., Fayer M. D. *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002), 12012-12023.
- 35 Graener H., Ye T. Q., Laubereau A. *J. Chem. Phys.*, 91 (1989), 1043-1046.
- 36 Graener H., Ye T. Q., Laubereau A. *J. Chem. Phys.*, 90 (1989), 3413-3416.
- 37 Gaffney K. J., Piletic I. R., Fayer M. D. *J. chem. Phys. A.*, 106 (2002), 9428-9435.
- 38 Hamm P., Helbing J., Bredenbeck J. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59 (2008), 291-317.
- 39 Jonas, D. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54 (2003), 425-463.
- 40 Aue W. P., Bartholdi E., Ernst R. R. *J. Chem. Phys.*, 64 (1976), 2229.
- 41 Hamm P., Lim M. H., Hochstrasser R. M. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 6123-6138.
- 42 Hamm P., Zanni M. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- 43 Fayer, M. D. *Watching Ultrafast Molecular Motions With 2D IR Chemical Exchange Spectroscopy: Selected Works of M. D. Fayer*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2011.
- 44 Zheng J., Fayer M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14 (2007), 4328-4335.

- 45 Kwak K., Park S., Fayer M. D. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104, 36 (2007), 14221-14226.
- 46 Kwak K., Rosenfeld D. E., Chung J. K., Fayer M. D. *J. Phys. Chem. B*, 112, 44 (2008), 13906-13915.
- 47 Rosenfeld D. E., Kwak K., Gengeliczki Z., Fayer M. D. *J. Phys. Chem. B*, 114, 7 (2010), 2383-2389.
- 48 Kwac K., Lee C., Jung Y., Han J., Kwak K., Zheng J., Fayer M. D., Cho M. *J. Chem. Phys.*, 125 (2006), 244508.
- 49 Heyne K., Huse N., Dreyer J., Nibbering E. T. J., Elsaesser T., Mukamel S. *J. Chem. Phys.*, 121, 2 (2004), 902-913.
- 50 Nydegger M. W., Rock W., Cheatum C. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 6098-6104.
- 51 Huse, N. Multidimensional Vibrational Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Systems in the Liquid Phase: Coupling Mechanisms and Structural Dynamics. *Dissertation*, Berlin (2006).
- 52 Szyc L., Yang M., Nibbering E. T. J., Elsaesser T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010), 3598-3610.
- 53 Lock A. J., Gilijamse J. J., Woutersen S., Bakker H. J. *J. Chem. Phys.*, 120, 5 (2004), 2351-2358.
- 54 Dahlqvist M., Hotokka M., Räsänen M. *Chem. Phys.*, 229, 137 (1998).
- 55 Dahlqvist M., Hotokka M., Räsänen M. *J. Mol. Struct.*, 524 (2000), 141.
- 56 Perrin C. L., Nielson J. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48 (1997), 511-544.
- 57 Desiraju, G. R. *Angew. Chem.*, 123 (2011), 52-60.
- 58 Arunan E., Desiraju G. R., Klein R. A., Sadlej J., Schreiner S., Alkorta I., Clary D. C.,

- Crabtree R. H., Dannenberg J. J., Hobza P., Kjaergaard H. G., Legon A. C., Mennucci B., Nesbitt D. J. *Pure Appl. Chem.*, 83, 8 (2011), 1637-1641.
- 59 Zheng J. R., Kwak K., Asbury J., Chen X., Piletic I. R., Fayer M. D. *Science*, 309 (2005), 1338-1343.
- 60 Cervetto V., Helbing J., Bredenbeck J., Hamm P. *J. Chem. Phys.*, 121 (2004), 5935.
- 61 Zheng J., Kwak K., Fayer M. D. *Acc. Chem. Res.*, 40 (2007), 75-83.
- 62 DeFlores L. P., Nicodemus R. A., Tokmakoff A. *Optics Letters*, 32, 20 (2007), 2966.
- 63 Noda I., Ozaki Y. *Two-dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy*. West Sussex, 2004.
- 64 Hamm, P. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy: A Practical Approach*. Zürich, 2005.
- 65 Cho, M. *Two Dimensional Optical Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- 66 Jansen T. L. C., Knoester J. *Acc. Chem. Res.*, 42, 9 (2009), 1405-1411.
- 67 Steinfeld J. I., Francisco J. S., Hase W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall International, London, 1999.
- 68 Nibbering E. T. J., Dreyer J., Kühn O., Bredenbeck J., Hamm P., Elsaesser T. Vibrational dynamics of hydrogen bonds. In Springer, ed., *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*. O. Kühn und L. Wöste, Berlin, 2007.
- 69 Fecko C. J., Loparo J. J., Roberts S. T., Tokmakoff A. *J. Chem. Phys.*, 122 (2005), 054506.
- 70 Newland, D. E. *Journal of Sound and Vibration*, 3, 3 (1966), 262-276.
- 71 Hamm P., Kaindl R. A., Stenger J. *Opt. Lett.*, 25, 24 (2000), 1798.

- 72 Kaindl R. A., Wurm M., Reimann K., Hamm P., Weiner A. M., Woerner M. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17, 12 (2000), 2086.
- 73 Seehusen, J. *Dissertation: Schwingungsdynamik von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen*. Bonn, 2010.
- 74 Seehusen, J. *Schwingungsdynamik von Wasserstoffbrückenbindungen: Untersuchungen mithilfe von zeit- und frequenz aufgelöster Spektroskopie im mittleren infraroten Spektralbereich*. Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, Saarbrücken, 2011.
- 75 Lindner, J. *private Mitteilung* (2009).
- 76 Savitzky A., Golay M. J. E. *Anal. Chem.*, 36 (1964), 1627-1639.
- 77 Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* (89 1967), 7017.
- 78 Gokel, G. W. *Crown Ethers and Cryptands. The Royal Society of Chemistry*, 3 (1992).
- 79 Vögtle, F. *Host Guest Complex Chemistry I*. Springer Verlag, Berlin, 1981.
- 80 Bryan S. A., Willis R. R., Moyer B. A. *J. Phys. Chem.* (94 1990), 5230-5233.
- 81 Elsaesser T., Bakker H. J. *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2003.
- 82 Jansen T. L. C., Cringus D., Pshenichnikov M. S. *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009), 6260-6265.
- 83 Buckup T., Savolainen J., Wohlleben W., Herek J. L., Hashimoto H., Correia R. R. B., Motzkus M. *J. Chem. Phys.*, 125 (2006), 194505.
- 84 Fleming, R. G. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1986.
- 85 Kokubu S., Kusaka R., Inokuchi Y., Haino T., Ebata T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), 3559-3565.

- 86 Kusaka R., Inokuchi Y., Ebata, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007), 4452-4459.
- 87 Kusaka R., Inokuchi Y., Ebata T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), 6238-6244.
- 88 Kusaka R., Inokuchi Y., Ebata, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009), 9132-9140.
- 89 Neese, F. *An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package, version 2.8.0*. Bonn University.
- 90 Neese, F. *J. Comput. Chem.*, 24 (2003), 1740-1747.
- 91 Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, 38 (1988), 3098-3100.
- 92 Perdew J. P., Yue W. *Phys. Rev. B*, 33 (1986), 8800-8802.
- 93 Eichkorn K., Treutler O., Ohm H., Haser M., Ahlrichs R. *Chem. Phys. Lett.*, 240 (1995), 283-289.
- 94 Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. *J. Chem. Phys.*, 97 (1992), 2571-2577.
- 95 Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006), 2235-2245.
- 96 Saunders, M. *Tetrahedron*, 23 (1967), 2105.
- 97 Uiterwijk J. W. H. M., Harkema S., Vandewaal B. W., Gobel F., Nibbeling H. T. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1983), 1843-1855.
- 98 Mootz D., Albert A., Schaefer S., Staeben D. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994), 12045-12046.
- 99 Schurhammer R., Vayssière P., Wipff G. *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003), 11128-11138.
- 100 Leuwerink F.T.H., Harkema S., Briels W.J., Feil D. *Journal of Computational Chemistry*, 14, 8 (1993), 899-906.

- 101 Wipff G., Weiner P., Kollman P. *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 3249-3258.
- 102 Neugebauer J., Hess B. A. *J. Chem. Phys.*, 118 (2003), 7215-7225.
- 103 Graener H., Seifert G. *J. Chem. Phys.*, 98 (1993), 36-45.
- 104 Fronczek F. R., Gandour R. D., Gehrig L. M. B., Caswell L. R., McDowell K. A., Alam I. *J. Inclusion. Phenom.*, 5 (1987), 379-383.
- 105 Schurhammer R., Vayssière, P., Wipff G. *J. Phys. Chem A*, 107 (2003), 11128-11138.
- 106 Vöhringer, P. private Mitteilung (2009).
- 107 Anet F. A. L., Bourn A. J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967), 760-768.
- 108 Hasha D. L., Eguchi T., Jonas J. *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 2290-2296.
- 109 MacPhail R. A., Variyar J. E. *Chem. Phys. Lett.*, 161 (1989), 239-244.
- 110 Strauss, H. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 34 (1983), 301-328.
- 111 Wigner, E. *Trans. faraday Soc.*, 34 (1938), 29-41.
- 112 Pechukas, P. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 32 (1981), 159-177.
- 113 Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. *The hydrogen bond: Recent Developments*. Amsterdam, 1976.
- 114 Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press, New York, 1997.
- 115 Lee C. T., Yang W. T., Parr R. G. *Phys. Rev. B*, 37 (1988), 785.
- 116 Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. *J. Chem. Phys.*, 72 (1980), 650.
- 117 Klamt A., Schuurmann G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1993), 799.
- 118 Ash M., Ash I. *Handbook of Fillers, Extenders an Diluents, Second Edition*. Synapse

- Information Resources, Inc, 2007.
- 119 Dahlqvist M., Sillanpää R. *J. Mol. Struct.*, 524, 141 (2000).
- 120 Laenen R., Simeonidis K. *Chem. Phys. Lett.*, 299 (1999), 589.
- 121 Laenen R., Simeonidis K. *Chem. Phys. Lett.*, 290 (1998), 94.
- 122 Laenen R., Simeonidis K. *J. Mol. Struct.*, 147 (2000), 552.
- 123 Fittig, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 110 (1859), 23-45.
- 124 Otera, J. *Modern Carbonyl Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- 125 Gansäuer A., Bluhm H. *Chem. Rev.*, 100 (2000), 2771-2788.
- 126 Steel, P. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (2001), 2727-2751.
- 127 Robertson, G. M. Pinacol Coupling Reactions. In B. M. Trost, I. Fleming, ed., *Comprehensive Organic Synthesis*. Pergamon Press, New York, 1991.
- 128 Haynes, M., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 92*. Taylor & Francis, 2011.
- 129 Hesse M., Meier H., Zeeh B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- 130 Vöhringer, P. *persönliche Mitteilung* (2012).
- 131 Bondi, A. *J. Phys. Chem.*, 68 (1964), 441-451.
- 132 Bjerrum, N. *Science*, 115 (1952), 385-390.
- 133 Saenger W., Betzel Ch., Hingerty B., Brown G. M. *Science*, 296 (1982), 581.
- 134 Saenger W., Betzel Ch., Zable V., Brown G. M., Hingerty B. E., Lesyng B., Mason S. A. *Proc. Int. Symp. Biomol. Struct. Interactions, Suppl. J. Biosci.*, 8, 1&2 (1985), 437-450.

- 135 Nitzan, A. *Chemical Dynamics in Condensed Phases*. New York, 2006.
- 136 Thomas M., Brehm M., Fligg R., Vöhringer P., Kirchner B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013), 6608-6622.
- 137 Kuhn, L. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 10 (1952), 2492-2499.
- 138 Rappoport, Z. *The Chemistry of Phenols. The Chemistry of Functional Groups*. Wiley, New York, 2003.
- 139 Hiipakka R. A., Zhang H.-Z., Dai W., Dai Q., Liao S. *Biochem. Pharmacol.*, 63, 6 (2002), 1165-1176.
- 140 Heim K. E., Tagliaferro A. R., Bobilya D. J. *J. Nutr. Biochem.*, 13 (2002), 572-584.
- 141 Yang D.-P., Li H.-F., Tang G.-Y., Ren W., Zhang H.-Y. *Molecules*, 12 (2007), 878-884.
- 142 Khan N., Mukhtar H. *Cancer Lett.*, 269, 2 (2008), 269-280.
- 143 Onda M., Hasunuma K., Hashimoto T., Yamaguchi I. *J. Mol. Struct.*, 159 (1987), 243-248.
- 144 Caminati W., Di Bernardo S., Schäfer L., Kulp-Newton S. Q., Siam K. *J. Mol. Struct.*, 240 (1990), 263-274.
- 145 Kjaergaard H. G., Howard D. L., Schofield D. P., Robinson T. W., Ishiuchi S., Fujii M. *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002), 258-266.
- 146 Wilson, H. W. *Spectrochim. Acta*, 30A (1974), 2141-2152.
- 147 Gerhards M. C., Unterberg C., Kleinermanns K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000), 5538-5544.
- 148 Foti M. C., Ross L., Barclay C., Ingold K. U. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 12881-12888.

- 149 Foti M. C., DiLabio Gino A., Ingold K. U. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003), 14642-14647.
- 150 Ma X., Wang J. *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009), 6070-6076.
- 151 Wezislá, B. private Mitteilung (2013).
- 152 Hamm P., Stock G. *Phys. Rev. Lett.*, 109 (201), 173201.
- 153 Paterson I., Scott J. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1999), 1003.
- 154 Paterson I., Scott J. P. *Tetrahedron Lett.*, 38 (1997), 7445.
- 155 Gennari C., Ceccarelli S., Piarulli U., Aboutayab K., Donghi M., Paterson I. *Tetrahedron*, 54 (1998), 14999.
- 156 Asbury J. B., Steinel T., Stromberg C., Gaffney K. J., Piletic I. R., Goun A., Fayer M. D. *Phys. Rev. Lett.*, 91, 23 (2003), 237402.
- 157 Hamm P., Helbing J., Bredenbeck J. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 59 (2008), 291-317.
- 158 Yermenko S., Pschenichnikov M. S., Wiersma D. A. *Chem. Phys. Lett.*, 369 (2003), 107-113.
- 159 Calundann G., Sansone M. J., Uensal O., Kiefer J. *Proton-Conducting Membrane and the Use Thereof*. EP20020745222, Ludwigshafen, 2010.
- 160 Hibbert F., Spiers K. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 4 (1989), 377-380.
- 161 Bodis P., Timmer R., Yermenko S., Buma W. J., Hannam J. S., Leigh D. A., Woutersen S. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 6798-6804.
- 162 Hyun K., Gutsche C. D. *J. Org. Chem.*, 47 (1982), 2713-2719.
- 163 Dhawan B., Gutsche C. D. *J. Org. Chem.*, 48 (1983), 1536-1539.
- 164 Richards R. E., Thompson H. W. *J. Chem. Soc.* (1947), 1260.

- 165 Davies, M. M. *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940), 1114.
- 166 Martin, A. E. *Nature*, 166 (1950), 474.
- 167 Mori N., Morioka K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 7 (1975), 2213-2214.
- 168 Langoor M. H., van der Maas J. H. *Journal of Molecular Structure*, 403 (1997), 213-229.
- 169 Tichy, M. *Adv. in Org. chem.*, 5 (1965), 115.
- 170 Wulf O.R., Liddel U., Hendricks S.B. *J. Am. Chem. Soc.* (1936), 2287.
- 171 Greinacher E., Lüttke W., Mecke R. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 59 (1955), 23.
- 172 Ferguson G., Gallagher J. F. *Acta Cryst.*, 50 (1994), 70-73.
- 173 Grabowski, S. J. *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007), 13537-13543.
- 174 Kim K., Choe J.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 4 (2009), 837.
- 175 Trendafilova N., Bauer G., Mihaylov T. *Chemical Physics* (2004), 95-104.
- 176 Wulf O. R., Liddel U., Hendricks S. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), 2287-2294.
- 177 Baker A. W., Shulgin A. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 20 (1958), 5358-5363.
- 178 Kowski K., Lüttke W., Rademacher P. *Journal of Molecular Structure*, 567-568 (2001), 231-240.
- 179 Rademacher P., Khelashvili L., Kowski K. *Org. Biomol. Chem.*, 3 (2005), 2620-2625.
- 180 Berdyshev D. V., Glazunov V. P., Novikov V. L. *Journal of Applied Spectroscopy*, 76, 5 (2009).
- 181 Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited*. The Royal Society of Chemistry, 1988.

- 182 Gutsche, C. D. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- 183 Baldini L., Sansone F., Casnati A., Ungaro R. *Calixarenes in Molecular Recognition*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken , 2012.
- 184 Guo D.-S., Liu Y. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012), 5907-5921.
- 185 Böhmer V., Antes C., Kämmerer H. *Makromol. Chem.*, 177 (1976), 2201-2207.
- 186 Bernadino R. J., Costa Cabral B. J. *J. Phys. Chem. A*, 103, 9080-9085.
- 187 Kim K., Park S. J., Choe J.-I. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29, 10 (2008), 1893-1897.
- 188 Katsyuba S., Chernova A., Schmutzler R. *Org. Biomol. Chem.*, 1 (2003), 714-719.
- 189 Kanala A., Kovac S. *Tetrahedron*, 31 (1973), 2089-2090.
- 190 Kubo, R. *Advances in Chemical Physics*, 15 (1969), 101-127.
- 191 Ma X., Cai K., Wang J. *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011), 1175-1187.
- 192 Singelenberg F. A., van der Maas J. H. *J. Mol. Struct.*, 243 (1991), 111.
- 193 Marstokk K.-M., Møllendal H. *Acta Chem. Scand.*, 51 (1997), 653.
- 194 Saleh B. E. A., Teich M. C. *Grundlagen der Photonik*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- 195 Gale G. M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Bratos S., Leicknam J. *Cl. Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999), 1068.
- 196 Haken H., Wolf H.C. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- 197 Wirth, T. *Angew. Chem.*, I, 108 (1996), 65-67.

- 198 Woutersen S., Bakker H. J. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 2077.
- 199 Yagasaki T., Ono J., Saito S. *J. Chem. Phys.*, 131 (2009), 164511.
- 200 Graener H., Seifert G., Laubereau A. *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991), 2092-2095.
- 201 Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H. J. *Science*, 278 (1997), 658-660.
- 202 Hamm P., Wiemann S., Zurek M., Zinth W. *Optics Letters*, 19, 20 (1994), 1642-1644.
- 203 Kwak K., Park S., Finkelstein I. J., Fayer M. D. *J. Chem. Phys.*, 127 (2007), 124503.
- 204 Cahoon J. F., Sawyer K.R., Schlegl J. P., Harris C. B. *Science*, 319 (2008), 1820-1823.

11 Publikationsliste

- M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, and P. Vöhringer
„Vibrational relaxation of azide ions in liquid-to-supercritical water“
J. Chem. Phys. **134**, 214504 (2011).

Diese Arbeit ist auszugsweise an folgenden Stellen veröffentlicht worden:

- M. Olschewski, S. Knop, J. Seehusen, J. Lindner, and P. Vöhringer
„Ultrafast internal dynamics of flexible hydrogen-bonded supramolecular complexes“
J. Phys. Chem. A **115**, 1210-1221 (2011).
- M. Olschewski, J. Lindner, and P. Vöhringer
„A hydrogen-bond flip-flop through a Bjerrum-type defect“
Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 9, 2602-2605 (2013).
- M. Olschewski, J. Lindner, und P. Vöhringer
„Flip-Flop einer Wasserstoffbrücke durch einen Bjerrum'schen Defekt“
Angew. Chem. **125**, 9, 2663-2667 (2013).
- M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, and P. Vöhringer
„From single hydrogen bonds to extended hydrogen-bond wires: low-dimensional model systems for the vibrational spectroscopy of associated liquids.“
Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 37, 9634-9654 (2013).
- M. Olschewski, S. Knop, J. Lindner, und P. Vöhringer
„Von einzelnen H-Brücken zu ausgedehnten H-verbrückten Drähten:
niederdimensionale Modellsysteme für die Schwingungsspektroskopie vernetzter
Flüssigkeiten“
Angew. Chem. **125**, 37, 9814-9836 (2013).

12 Danksagungen

Mein Dank gilt besonders Prof. Dr. Peter Vöhringer für die interessante Fragestellung dieser Arbeit und die stetige Unterstützung, Motivation und Begeisterung für dieses Projekt „am Ball“ zu bleiben. Durch „Steilpässe“ in wissenschaftlichen Diskussionen entstanden so stets neue Ideen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Prof. Dr. Bredenbeck und weiterhin Prof. Dr. Kirchner und Prof. Dr. Meschede dafür, Teil der Prüfungskommission zu sein.

Dr. Jörg Lindner danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dafür, dass er stets mit seinem Knowhow beratend zur Seite stand. Besonderer Dank gilt Peter Königshoven und den Mitarbeitern der feinmechanischen, sowie der elektronischen Werkstatt, die mit einer schnellen Auftragsbearbeitung das Gelingen dieser Arbeit gewährleistet haben.

Für eine gute Zusammenarbeit danke ich der gesamten Arbeitsgruppe Vöhringer, sowie der Belegschaft des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, auf die ich auch in schweren Zeiten zählen konnte.