Untersuchung von Gastdiffusion in porösen Materialien mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie unter Einsatz gepulster Feldgradienten (PFG-NMR) und Konformationsstudien von N,O-substituierten Hydroxamaten mittels dynamischer 1D- und 2D-NMR Methoden

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Roland Thoma

aus Simmerath

Düsseldorf, Juni 2017

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Herr Prof. Dr. C. Janiak

Koreferent: Herr Prof. Dr. C. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2017

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine -Universität Düsseldorf “ erstellt worden ist.

....

Ort, Datum Unterschrift

Meinen lieben Eltern

„*Wer nie im Leben töricht war, ein Weiser war er nimmer.* “

Heinrich Heine (1797 - 1856)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden zum einen Konformationsstudien mittels 1D- und 2D-NMR Methoden behandelt und zum anderen PFG-NMR Studien zur Diffusion von Gastmolekülen innerhalb poröser Wirtsmaterialien, sowie der Aufbau eines PFG-NMR Spektrometersystems.
Der Aufbau des Spektrometersystems beschränkte sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Installation von PC-Hardware und v.a. der Anfertigung von Pulsprogrammen in der Programmiersprache Python.
Die Konformationsstudien wurden an einem N,O-substituierten Hydroxamsäurederivat, sowie an Tetra- und Hexameren dieser Verbindungen durchgeführt.
Die sekundären Strukturen der Oligomere konnten nicht mit Hilfe der erhobenen NOESY Daten aufgeklärt werden. Das untersuchte N,O-substituierten Hydroxamsäurederivat-Monomer hingegen zeigt einen chemischen Austausch bei -20 °C , dessen Ursprung es aufzukären galt.
Durchführung dynamischer ^{1}H-NMR Messungen lieferte die thermodynamischen Parameter des Austauschprozesses. Der Vergleich mit Literaturdaten sowie Tieftemperatur 2D-NOESY Messungen ergab, dass es sich mutmaßlich um eine Rotation des Moleküles um die N−O-Bindung handelt.
Als poröse Materialien wurden Hydrogele sowie Metallorganische Netzwerke (MOFs) bzgl. Gastdiffusion untersucht.
Bei der Untersuchung von Polyacrylamid Hydrogelen lieferten PFG-NMR Messungen von Aminodextranen, unterschiedlicher molarer Masse, innerhalb der Hydrogele sowie gelöst in Deuteriumoxid, zusätzliche Daten zu parallel durchgeführten FCS- und MTI Messungen der Arbeitsgruppen von Prof. Seidel und Prof. Egelhaaf. Die Untersuchungen der Diffusion von Gastmolekülen innerhalb Metallorganischer Netzwerke wurde unter Verwendung des MOFs MIL-53-NH_2(Al) als Wirtsmaterial und des installierten "home-built" PFG-NMR Spektrometersystems durchgeführt. Das MOF lag als inhomogenes Pulver, bestehend aus agglomerierten Primärkristallen, mit einer Größenverteilung von < 1 μm bis 100 μm, vor. PFG-NMR Untersuchungen von DMSO@MIL-53-NH_2(Al) bei 5 °C offenbarten zwei Diffusionsregime unterschiedlichen Propagationsverhaltens. Diese Regime konnten den Agglomeraten $d < 20$ μm und $d > 20$ μm zugeordnet werden. Das Diffusionsverhalten eines Regimes konnte erfolgreich numerisch simuliert werden.

Abstract

The main topics of this thesis are, on one hand, conformational studies using 1D- as well as 2D-NMR methods, and on the other hand, PFG-NMR experiments on guest diffusion in porous host materials. Additionally, parts of a "home-built" PFG-NMR spectrometer-system were installed, moreover, pulse programs in the programming language Python were created.

The conducted conformational studies were done using a N,O-substituted hydroxamic acid, as well as the tetra- and hexameric form. The secondary structure of the oligomers could not be revealed by Proton NOESY data.

Low temperature NMR measurements of the N,O-substituted hydroxamic acid monomer showed the existance of chemical exchange. The cause of this exchange process was investigated by dynamic ^{1}H-NMR and low-temperature 2D-NOESY spectra, yielding the activation parameters of the exchange process, as well as their spatial arrangement. This data collection hints to a chemical exchange based on a hindered rotation around the N−O bond.

The used porous host materials for guest diffusion studies were polyacrylamide hydrogels, as well as metal-organic frameworks (MOFs).

Diffusion studies on swollen hydrogels were conducted using aminodextrans with successively increasing molecular weights as diffusive tracer molecules inside the gel, as well as in solution. These results supported the findings of FCS- and MTI generated data, performed in the workgroups of Prof. Seidel and Prof. Egelhaaf.

Guest diffusion in MOFs was accomplished by using the MOF MIL-53-NH_2(Al) and DMSO at 5 °C as guest molecule, as well as the installed "home-built" spectrometer system. The MOF sample consisted of irregularely formed crystal agglomerates with a broad diameter distribution. A diffusion model for this situation was formulated, yielding two diffusing regimes with different propagation patterns. Whereas one regime is located in agglomerates with diameters greater than 20 μm, showing anomal diffusion behavior, and the second regime, located in agglomerates with diameters less than 20 μm, shows indications for restricted diffusion. The latter regime was successfully simulated numerically in Matlab.

Publikationsliste

Zeitschriftenartikel

Sandrin, D., Wagner, D., Sitta, C. E., Thoma, R., Felekyan, S., Hermes, H. E., Janiak, C., de Sousa Amadeu, N., Kühnemuth, R., Löwen, H., Egelhaaf, S. U., Seidel, C. A. M., Diffusion of macromolecules in a polymer hydrogel: from microscopic to macroscopic scales, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 12860-12876

Krieger, Viktoria, Ciglia, Emanuele, Thoma, Roland, Vasylyeva, Vera, Frieg, Benedikt, de Sousa Amadeu, Nader, Kurz, Thomas, Jania, Christoph, Gohlke, Holger, Hansen, Finn K., α-aminoxy peptoids: A unique peptoid backbone with a preference for cis-amide bonds, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 3699-3707

Thoma, Roland, Kärger, Jörg, de Sousa Amadeu, Nader, Nießing, Sandra, Janiak, Christop, Assessing Guest Molecule Diffusion in Heterogeneous Powder Samples of Metal-Organic Frameworks through PFG-NMR, **submitted**

Voträge

International Workshop on Hierarchically Structured Materials, *Diffusion of guest molecules in MOF studied by PFG-NMR*, 1 - 2 Sept. HHU Düsseldorf

Poster

D. Sandrin, D. Wagner, C. Sitta, R. Thoma, S. Felekyan, H. E. Hermes, C. Janiak, N.de Sousa Amadeu, R. Kühnemuth, H. Löwen, S. U. Egelhaaf, C. A. M. Seidel, *Experimental and theoretical investigation of diffusion of macromolecules through gel matrices*, **PoroSys-Symposium: Host-guest interplay in porous systems**, 29.10.2014 HHU Düsseldorf

Danksagung

Zuerst will ich meinem Doktorvater Herr Prof. Dr. C. Janiak für die Betreuung dieser Arbeit herzlichst bedanken. Auch Herrn Prof. Dr. C. Seidel gebührt ein großer Dank, v.a. für die kurzfristige Übernahme des Koreferats. Herrn Dr. Nader Amadeu danke ich herzlichst für seine direkte Betreuung dieser Arbeit und v.a. für das vermittelte Wissen.

Besonders danken will ich Herrn Prof. Jörg Kärger von der Universität Leipzig für seine großartige Hilfe bei der Untersuchung agglomerierter MOF Systeme, sowie für die vielen Stunden interessanter Diskussionen.

Ich danke der ganzen Gruppe für ihre Hilfe, v.a. Bahareh Nathegi, Sandra Nießing, Niels Tannert, Irina Gruber sowie den ehemaligen Mitgliedern Dr. Annika Herbst, Dr. Christian Heering. Christian Anders sowie Jens Ehlert möchte ich ganz besonders für ihre gute Arbeit und schöne Atmosphäre danken.

Dr. Markus Rosenstihl danke ich sehr für die vielen Vorarbeiten, sowie für die außerst angenehme Korrespondenz bzgl. der DAMARIS Probleme.

Meinen Eltern möchte ich meinen größten Dank dafür aussprechen, dass sie diese Arbeit erst möglich gemacht haben und immer ein guter Beistand in schweren Zeiten waren. Das gilt nicht zuletzt auch für meine liebe Schwester sowie meinen lieben (belgischen) Schwager.

Last but not least, will ich meiner lieben Freundin Anna Germann danken, für alles!

Abkürzungsverzeichnis

AAm	Acrylamid
ADC	Analog-Digital Converter
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BIS	N,N'-Methylen-Bis(Acrylamid)
DAC	Digital-Analog Converter
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPFGSE	Doppelt-Gepulster Feldgradient Spin-Echo (*Doubble Pulsed Field Gradient Spin-Echo*)
EXSY	Austausch-Spektroskopie (*Exchange Spektroscopy*)
FCS	Flureszenzkorrelationsspektroskopie
FID	Freier Induktionszerfall (*Free Induction Decay*)
GUI	Grafische Benutzeroberfläche (*Graphical User Interface*)
HF	Hochfrequenz
MOF	Metallorganisches Netzwerk (*Metal-Organic Framework*)
MSD	Mittleres Verschiebungsquadrat (*Mean Square Displacement*)

MTI	*Macroscopic Transmission Imaging*
NMR	Magnetische Kernresonanz (*Nuclear Magnetic Resonance*)
NOE	Kern-Overhauser Effekt (*Nuclear-Overhauser Effect*)
NOESY	Kern-Overhauser Effekt Spektroskopie (*Nuclear-Overhauser Effect Spektroscopy*)
PB	Pulseblaster PCI Karte
PFG	Gepulster Feldgradient (*Pulsed Field Gradient*)
PFGSE	Gepulster Feldgradient Spin-Echo (*Pulsed Field Gradient Spin-Echo*)
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
RF	Radiofrequenz
RMSD	Mittlere Auslenkung (*Square-Root of the MSD*)
SE	Spin-Echo
STE	Stimuliertes Spin-Echo
STEBPGP	Stimuliertes Echo mit bipolaren Gradientenpulsen
TTL	Transistor-Transistor Logik
TEMED	Tetramethylethylendiamin
WATERGATE	*Water Suppression by Gradient Tailored Excitation*

Inhaltsverzeichnis

I. Grundlagen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) sowie Konformationsanalyse N,O-substituierter Hydroxamate. 6

1. Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie 7

1.1. Phänomenologische und Quantenmechanische Beschreibung der NMR-Spektroskopie 8

1.1.1. Die Bloch-Gleichung 8

1.1.2. Quantenmechanisches Modell der NMR-Spektroskopie . . . 8

1.1.3. Relaxationsprozesse 10

1.1.3.1. Longitudinale Relaxationszeit T_1 11

1.1.3.2. Transversale Relaxationszeit T_2 12

1.1.3.3. Kreuzrelaxation / Kern-Overhauser Effekt (NOE) 13

1.2. Dynamische NMR Spektroskopie 15

2. Konformationsanalyse eines substituierten Hydroxamsäurederivates 18

2.1. Problemstellung 18

2.2. Tieftemperatur 2D ^{1}H-NOESY Messungen von **1a** 19

2.3. Aktivierungsenergiebestimmung der Konformer Paare mittels dynamischer ^{1}H-NMR Messungen bei diversen Feldstärken. 23

2.4. Diskussion der Ergebnisse 29

3. Konformationsanalyse eines α-Aminoxy-Peptoid Tetra- und Hexamers in Lösung 35

3.1. 2D-NOESY Untersuchungen von **2** 36

3.2. 2D-NOESY Untersuchungen von **3** 39

3.3. Longitudinale Relaxation in **3** 42

3.4. Diskussion der Ergebnisse 44

3.5. Zusammenfassung 45

II. PFG-NMR Studien zur Gastdiffusion in heterogenen, porösen Materialien. 46

4. Grundlagen der Diffusion sowie deren Erfassung mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie 47

4.1. Freie, isotrope Diffusion 47
4.2. Diffusion in porösen Materialien 49
4.3. Anomale Diffusion 50
4.4. Erfassung freier, isotroper Selbst-Diffusion mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung gepulster Feldgradienten 51

5. DAMARIS (Darmstadt Magnetic Resonance Instrument Software) 55

5.1. Aufbau der DAMARIS GUI 56
5.1.1. Display 56
5.1.2. Experiment Script 57
5.1.2.1. RF-Pulse 57
5.1.2.2. Delays 57
5.1.2.3. Gradientenpulse 57
5.1.2.4. Messfrequenz 58
5.1.2.5. Puls- und Empfänger Phase 58
5.1.2.6. Aufnahme 59
5.1.2.7. Parameter Deklaration 59
5.1.3. Result Script 60
5.2. Hardware Installation 62

6. Programmierte Spektrometersteuerung 67

6.1. Die Grundidee 67
6.2. Das Python Skript ndiff.py 68
6.3. Experiment- und Resultscript 69
6.4. Sukzessive Durchführung vieler Experimente 71
6.5. Allgemeine Vorschrift zur Durchführung von PFG-NMR Messungen 72

7. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Aminodextranen innerhalb einer Hydrogel Polymermatrix mittels PFG-NMR 73
7.1. Hydrogele . . . 73
7.2. Problemstellung . . . 74
7.3. Präparation von Polyacrylamid Hydrogelen . . . 74
7.4. PFG-NMR Messungen . . . 75
7.5. Zusammenfassung und Diskussion . . . 84

8. PFG-NMR Untersuchungen von Gastmolekülen innerhalb MIL-53-NH_2(Al) 86
8.1. Metallorganische Netzwerke (MOFs) . . . 86
8.2. Herstellung und Charakterisierung von MIL-53-NH_2(Al) . . . 89
8.2.1. Herstellung von MIL-53-NH_2(Al) . . . 89
8.2.2. Stickstoff Sorptionsmessungen . . . 89
8.2.3. Pulver Röntgendiffraktogramm (PXRD) . . . 90
8.2.4. Rasterlektronenmikroskopie (REM) . . . 95
8.3. Entwicklung eines Diffusionsmodelles . . . 97
8.4. n-Hexan @ MIL-53-NH_2(Al) . . . 99
8.4.1. Probenpräparation . . . 99
8.4.2. Diffusionsmessungen . . . 100
8.4.3. Zusammenfassung und Diskussion . . . 103
8.5. DMSO @ MIL-53-NH_2(Al) . . . 104
8.5.1. Diffusionsmessungen . . . 104
8.5.2. Numerische Simulation von $D_2(R,t)$ . . . 108
8.6. Zusammenfassung und Diskussion . . . 112

III. Kalibrierung von NMR Parametern 115

9. Pulskalibrierung 116
9.1. 90° Puls (high power) . . . 116

10. Kalibrierung des Gradientensystems 117
10.1. 300 MHz NMR System . . . 117
10.1.1. 5% 900 kDa Styrol in Benzol-d^6 . . . 117
10.1.2. Wasser . . . 118

10.2. 500 MHz NMR System 119
10.2.1. Dimethylsulfoxid (DMSO) 119
10.3. Temperaturkalibrierung 120
10.3.1. 200 MHz NMR System 120
10.3.2. 500 MHz NMR System 121

IV. Anhang 1: DAMARIS Pulsprogramme und Python Skripte 123

11. Python Skript: ndiff.py 124

12. Python Skripte: Stimuliertes Echo mit gepulsten bipolaren-Feldgradienten und spoil Puls (DAMARIS) 128
12.1. Experimentscript stebpgp_exp.py 128
12.2. Resultscript stebpgp_res.py 137
12.3. Experimentscript multizg_stebpgp_exp.py 142
12.4. Resultscript multizg_stebpgp_res.py 151

V. Anhang 2: Octave/Matlab Skripte 157

13. Simulation der zeizabhängigen Diffusion von Gastmolekülen innerhalb geschlossener Sphären mit Gauß'scher Radienverteilung (Matlab) 158

14. Skripte zur Auswertung von STEBPGP Experimenten 164
14.1. Erstellung bi-exponentieller Fits mit Matlab 164
14.2. Erstellung exponentieller Fits mit Octave 168

Referenzen 171

Abbildungsverzeichnis 182

Tabellenverzeichnis **186**

Teil I.

Grundlagen der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) sowie Konformationsanalyse N,O-substituierter Hydroxamate.

1. Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie

Im Jahre 1946 publizierten die Gruppen um Bloch und Purcell unabhängig voneinander, die Möglichkeit der Detektion von Kernspin induzierten Strömen kondensierter Materie innerhalb von starken Magnetfeldern.[1,2] Ihre Fragestellung zielte darauf ab, Atomkerne in verschiedenen Umgebungen zu detektieren. Dies war die Geburtsstunde der modernen Kernmagnetischen-Resoanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy). Für diese Arbeiten erhielten Bloch und Purcell im Jahre 1952 den Physik Nobelpreis.[3]

Eine erhebliche Innovation geschah im Jahre 1950 durch Erwin Hahn, der zur Anregung von Kernmomenten Hochfrequenz (HF) Pulse verwendete, anstelle der bis dato durchgeführten Continous Wave (CW) Methode.[3,4] Mittels dieser Technik war es erstmals möglich Resonanz-Phänomene - den sogenannten Freien Induktionszerfall (Free Induction Decay)- direkt nach einem HF-Puls aufzuzeichnen. Zusätzlich bietet die Nutzung von HF-Pulsen die Möglichkeit der sukzessiven Anwendung in einem Pulsprogramm, was Erwin Hahn die Detektion von "Spin-Echos" ermöglichte.

Diese Verfahren wurden seitdem stetig weiterentwickelt und v.a. die zur Verfügung stehende Technik hat sich in den vergangenen Jahrzehnten derart verbessert, dass heutzutage NMR Methoden interdisziplinäre Bedeutung erlangt haben.[3,5–12]

1.1. Phänomenologische und Quantenmechanische Beschreibung der NMR-Spektroskopie

Da in der NMR-Spektroskopie lediglich Ensembles betrachtet werden, existieren zwei Ansätze für die Deutung von NMR Signalen. Zum einen können die makroskopischen Phänomene klassisch beschrieben werden und zum anderen als Summe von quantenmechanischen Effekten. In den folgenden Abschnitten werden beide Ansätze beschrieben.

1.1.1. Die Bloch-Gleichung

Die erste phänomenologische Beschreibung der NMR-Spektroskopie erfolgte durch Felix Bloch.[1] Die Bloch-Gleichung (Gl.(1.1)) beschreibt die zeitabhängige Equilibrierung makroskopischer Magnetisierung $\frac{\partial(\vec{r},t)}{\partial t}\vec{M}$ der Kernspins, unter Einfluss eines statischen Magnetfeldes $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$.

$$\frac{\partial \vec{M}(x,y,z,t)}{\partial t} = \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}_0\right) - \frac{M_x\vec{e}_x + M_y\vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)\vec{e}_z}{T_1} \tag{1.1}$$

γ steht hier für das gyromagnetische Verhältnis.
Es ist sofort ersichtlich, dass zwei Komponenten der Magnetesierung vorliegen, mit den Zerfallszeiten T_1 und T_2. Während T_2 lediglich auf die transversale Magnetesierung $M_{x,y}$ wirkt, wird die Gleichgewichtsmagnetsierung $(M_z - M_0)$ ausschließlich von der longitudinalen Zerfallszeit T_1 bestimmt.

Da die Bloch-Gleichung (Gl.1.1) nur in klassischer Weise die makroskopischen Effekte der Magnetisierung beschreiben und nicht alle Effekte adÃ¤quat zu erklÃ¤ren vermag, muss das Problem quantentheoretisch behandelt werden.

1.1.2. Quantenmechanisches Modell der NMR-Spektroskopie

Der Hamilton Operator für einen Atomkern mit Spin I unter Einfluss eines statischen Magnetfeldes $\vec{B}_0$ ist gegeben durch Gl.1.2.[13,14]

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\vec{\mu}\vec{B}_0 = -\gamma\hbar\vec{B}_0\mathcal{I} \tag{1.2}$$

Dieser wird wegen des einhergehenden Kern-Zeeman Effektes entsprechend benannt, wobei $\vec{\mu}$ das magnetische Moment des Kernes repräsentiert und $\mathcal{I}$ den Drehimpulsoperator, dessen Eigenwertgleichungen in Gl.1.3 und Gl.1.4 gezeigt sind.

$$\mathcal{I}^2|I, m_I\rangle = \hbar I(I+1)|I, m_I\rangle \tag{1.3}$$

$$\mathcal{I}_z|I, m_I\rangle = \hbar m_I|I, m_I\rangle \tag{1.4}$$

Damit können die Energieeigenwerte E_m von Gl.1.2 zusammengefasst werden in Gl.1.5.

$$E_m = -\gamma\hbar m B_0, m = -I, -I+1 \ldots I-1, I \tag{1.5}$$

Die Anzahl der möglichen Energieeigenwerte beträgt somit $2I+1$. Für einen Atomkern mit $I = \frac{1}{2}$ ergeben sich zwei Zustände α und β mit den Energien $E_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$ bzw. $E_\beta = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$ und der Differenz $\Delta E_{\alpha\leftarrow\beta} = \gamma\hbar B_0$.

Da mittels NMR-Spektroskopie nur Ensembles betrachtet werden können und bisher lediglich stationäre Lösungen in Betrachtet gezogen wurden, muss das Konzept auf Vielteilchen Systeme und deren zeitliche Entwicklung erweitert werden. Hierzu wird das Konzept der Dichtematrix beschrieben.[14–18]

Wie eingangs erwähnt, kann ein Atomkern mit Spin $I = \frac{1}{2}$ im statischen Magnetfeld $\vec{B}_0$ die Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ einnehmen. In einem System mit N Kernen existieren 2^N Spin Produktfunktionen $\phi_1, \phi_2, \ldots \phi_{2^N}$ welche einen vollständigen Satz von Basisfunktionen darstellen und somit einen Zustand $|\Psi\rangle$ als kohärente Superposition ergeben, Gl.1.6.

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^{2^N} c_k\phi_k \tag{1.6}$$

Mittels der z.T. schon verwendeten Dirac'schen Bra-Ket Notation,[19] lässt die Ensemble gemittelte Dichtematrix $\overline{\rho}$ sich sehr einfach darstellen:[14]

$$\overline{\rho} = \overline{|\Psi\rangle \langle\Psi|} \tag{1.7}$$

Die Diagonalelemente der Dichtematrix bestimmen die Populationen, während die nicht-Diagonalelemente Kohärenzen zwischen beiden Zuständen beschreiben. Diese Kohärenzen lassen sich als Superpositionen von Spin-Zuständen deuten, welche eine transversale Komponente, senkrecht zum Hauptfeld, besitzen.
Die Anwendung eines Operators $\mathcal{A}$ auf die Ensemble gemittelte Dichtematrix $\overline{\rho}$ ergibt dessen Erwartungswert $\langle\overline{\mathcal{A}}\rangle$. Aufgrund der Hermetizität der Dichtematrix, kann dieser als Spur der resultierenden Matrix $\overline{\rho}\mathcal{A}$ dargestellt werden:[14]

$$\langle\overline{\mathcal{A}}\rangle = Tr[\overline{\rho}\mathcal{A}] \tag{1.8}$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix erfolgt ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung (1.9)

$$\mathcal{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{1.9}$$

und führt zur Liouville- von Neumann Gleichung (1.10).

$$\frac{\partial\overline{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \overline{\rho}] \tag{1.10}$$

Diese einfache Kommutator Beziehung ist die Erweiterung der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung auf Vielteilchen Systeme.

1.1.3. Relaxationsprozesse

Unter Relaxation versteht man i.A. die Re-Equilibrierung eines Systems nach dessen Anregung, durch Abgabe der aufgenommenen Energie an die Umgebung, induziert durch externe- oder intrinische Stimuli. Einer dieser externen Stimuli sind lokale, zufällige Magnetfeldfluktuationen, welche u.a. durch vibronische- und translatorische Bewegung der Moleküle entstehen. Diese Prozesse manisfestieren sich auf der gleichen Zeitskala wie die Larmor Frequenz (ns) und beeinflussen daher das Relaxationsverhalten.[14]

Ein Maß zur Beschreibung solch zufälliger Fluktuationen entlang einer Vorzugsachse, ist die Autokorrelationsfunktion $\mathbb{G}$, welche wie folgt definiert ist:

$$\mathbb{G}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} B_i(t)B_i(t+\tau), \quad i = x, y, z. \tag{1.11}$$

Häufig wird diese als einfacher exponentieller Ansatz beschrieben:

$$\mathbb{G}(\tau) = \langle B_i^2 \rangle \exp\left(\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \tag{1.12}$$

mit der Konstanten τ_c, die als Korrelationszeit bezeichnet wird und die Zeit einer Feldumkehr charakterisiert.
Gemäß des Wiener-Khintchine Theorems ergibt Fourier Transformation der Autokorrelationsfunktion das Frequenzspektrum der Fluktuationen und wird als spektrale Dichte $\mathbb{J}(\omega)$ bezeichnet (Gl.1.13).[20,21]

$$\mathbb{J}(\omega) = \mathcal{FT}\mathbb{G}(\tau_c) \tag{1.13}$$

Angewandt auf Gl.1.12 und bei anschließender Normalisiering ergibt dies die normalisierte spektrale Dichte $\mathfrak{J}(\omega)$ (Gl.1.14).

$$\mathfrak{J}(\omega) = A\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \tag{1.14}$$

Diese entspricht einer Lorentz Funktion für Absorptionsvorgänge, deren Halbwertsbreite durch die Korrelationszeit τ_c beeinflusst wird. D.h. je schneller die Fluktuationen, desto größer die Halbwertsbreite und *vice versa*. Dabei bietet die Stokes-Einstein-Debye Gleichung1.15 eine Möglichkeit der Berechnung der Korrelationszeit:[22,23]

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta r^3}{3k_BT} \tag{1.15}$$

Hierbei bezeichnet η die Viskosität und r den molekularen Radius, für den Fall eines approximativ sphärischen Moleküles.

1.1.3.1. Longitudinale Relaxationszeit T_1

Longitudinale Relaxationszeit T_1, auch Spin-Gitter Relaxation genannt, beschreibt die zeitliche Änderung von M_z nach erfolgtem RF-Puls und kann klassisch nach Gl.(1.1) beschrieben werden. Die makroskopische Magnetesierung $\sum_i^N \langle \mu_{z_i} \rangle = M_0 = M_z(t=0)$ wird nach erfolgtem RF-Puls z.B. 90°, in die x,y-Ebene gedreht

$M_{x,y}$. Unter Einfluss des stationären Magnetfeldes $\vec{B}_0$ kehrt die Magnetesierung zurück in den Zustand M_0.[14,24] Dies ist in Abbildung 1.1 verdeutlichend in einem rotierenden Koordinatensystem $(x', y', z')^T = \hat{\Re}(x, y, z)$ dargestellt. $\hat{\Re}$ steht für eine Drehmatrix.

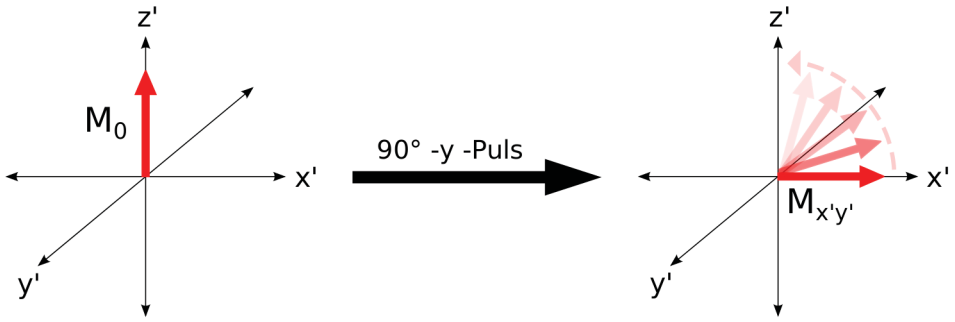


Abbildung 1.1.: Verhalten der makroskopischen Magnetisierung nach erfolgtem $\frac{\pi}{2}$ RF-Puls und anschließender Relaxation bzgl. der z'-Achse (rotierendes Koordinatensystem).

Bei diesem Vorgang wird Zeeman-Energie strahlungslos an das "Gitter" (Umgebung) abgegeben. Thermodynamisch betrachtet, handelt es sich bei der longitudinalen Relaxation um einen enthalpisch getriebenen Prozess.

Quantenmechanisch betrachtet, beschreibt die longitudinale Relaxation die Zerfallsrate $R_1 = T_1^{-1}$ des Zustandes $|\beta\rangle$. Quantifiziert wird dieser Vorgang mittels der Solomon-Bloembergen Gleichung.[25]

1.1.3.2. Transversale Relaxationszeit T_2

Im Gegensatz zur longitudinalen Relaxation handelt es sich bei diesem Vorgang um einen enthropischen Prozess, welcher die Magnetisierung in der x',y'-Ebene $M_{x',y'}$ dephasieren lässt, wie in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.[14]

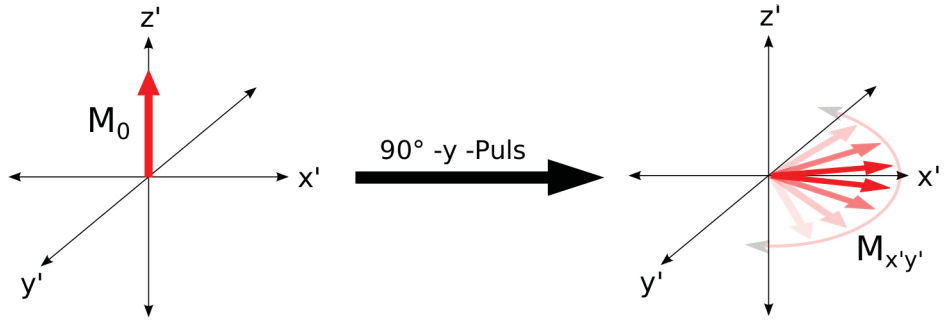


Abbildung 1.2.: Verhalten der makroskopischen Magnetisierung nach erfolgtem RF-Puls und anschließender Relaxation bzg. der z'-Achse.

Quantenmechanisch betrachtet, handelt es sich hierbei um einen "flip-flop" Mechanismus, der den Austausch von Spin-Energie involviert. Dieser Prozess konnte ebenfalls von Solomon und Bloembergen quantifiziert werden.[25]

1.1.3.3. Kreuzrelaxation / Kern-Overhauser Effekt (NOE)

Dieser Relaxationsmechanismus beruht auf der Anwesenheit intra- oder intermolekularer direkter dipolarer Kopplungen zwischen räumlich benachbarten Kernen, im Folgenden als I und S bezeichnet. Der Hamilton Operator dieser Wechselwirkung ist gegeben durch:[13,14]

$$\mathcal{H}_{IS}^{DD} = b_{IS}\,(3(\mathcal{I}_I\vec{e}_{IS})(\mathcal{I}_S\vec{e}_{IS}) - \mathcal{I}_I\mathcal{I}_S) \tag{1.16}$$

$$b_{IS} = -\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{r_{IS}^3} \tag{1.17}$$

Neben der bereits behandelten Größen werden als neue Parameter der Einheitsvektor $\vec{e}_{IS}$ sowie die dipolare Kopplungskonstante b_{IS} (Gl.1.17) eingeführt. $\vec{e}_{IS}$ verläuft parallel entlang beider Zentren der beteiligten Kerne. Das Ausmaß der dipolaren Kopplung ist gegeben durch die distanzabhängige Dipol-Dipol Kopplungskonstante b_{IS}, welche im Gegensatz zu $\mathcal{H}_{IS}^{DD}$ nicht von der Orientierung beider Kerne zueinander beeinflusst wird, da der Einheitsvektor $\vec{e}_{IS}$ während einer Molekülrotation seine Richtung stets variiert.[14]

Bilden I und S ein homonukleares System, so kann Gl.1.16 entsprechend der Säkularapproximation umgeformt werden zu:

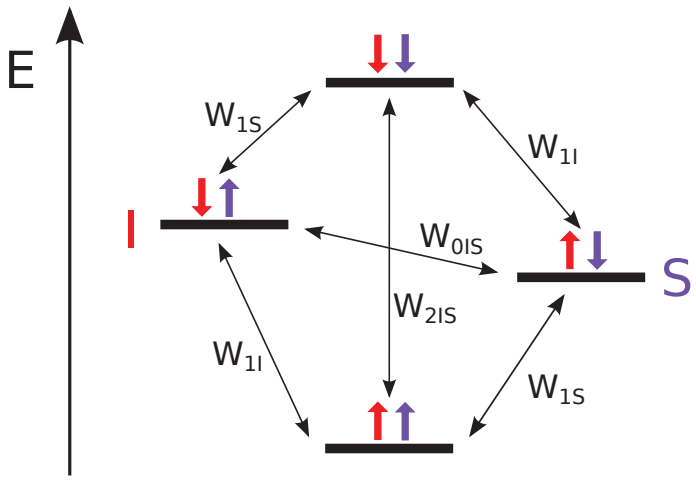
$$\mathcal{H}_{IS}^{DD}(\theta_{IS}) = d_{IS}\,(3I_{Iz}I_{Sz} - \mathcal{I}_I\mathcal{I}_S) \tag{1.18}$$

$$d_{IS} = b_{IS}\frac{(3\cos^2\theta_{IS} - 1)}{2} \tag{1.19}$$

d_{IS} entspricht der säkularen Dipol-Dipol Kopplungskonstante, während θ_{IS} den Winkel zwischen dem Einheitsvektor $\vec{e}_{IS}$ und externem Magnetfeld B_0 beschreibt, d.h. θ_{IS}=$\vec{e}_{IS} \cdot \vec{e}_z$. In isotropen Flüssigkeiten hingegen ist der Mittelwert der säkularen Dipol-Dipol Wechselwirkung Null, entsprechend:[14]

$$\int_0^{\pi} \sin\theta_{IS}(3\cos^2\theta_{IS} - 1) = 0 \tag{1.20}$$

Dennoch ist es möglich die nicht-säkularen Anteile der DD-Wechselwirkung zu messen, da diese Relaxation der Kerne induzieren.
Das folgende Energiediagramm (Schema 1.1) soll die Konsequenzen der dipolaren Kopplung verdeutlichen.



Schema 1.1: Energiediagramm zweier räumlich benachbarter Kerne unter Einfluss dipolarer Kopplung.

Die bidirektionalen Pfeile deuten Übergänge zwischen den angegebenen Zuständen an, inklusive der jeweiligen Übergangsraten. Hierbei gilt es zwischen Nullquanten- (W_{0IS}), Einquanten- (W_{1X}) und Doppelquantenübergängen (W_{2IS}) zu unterscheiden. Wird das System einer Störung unterworfen, so wird das System gemäß der Übergangsraten ins Gleichgewicht zurückkehren.

Die Dynamik dieses Relaxationsprozesses kann durch die Solomon Gleichungen beschrieben werden. Im Falle eines zwei-Spin Systems ergibt sich:[14]

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\langle I_{Iz}\rangle \\ \langle I_{Sz}\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-R_{auto} & R_{cross} \\ R_{cross} & -R_{auto}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\langle I_{Iz}\rangle - \langle I_{Iz}\rangle^{eq} \\ \langle I_{Sz}\rangle - \langle I_{Sz}\rangle^{eq}\end{pmatrix} \tag{1.21}$$

Wobei R_{cross} die Kreuzrelaxation und R_{auto} die Autorelaxation beschreibt. Diese sind gegeben durch:

$$R_{auto} = W_0 + 2W_1 + W_2 \tag{1.22}$$

$$R_{cross} = W_0 + W_2 \tag{1.23}$$

Dieser Mechanismus kann zum Spin-Polarisationstransfer genutzt werden und ist heutzutage bekannt als Kern-Overhauser Effekt. Dieser wurde von Albert Overhauser im Jahre 1953 zunächst theoretisch beschrieben (Overhauser Effekt), als Möglichkeit Kernspins von Metallatomen mittels derer Elektronenspins zu polarisieren.[26,27] Heutzutage dienen v.a. die 2D-NOESY als auch 1D-NOESY (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) Methoden sowohl zur Strukturaufklärung komplexer Moleküle als auch zur Aufklärung dynamischer Prozesse (Chemischer Austausch).[14,28–31]

1.2. Dynamische NMR Spektroskopie

Findet während eines NMR Experimentes ein chemischer Austausch zwischen zwei Zuständen A und B mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k = k_{-1}$ statt:[14]

$$\mathrm{A} \underset{\mathrm{k_{-1}}}{\overset{\mathrm{k}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

kann dieser Prozess im NMR Spektrum detektiert werden, sofern gilt:

$$k < \left|\frac{\omega_A - \omega_B}{2}\right| \tag{1.24}$$

Dies wird als langsamer intermediärer Austausch bezeichnet. In dieser Zeitdomäne (ms - s) manifestiert sich ein Austausch durch Detektion zweier separater Signalsätze mit der Differenz $\omega_A - \omega_B$, welche bei Veränderung der äußeren

Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Druck etc.) entweder ihre Differenz vergrößern oder im Signalschwerpunkt $\omega_c = \frac{\omega_A - \omega_B}{2}$ koaleszieren (c = coalescence) (Abbildung 1.3).[14]

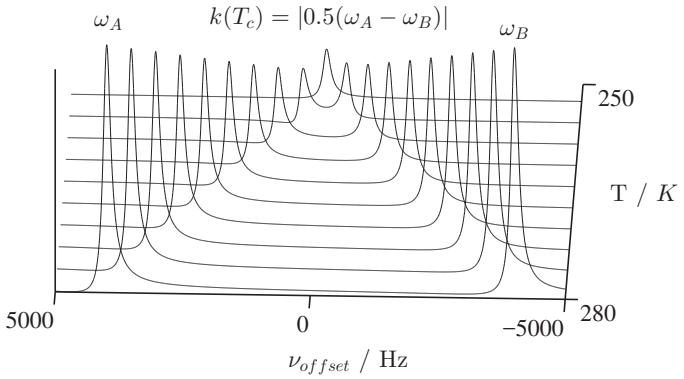


Abbildung 1.3.: Simulierte dynamische NMR Messung. Als variable Größe wurde hier die Temperatur gewählt. Bei Verringerung der Temperatur koaleszieren die Signale im Signalschwerpunkt ω_c. Die Geschwindigkeitskonstante k bei der Koaleszenztemperatur T_c beträgt $\left|\frac{\omega_A - \omega_B}{2}\right|$.

Ab dem Koaleszenzpunkt geht das System über in den schnellen intermediären Austausch, d.h.:

$$k > \left|\frac{\omega_A - \omega_B}{2}\right| \tag{1.25}$$

und der chemische Austauschprozess kann nur noch mittels Signalverbreiterung wahrgenommen werden, in einer Zeitdomäne von μs - ms.
Betrachtet man nun lediglich die Elemente der Dichtematrix für die eine Kohärenzordnung $p = (-1)$ gilt $(\rho^-_{A(B)})$, so ergibt sich als Summe der kohärenten- (kein Austausch) und nicht kohärenten (Austausch) Anteile:[14]

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}\rho^-_A\\ \rho^-_B\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\omega_A - \lambda - k & k\\ k & i\omega_B - \lambda - k\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\rho^-_A\\ \rho^-_B\end{pmatrix} = K^-\begin{pmatrix}\rho^-_A\\ \rho^-_B\end{pmatrix} \tag{1.26}$$

Das Integral dieses linearen Differentialgleichungssystems ergibt die zeitliche Dichtematrix Entwicklung. Anschließende Diagonalisierung der Matrix K^- ergibt die

Matrix D^-, bestehend aus den Eigenwerten der Matrix K^-:

$$D^- = \begin{pmatrix} -\Im\sqrt{\left(\frac{\omega_\Delta}{2}\right)^2 - k^2} - \lambda - k & 0 \\ 0 & \Im\sqrt{\left(\frac{\omega_\Delta}{2}\right)^2 - k^2} - \lambda - k \end{pmatrix} \tag{1.27}$$

Aus diesen beiden Eigenwerten ergibt sich das Zeitsignal $s(t)$ als Summe zweier exponentieller Zerfälle:[14]

$$s(t) = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Im k}{\Omega}\right)\exp(a_1 t) + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\Im k}{\Omega}\right)\exp(a_2 t) \tag{1.28}$$

mit:

$$\Omega = \sqrt{\left(\frac{\omega_\Delta}{2}\right)^2 - k^2} \tag{1.29}$$

.

$$a_1 = -\Im\Omega - \lambda - k \wedge a_2 = \Im\Omega - \lambda - k \tag{1.30}$$

Fourier Transformation von Gl.1.28 ergibt die Summe zweier Lorentz-Funktionen $\mathcal{L}$:[14]

$$S(\omega) = \mathcal{FT}s(t) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\Im k}{R}\right)\mathcal{L}\left(\omega; \overline{\omega} + R, \lambda + k\right) + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Im k}{R}\right)\mathcal{L}\left(\omega; \overline{\omega} - R, \lambda + k\right) \tag{1.31}$$

mit:

$$R = \sqrt{\left|\left(\frac{\omega_\Delta}{2}\right)^2 - k^2\right|} \tag{1.32}$$

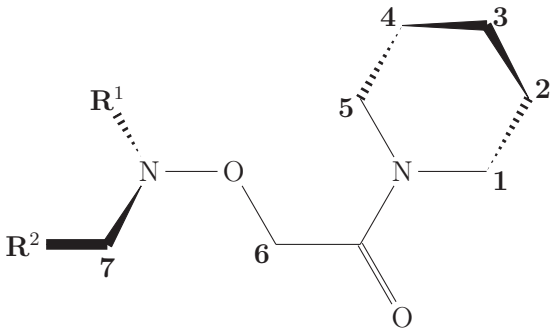
$$\overline{\omega} = \frac{\omega_A + \omega_B}{2} \tag{1.33}$$

2. Konformationsanalyse eines substituierten Hydroxamsäurederivates

Die hier beschriebene Studie fand in Kooperation mit dem Institut für Pharmazeutische- und Medizinische Chemie der HHU Düsseldorf statt, unter der Beteiligung von Jun. Prof. F. K. Hansen, Prof. H. Gohlke sowie Prof. T. Kurz. Teile der hier vorgestellten Untersuchungen wurden in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht.[32]

2.1. Problemstellung

Die hier beschriebenen Substanzen wurden von Viktoria Krieger geb. Synthschewsk im Arbeitskreis von Jun. Prof. Dr. Finn Hansen generiert. Dabei handelt es sich um N,O-substituierte Hydroxamsäurederivate bzw. um Derivate des Hydroxylamins. Bei Tieftemperatur NMR Messungen von **1a** in $CDCl_3$ werden niedrig populierte Seitenbanden detektiert, die bei Erwärmung der Lösung verschwinden (Siehe Abbildung 2.1).



	$-R^1$	$-R^2$
1a	−Ac	−Ph
1b	−Ac	−H

1a,**b**

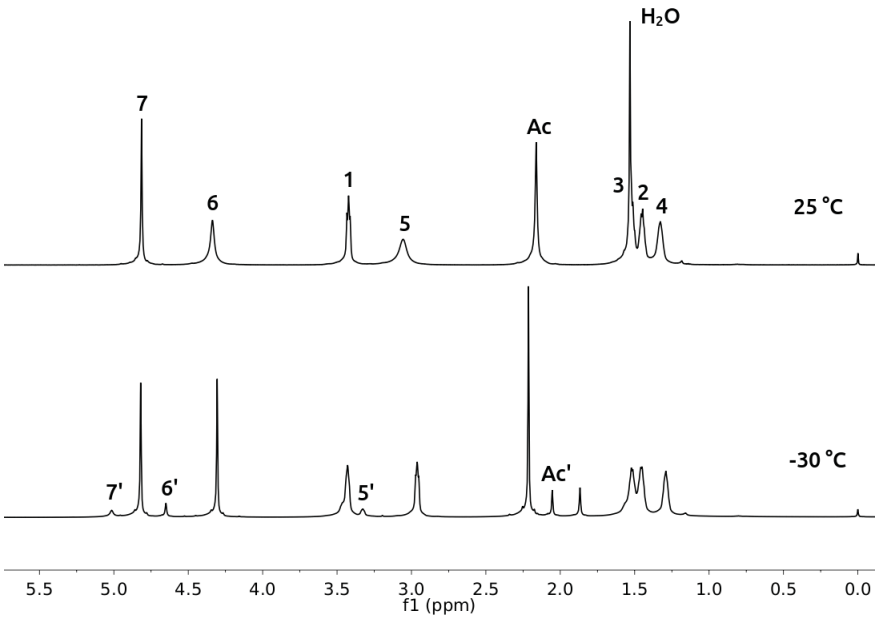


Abbildung 2.1.: VT ^{1}H-NMR Spektren von **1a** in $CDCl_3$ bei 600 MHz. Aromatische Protonen nicht sichtbar.

In Abbildung 2.1 ist zu erkennenen, dass die Signale der Protonen 5, 6, 7 und Ac bei tiefen Temperaturen niedrig populierte Seitenbanden 5', 6', 7' und Ac' bilden, wobei das Verhältnis der Peakintegrale $\frac{X}{X'}$ bei -30°C ca. 1:7 beträgt. Auffällig ist zudem, dass die Signale 5 und 6 bei RT stark verbreitert sind, wohingegen bei tiefen Temperaturen scharfe Peaks beobachtet werden können. Im Falle von Signal 5 werden zusätzlich Kopplungseffekte sichtbar, mit einer Kopplungskonstanten $^3J = 5,47$ Hz. Die Kopplungskonstante von Signal 1 beträgt hingegen $^3J = 5,56$ Hz.

Zur weiteren Untersuchung wurden 2D ^{1}H-NOESY Spektren bei -20 °C aufgenommen.

2.2. Tieftemperatur 2D ^{1}H-NOESY Messungen von 1a

Abbildung 2.3 zeigt ein Tieftemperatur ^{1}H-NOESY Spektrum von **1a** in $CDCl_3$. Die Signale sind tabellarisch in einer NOE Kontaktkarte aufgetragen und teilweise in Abbildung 2.3 graphisch visualisiert.

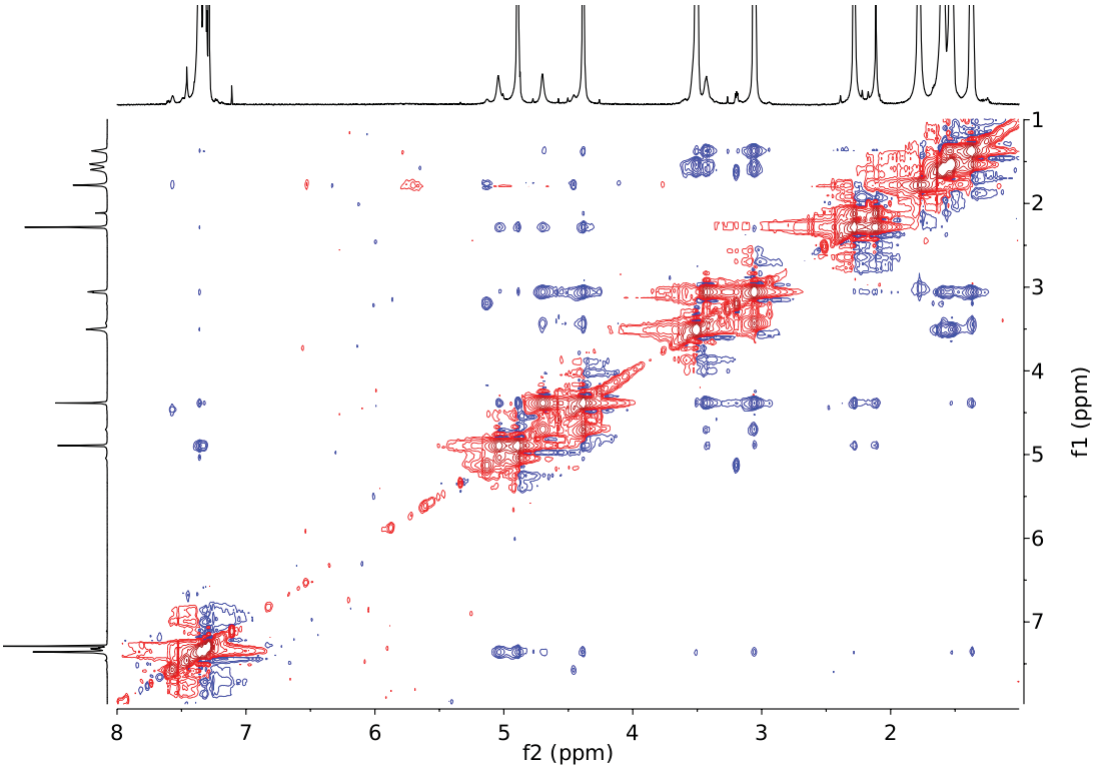


Abbildung 2.2.: 600 MHz ^{1}H-NOESY Spektrum von **1a** in $CDCl_3$ bei -20 °C . Bruker Pulsprogramm: `noesygpphpp`. Mischzeit 200 ms.

Tabelle 2.1.: NOE Kontaktkarte von **1a**. vs=*sehr stark*, s=*stark*, m=*mittel*, w=*schwach*, vw=*sehr schwach*.

Protons	1	2	3	4	5	5’	6	6’	7	7’	Ac
2	vs										
3	s										
4		EXSY									
5		m		s							
5’					EXSY						
6	vw		vw	w	vs	m					
6’				vw	m	w	EXSY				
7					vw	vw	m	w			
7’					vw		w		EXSY		
Ac							m	w	w	w	
Ac’							w		vw		EXSY
Ph	vw	vw		w	vw	vw	w	vw	s	m	

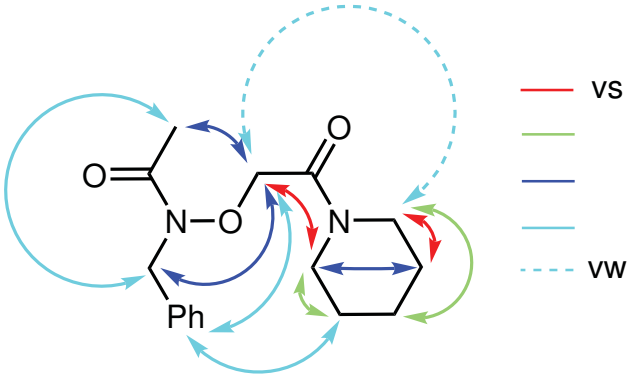


Abbildung 2.3.: Die wichtigsten NOE Signale inklusive Intensität an Strukturformel von **1a** visualisiert.

In Abbildung 2.3 bzw. Tabelle 2.1 ist zu erkennen, dass neben der erwarteten EXSY Signale, ein zusätzliches EXSY Signal zwischen Proton 2 und Proton 4 auftritt. Allerdings könnte der Signalsatz von Proton 2 das Konformersignal überlagern, insofern es sich um eine niedrig populierte Seitenbande handelt.
Um diese Prozesse differenzieren zu können, wurden zunächst mittels Gln. 2.1, 2.2 die enstprechenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt.[33] Das Signal von Proton 4 konnte nicht genauer untersucht werden, da es durch die Überlagerung mit Signal 2 kein diagonales Element $I(X'X')$ aufweist. Daher beschränkt sich die vorliegende Betrachtung auf die verbleibenden Konformersignale (Tabelle 2.2).[34,35]

$$k = \frac{1}{2\tau} \ln \frac{r+1}{r-1} \tag{2.1}$$

$$r = \frac{I_{XX} + I_{X'X'}}{I_{XX'} + I_{X'X}} \tag{2.2}$$

Diese Betrachtung liefert für die Protonensignale 6 und Ac eine identische Geschwindigkeitskonstante. Während das Protonensignal 5, im Vergleich, eine geringere Rate liefert, ergibt sich für die Protonen 7 eine höhere Rate. Da es sich bei den

Tabelle 2.2.: Erhaltene Übergangsraten der Konformerpaare bei -20 °C gemäß Gl.2.1.

Konformerpaare	k [s^{-1}]
5 → 5'	1,64
6 → 6'	2,30
7 → 7'	2,83
Ac → Ac'	2,30

Daten in Tabelle 2.2 um Ein-Punkt Messungen handelt kann der Messfehler nicht angegeben und somit nicht mit Gewissheit zwischen mehereren Prozessen unterschieden werden. Zu beachten ist jedoch, dass die oben angestellten Rechnungen nur für einen Zwei-Seiten Austausch gelten und der ermittelte Wert möglicherweise nicht korrekt ist. Um dies zu prüfen wurden zwei ^{1}H-NOESY Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen und verglichen (Abbildung 2.4).

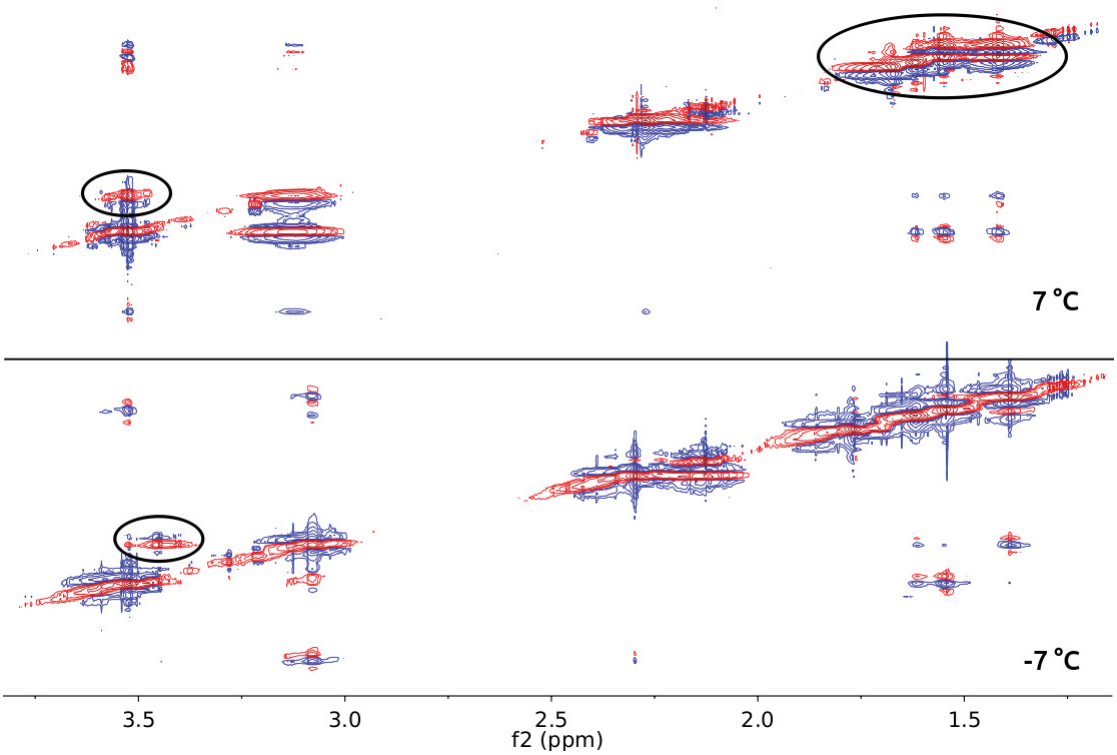


Abbildung 2.4.: Ausschnitt aus ^{1}H-NOESY Spektren von **1a** in $CDCl_3$ bei 500 MHz und unterschiedlicher Temperatur. Gezeigt werden ausschließlich die Signale der Protonen 1, 5, Ac und CH_2−Pip. Bruker Pulsprogramm: `noesyph`

Aus den Spektren ist eindeutig zu erkennen, dass die EXSY Signale von Protonpaar 5 - 5' mit steigender Temperatur deutlich an Intensität zunehmen und die Anzahl der EXSY Signale zwischen den Methylenprotonen des Piperidylrestes wächst, während die EXSY Signale der Protonen Ac, 6, 7 koaleszieren (In Abbildung Abbildung 2.4 sind exemplarisch nur die Protonen Ac gezeigt). Daher handelt es sich wie bereits vermutet um einen zweiten dynamischen Prozess, welcher jedoch wiederum aus mehreren Prozessen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien bestehen könnte. Hierfür sprechen die Tatsachen, dass:

1.) die EXSY Signale des Piperidylrestes graduell mit steigender Temperatur wachsen.
2.) der Signalsatz von Proton 5 bei 25 °C stark verbreitert ist.
3.) bei 25 °C ein EXSY Signal zwischen den Signalen 1 und 5 auftritt.

Diese Befunde weisen darauf hin dass, wie bereits in Ref.[36,37] beschrieben, sowohl eine Inversion des Ringsystems als auch eine Rotation um die Amidbindung vorliegt. Die Daten geben jedoch keinen Hinweis auf den Ursprung des Prozesses welcher die Konformersignale Ac', 6' und 7' erzeugt.

Da die Aufnahme von Tieftemperatur 2D-NOESY Spektren einen großen zeitlichen wie apparativen Aufwand darstellt, wurden zur weiteren Aufklärung dynamische Protonen NMR Messungen durchgeführt um die thermodynamischen Aktivierungsparameter dieses Prozesses zu bestimmen.

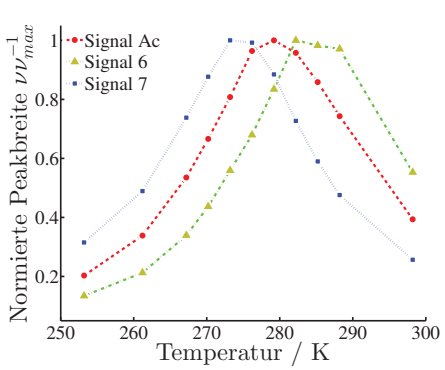
2.3. Aktivierungsenergiebestimmung der Konformer Paare mittels dynamischer ^{1}H-NMR Messungen bei diversen Feldstärken.

Da im vorliegenden Fall die Populationen der Konformersignale ungleich besetzt sind, konnte die Bestimmung der Übergangsraten nicht wie von Gutowsky *et al.* beschrieben durchgeführt werden.[38,39] Daher wurde die von Anet *et al.* beschriebene Methode angewandt,[40] die zur Bestimmung der Übergangsrate die maximale Peakbreite des maximal populierten Konformer Signales heranzieht. Die normierten Peakbreiten wurden gegen die Temperatur aufgetragen, um die entstehenden

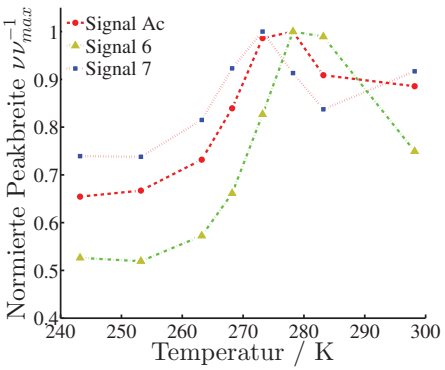
Maxima kenntlich zu machen. Bei maximaler Peakbreite (FWHM) lässt sich die Rate K gemäß Gl. 2.3 berechnen.

$$K = 2\pi|\nu_a - \nu_b| \tag{2.3}$$

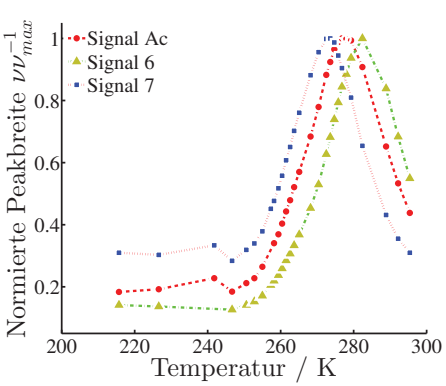
$|\nu_a - \nu_b|$ repräsentiert die chemische Verschiebungsdifferenz in Hz der betrachteten Signale wenn kein Austausch vorliegt.
Die Spektren der VT-^{1}H-NMR Messungen sind in Abbildung 2.7 - Abbildung 2.10 und die gewonnenen Daten in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Zudem sind in Abbildung 2.5 die gemessenen Peakbreiten bei verschiedenen Temperaturen graphisch aufgetragen.



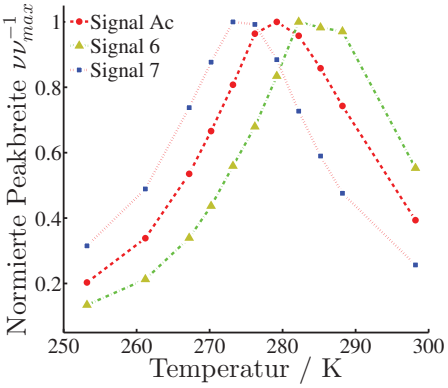
(a) B_0=4,70 T (ν_{p^+} = 200 MHz)



(b) B_0=7,05 T (ν_{p^+}=300 MHz)



(c) B_0=11,47 T (ν_{p^+}=500 MHz)



(d) B_0=14,09 T (ν_{p^+}=600 MHz)

Abbildung 2.5.: Graphische Darstellung der temperaturabhängigen Peakbreiten der Protonensignale Ac, 6, 7 bei verschiedenen magnetischen Feldstärken. ν_{p^+} entspricht der Larmorfrequenz des Protons.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die am 300 MHz NMR Gerät generierten Daten, im Vergleich, qualitatative Defizite aufweisen. Daher wurden diese Daten bei den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt. Mittels Gl.2.3 konnten nun die Geschwindigkeitskonstanten jedes Konformerpaarees berechnet werden. Die Eyring-Gleichung (Gl.2.4) erlaubt es zudem das Gibbs Potential des Übergangszustandes zu bestimmen. Diese Ergbnisse sind in in Tabelle 2.3 tabellarisch zusammengefasst.

$$K = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{2.4}$$

Tabelle 2.3.: Ergebnisse der VT-^{1}H-NMR Messungen bei verschiedenen magnetischen Feldstärken B_0.

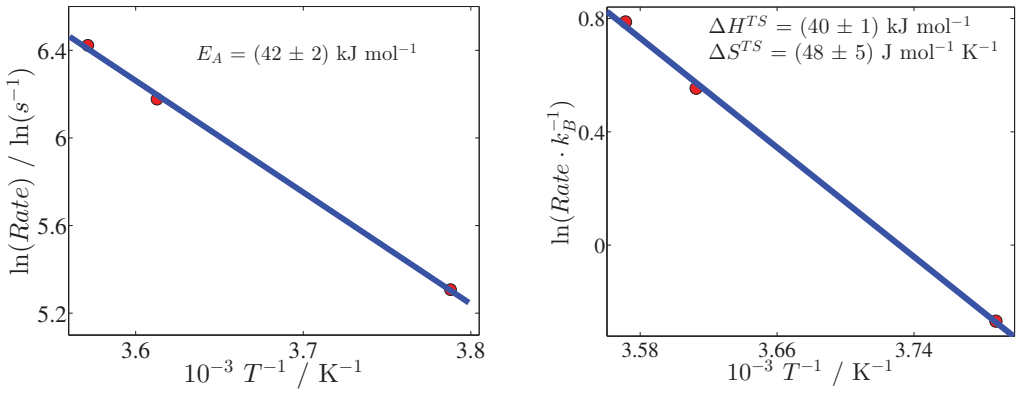
B_0 [T]	Protonen	T(Max. FWHM) [K]	$\Delta\delta^{Max}$ [Hz]	K [s^{-1}]	$\Delta G^{\ddagger}$ [kJ mol^{-1}]
4,70	Ac - Ac'	264	32	201 ± 5	28 ± 3
	6 - 6'	282	74	467 ± 10	27 ± 5
	7 - 7'	273	49	307 ± 5	27 ± 3
11,47	Ac - Ac'	277	77	482 ± 10	28 ± 5
	6 - 6'	282	181	1136 ± 15	26 ± 6
	7 - 7'	274	613	613 ± 10	27 ± 5
14,09	Ac - Ac'	280	98	616 ± 10	27 ± 5
	6 - 6'	283	217	1364 ± 20	26 ± 7
	7 - 7'	274	98	613 ± 10	27 ± 5

Aus den in Tabelle 2.3 gezeigten Daten wurden Arrhenius Diagramme erstellt und die Aktivierungsenergien (Tabelle 2.4) der Konformationsänderungen bestimmt.

Tabelle 2.4.: Bestimmte Aktivierungsenergien E_A der Konformerpaare X - X'. Die angegebenen Fehler wurden graphisch bestimmt.

Konformer Paar	E_A [kJ mol^{-1}]
Ac - Ac'	42 ± 2
6 - 6'	46 ± 7
7 - 7'	30 ± 9

Die Berechnung mittels des Acetylprotonen Signales liefert die geringste Fehlerbehaftung, während die Arrhenius Diagramme der Protonensätze 7 - 7' und 6 - 6' Werte mit großer Ungenauigkeit liefern, jedoch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Aufgrund dessen sind im Folgenden lediglich das Arrhenius- und Eyring Diagramm von Proton Ac dargestellt (Abbildung 2.6).



(a) (b)

Abbildung 2.6.: (a) Arrhenius Diagramm der Bindungsrotation und erhaltene Aktivierungsenergie E_A.
(b) Eyring Diagramm der Bindungsrotation sowie erhaltene Parameter $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$. Berechnung beider Diagramme erfolgte ausgehend von Protonensatz Ac.

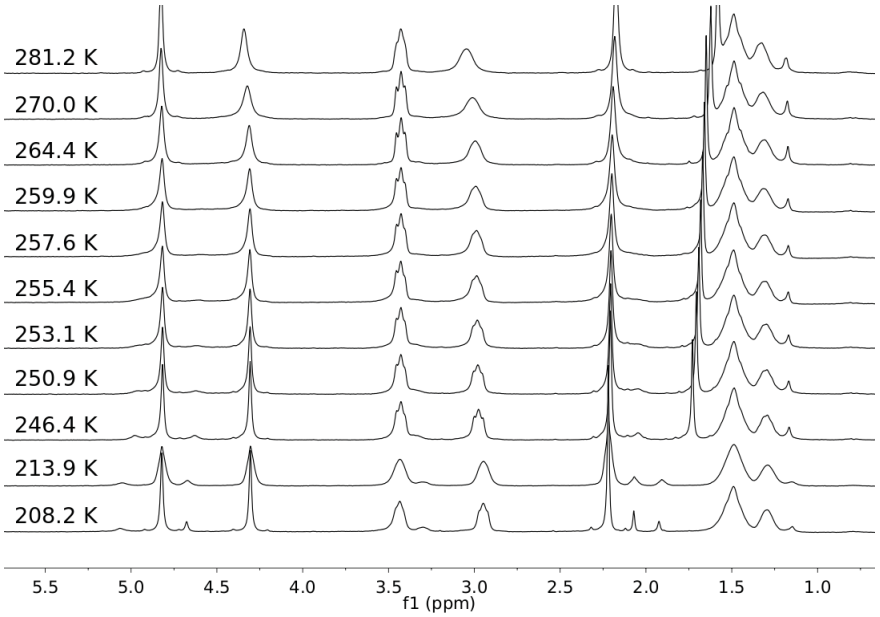


Abbildung 2.7.: 200 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 208,2 - 281,2 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar.

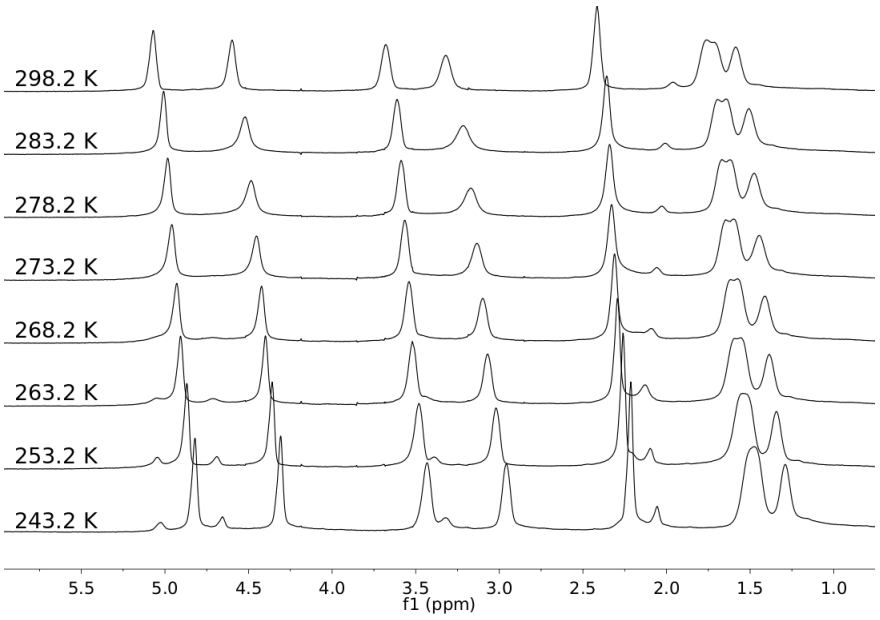


Abbildung 2.8.: 300 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 243,2 - 298,2 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar.

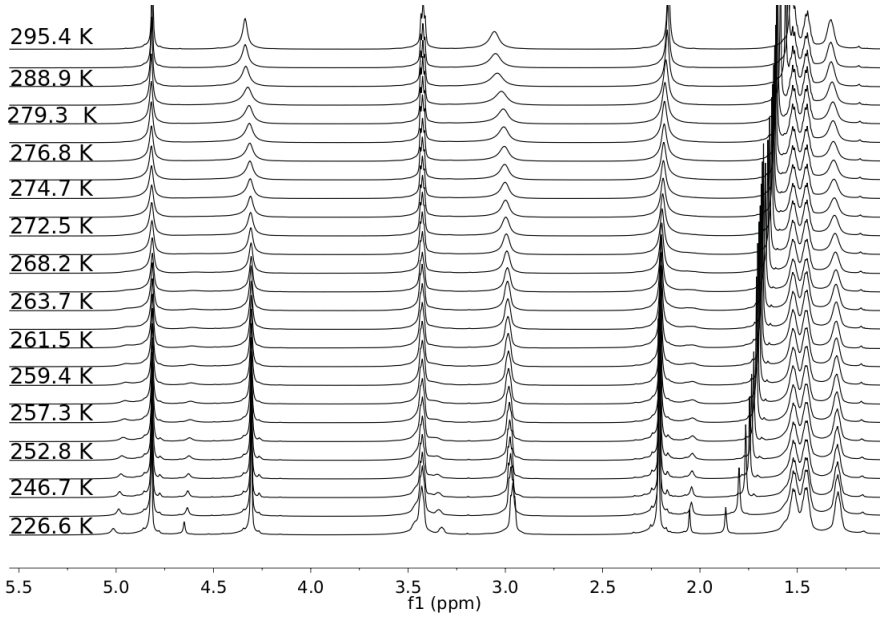


Abbildung 2.9.: 500 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 253,2 - 298,2 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar.

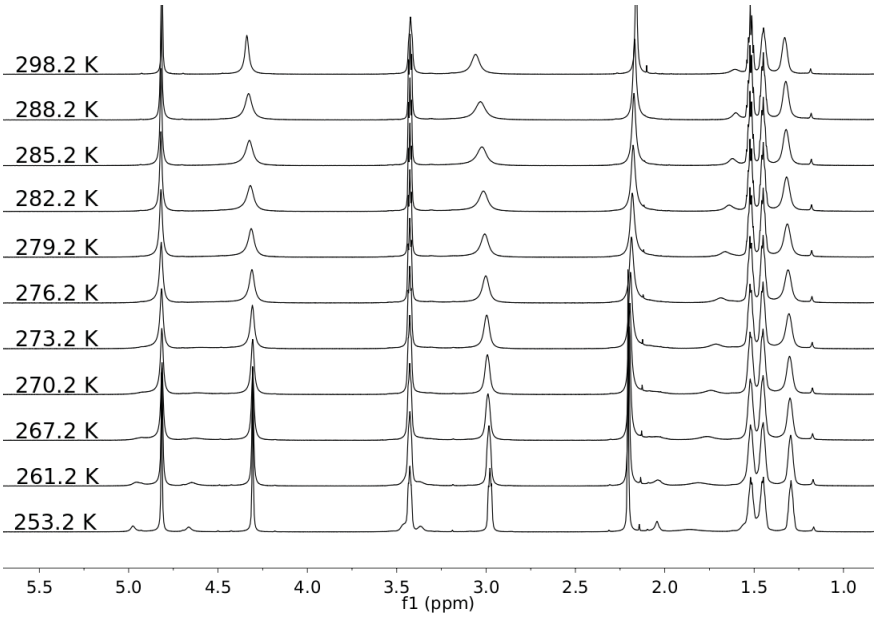


Abbildung 2.10.: 600 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 226,6 - 295,4 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar.

Zusammengefasst kann die Konformationsänderung durch die in Tabelle 2.5 dargestellten thermodynamischen Parameter.

Tabelle 2.5.: Zusammenfassung der ermittelten thermodynamischen Parameter der Konformationsänderung.

E_A [kJ mol^{-1}]	$\Delta H^{\ddagger}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta G^{\ddagger}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta S^{\ddagger}$ [J K^{-1}mol^{-1}]
42 ± 2	40 ± 2	28 ± 4	48 ± 5

2.4. Diskussion der Ergebnisse

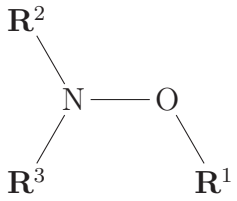
Die Aktivierungsparameter der Konformationsänderung konnten mittels dynamischer Protonen NMR Messungen bestimmt werden und lassen den Schluss zu, dass die Signale Ac', 6' und 7' durch den gleichen Prozess verursacht werden. Eine Beteiligung des Piperidylrestes kann ausgeschlossen werden, da dieser Prozess bei 7 °C keine ESXY Signale zeigt, während die EXSY Signale der Protonensätze Ac - Ac', 6 - 6' sowie 7 - 7' bei diesen Temperaturen detektierbar sind (Abbildung 2.4). Auf Grundlage der Werte aus Tabelle 2.2 (Signal 5) ergibt sich für die Konformationsänderung des Piperidylrestes eine freie Enthalpie des Übergangszustandes $\Delta G^{\ddagger}$ von $\approx$ 2.4 kJ mol^{-1} und liegt damit im energetischen Bereich einer Ringinversion.[39,41]

Daher beschränken sich die Ursachen auf die direkten Substituenten des zentralen Hydroxamat-Stickstoffatoms, d.h. Rotation der N-Acetylgruppe oder Rotation um die N−O-Bindung.

Die Rotationsbarriere $\Delta G^{\ddagger}$ der Amidbindung in N,N-Dimethyl-formylamiden liegt im Bereich von 83 kJ mol^{-1} mit einer Aktivierungsenergie $E_a \approx$ 83 kJ mol^{-1} (DMF).[39,42] Diese hohe Rotationsbarriere ist bedingt durch die Wechselwirkung des π^*_{C-O} Orbitales mit dem einsamen Elektronenpaar des zentralen Stickstoffatomes n_N. Theoretische Studien von Olivato *et al.* zeigten, dass die Einbringung einer Methoxygruppe am zentralen N-Alkyl-Amid-Stickstoff zu einer erhöhten Ionisierungsenergie des Stickstoffelektronenpaares n_N führt und gleichzeitig die Elektronenaffinität des π^*_{C-O} Oribitales erhöht. Diese gestiegene Ionisierungsenergie des einsamen Elektronenpaares n_N führt unmitelbar zu einer geringeren Interaktion mit dem π^*_{C-O} Orbital.[37,43] Daher kann eine Erniedrigung der entsprechenden Bindungsrotationsbarriere durchaus die Folge dieser Interaktion sein. In

Anbetracht des Vergleichwertes vom DMF ist eine derartige Enrgieerniedrigung jedoch fragwürdig.

Studien von Chervin und Sutherland *et al.* haben 1967 und 1981 analoge Substanzen (siehe Tabelle 2.6) bezüglich möglicher Rotationsbarrieren der N−Acyl Bindung bzw. der N−O Bindung untersucht.[44,45] Die Ergbnisse dieser Studien sind zusammengefasst in Tabelle 2.6.



	$-\mathbf{R}^1$	$-\mathbf{R}^2$	$-\mathbf{R}^3$
4	−COPh	−Bz	−COPh
5	−Ac	−Bz	−Ac
6	−COBz	−Ph	−COBz
7	−COPh	−Me	−COPh
8	−Ac	−Me	−Ac
9	−Me	−Ac	$-C_2H_4COOMe$
10	−Me	$-CF_3CO$	$-C_2H_4COOMe$
11	−Me	−PhMeCH−NHCO	$-C_2H_4COOMe$
12	−Me	$-CMe_2CH_2CO_2Me$	−Ts
13	−Me	$-CH_2CO_2Me$	−Ts

Tabelle 2.6.: Aktivierungsparameter der Substanzen **4-5**. Daten entnommen aus.[44,45] (k.A. = keine Angaben)

Substanz	Bindung	P_A	P_B	T_C / °C	$\Delta G^\ddagger$ / kJ mol^{-1}	E_A / kJ mol^{-1}	Ref.
4	N−O			ca. -65	ca. 41	ca. 61	[44]
5	N−O			-71 ± 3	40,0 ± 1		[44]
6	N−O			-69 ± 3	40,0 ± 1.3		[44]
7	N−CO	0,80	0,20	-75 ± 5	44.0 ± 0.4		[44]
8	N−CO	0,17	0,83	-16 ± 2	55,0 ± 0.4	63,2	[44]
9	N−CO	k.A.	k.A.	37,5	66,2 ± 1		[45]
10	N−CO	k.A.	k.A.	48,5	68,3 ± 1		[45]
11	N−CO	k.A.	k.A.	-28,5	51,5 ± 1		[45]
12	N−O	k.A.	k.A.	-4	60,0 ± 1		[45]
13	N−O	k.A.	k.A.	ca. -34	ca. 55		[45]

In Tabelle 2.6 finden sich die in **1a** bestimmten Aktivierungsparameter nicht wider. Es ist jedoch ersichtlich, dass keine der Modellsubstanzen die tatsächlich vorliegenden elektronischen Verhältnisse in **1a** widerspiegelt und deren thermodynamischen Parameter lediglich als Tendenzen zu deuten sind.

Die Substanzen **4**-**6** zeigen die geringsten $\Delta G^{\ddagger}$ Werte für eine N−O Bindungsrotation. Diese zeigen eine ähnliche Situation wie in in **1a**, bis auf den O-substituierten π-Akzeptor. Die höchsten $\Delta G^{\ddagger}$ Werte für eine N−O Bindungsrotation wurden für die Verbindungen **12**-**13**. Allerdings sollten diese Verbindungen im Gegensatz zu **1a** eine ausgeprägte pyramidale Konformation des zentralen Stickstoffatoms zeigen. Aus diesem Grund sind sie nicht vergleichbar mit **1a**, da in diesem Falle eine Rotationsversion vorliegt.[37,46] Interessanterweise berichten die Autoren Chervin und Sutherland, dass die Einführung einer N-substituierten Methylgruppe (**7**,**8**) die N−Acyl Bindungsrotation begünstigt, während die N−O Bindungsrotation nicht zu beobachten ist. Sofern dies zutrifft, hängt die Rotationsbarriere offenbar u.a. von der π-Akzeptorstärke der N,O Substituenten ab.

Raban und Kost[47] haben 1972 ein cyclisches, annährend planares Hydroxylamin-Derivat synthetisiert, um die Stickstoffinversion energetisch soweit abzusenken, dass diese im NMR Spektrum nicht mehr detektierbar ist. Diese bestimmten ein Gibbs-Potential des Übergangszustandes $\Delta G^{\ddagger}$ der N−O Rotation von 36 - 39 kJ mol^{-1}.[47,48] Da die Autoren keine Angaben bzg. anderer thermodynamischer Größen bereitstellten, ist dieser Wert zwar nicht vergleichbar, jedoch ist dieser Wert deutlich geringer als der einer Acetylgruppen-Rotation.

Da diese Daten keine eindeutigen Rückschlüsse zulassen,soll anhand einer Kristallstruktur (Abbildung 2.11) der Substanz **1b** die Bindungssituation am zentralen Stickstoffatom mittels der Bindungslängen (Tabelle 2.8) und Winkel (Tabelle 2.7) genauer untersucht werden.[32]

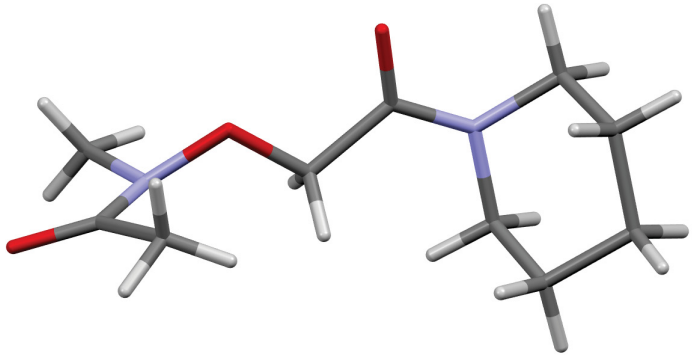


Abbildung 2.11.: Kristallstruktur von Substanz **1b** (CCDC 1508157, Ref. Code: TANDEU).[32]

Tabelle 2.7.: Ausgewählte Bindungswinkel basierend auf Kristallstruktur Messungen von **1b**.

Atome	Bindungswinkel [°]
C1-N1-C5	112.63(10)
C6-N1-C1	123.26(11)
C6-N1-C5	118.64(11)
O2-N2A-C8	122.1(2)
C9-N2B-O2	121.9(3)

Anhand der Bindungswinkel O2-N2A-C8 sowie C9-N2B-O2 lässt sich schlussfolgern, dass der N-Alkoxy-N-Alkylamid Rest mutmaßlich nur eine geringe Pyramidalität aufweist, dessen Inverionsbarriere unter den gewählten Bedingungen nicht detektierbar ist. In N-Acetylhydromasäure besitzt dieser Winkel einen Wert von 115.3 °.[46]

Die N2A-C10A bzw. N2B-C10B Bindung besitzt hingegen annäherend den gleichen Wert wie der bei N-Acetylhydromasäure (1.368 $\AA$) gemessene und zeigt deutlichen Doppelbindungscharakter. Eine typische N(sp^3)-C(sp^2) Bindungslänge beträgt 1.416 $\AA$.[46]

Tabelle 2.8.: Ausgewählte Bindungslängen basierend auf Kristallstruktur Messungen von **1b**.

Atome	Bindungslänge [$\AA$]
N1-C1	1.4692(17)
N1-C5	1.4707(16)
N1-C6	1.3524(17)
N2A-C8	1.468(4)
N2A-C10A	1.366(7)
N2B-C9	1.457(4)
N2B-C10B	1.355(7)
O2-N2A	1.448(3)
O2-N2B	1.463(3)

Im Gegensatz zu N-Acetylhydromasäure (1.403 $\AA$[46]) ist die N−O Bindung in **1b** stark verlängert, sodass die Rotationsbarriere dieser Bindung gesenkt sein sollte.

Fraglich is ob diese Verhältnisse auch für **1a** zutreffen. Im Vergleich mit **4-6** wird deutlich, dass sterische Effekte offenbar keinen großen Einfluss auf die Rotationsbarriere haben. Interessanterweise scheinen gemäß Tabelle 2.6 substituierte N-Alkylreste die N-Acyl Bindungsrotation zu begünstigen. Im Gegensatz dazu zeigt **1b**, laut Kristallstruktur, eine Verlängerung der N-O Bindung.

Auch wenn die bestimmten Aktivierungsparameter nicht direkt mit den ermittelten Parametern der Referenzensubstanzen übereinstimmen, so deutet qualitatativ betrachtet die Datenlage auf eine Rotation der N−O-Bindung hin. Zum einen ist aus den 2D ^{1}H-NOESY Daten (Tabelle 2.1,Abbildung 2.3) keine sichtbare Distanzänderung zwischen den beteiligten Protonen 6, 7 und Ac ersichtlich (Was nur im Falle einer Stickstoffinversion ($\Delta S^{\ddagger} \approx 0$)[39] oder N−O-Bindungsrotation zuträfe) und zum anderen deutet die Datenlage der Referenzensubstanzen auf eine deutlich geringere Energiebarriere der N−O-Bindungsrotation hin. Die in der Kristallstruktur von **1b** beobachtete verlängerte N−O-Bindung stützt diese Vermutung.

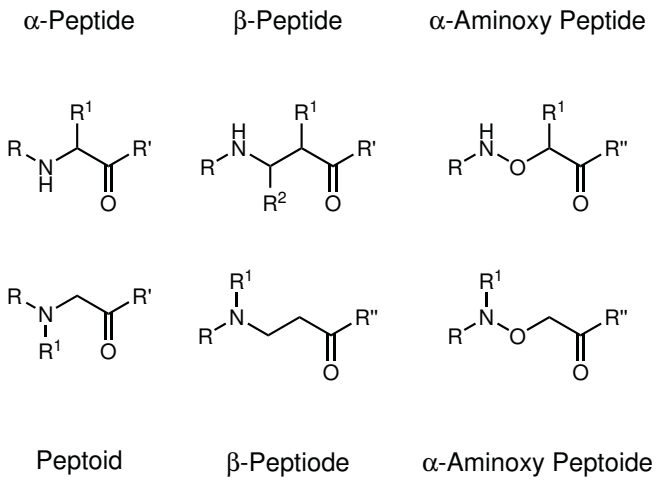
Die im Rahmen dieser Studie angefertigten Molekulardynamik Simulationen des Arbeitskreises von Herrn Prof. Gohlke bestätigen diese Vermutung. Diese fanden in der Modellsubstanz N,N-Dimethyl-2-((N-methylacetamido)-oxy)acetamid eine Rotationsbarriere der N-Acetyl-Gruppe von ca. 126 kJ mol^{-1}, wohingegen

für die Rotationsbarriere der N−O Bindung in **1a** eine Aktivierungsenergie von ca. 40 kJ mol^{-1} benötigt wird. Dies entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem experimentell ermittelten Wert von 42 kJ mol^{-1}.[32]

Im weiteren Verlauf der Studie wurden Tetra- wie Haxamere von substituierten Hydroxylaminen hergestellt um peptidähnliche Substanzen (Peptoide/Peptidomimetika) zu generieren. Die Untersuchung dieser Substanzen wird im folgenden Kapitel separat behandelt.

3. Konformationsanalyse eines α-Aminoxy-Peptoid Tetra- und Hexamers in Lösung

Peptoide sind peptidähnliche Substanzen die, je nach Substitutionsmuster in verschiedene Klassen eingeteilt werden können:[49]



Schema 3.1: Substitutionsmuster diverser Peptoide, sowie entsprechende Nomenklatur.[49]

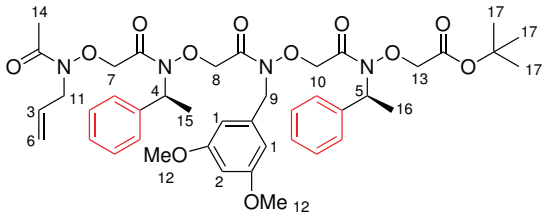
Wie bereits mehrfach gezeigt wurde,[49–51] bilden Peptoide wie Peptide helikale Strukturen aus und werden daher als potenzielle pharmazeutische Wirkstoffe diskutiert.[52,53]

Im Arbeitkreis von Dr. Hansen wurden, mittels der im vorherigen Kapitel vorgestellen Substanzklasse, α-Aminoxy-Peptoid Oligomere generiertt. Deren Konformationen galt es mittels 2D-NMR Messungen zu bestimmen. Parallel zu diesen

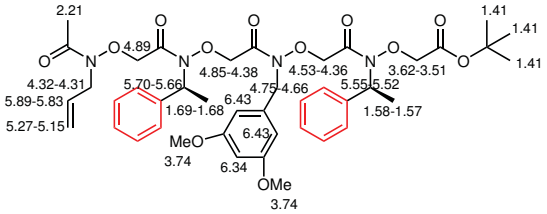
Untersuchungen wurden Molekulardynamik Simulationen im AK von Prof. Holger Gohlke durchgeführt.

3.1. 2D-NOESY Untersuchungen von 2

Abbildung 3.1 zeigt die Strukturformel des untersuchten Tetramers **2**, sowie die chemische Verschiebung der Protonensignale.



(a) Nummerierung des Moleküls



(b) Chemische Verschiebungen δ von ^{1}H in ppm

Abbildung 3.1.: Strukturformel von **2** mit Nummerierung und ^{1}H-NMR shifts.

Dieses Experiment wurde zur Bestimmung räumlich benachbarter Protonensätze ($d \leqslant 5$) durchgeführt. Dazu wurde **2** in $CDCl_3$ gelöst, entgast und bei 298 K vermessen. Das entsprechende 2D ^{1}H-NOESY Spektrum ist in Abbildung 3.2 dargestellt, während Abbildung 3.3 eine Vergrößerung der Signalsätze der Rückrat-Protonen zeigt.

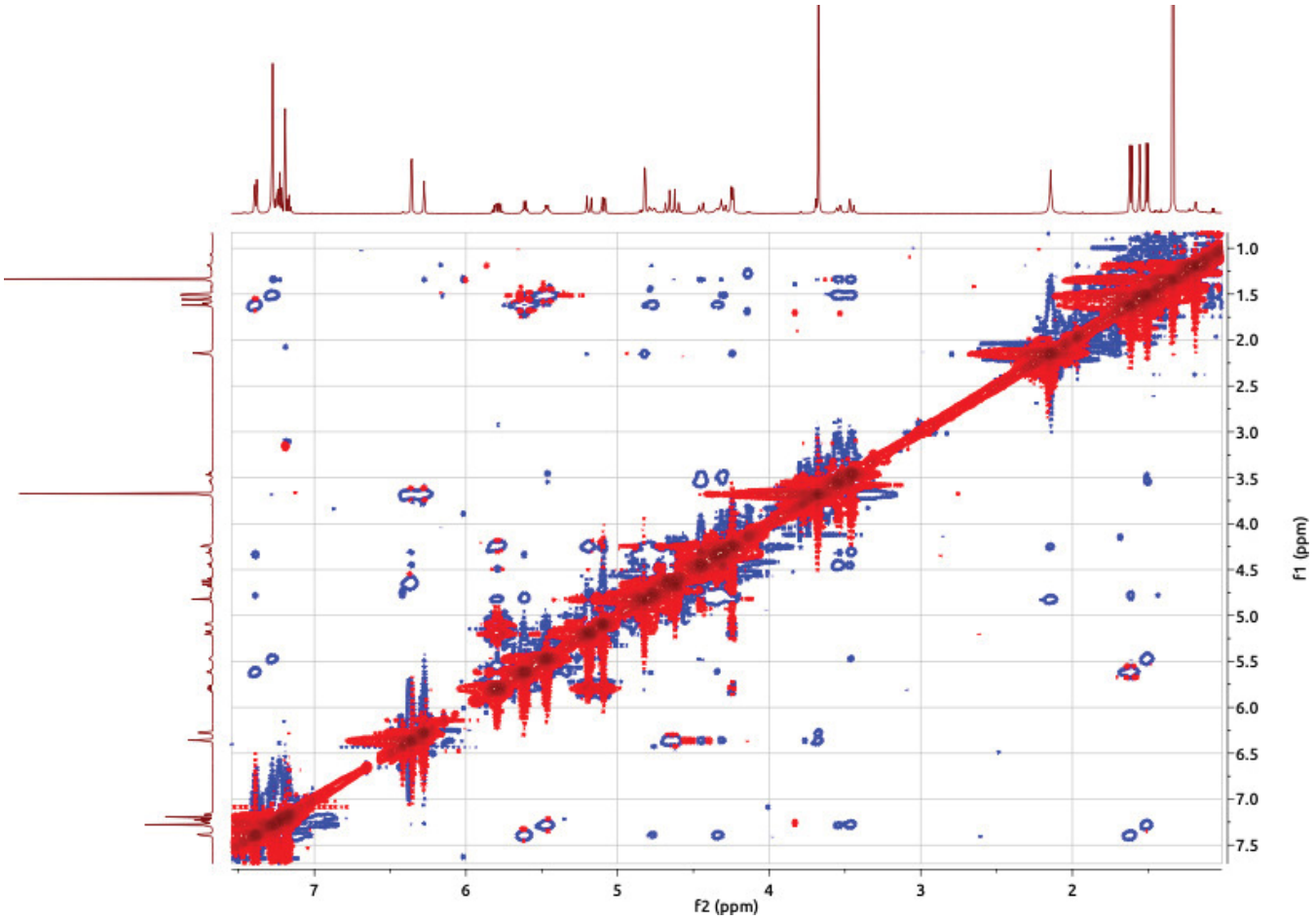


Abbildung 3.2.: 2D ^{1}H-NOESY Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25°C und 600 MHz.

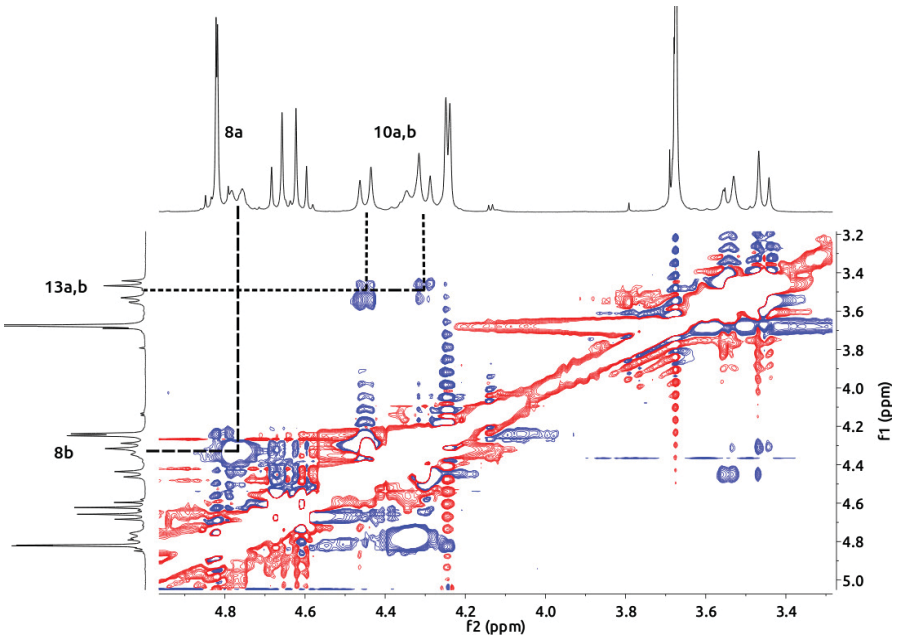


Abbildung 3.3.: Vergrößerung der Rückrat-Protonen Signale im 2D-^{1}H-NOESY Spektrum von **2** (Abbildung 3.2). 8 a und 8 b zeigen starke geminale Kopplung.

Auffällig ist dass, keinerlei Kohärenzen zwischen Seitenketten-Signalen detektiert wurden, allerdings stets triviale NOE Signale zwischen Rückrat und Seitenketten. Entlang des Rückrats wurden Kreuzsignale zwischen den Protonensätzen 7 a, b →14, 7a,b →3, 10 a, b →13 a, b und 13 a, b →17 detektiert. Da die CSD (chemical shift difference) zwischen der Protonensätze 7 a, b und 8 a sehr gering ist und das Signal von 8 b zusätzlich mit dem Signal von Proton 10 b überlagert, kann keine Aussage über deren dipolare-Kopplungen miteinander gemacht werden. Eine weitere Auffälligkeit ist die große diastereotope Aufspaltung (siehe Abbildung 3.3) von 8 a und 8 b ($\Delta\nu$ = 262.9 Hz), was die Vermutung zulässt, dass die chemische Umgebung beider Protonen sehr unterschiedlich ist.

3.2. 2D-NOESY Untersuchungen von 3

Die Strukturformel von **3** ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die chemischen Verschiebungen der Protonenätze in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Das 2D-NOESY Spektrum von **3** ist in Abbildung 3.5 dargestellt, sowie eine Vergrößerung der Rückrat-Protonen in Abbildung 3.6.

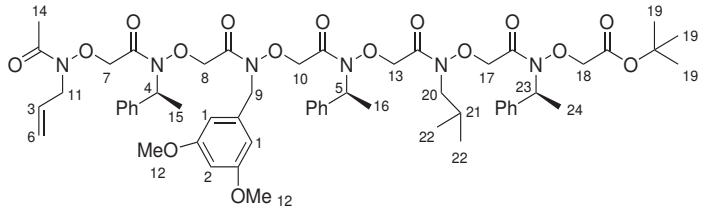


Abbildung 3.4.: Strukturformel mit Nummerierung von **3**.

Tabelle 3.1.: Chemische Verschiebung der Protonen in **3** in $CDCl_3$ bei 25°C und 600 MHz, inklusive Kopplungskonstanten J sowie Integral.

Proton/-en	Chemische Verschiebung δ [ppm]
Ar	7,44 - 7,22 (m, 15H)
1	6,43 (d, J = 2,2 Hz, 2H)
2	6,34 (t, J = 2,2 Hz, 1H)
3	5,88 - 5,81 (m, 1H)
4	5,65 (q, J = 7,0 Hz, 1H)
5, 23	5,61 - 5,54 (m, 2H)
6 a	5,26 - 5,23 (m, 1H)
6 b	5,15 - 5,13 (m, 1H)
7, 8 a	4,72 - 4,69 (m, 3H)
9, 10 a	4,90 - 4,84 (m, 3H)
10 b, 8 b, 17 b, 13 b	4,53 - 4,43 (m, 4H)
11 a, b	4,29 (d, J = 5,9 Hz, 2H)
12	3,72 (s, 6H)
13 b	4,24 - 4.21 (m, 1H)
14	2,20 (s, 3H)
15, 24	1,63 - 1,61 (m, 6H)
16	1,66 (d, J = 7,1 Hz, 3H)
17 a	4,61 (d, J = 16,2 Hz)
18 a	3,93 (d,J = 15,6 Hz, 1H)
18 b	3,85 (d, J = 15,6 Hz, 1H)
19	1,41 (s, 9H)
20	3,44 - 3,35 (m, 2H)
21	2,04 - 1,97 (m, 1H)
22	0,85 (t, J = 6,5 Hz, 6H)

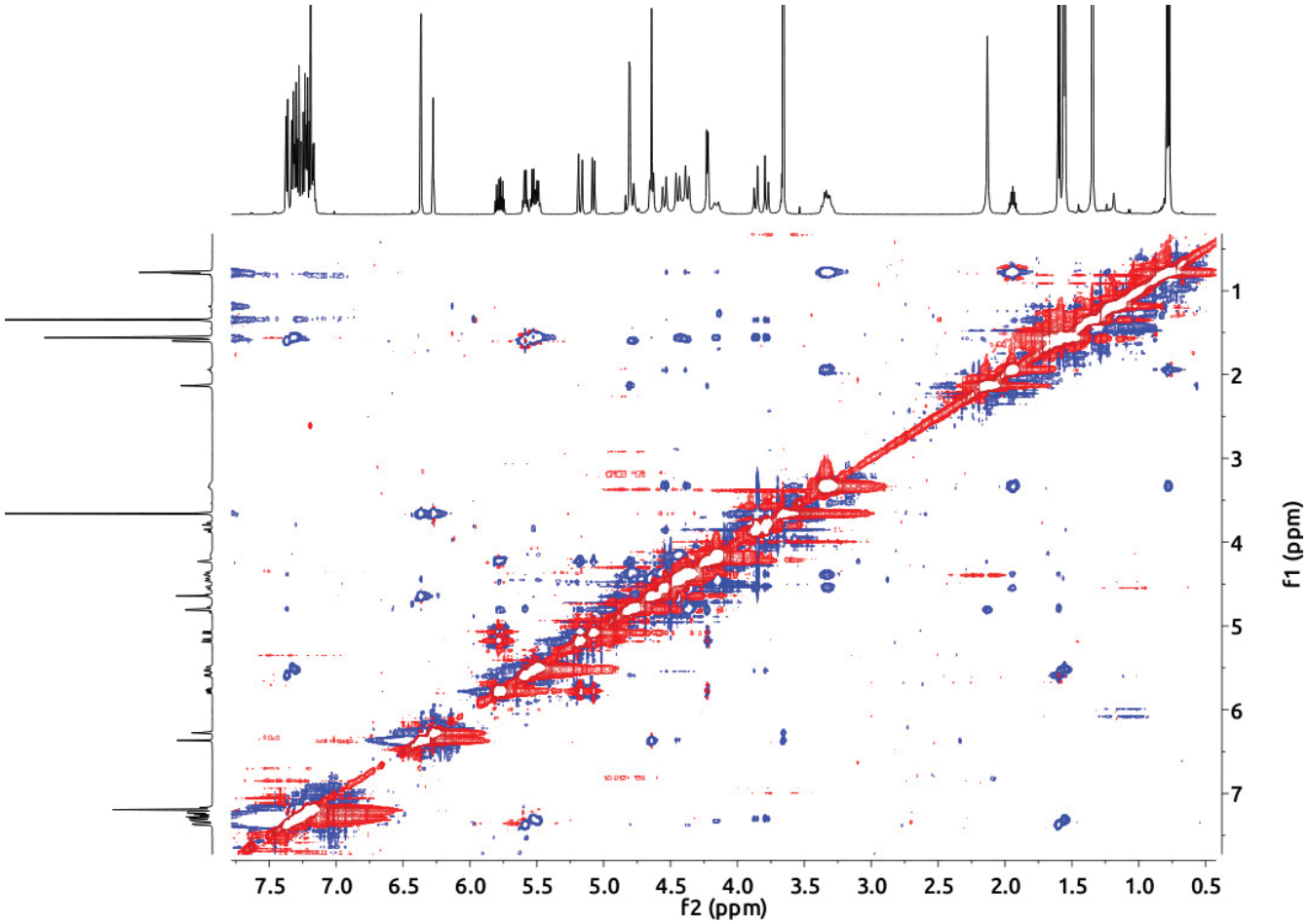


Abbildung 3.5.: 2D-^{1}HNOESY Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25°C und 600 MHz.

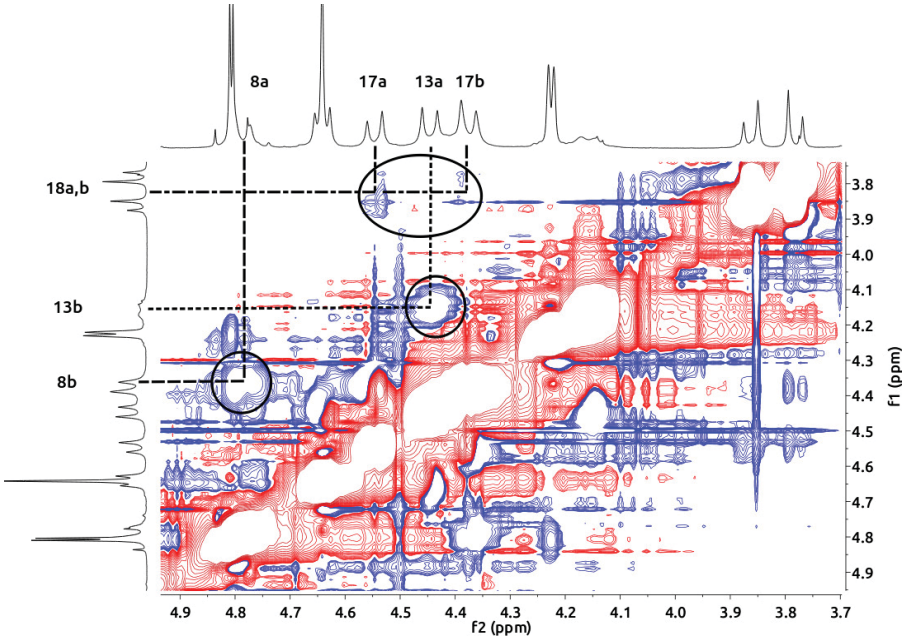


Abbildung 3.6.: Vergrößerung der Rückrad-Protonen Signale im 2D-^{1}H-NOESY Spektrum von **2** (Abbildung 3.5).

Wie bereits bei **2** finden sich im Spektrum keine Hinweise auf eine NOE Wechselwirkung der Seitenketten-Protonen, zudem ist der Bereich der Rückrat-Protonen nun noch stärker überlagert, sodass auch hier die Konnektivität dieser nur eingeschränkt angegeben werden kann. Die diastereotopen Signale 8 a, b weisen eine leicht geringere CSD auf als in **2** ($\Delta\nu$ = 254.78 Hz) dafür weist nun auch der Protonensatz 13 eine stark erhöhte Aufspaltung auf ($\Delta\nu$ = 176.85 Hz).

3.3. Longitudinale Relaxation in 3

Die zeitabhängigen Signalamplituden $A_d(\tau_m)$ (Diagonalpeak) und $A_c(\tau_m)$ (Crosspeak) im 2D-NOESY sind gegeben durch:

$$A_d(\tau_m) = \cosh(R_{cross}\tau_m)\exp(-R_{auto}\tau_m) \tag{3.1}$$

$$A_c(\tau_m) = \sinh(R_{cross}\tau_m)\exp(-R_{auto}\tau_m) \tag{3.2}$$

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beruht die Messung des Kern-Overhauser Effektes auf longitudinalem Magnetisierungstransfer während der Mischzeit τ_m.

Aus Gln.3.1, 3.2 geht hervor, dass die Amplitude der Signale stets durch Autorelaxation verringert wird. Da in dem gemessenen 2D-NOESY Spektren die Backbone-Protonen sowie die Seitenketten von **2**,**3** fast keinerlei Crosspeaks zueinander enthielten, wurde mit T_1 die Größenordnung der Autorelaxation ermittelt. Das Inversion Recovery Experiment ist in Abbildung 3.7 dargestellt und eine Zusammenfassung der ermittelten Relaxationszeiten in Tabelle 3.2.

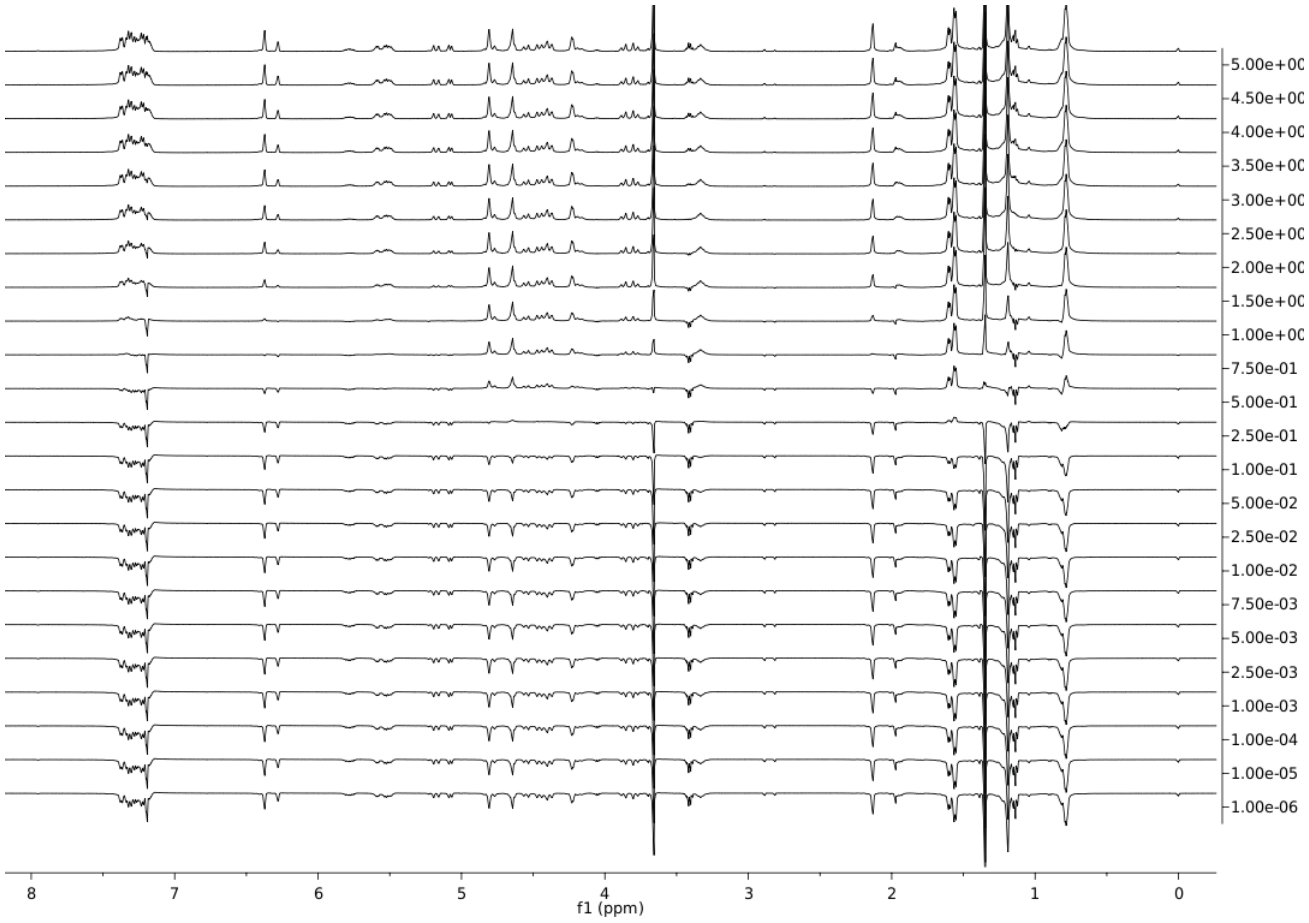


Abbildung 3.7.: Inversion Recovery Experiment von **3** in $CDCl_3$ bei 25°C und 500 MHz.

Es ist ersichtlich, dass die Rückrat-Protonen wesentlich geringere Relaxationszeiten als der Großteil der Seitenketten-Protonen besitzen, was gemäß Gln.3.2,3.1 zu einer Verringerung von Signalamplituden im 2D-NOESY Experiment führt.

Tabelle 3.2.: Erhaltene longitudinale Protonen-Relaxationszeiten T_1 in **3**.
* Werte wurden aus Durchschnittsintegral berechnet.

Protonen	T_1 [s]
1	1,6
2	1,6
3	2,2
4,5,23*	1,1
6	1,4
Backbone(7,8,10,13,17,18)*	0,4
11	0,9
12	1,0
14	1,3
15,16,24*	0,6
19	0,9
20,21*	0,4
22	0,7

Da T_1 u.a. ein Maß der Rotationskorrelationszeit τ_c darstellt, geben die ermittelten longitudinalen Relaxationszeiten Hinweise auf die Flexibilität der Molekülreste. Die auffällig kurzen Relaxationszeiten der Rückrat-Protonen deuten darauf hin, dass diese in ihren Rotationsbewegungen, relativ zu den Protonen der Seitenketten, stark eingeschränkt sind und eine "starre" Konformation bilden.[54,55]

3.4. Diskussion der Ergebnisse

Die erhobenen Daten lassen keine eindeutige Aussage über die Konformationen von **2** und **3** in Lösung zu. Beiden gemein ist der Umstand, dass beide Verbindungen fast ausschließlich triviale NOE Signale zeigen, was anhand von longitudinalen Relaxationzeiten der Protonen in **3** untersucht wurde. Wie in Tabelle 3.2 dargestellt, zeigen die Backbone-Protonen die geringste longitudinale Relaxationszeit, was auf eine sehr starre Konformation schließen lässt.[54,55]
Unterstellt man ein derartiges Verhalten auch **2** (Für eine Messung stand nicht mehr genug Substanz zur Verfügung) und zieht außerdem die großen geminalen Kopplungen der Backbone Protonen in Betracht, so handelt es sich um eine starre Konformation mit stark unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Diese Eigenschaften decken sich mit denen, die man bei Anwesenheit einer Helix-Struktur er-

warten würde, wofür allerdings keine direkten Beweise existieren. Vernachlässigt wurde die Betrachtung zusätzlicher Mechanismen die zur longitudinalen Relaxation beitragen, wie beispielsweise CSA (*Chemical Shift Anisotropy*) oder Spinrotation.[13]

3.5. Zusammenfassung

Mittels der vorliegenden NMR Studie konnte nicht eindeutig gezeigt werden in welcher Konformation die beiden oligomeren Verbindungen **2**,**3** in Lösung vorliegen. Es konnten lediglich Indizien gefunden werden, die die Bildung einer helikalen Struktur implizieren. Der Beweis konnte weder durch 1D- noch 2D-NOESY Experimente, wie z.B. NOESY Signale zwischen "gestapelten" Substituenten der Helix, erbracht werden. Dennoch konnte mittels dieser Untersuchungen gezeigt werden, dass zumindest terminale Reste von **2** und **3** eine *cis*-Peptoid Konformation einnehmen. Die MD-Simulationen ergaben schließlich helikale Konformationen beider Oligomere.

Die Untersuchung des Monomeres **1a**, mittels dynamischer 1D ^{1}H-NMR Messungen sowie 2D-NOESY Daten, lieferte die thermodynamischen Aktivierungsparameter der detektierten Konformationsänderung sowie indirekte Hinweise auf den Ursprung dieses Prozesses. Dieser konnte aufgrund der parallel durchgefÃ¼hrten MD-Simulationen, eindeutig als N−O Bindungsrotation identifiziert werden.

Teil II.

PFG-NMR Studien zur Gastdiffusion in heterogenen, porösen Materialien.

4. Grundlagen der Diffusion sowie deren Erfassung mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie

4.1. Freie, isotrope Diffusion

Die mathematische Beschreibung der Diffusion basiert auf dem ersten Fickschen Gesetz, Gl.(4.1).[56,57]

$$\vec{J}(\vec{r},t) = -\hat{D}\nabla c(\vec{r},t) \tag{4.1}$$

Dieses beschreibt einen Fluss $\vec{J}$ entlang eines Konzentrationsgradienten, in Richung des Konzentrationsgefälles, am Ort $\vec{r}$ mit dem Diffusionstensor $\hat{D}$, dessen Diagonalelemente ($\hat{D}_{ii}$, $i = x, y, z$) als Diffusionskoeffizienten in Richung i bezeichnet werden.
Gemäß des Kontinuitätstheorems (Gl.(4.2)) kann Gl.(4.1), im Falle isotroper Diffusion, umgeformt werden zu Gl.(4.3).

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = -\nabla \vec{J}(\vec{r},t) \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{D}\Delta c(\vec{r},t) \tag{4.3}$$

Wobei Δ den Laplace-Operator ($\nabla^2 = \Delta$) repräsentiert. Im Falle anisotroper Diffusion geht Gl.(4.3) über in Gl.(4.4).

$$\frac{\partial c(\vec{r},t)}{\partial t} = \nabla \hat{D}\nabla c(\vec{r},t) \tag{4.4}$$

Die Lösung der Differentialgleichung Gl.(4.3) hinsichtlich Selbst-Diffusion, erfordert eine allgemeinere Betrachtung der Diffusion, mittels des Konzeptes von Diffusionspropagatoren, da in solchen System keine Konzentrationsgradienten existieren. Ein Propagator $\mathbf{P}(\vec{r_0}, \vec{r_1}, t)$ beschreibt die bedingte Wahrscheinlichkeit ein diffundierendes Partikel mit Startpunkt $\vec{r_0}$ nach einer Zeit t am Ort $\vec{r_1}$ zu finden. Die absolute Wahrscheinlichkeit $\mathbf{P}(\vec{r_1}, t)$ ein diffundierendes Partikel nach einer Zeit t am Ort $\vec{r_1}$ zu finden, ergibt sich aus Gl.(4.5).[56,57]

$$\mathbf{P}(\vec{r_1}, t) = \int \rho(\vec{r_0}) \mathbf{P}(\vec{r_0}, \vec{r_1}, t) d\vec{r_0} \tag{4.5}$$

$\rho(\vec{r_0})$ beschreibt die initale Teilchendichte in $\vec{r_0}$ und der gesamte Integrand die Wahrscheinlichkeit eines Partikels in einer Zeit t von $\vec{r_0}$ nach $\vec{r_1}$ zu translatieren.

Mittels der eingeführten Propagatoren lässt sich Gl.(4.3) umformen zu Gl.(4.6), mit der Bedingung Gl.(4.7)

$$\frac{\partial \mathbf{P}(\vec{r_0}, \vec{r_1}, t)}{\partial t} = \hat{D}_S \Delta \mathbf{P}(\vec{r_0}, \vec{r_1}, t) \tag{4.6}$$

$$\mathbf{P}(\vec{r_0}, \vec{r_1}, 0) = \delta(\vec{r_1} - \vec{r_0}) \tag{4.7}$$

$\hat{D}_S$ repräsentiert den Selbst-Diffusionskoeffizienten und $\delta(\vec{r_1} - \vec{r_0})$ die Delta Funktion. Da in der vorliegenden Arbeit nur eine Dimension der Diffusion betrachtet wird, kann Gl.(4.6) für den Fall freier isotroper Diffusion umgeformt werden zu Gl.(4.8).

$$\frac{\partial \mathbf{P}(z, t)}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 \mathbf{P}(z, t)}{\partial t^2} \tag{4.8}$$

Deren Lösung, unter Berückstichtigung der Anfangsbedingung Gl.(4.7), durch Gl.4.9 gegeben ist.

$$\mathbf{P}(z_0, z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{4Dt}\right) \tag{4.9}$$

Diese beschreibt die radiale Verteilungsfunktion eines diffundierenden Partikels innerhalb eines unendlich großen Systems. Es ist ersichtlich, dass diese unabhängig von der Startposition z_0 ist und lediglich von der Gesamtverschiebung $z - z_0 = \mathbf{Z}$ abhängt.

Daraus lässt sich eine weitere wichtige Größe für die Charakterisierung von Diffusionsvorgängen herleiten, das zeitabhängige mittlere Verschiebungsquadrat $\langle z^2(t)\rangle$ (MSD (*Mean Square Displacement*)):

$$\langle z^2(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{P}(z_0, z, t)dz = 2Dt \tag{4.10}$$

Wobei der Faktor 2 durch die Betrachtung nur einer Dimension entsteht. Diese als Einstein-Smucholovsky Gleichung bekannte Beziehung beschreibt freie, isotrope Diffusion als lineare Zunahme des zeitabhängigen mittleren Verschiebungsquadrates.[23,56,57] Diese wird in dem folgenden Kapiteln von zunehmender Beudetung sein, v.a. bei der Betrachtung anolamer Diffusion.

4.2. Diffusion in porösen Materialien

Im Gegensatz zu freier-isotroper Selbstdiffusion ist die Diffusion eines Gastmoleküles innerhalb eines porösen Materiales gegenüber zeitlicher Translation nicht invariant. Je nach Beschaffenheit des porösen Materiales (Mikro- / Mesoporös) verändert sich das Diffusionsverhalten des Adsorbates auf unterschiedliche Weise. Während Mesoporen (2 nm $< d_{Pore} <$ 50 nm) ausreichend Raum für Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen bieten, sind Mikroporen ($d_{Pore} <$ 2 nm) von derart geringem Durchmesser, sodass diese zu sogenannter *Single File Diffusion* führen kann und attraktive Adsorbent-Adsorbat Wechselwirkungen auch bei hohen Beladungen signifikante Beiträge zum Diffusionsverhalten des Adsorbates liefern.[58,59] Im Grenzfall $d_{Pore} \to 0$ werden diese Wechselwirkungen immer dominanter, diese Situation wird als Knudsen Diffusion bezeichnet.[60,61]

Die Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten innerhalb eines porösen Materiales kann vereinfacht mittels Gl. 7.3 verdeutlicht werden, indem man einen reflektierenden, sphärischen Hohlraum/Pore (Void) mit Radius R annimt, in dessen Ursprung ein diffusives Teilchen lokalisiert ist, welches mit einem wahren Diffusionskoeffizienten D^0 translatiert.[57,62]

$$\xi = D^0\Delta R^{-2} = \begin{cases} \gg 1 & \text{wenn } D^0\Delta \gg R^{-2} \\ \approx 1 & \text{wenn } D^0\Delta \approx R^{-2} \\ \ll 1 & \text{wenn } D^0\Delta \ll R^{-2} \end{cases} \tag{4.11}$$

Wenn $\Delta \to 0$ oder $R \to \infty$ ist das mittlere Verschiebungsquadrat der Gastmoleküle deutlich geringer als das Quadrat des Kreisradius und es findet kein Kontakt mit den Porenwänden statt. In diesem Fall wird die dimensionslose Variable $\xi \ll 1$ und die Gastmoleküle diffundieren nicht restriktiv mit D^0 (Gl.8.8).

$$\lim_{\Delta \to 0} D(\Delta, R) = D^0(R) \quad \vee \quad \lim_{R \to \infty} D(\Delta, R) = D^0(\Delta) \tag{4.12}$$

Mit fortschreitender Zeit erreichen einzelne Gastmoleküle die Porenwände, bis der intermediären Bereich $\xi \approx 1$ erreicht ist. In diesem Bereich steigt das mittlere Verschiebungsquadrat nicht mehr linear mit der Zeit an, sodass $MSD \propto \Delta^{\kappa}$ und somit ein anomales Diffusionsverhalten detektiert wird.[57,62]
Im letzten Bereich, $\xi \gg 1$, entspricht die RMSD der Gastmoleküle der Maximalstrecke von $2R = d$ und sie diffundieren somit voll restriktiv mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten D^{eff} (Gl.4.13).[57,62]

$$\lim_{\Delta \to \infty} D(\Delta, R) = D^{eff}(R) \quad \vee \quad \lim_{R \to 0} D(\Delta, R) = D^{eff}(\Delta) \tag{4.13}$$

4.3. Anomale Diffusion

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, nimmt bei freier isotroper Diffusion das mittlere Verschiebungsquadrat (*Mean Square Displacement*) $\langle R^2 \rangle$ (MSD) linear mit der Beobachtungszeit Δ zu. Diesen Fall bezeichnet man gemeinhin als "normale" Diffusion. Sie zeichnet sich durch ihre zeitliche Invarianz und Gauß'scher Propagation aus (Gl.4.10).[57,62]

Zeichnet sich der Diffusionsprozess durch eine nicht Gauß'sche Propagation aus, so ist er definitionsgemäß anomal und äußert sich in einer nicht-linearen Beziehung zwischen mittlerem Verschiebungsquadrat $\langle R^2 \rangle$ und Beobachtungszeit Δ, wie in Gl.4.14 und Abbildung 4.1 dargestellt.[62–64]

$$\langle R^2 \rangle \propto \Delta^{\kappa} \tag{4.14}$$

$$\kappa = 2d_{\omega}^{-1} \tag{4.15}$$

Der Exponent κ ergibt sich aus Gl.4.15 wobei d_{ω} die *random walker's path dimen-*

sion repräsentiert. Bei freier, isotroper Diffusion gilt $d_\omega = 2$ und somit $\kappa = 1$. Wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt, können approximativ drei Fälle von anomaler Diffusion definiert werden, die sich lediglich durch den Betrag des Exponenten κ unterscheiden.[57,62]

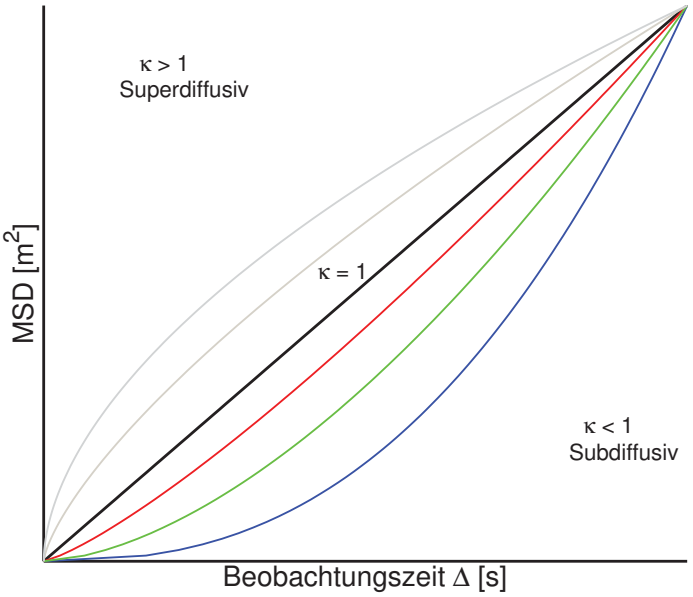


Abbildung 4.1.: Beispiele von anomalen Diffusionsphänomenen. Wenn $\kappa = 1$ (schwarz), steigt das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle R^2 \rangle$ linear mit wachsender Beobachtungszeit Δ. Wenn $\kappa < 1$, handelt es sich um sogenannte *Subdiffusion* und der Zusammenhang zwischen $\langle R^2 \rangle$ und Δ ist nicht mehr linear. Wenn $\kappa > 1$, so handelt es sich um, ebenfalls nicht lineare, *Superdiffusion*. Siehe Text für Details

4.4. Erfassung freier, isotroper Selbst-Diffusion mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung gepulster Feldgradienten

Die erste experimentelle Umsetzung gelang Stejskal und Tanner mit einer modifizierten Hahn Spin-Echo Pulssequenz (Abbildung 4.2).[4,57,65,66]

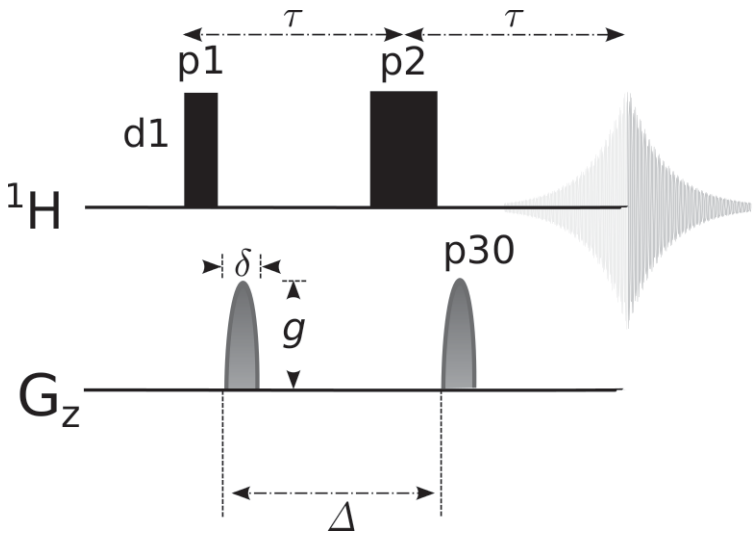


Abbildung 4.2.: Stejskal, Tanner Puls-Sequenz mit `p1`=90°, `p2`=180°, variablen Gradientenpulsen `p30` und der Diffusionszeit Δ. Die Dauer des Gradientenpulses wird durch den Parameter δ und dessen Ampitude mit g dargestellt.

Bei dieser Methode wird durch Einstrahlen gepulster Feldgradienten, mit Dauer δ und Amplitude g, die Phase transversaler Magnetisierung ortsabhängig $\phi(z)$ und erhält eine zirkular polarisierte Magnetisierung entlang der Vorzugsachse (Abbildung 4.3) (Kodierung). Translatieren die Spins während der Diffusionszeit Δ entlang der Vorzugsachse, so führt die Anwendung des zweiten Gradientenpulses (Dekodierung) zu einem gedämpften Echosignal $E(q, \Delta)$, mit $q = \gamma\delta g$.

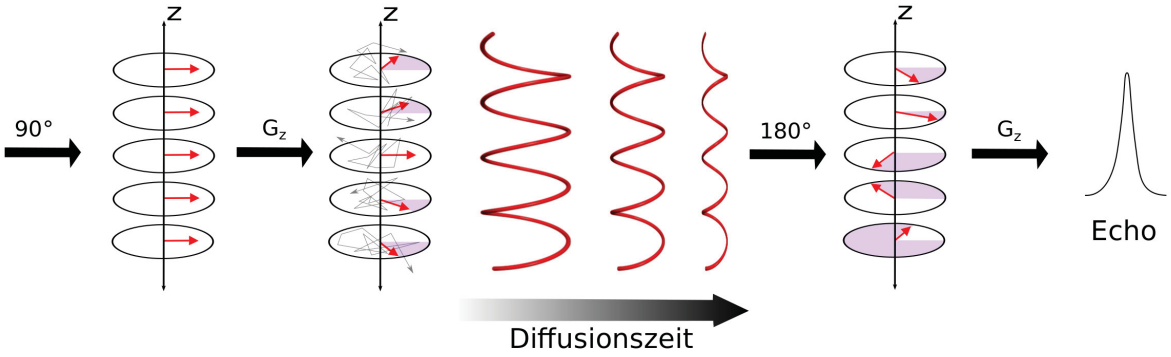


Abbildung 4.3.: Effekt eines Gradientenpulses auf translatierende Spins.

Wenn $\Delta \gg \delta$, gilt die sogenannte SGP-Approximation (*Short Gradient Pulse*)

und die Echodämpfungskurve entspricht der Fourier-Transformierten des Diffusionspropagators **P**:

$$E(q, \Delta) = \mathcal{FT}\mathbf{P}(z, \Delta) \tag{4.16}$$

Setzt man Gl.4.9 in Gl.4.16 ein, erhält man die Dämpfungskurve für freie, isotrope Diffusion:

$$E(q, \Delta) = \exp(-q^2 \Delta D) \tag{4.17}$$

Die präsentierte Methode von Stejskal und Tanner birgt jedoch den Nachteil, dass bei kurzen transversalen Relaxationszeiten ($T_2 \ll \Delta$) die detektierbare Signalamplitude rasch abnimmt. Zudem fördern Magnetfeldinhomogenitäten die Dephasierung der Spins, was den Einsatz dieser Pulssequenz für die Untersuchung von Gastmolekülen in porösen Materialien stark limitiert. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Pulssequenzen zur Diffusionsmesung basieren auf einem stimulierten Echo in einer 13-Intervall-Pulssequenz, unter Verwendung bipolarer Gradientenpulse, sowie einem Spoil-Puls zur Reduktion von Wirbelströmen (Abbildung 4.4).[57,67,68]

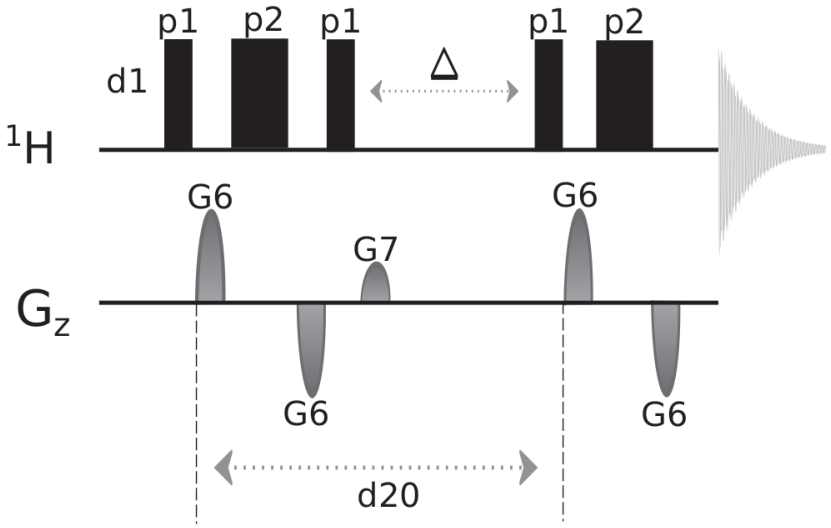


Abbildung 4.4.: Von Cotts *et al.* enwtickelte 13-Intervall-Pulssequenz auf der Grundlage eines stimulierten Echos sowie Einsatz bipolarer Gradientenpulse. (Bruker Pulsprogramm `stebpgp1s`)

Die Verwendung eines stimulierten Echos hat den Vorteil, dass die Magnetisierung während der Diffusionszeit Δ entlang der z-Achse (Vorzugsachse) ausgerichtet ist und daher nur der longitudinalen Relaxationszeit T_1 unterliegt. In diesem Zustand wird zudem die herbeigeführte Phasendifferenz der Spins entlang der z-Achse nicht durch Wirbelströme beeinflusst.[68]

5. DAMARIS (Darmstadt Magnetic Resonance Instrument Software)

Seit der Entwicklung der ersten NMR-Spektrometer, haben sich mannigfaltige Applikationen dieser Technik aufgetan. Im Zuge dieser Entwicklung, stieg auch der Anspruch an die Komponenten. NMR-Spektrometer, die gegenwärtig kommerziell erhältlich sind, bieten ein breites Spektrum an möglichen Experimenten und sind weitgehend automatisiert. Da in der chemischen Forschung die NMR-Spektroskopie vornehmlich der Strukturaufklärung dient, hat sich die Industrie weitestgehend auf diese Aufgabenstellung spezialisiert. Zwar können diese Spektrometer auch für die Bearbeitung anderer Fragestellungen verwendet werden, jedoch ist der Einsatz stark limitiert.

Zum einen kann nur begrenzt in die Spektrometer Software eingegriffen werden, was solche Systeme zur "black-box" deklariert und zum anderen sind die Spektrometer Komponenten nicht für derartige Anwendungen optimiert. Daher ist der Einsatz von Eigenbau NMR-Spektrometern eine zunehmende Konsequenz dieser Entwicklung, v.a. in interdisziplinären Gebieten wie der Materialforschung.

Die Open-Source Software DAMARIS wird von Dr. Achim Gädke, Dr. Markus Rosenstihl, Dr. Holger Stork (TU Darmstadt, Institut für Festkörperphysik, AG Prof. Fujura), Dr. Christopher Schmitt (University of Applied Sciences Frankfurt, Informatics) sowie Dr. Nikolaus Nestle (BASF AG / TU Darmstadt, Institut für Festkörperphysik) seit 2004 entwickelt und gegenwärtig, neben der TU Darmstadt, an der TU Dortmund (Experimentalphysik III, Prof. R. Böhmer) und an der FU Berlin (Institut für Experimentalphysik, Prof. H.M. Vieth) als Spektro-

meter Steuerungssoftware eingesetzt.[69–71]

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein DAMARIS gesteuertes Eigenbau NMR-Spektrometer System am Institut für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf aufgebaut und für die Messung von Diffusionsprozessen in restriktiven Umgebungen optimiert. Zudem wurde die Software derart erweitert, dass Diffusionsmessungen auch ohne Programmierkenntnisse durchgeführt werden können. Im Folgenden wird der Aufbau und Funktionsweise von DAMARIS dargelegt, sowie der Spektrometer Aufbau.

5.1. Aufbau der DAMARIS GUI

5.1.1. Display

Die Graphische Benutzeroberfläche (GUI) von DAMARIS, auch als ”front-end” bezeichnet, wird mittels der Programmiersprache Python bzw. GTK betrieben und erlaubt die Konfiguration von NMR Experimenten. In Abbildung 5.1 ist ein Fenster der DAMARIS GUI exemplarisch dargestellt.

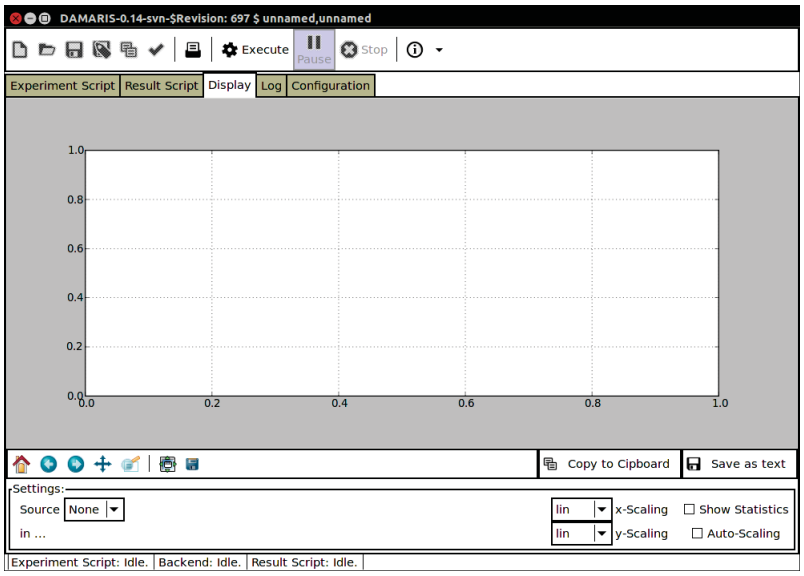


Abbildung 5.1.: Karteikarte ”Display” der DAMARIS GUI.

Auf Abbildung 5.1 kann ein NMR-Experiment in Form verschiedener Darstellungen verfolgt werden. Durch die Auswahl ”Source” kann jede beliebige Darstellung

gewählt und im Display angezeigt werden.
Ebenso können in diesem Fenster die Skalierung der Achsen, manuell wie automatisch, modifiziert als auch die Datenpunkte manuell gespeichert werden.

5.1.2. Experiment Script

Bei Anwählen dieser Karteikarte, kann mittels des **open**-buttons ein Pulsprogramm geladen werden. Diese Pulsprogramme sind in der Programmiersprache Python verfasst. Im Folgenden wird eine Übersicht der verwendeten Befehle gegeben.

5.1.2.1. RF-Pulse

TTL-Pulse (Transistor-Transistor Logik) besitzen eine Spannung von ca. 6 V und werden im Rechner mittels der SpinCore Pulseblaster PCI-Karte generiert und zum RF-Verstärker bzw. zum Kabeltreiber gesendet.

Der allgemeine Synthax des TTL-Puls Befehles lautet:

```
1 ttl_pulse(length=a, value=b)
```

Die Option **length** benötigt einen floating-point mit dem Wert a in der Einheit Sekunde. Wobei die Option **value** die zu aktivierenden Bits am Kabeltreiber darstellen. Der Wert von b muss ganzzahlig sein. Bit-1 ist mit dem Gate-Kanal des RF-Verstärkers verbunden, während Bit-2 mit dem Kabeltreiber verbunden ist.

5.1.2.2. Delays

Ein Delay kann mittels des Befehles:

```
1 wait(a)
```

erzeugt werden. a ist eine Gleitkommazahl in der Einheit Sekunde.

5.1.2.3. Gradientenpulse

Wie der RF-Verstärker ist auch der Gradientenverstärker über einen Digital Analog Konverter (DAC) mit der Pulseblaster PCI-Karte verbunden. Der allgemeine Synthax zur Erzeugung von PFG-Pulsen lautet:

```
1 e.set_pfg(dac_value=a, length=b, shape=('shape',inkrement))
```

Die Option **dac_value** verlangt eine ganze Zahl a und ist ein Maß für die Gradientenstärke. Die Länge des Pulses wird durch die Option **length** in der Einheit Sekunde beschrieben und verlangt als Input eine Gleitkommazahl b. Durch die Option **shape** kann zusätzlich die Form des Gradientenpulses festgelegt werden. Das Inkrement ist die kleinste Zeiteinheit aus der sich der Gradientenpuls zusammensetzt, i.A. beträgt das Inkrement 10 ns. DAMARIS bietet die voreingestellten Pulsformen Rechteck (rec), Sinus (sin) und Sinus^2 (sin2). Die Wahl des geeigneten Inkrementes muss über ein Oszilloskop ermittelt werden.

5.1.2.4. Messfrequenz

DAMARIS erlaubt die Fernsteuerung eines Frequenzgenerators. Wie beschrieben, ist dass Eigenbau 300 MHz NMR-Spektrometer mit einem PTS-300 ausgestattet. Der Synthax zur Frequenzeinstellung lautet:

```
1 set_frequency(frequency=a,phase=b)
```

Die Option **frequency** verlangt eine Gleitkommazahl a und stellt die Mitte des NMR-Spektrums dar. Weiterhin kann mittels der Option **phase** die Phase der eingestrahlten Frequenz variiert werden.

5.1.2.5. Puls- und Empfänger Phase

Um die Phase der eingestrahlten RF-Pulse und des Quadrupoldetektors dynamisch zu variieren, bietet DAMARIS den Befehl **set_phase** an:

```
1 set_phase=(a)
```

Der Wert a muss eine ganze Zahl sein. Um den Wert von a in jedem Scan zu verändern, muss a als Listenelement definiert werden:

```
1 a=90*[0,1,2,3, ... , n][run%n]
```

Zuerst werden die zu durchlaufenden Winkel als Liste definiert und durch eine Division mit Rest einem Element dieser Liste zugeordnet. Die angegebene Variable **run** beschreibt die Anzahl der durchgeführten Scans, während n die Anzahl der Listenelemente repräsentiert.

5.1.2.6. Aufnahme

Die Aufnahme des FID erfolgt durch den Befehl **record** mit dem Synthax:

```
1 record(samples=a, frequency=b, sensitivity=c)
```

Die Option **samples** fordert eine ganze Zahl a als Argument und repräsentiert die Anzahl der erfassten Datenpunkte pro Sekunde, während die Option **frequency** eine Gleitkommazahl b als Abtastrate in Hz fordert. Zusätzlich kann mit der Option **sensitivity** die Empfindlichkeit des Analog-Digital-Converters (ADC) gesteuert werden. Die Empfindlichkeiten können wie folgt gewählt werden: 0.2, 0.5, 1, 2, 5 und 10 V.

5.1.2.7. Parameter Deklaration

Die Deklaration neuer Parameter ist erforderlich um NMR-Experimente bzg. bestimmter Größen zu erweitern. Diese werden meist für die weitere Prozessierung benötigt und müssen daher weiter an das Result-Script üebergeben werden. Der Synthax für die Deklaration lautet:

```
1 set_description('name',name)
```

Das Argument **name** muss als Zeichenkette angegeben werden. Die weitere Prozessierung mittels dieser Parameter wird im Kaptitel 5.1.3 beschrieben.

5.1.3. Result Script

Neben dem Experiment-Script ist das Result-Script notwendig um ein NMR-Experiment mittels DAMARIS aufnehmen zu können. Durch das Anwählen der Karteikarte "Result Script" und Betätigung des **open**-buttons kann dieses geladen werden. Alternativ können Experiment- und Result-Script in der LINUX-Shell mittels folgenden Befehles simultan geladen werden:

```
1 DAMARIS *exp.py *res.py
```

Die Aufgabe des Result-Scriptes besteht in der Prozessierung der durch den NMR-Empfänger gesendeten analogen Daten zum ADC. Listing 5.1 zeigt die Definition der Funktion **result**, welche die Aufnahme und Akkumulation des Eingangssignales gestattet.

```
1 def result ():
2     accu=Accumulation()
3     for timesignal in results :
4     ...
```

Listing 5.1: Definition der Funktion **result** im Result-Script und Akkumulation des Eingangssignales.

Die Akkumulation des empfangenen Signales **timesignal** wird mittels der Funktion **Accumulation** bewerkstelligt. Durch eine for Bedingung kann das eingehende Signal gemäss folgender Bedingungen akkumuliert werden, wie z.B. Phase-Cycling. Das im Experiment-Script definierte Phase-Cycling der Detektorphase muss an das Result-Script übergeben werden um die Signale in korrekter Weise zu akkumulieren, siehe Listing 5.2.

```
def result ():
    accu=Accumulation()
    for timesignal in results :
        # Uebergabe des Parameters run
        run=int(timesignal.get_description("run"))
        # Uebergabe des Parameters rec
        rec=int(timesignal.get_description("rec"))
        # Beginn des Phase-Cycles in Abhaengigkeit des Parameters rec
        if run==0: accu=Accumulation(error=False)
        if rec==0: tmp=timesignal+0
        elif rec==1:
                tmp=timesignal+0
                tmp.y[0]=(-1)*timesignal.y[1]
                tmp.y[1]=timesignal.y[0]
        elif rec==2:
                tmp=timesignal+0
                tmp.y[0]=(-1)*timesignal.y[0]
                tmp.y[1]=(-1)*timesignal.y[1]
        elif rec==3:
                tmp=timesignal+0
                tmp.y[0]=timesignal.y[1]
                tmp.y[1]=(-1)*timesignal.y[0]
        accu+=tmp
        fftti= accu+0
        data["FFT"]=fftti.fft().clip(-3000,3000)
        data["accumulations"]=accu
        data ["Timesignal"]=timesignal+0
```

Listing 5.2: Vollständiges Result-Script zur Aufnahme eines FID durch ein Ein-Puls-Pulsprogramm (Bruker Pulsprogramm: `zg`).

Wie im Experiment-Script definiert, durchläuft der Parameter **rec** dynamisch die Werte von 0 bis 3 bzw. die Phasenwinkel von 0° bis 270°. Diese Repräsentieren die zu detektierenden Phasen des Quadrupoldetektors und werden gemäß der folgenden Operationen addiert. Das akkumulierte Signal wird als Variable **accu** gespeichert (siehe Listing 5.2) und kann durch den Befehl **data[name"]** im Display sichtbar gemacht werden. Weiterhin können zahlreiche built-in Module oder Funktionen auf das akkumulierte Signal angewandt werden, wie das

Fourier-Transform Modul **fft()**.

5.2. Hardware Installation

In Abbildung 5.2 ist der Aufbau des gesamten Spektrometersystems schematisch dargestellt. Im DAMARIS-PC werden mittels einer SpinCore Pulseblaster PCI Karte (Abbildung 5.3) TTL-Pulse erzeugt welche zum einen der Generation von HF- und Gradientenpulsen dienen und zum anderen zur Nutzung weiterer Komponenten (z.B. Abschwächer) genutzt werden können.[72,73] Das NMR Signal gelangt als analoges Signal zum DAMARIS-PC und wird dort mittels eines Analog-Digital Converters (ADC) (Abbildung 5.3) digitalisiert und mit Hilfe von DAMARIS aufgezeichnet.

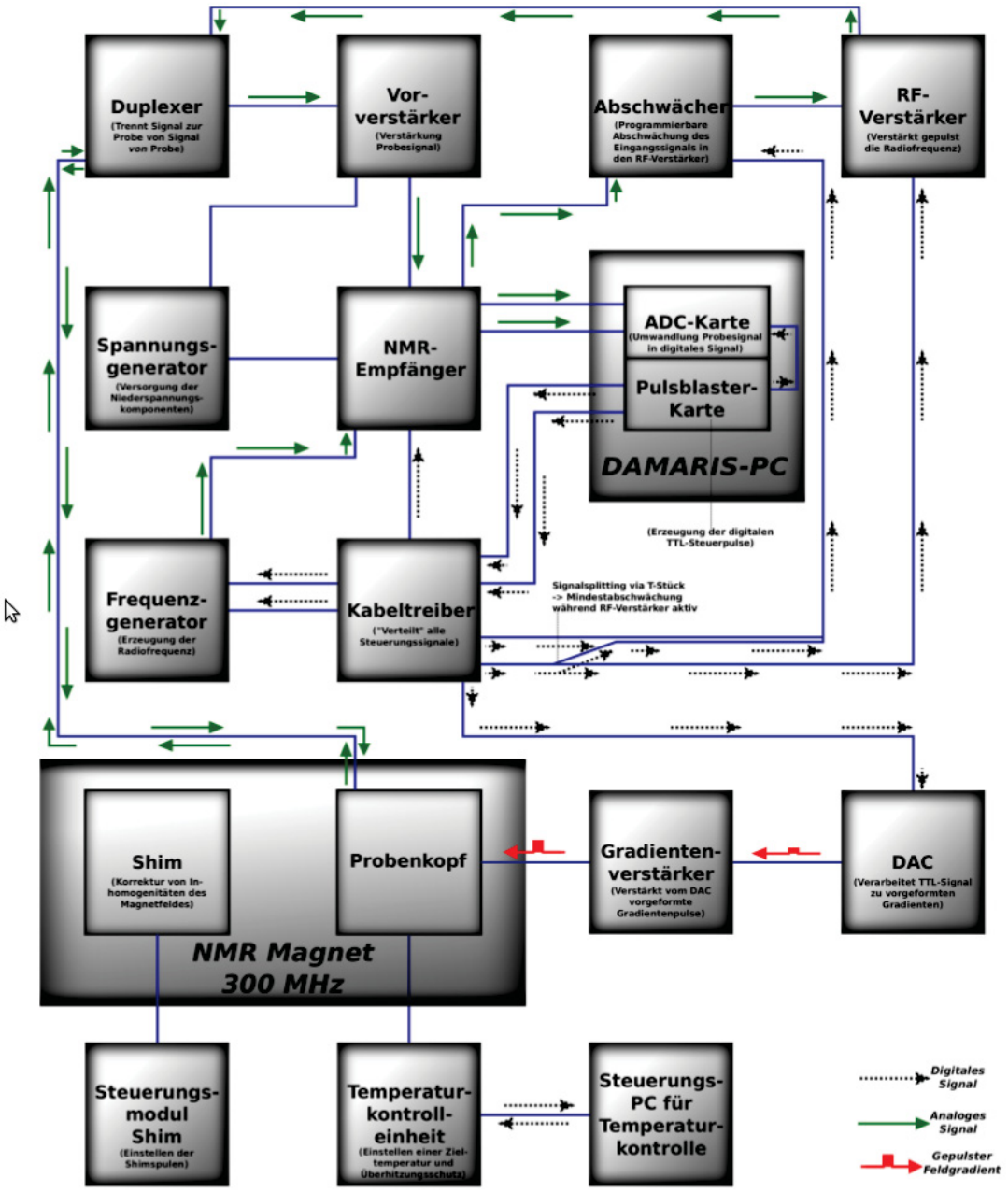


Abbildung 5.2.: Schematischer Aufbau des verwendeten Spektrometersystems. Abbildung wurde der Diplomarbeit von Dipl.-Chem. Christian Anders entnommen.[73]

Damit beide Karten die gleiche Zeit messen, musste vor deren Einbau ein Synchronisator zwischen beide Karten eingebracht werden (Abbildung 5.3-Abbildung 5.5).

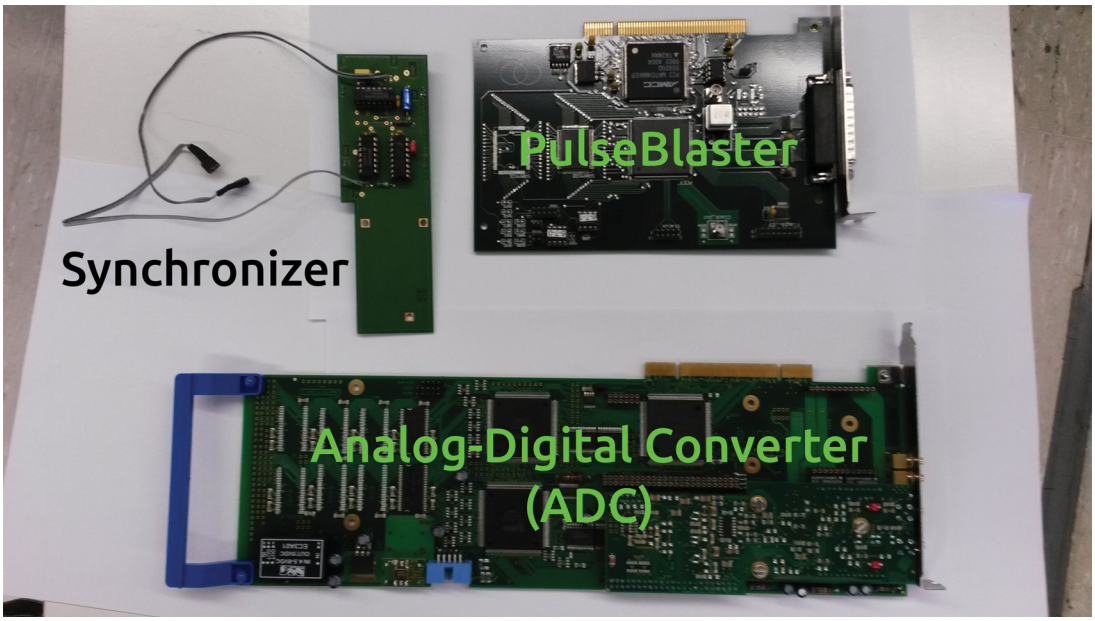


Abbildung 5.3.: Übersicht der verwendeten PCI/PCIE Karten. Synchronizer wurde von der TU Darmstadt bezogen.

Zunächst wird der Synchronisator wie in Abbildung 5.4 gezeigt auf die ADC Karte aufgebracht und verschraubt.

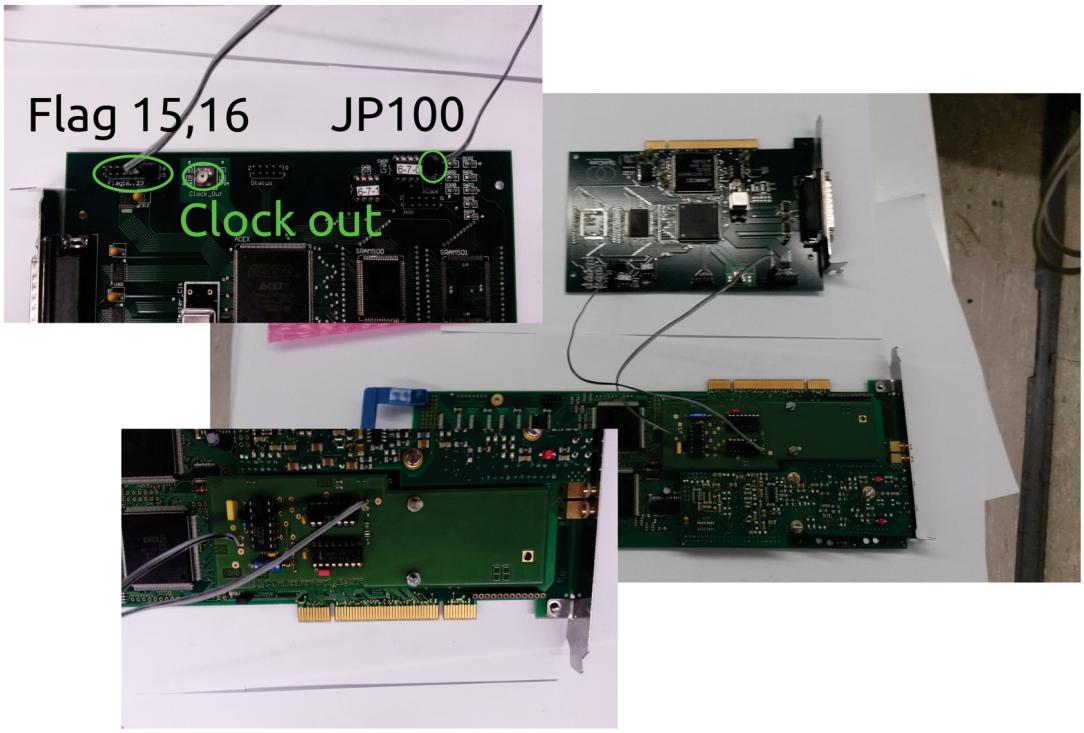


Abbildung 5.4.: Verschraubter Synchronisator auf ADC Karte, verbunden mit Pulseblaster (PB) Karte. Hierbei ist der Anschluss IN2 des Synchronisators mit Flag 15,16 der PB Karte verbunden und OUT (Synchronisator) mit JP100 (PB).

Anschließend werden beide Karten in das Main Board des DAMARIS-PC eingesetzt und der Clock_Out der PB Karte mit dem Clock Eingang der ADC Karte verbunden (Abbildung 5.5). Zum Ein- und Ausschalten der Aufnahme der ADC Karte dient ein Trigger TTL-Puls der PB Karte. Dieser wird an Flag 17,18 der PB erzeugt und an den Trigger-Eingang der ADC Karte geleitet(Abbildung 5.5).

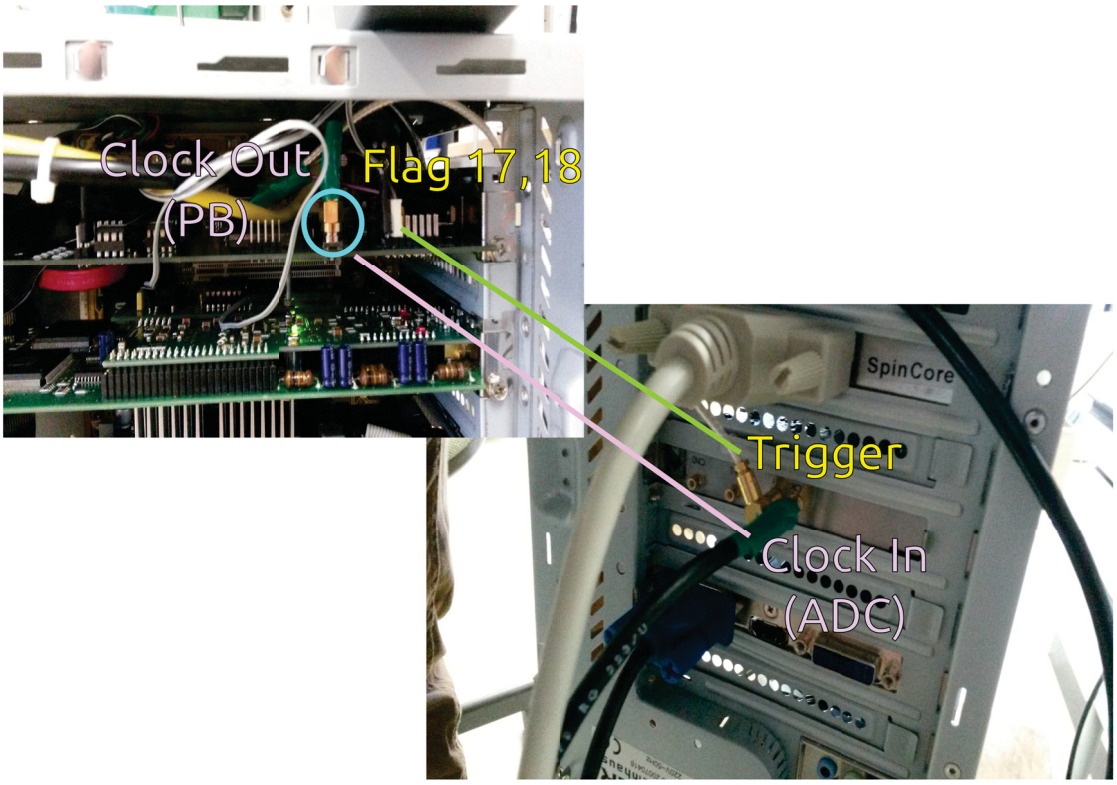


Abbildung 5.5.: Eingebaute PB- und ADC Karte im PC Gehäuse. Der Clock Ausgang der PB Karte ist verbunden mit dem Clock Eingang der ADC Karte auf der Rückseite des Gehäuses. Zudem dient eine Verbindung ausgehend von Flag 17,18 der PB Karte als Trigger für die ADC Karte.

Die entsprechenden Treiber der PB- / ADC Karte müssen anschließend manuell installiert werden. Die Treiber und entsprechende Dokumentation sind auf den Internetseiten der Hersteller erhältlich, bzw. liegen als CD vor.

6. Programmierte Spektrometersteuerung

Für die Steuerung des DAMARIS Systems werden fortgeschrittene Kenntnisse der Programmiersprache Python vorausgegsetzt, was den Umgang mit dieser Software vorerst erschwert. Daher wurden viele Prozesse derart simplifiziert, sodass Diffusionsmessungen ohne Programmierkenntnisse durchgeführt werden können.

Dieses Kapitel präsentiert von mir generierte Programme zur erleichterten Spektrometersteuerung als auch die Python basierten Experiment- und Resultscripts (Pulsprogramm). Darüber hinaus soll dieses Kapitel als eine Anleitung für potentielle Nachfolger dienen und damit gleichzeitig als Inspiration für Verbesserungen.

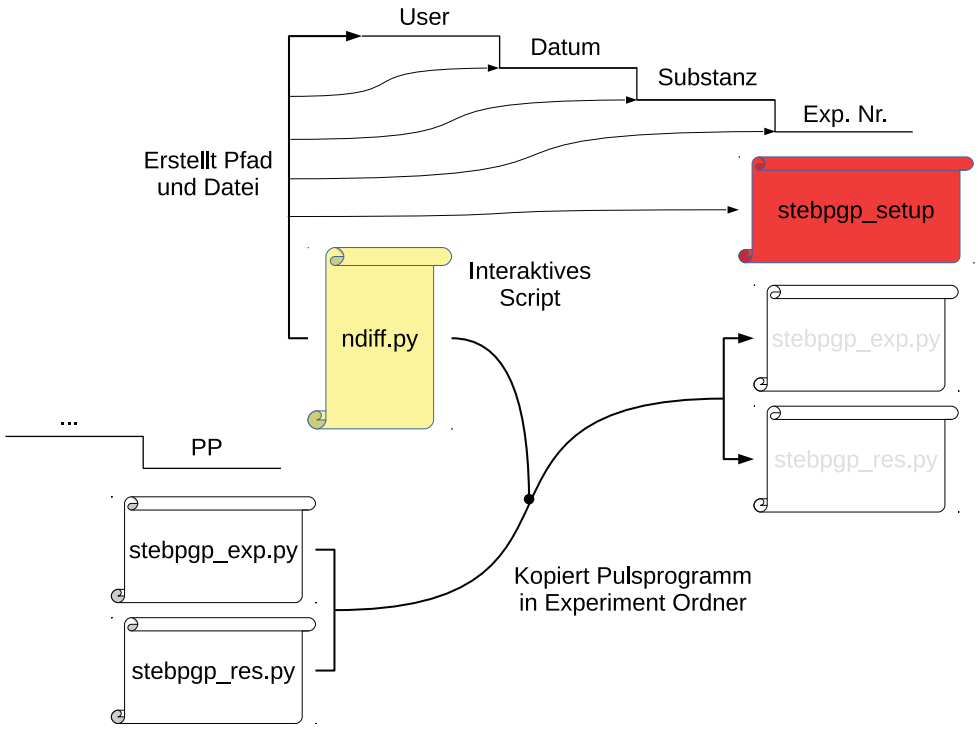
6.1. Die Grundidee

Wie bereits in Kapitel 5 dargelegt, können alle Parameter innerhalb des Experiment Scripts deklariert und modifiziert werden. Dies hat den Nachteil, dass eine übersichtliche Gestaltung des Programmcodes nur begrenzt möglich ist. Dies birgt zusätzlich den Nachteil, dass eingebrachte Fehler nur schwer zu erkennen sind, was im Extremfall zur möglichen Zerstörung wichtiger, konstenintensiver Spektrometerkomponenten führen kann.
Da DAMARIS eine reine Steuerungssoftware darstellt, verfügt diese nicht über ein automatisch erstelltes Ordnersystem, wie es bei Bruker- und Varian Software der Fall ist. Langfristig ist eine derartige Arbeitsweise nicht adäquat und führt fast zwangsläufig zu Fehlern, was in Anbetracht langer Messzeiten absolut zu vermeiden ist.

Daher wurde ein System entwickelt, welches zum einen das Dateisystem automatisiert erstellt und zum anderen die Eingabe der Experimentparameter erleichtert.

6.2. Das Python Skript ndiff.py

Zu Beginn einer Diffusionsmessung wird dieses interaktive Skript ausgeführt um den erfordlerichen Ordnerpfad anzulegen, generiert die Parameterdatei **stebpgp_setup** (Listing 6.1) und kopiert das Experiment- **stebpgp_exp.py** und Resultscript **stebpgp_res.py** in die unterste Instanz des generierten Pfades. Dieser Ordner trägt als Namen eine ganze Zahl, was zwar wenig praktikabel erscheint aber bei der Durchführung mehrerer sukzessiver Experimente das Programmieren erleichtert. Dies ist in Schema Schema 6.1 grafisch zusammengefasst. Der Programmcode ist in Anhang A1 11 angegeben.



Schema 6.1: Grafische Darstellung der Funktion des Python Skripts ndiff.py.

Die generierte Parameterdatei **stebpgp_setup** (Listing 6.1) enthält alle frei wählbaren Parameter des Pulsprogrammes und diese können manuell angepasst werden.

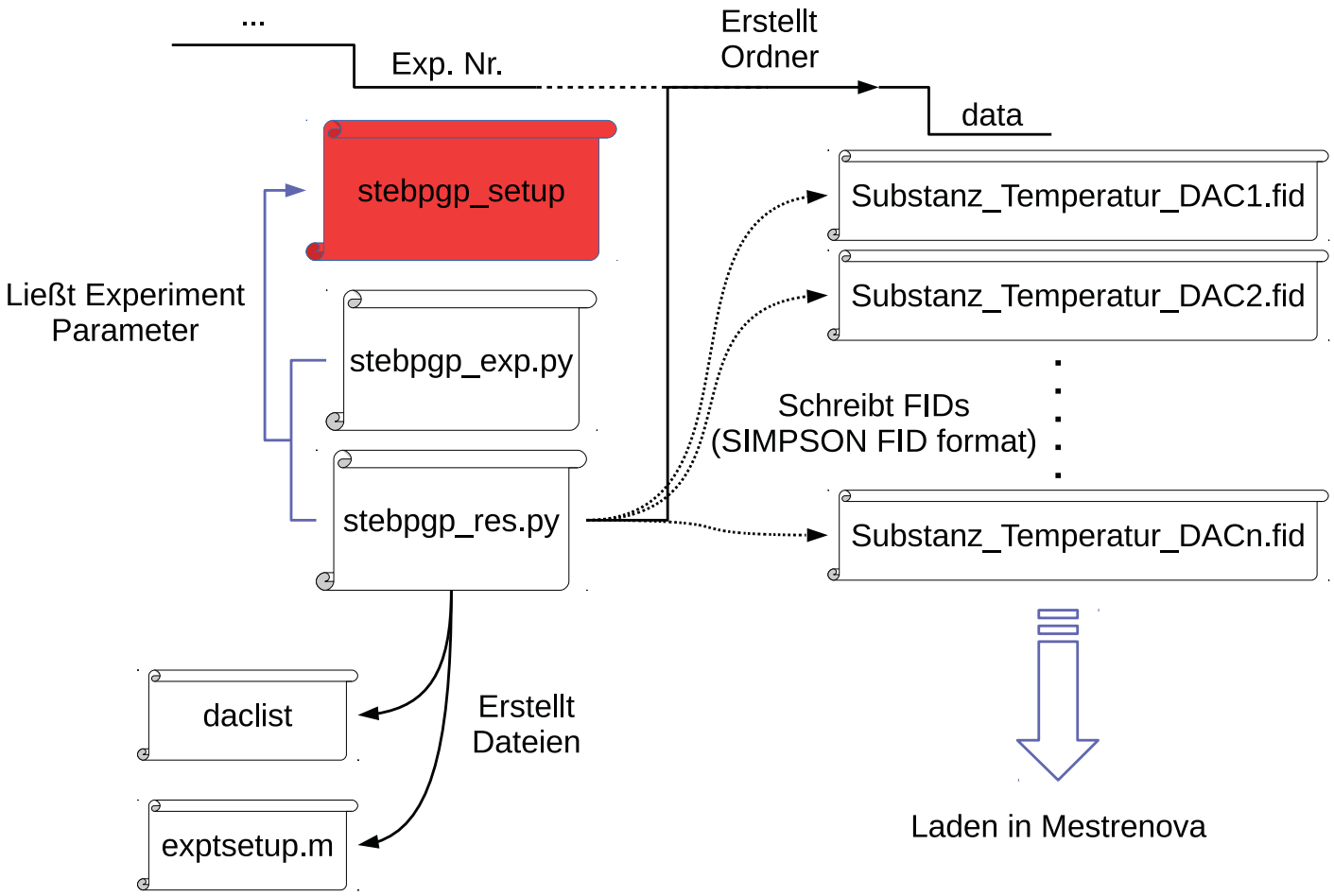
```
1
2 substance '100pct_DMSO@MIL53NH2(Al)'
```

```
3  solvent 'DMSO'
4  O1 300.172500e6   % in Hz
5  sw 80     % Spektrenbreite in ppm
6  ns 512      % Anzhal Scans (mindestens 8)
7  np 1024     % Abtastrate
8  sensitivity 10    % ADC Empfindlichkeit (V)
9  Temperature 278.15  % Temperatur in K
10 p1 10e-6    % pi/2 RF Pulsl\"ange in s
11 attenuation 5   % Abschw\"achung in dB
12 d1 2      % Recovery Delay in s
13 p30 400e-6    % Gradientpulsdauer in s
14 gpz6_min 5    % Startgradient-Amplitude in %
15 gpz6_max 40   % Endgradient-Amplitude in %
16 increments 36   % Gradienten-Inkremente (integer)
17 d20 600e-3    % Beobachtungszeit/Diffusionszeit
18 p19 1e-3    % Spoil-Pulsdauer in s
19 gpz7 -1     % Spoil-Puls-Amplitude in %
20 phase 0     % Phasenkorrektur
21 lb 0.1      % Linienbreite in Hz
22 baseline 0.1    % Basislinienkorrektur
```

Listing 6.1: Input Datei stebpgp_setup. Enthält alle wählbaren Parameter entsprechend der Bruker Nomenklatur.

6.3. Experiment- und Resultscript

Wie bereits erwähnt, benötigt DAMARIS zur Datenaufnahme ein Experimentscript (**stebpgp_exp.py**), welches die Messparameter an das DAMARIS Backend, bzw. an das Resultscript übergibt (**stebpgp_res.py**). Da diese Parameter nun in einer externen Datei existieren, mussten das Experiment- und Resultscript entprechend angepasst werden. Zudem sollen für die spätere Datenauswertung alle Messparameter in eine Datei **exptsetup.m** geschrieben werden, wobei in einer separaten Datei **daclist** die durchlaufenden DAC Werte notiert werden. Eine grafische Darstellung der Prozesse ist in Schema Schema 6.2 gegeben.



Schema 6.2: Grafische Darstellung der Funktionsweise der Skripte **stebpgp_exp.py** und **stebpgp_res.py**.

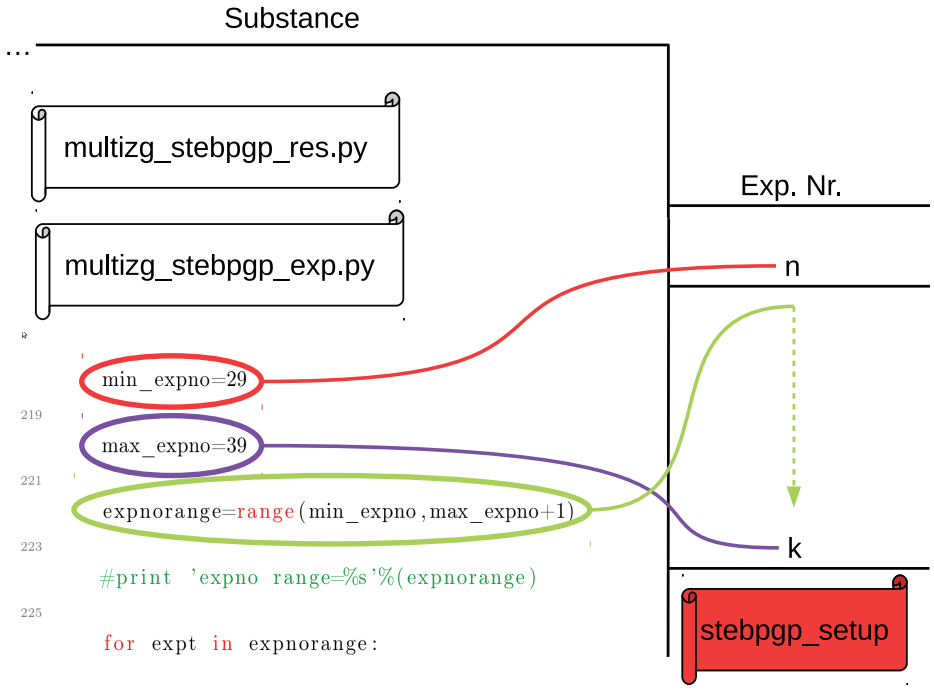
Zusätzlich wird durch das Resultscript der Ordner **data** erzeugt, welcher als Ablageordner für die gemessenen FIDs zu jedem DAC-Wert fungiert. Hier ist zu beachten, dass die FIDs im sogenannten SIMPSON .FID Format gespeichert werden, da sonst keine Bearbeitung in Mestrenova möglich ist.

Die Details der hier beschriebenen Prozesse finden sich in den kommentierten Skripten im Anhang (12.1,12.2).

6.4. Sukzessive Durchführung vieler Experimente

Die bisher beschriebenen Programme können lediglich einzelne Experimente automatisieren, jedoch ist es von höchster Wichtigkeit, dass viele Experimente sukzessive nacheinander durchgeführt werden können, da diese oft Stunden bis Tage in Anspruch nehmen.

Daher wurden die Skripte **stebpgp_exp.py** und **stebpgp_res.py** derart modifiziert, dass diese einen zuvor erstellen Satz von Experimenten durchlaufen. Da für diese Skripte noch keine Input-Datei existiert, muss hier direkt in das Skript eingriffen werden um die durchzuführenden Experimente auszuwählen. Die kommentierten Scripte **multizg_stebpgp_exp.py** und **multizg_stebpgp_exp.py** befinden sich im Anhang A1 12.3, 12.4. Schema 6.3 soll diesen Vorgang visualisieren.



Schema 6.3: Grafische Illustration der Funktionsweise des Skriptes **multizg_stebpgp_exp.py**.

Die beiden Skripte werden in die Ordnerinstanz über den entsprechenden, ganzzahligen Experiment-Nummer Ordnern kopiert. Um die entsprechenden Exp. Nr. abzuarbeiten, muss zuvor im Script **stebpgp_exp.py** in Zeile 218 die Exp. Nr.

des ersten Experimentes und in Zeile 220 die des letzten Experimentes. Wie in Schema 6.3 schon angedeutet, wird anschließend jeder Exp. Nr. Ordner sukzessive ausgelesen (stebpgp_setup) und die Experimente nacheinander ausgeführt. Die sonstigen Operationen dieser Scripte unterscheiden sich nicht von denen der Einzelmessungen.

6.5. Allgemeine Vorschrift zur Durchführung von PFG-NMR Messungen

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Diffusionsmessungen mittels einem von Cotts *et al.* vorgeschlagenem 13 Puls-Intervall stimuliertem Echo mit bipolaren Gradientenpulsen und spoil Puls durchgeführt (Bruker Pulsprogramm: `stebpgp1s`).[67] Für einen bestimmten Satz von Acquisitionsparametern wurden Gruppen von Experimenten erstellt, welche sich lediglich hinsichtlich der verwendeten Gradientpulsdauer δ unterscheiden. In jedem dieser Experimente wurde die Feldstärke des Gradientenpulses g_i sukzessive von 10 % (bezogen auf die maximal zugängliche Feldstärke) auf 90 % erhöht während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden.
Die Gradientpulsdauer δ und Observationszeit (Diffusionszeit) Δ wurden so gewählt, dass eine konsiderabele Echodämpfung herbeigeführt werden konnte, ohne die Gegenwart von Wirbelströmen zu erfahren.

7. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Aminodextranen innerhalb einer Hydrogel Polymermatrix mittels PFG-NMR

Dieses Projekt wurde im Rahmen einer Kooperation mit den Arbeitsgruppen der HHU Düsseldorf von Prof. Seidel (Institut für Physikalische Chemie), Prof. Egelhaaf (Institut für Physik der kondensierten Materie) und Prof. Löwen (Institut für theoretische Physik) bearbeitet. Inhalte der vorliegenden Studie sind Bestandteil einer gemeinsam verfassten Publikation.[74]

7.1. Hydrogele

Hydrogele sind i.A. hydrophile Polymere mit einem Wasseranteil von bis zu 40%.[75] Aus diesem Grunde erfolgt die Generierung dieser Gele häufig direkt in Wasser, mittels eines hydrophilen Monomeres und einem bifunktionellen Quervernetzer. Diese polymerisieren zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus zufällig angeordneten Polymerfasern.[76–78] Neben deren Einsatz in der Gelelektrophorese,[79–81] finden Hydrogele zunehmend Bedeutung in der Galenik (*Drug Delivery*), Materialforschung,[82–84] sowie in diversen anderen pharmazeutischen- und medizinischen Disziplinen, als auch bei der Herstellung von Hygieneartikeln,[85–88] um nur einige zu nennen.

7.2. Problemstellung

Hintergrund dieser Studie ist die Tatsache, dass bei ähnlichen Hydrogel-Systemen die Angaben über deren Porengrößen stark variieren, in einem Bereich von 2 nm[79] bis hin zu Werten von 60-156 nm[89] oder gar 2-20 μm.[90] Die Kenntnis der wahren Parameter ist jedoch von höchster Wichtigkeit, da diese das Diffusionsverhalten der Gastmoleküle beeinflussen und nur mittels dieser theoretische Modelle experimentell verifiziert werden können.[91]

Die Messung der Diffusionskoeffizienten von Farbstoffen, sowie Aminodextranen mit steigendem Molekulargewicht, innerhalb von Polyacrylamid Hydrogelen mittels verschiedener Methoden, und deren theoretische Beschreibung, sollte ein deutliches Bild der zu Grunde liegenden Prozesse liefern.
Die zusätzlichen Brownian Dynamics Simulationen sollten ein tieferes Verständnis der Hydrogel-Gast Interaktion zu Tage fördern, welche in den makroskopischen Diffusionsmodellen nicht berücksichtigt werden.

Neben der hier präsentierten Daten wurden konkurrierende Messungen mittels FCS (Fluorescence Correlation Spectroscopy) und MTI (Macroscopic Transmission Imaging) in den Arbeitsgruppen von Prof. Seidel und Prof. Egelhaaf durchgeführt. Da die Zeitdomänen der FCS (ns bis μs) und MTI (h bis h) stark divergieren, liefern PFG-NMR Messungen eine ergänzende Zeitdomäne im Bereich von ms bis s.

7.3. Präparation von Polyacrylamid Hydrogelen

Die Polyacrylamid (PAAm) Hydrogele wurden mittels Co-Polymerisation von Acrylamid (AAm) mit tetrafunktionellem N,N'-Methylen-Bis(Acrylamid) (BIS) unter Verwendung von Ammoniumperoxodisulfat (APS) und Tetramethylethylendiamin (TEMED) als Redox-Initiatoren. AAm und BIS wurden von Sigma-Aldrich bezogen, APS von Roth und TEMED von Merck. Alle Chemikalien wurde ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet.

Zunächst wurden die Komponenten des Hydrogeles AAm (75 mg, 1,05 mmol), BIS (2,21 mg, 14 μmol) in 2 mL Deuteriumoxid gelöst und auf 4 °C abgekült. Anschließend erfolgte die Addition von APS (6 mg, 27 μmol) und TEMED (10μL).

Die noch kühle Lösung wird in eine zylindrische Teflonbohrung (Radius = 3 mm, Höhe= 5 cm) transferiert, wobei der Lösung erlaubt wird sich auf Raumtemperatur zu begeben während die Polymerisationsreaktion endet. Dieser Prozess erforderte eine Dauer von ein bis zwei Stunden. Das Gel wurde aus der Bohrung entfernt und für 5 Tage in ein Bad mit D_2O gegeben. Der Austausch des Deuteriumoxides wurde täglich durchgeführt um Restmonomere und sonstige gelfremde Bestandteile zu entfernen.[?] Nach dieser Prozedur wurden die geschwollenen Hydrogele in eine Aminodextran (3, 10, 40 kDa) Lösung ($c < 1$ mM) gegeben und dort für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur inkubiert. Die Konzentration der Dextranlösungen wurde gering gehalten um eine Aggregation der Aminodextrane zu vermeiden. Die präparierten Gele besitzen im geschwollenen Zustand einen Polymeranteil von $\phi = 0{,}0390 \pm 0{,}0004$, eine molare Masse des Polymers entlang der Crosslinks von $M_c = 2141$ g mol-1 sowie einen Netzdurchmesser von $\xi = 5{,}7 \pm 0{,}1$. Anschließend wurden die Hydrogele vorsichtig in ein NMR-Rohr eingeführt, mittels einer Einführhilfe aus Teflon, deren innerer Radius dem Außradius des NMR Probenrohres entspricht. Zum Druckausgleich wurde eine dünne Kapillare vor dem Einführen entlang der Innenseite des Probenrohres platziert.

7.4. PFG-NMR Messungen

Alle der folgenden Experimente wurden an einem Bruker DRX-500 500 MHz NMR Spektrometer mit Temperaturkontrolle und TBI Probenkopf mit z-Gradientenspulen durchgeführt. Das Spektrometer war ausgestattet mit einem Bruker Great 1/10 Gradientenverstärker. Die maximale Gradientenfeldsärke betrug 60 Gm^{-1}. Der Diffusionskoeffizient wurde mittels eines Fits von Gl.4.17 an die Messdaten ermittelt.

Aufgrund der niedrigen Dextran Konzentration (< 1 mM) trat zunächst das Problem auf, dass gelöst in D_2O (Deuterierungsgrad >99.8%) das Restprotonensignal (Lösungsmittelpeak) eine größere Intensität aufwies als die Signale des gelösten Dextrans. Daher wurde ein Pulsprogramm gewählt, welches die Messung von PFGSE Dämpfungskurven zulässt, sowie die simultane Unterdrückung des Restprotonensignales. Das bereits von Brucker vorhandene Pulsprogramm `stebpgp1s19` enthält neben einer DPFGSE Pulssequenz eine zusätzliche WATERGATE Pulssequenz mit symmetrischem 3-9-19 pulse-train (siehe Abbildung 7.1).[67,92]

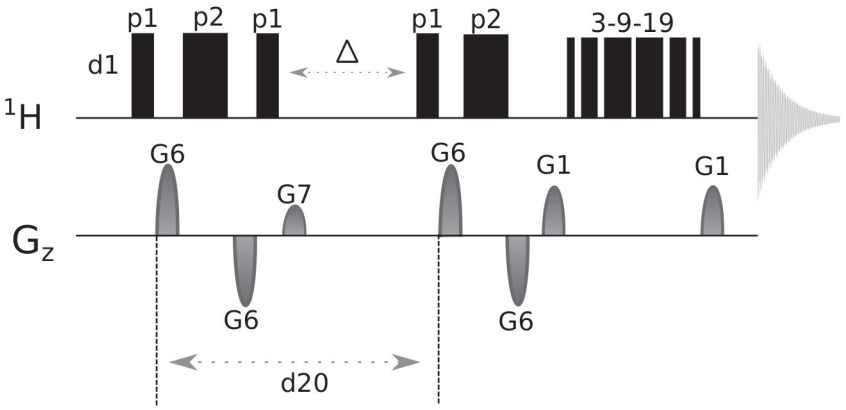
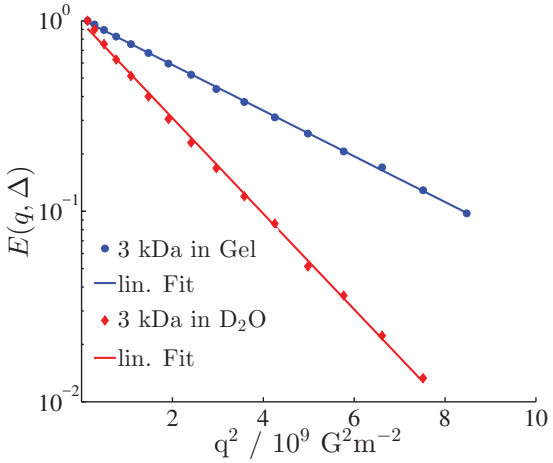


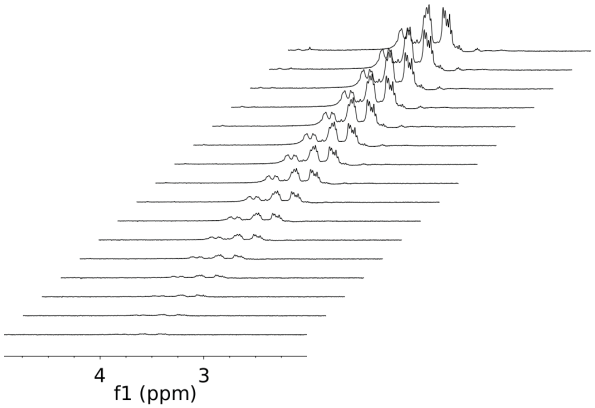
Abbildung 7.1.: DPFGSE Pulssequenz mit anschließender Wasserunterdrückung mittels WATERGATE (*Water suppression by gradient tailored excitation*). Brucker Pulsprogramm: `stebpgp1s19`.

Diese zusätzliche WATERGATE Pulssequenz dephasiert das Restprotonensignal derart, dass seine Frequenz im FID kaum noch vorhanden ist, jedoch zu Artefakten im Protonenspektrum führt. Daher müssen sich die zu beobachteten Signale in ausreichender Entfernung zum Restprotonensignal befinden (c.a. 0.5 - 1 ppm). Wie bereits in der Einleitung hinreichend dargelegt, ist es mit einer DPFGSE Pulssequenz möglich molekulare mittlere quadratische Verschiebungen (MSD) NMR spektroskopisch zu bestimmen. Der Bruker Parameter `d20` repräsentiert die Diffusionszeit bzw. Beobachtungszeit und ist die Summe aus dem *diffusion delay* Δ und zweier Gradientenpulse `G6` mit der Länge δ in ms. Die Länge der RF-Pulse kann vernachlässigt werden da diese im Bereich von μs operieren.

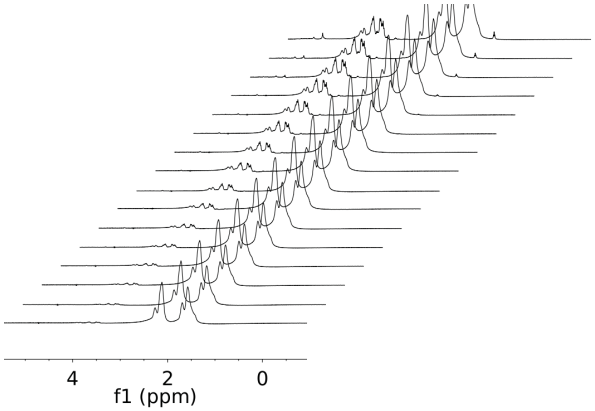
Zunächst wurden die Aminodextrane in D_2O gelöst und mittels der o.g. Pulssequenz ihr Diffusionskoeffizient bestimmt. Gemäß der Debye - Stokes - Einstein Gleichung (Gl.1.15, bei sphärischer Geometrie) kann bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten und der Viskosität η des Lösungsmittels, der hydrodynamische Radius des solvatisierten Tracers errechnet werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2 zusammengefasst. Einige exemplarische PFGSE Dämpfungskurven sowie PFG-NMR Spektren sind in Abbildung 7.2 - Abbildung 7.4 gezeigt.



(a) Linearisierte Echo-Dämpfungskurven.

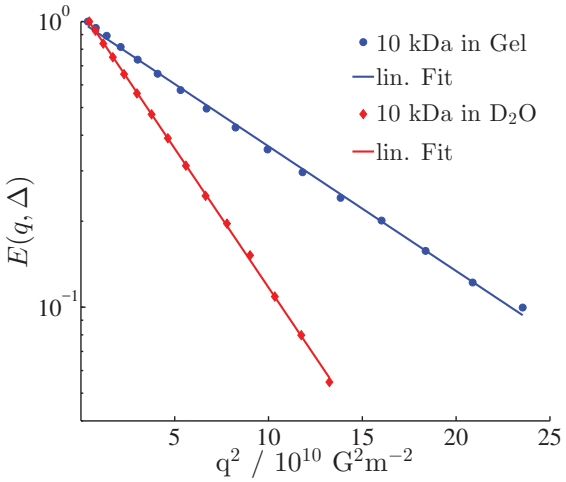


(b) 3 kDa Aminodextran in D_2O.

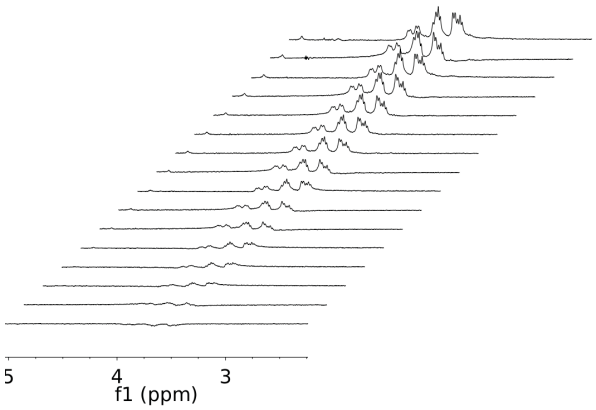


(c) 3 kDa Aminodextran in Hydrogel.

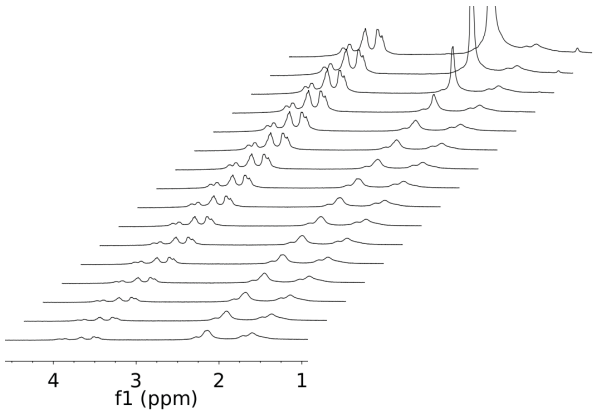
Abbildung 7.2.: Exemplarische PFG-NMR Messung von 3 kDa Aminodextran in (b) D_2O und (c) Polyacrylamid Hydrogel mit den Parametern aus Tabelle 7.1, Tabelle 7.3.



(a) Linearisierte Echo-Dämpfungskurven.

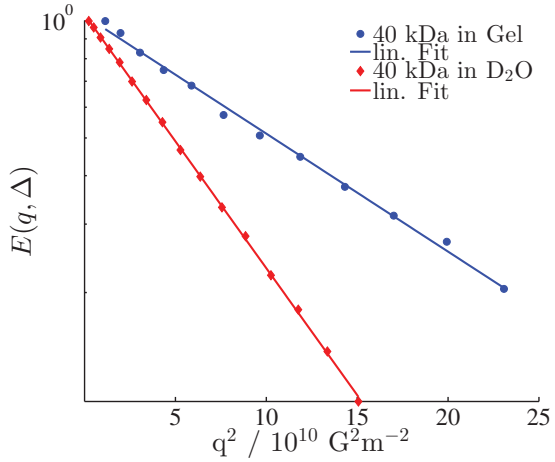


(b) 10 kDa Aminodextran in D_2O.

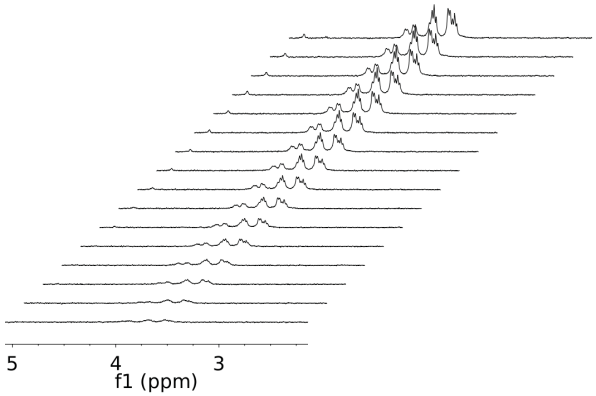


(c) 3 kDa Aminodextran in Hydrogel.

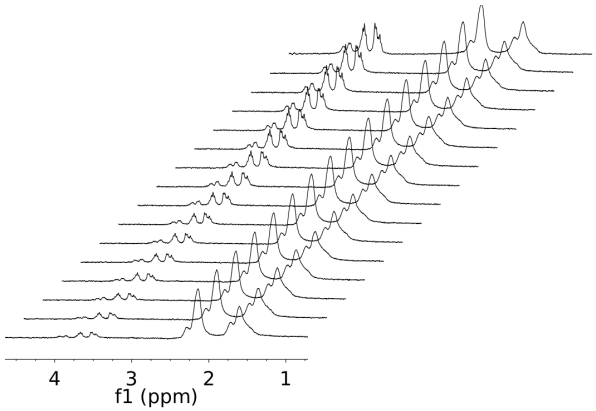
Abbildung 7.3.: Exemplarische PFG-NMR Messung von 10 kDa Aminodextran in (b) D_2O und (c) Polyacrylamid Hydrogel mit den Parametern aus Tabelle 7.1, Tabelle 7.3.



(a) Linearisierte Echo-Dämpfungskurven.



(b) 10 kDa Aminodextran in D_2O.



(c) 40 kDa Aminodextran in Hydrogel.

Abbildung 7.4.: Exemplarische PFG-NMR Messung von 40 kDa Aminodextran in (b) D_2O und (c) Polyacrylamid Hydrogel mit den Parametern aus Tabelle 7.1, Tabelle 7.3.

Tabelle 7.1.: Messparameter Gradientenlänge `p30`, Diffusionszeit `d20` sowie erhaltenen Diffusionskoeffizienten D_S der verwendeten Aminodextrane in Deuteriumoxid.

Aminodextran	`p30` [μs]	`d20` [s]	D_S [10^{-10} m^{2}s^{-1}]	R_H [nm]
3 kDa	600	0,60	1,12	2,08
3 kDa	800	0,30	1,15	2,02
3 kDa	1000	0,10	1,16	2,00
10 kDa	1000	0,30	0,97	2,43
10 kDa	1200	0,25	0,96	2,40
10 kDa	1600	0,10	0,97	2,38
40 kDa	1000	0,30	0,38	6,32
40 kDa	1200	0,25	0,38	6,26
40 kDa	1600	0,10	0,37	6,34

Tabelle 7.2.: Erhaltene Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten $D_{\mathrm{D_2O}}$ sowie Messfehler.

Aminodextran	$\bar{D}_{\mathrm{D_2O}}$ [10^{-10} m^{2}s^{-1}]	Fehler [10^{-10} m^{2}s^{-1}]
3 kDa	1,14	0,010
10 kDa	0,97	0,003
40 kDa	0,38	0,003

Wie zu erwarten, sinkt der Diffusionskoeffizient der Aminodextrane mit steigender molarer Masse und zunehmendem hydrodynamischen Radius, gemaäß Gl.1.15.

Im nächsten Schritt wurden die Hydrogele mit Aminodextranen beladen und deren Diffusionskoeffizient innerhalb der Polymermatrix bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen, sowie die verwendeten Messparameter, sind in Tabelle 7.3 und Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Tabelle 7.3.: Messparameter Gradientenlänge `p30`, Diffusionszeit `d20`, erhaltene Diffusionskoeffizienten D_{gel} sowie die mittlere Auslenkung RMSD der verwendeten Aminodextrane im Hydrogel.

Aminodextran	`p30` [μs]	`d20` [s]	D_{gel} [10^{-10} m^{2}s-1]	RMSD [10^{-6} m]
3 kDa	600	1,80	0,670	27,0
3 kDa	700	1,40	0,650	23,4
3 kDa	800	1,00	0,680	20,2
10 kDa	750	1,70	0,310	17,8
10 kDa	1000	1,30	0,330	16,0
10 kDa	1500	0,50	0,310	9,6
40 kDa	1300	2,00	0,085	10,1
40 kDa	1400	1,80	0,096	10,2
40 kDa	1200	1,60	0,096	9,6

Tabelle 7.4.: Erhaltene Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten D_{gel} sowie Messfehler.

Aminodextran	$\bar{D}_{gel}$ [10^{-10} m^{2}s^{-1}]	Fehler [10^{-10} m^{2}s^{-1}]
3 kDa	0,66	0,010
10 kDa	0,32	0,010
40 kDa	0,092	0,003

Wie bereits eingangs erwähnt, wurden parallele FCS- sowie MTI Messungen durchgeführt welche als Lösungsmittel H_2O verwendeten. Mittels Gl.1.15 kann, mit angepasster Viskosität, der hydrodynamische Radius in H_2O berechnet werden.[93]

Aus den Werten aus Tabelle 7.2 und Tabelle 7.4 ist ersichtlich dass die Diffusionskoeffizienten innerhalb des Geles mit steigender molarer Masse stärker fallen als in Lösung. Dieser Umstand weist darauf hin, dass Obstruktionen innerhalb des Geles die Diffusion der Aminodextrane beeinflussen. Da auch die Diffusionskoeffizienten in Lösung bestimmt wurden kann der dimensionslose Hinderungsfaktor $H = \frac{D_{gel}}{D_{D_2O}}$ berechnet werden, welcher den Effekt der Obstruktionen auf die Gastmoleküle quantifiziert (Tabelle 7.5).[94]

Wie zu erwarten wird das Aminodextran mit dem größten hydrodynamischen Radius am stärksten beeinflusst (40 kDa Aminodextran), während das leichteste

Tabelle 7.5.: Berechnete Hinderungsfaktoren der Polymermatrix auf die frei diffundierenden Aminodextrane

Aminodextran	H
3 kDa	0,58
10 kDa	0,33
40 kDa	0,24

Aminodextran am wenigsten behindert wird. Unerwartet ist das Ergebniss für das Aminodextran mit einem Molekulargewicht von 10 kDa, da dessen hydrodynamischer Radius eher dem 3 kDa Aminodextran entspricht und daher auch weniger stark gehindert sein sollte.

Neben den vorgestellten Aminodextrane sollte im Rahmen dieser Studie zudem das Diffusionsverhalten des Farbstoffes Rhodamin 110 (Rh110) in D_2O sowie im Hydrogel untersucht werden. Hier bestand die Problematik, dass Rh110 nur sehr geringfügig wasserlöslich ist und zudem dessen Protonensignale nahe des Lösemittelsignales erscheinen. Dies führt bei der Unterdrückung des Wassersignales zu Phasenfehlern, die das Integral der Farbstoff-Protonen beeinträchtigen. Daher war es weder möglich den Diffusionskoeffizienten von Rh110 in wässriger Lösung, noch in der Gelmatrix zu bestimmen.

Aus den Hinderungsfaktoren kann mittels Gl.7.1 die Maschenbreite ξ (*mesh shize*) des Hydrogeles angenähert werden.[95]

$$\xi = -\frac{R_h}{\ln(H)} \tag{7.1}$$

Die entsprechenden Maschenbreiten sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Tabelle 7.6.: Erhaltene Maschenbreiten ξ unter Verwendung von Gl.7.1.

Aminodextran	ξ [nm]
3 kDa	3,7
10 kDa	2,2
40 kDa	4,4

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Wert des 10 kDa Aminodextrans auch hier stark abweicht, wohingegegn die ermittelten Maschenbreiten des 3 kDa sowie des 40 kDa Aminodextrans eine gute Übereinstimmung liefern. Ein aus diesen Werten berechneter Mittelwert $\bar{\xi}$=4.1 nm weicht hingegen um 1.6 nm von dem, mittels Schwellungsmessungen, ermitteltem Wert von 5,7 nm ab. Auffällig ist, dass dieses Modell nur bei Substanzen zulässig ist deren hydrodynamische Radien kleiner sind als der mittlere Netzdurchmesser aber dennoch das 40 kDa Aminodextran dem Schwellungsmesswert am nächsten ist. Dieses Modell kann die Daten offenbar nicht korrekt beschreiben da es vermutlich Einflussgrößen wie die Volumenfraktion φ des Polymers vernachlässigt. Aus diesem Grund wurde mittels des Ogston Modelles (Gl.7.2) und anschließender Substitution der Polymer Volumenfraktion durch Gl.7.3, Gl.7.4 generiert.[?,96] Die daraus berechneten Werte sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst.

$$H_{ogston} = \exp\left(-\sqrt{\varphi\left(1+\frac{R_h}{R_f}\right)^2}\right) \tag{7.2}$$

$$\xi = \varphi^{-\frac{1}{3}}\zeta\sqrt{\frac{C_n 2M_c}{M_r}} \tag{7.3}$$

$$\xi_{ogston} = \zeta\sqrt{\frac{C_n 2M_c}{M_r}}\left(1+\frac{R_h}{R_f}\right)^{\frac{2}{3}}\ln(H)^{-\frac{2}{3}} \tag{7.4}$$

Tabelle 7.7.: Ermittelte Maschenbreiten ξ_{ogston} unter Verwendung von Gl.7.4.

Aminodextran	ξ_{ogston} [nm]
3 kDa	6,0
10 kDa	3,2
40 kDa	4,0

C_n repräsentiert Flory's Radius ($C_{n,AAm}$ = 2,72), ζ die Länge einer C−C Bindung (154 pm) und R_f der Radius einer Polymerfaser.[97] Letzterer kann aus einem Fit von Gl.7.2 an die Messdaten erhalten werden; in dieser Studie wurde dieser auf 1,4 nm bestimmt. Unter Verwendung dieser Daten und mittels Gl.7.4 wurde

zumindest mittels des 3 kDa Aminodextranes eine Übereinstimmung mit den Messdaten aus Schwellungsmessungen erreicht.

7.5. Zusammenfassung und Diskussion

In Abbildung 7.5 sind die Messwerte aller Messmethoden aufgeführt, die entlang einer Modellkurve verlaufen. Es ist zu beachten, dass die hydrodynamischen Radien R_h des Gastmoleküles hier durch Umrechnung von D_2O auf H_2O entstanden sind und daher von den o.g. variieren.

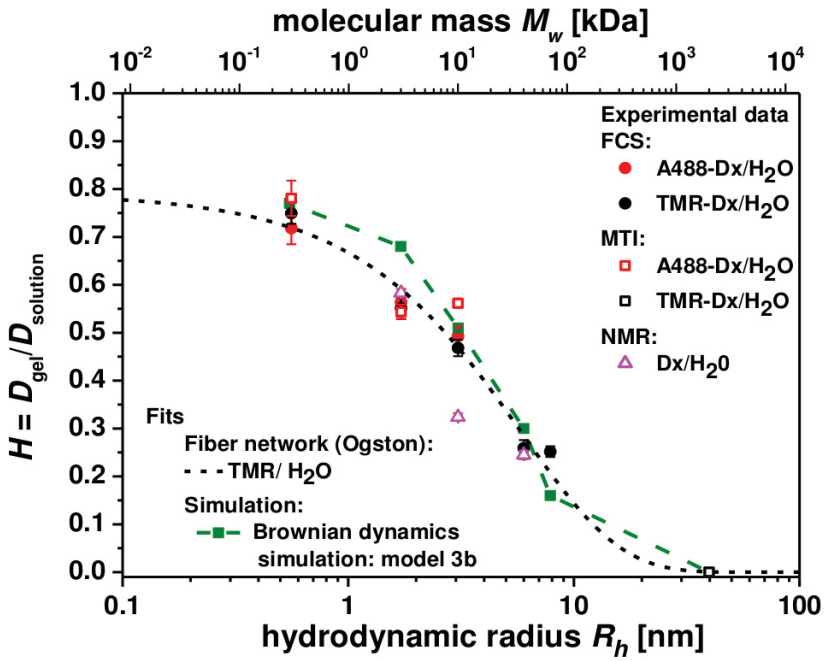


Abbildung 7.5.: Graphische Repräsentation aller Messdaten (MTI, FCS, NMR) sowie das Ergebnis einer dynamischen Brown'schen Simulation. Abbildung entnommen aus.[74]

Diese Modellkurve entspricht dem Hinderungsfaktor des Ogston Modells (Gl.7.2), welches das Gel als Anordung zufällig angeordneter Polymerstränge beschreibt (*Random Fiber Model*).[91,98]

Wie aus Gl.7.2 hervorgeht, wird als Wechselwirkung lediglich ein Harte-Kugel Potential angenommen, in dem bekanntlich keine attraktiven Wechselwirkungen existieren. Als weitere Approximation werden die Polymerstränge als un-

endlich lang angenommen und die Diffusantkonzentration ist derart gering, dass Diffusant-Diffusant Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Obgleich dieser vielen Approximationen beschreibt dieses Modell die Messdaten ausreichend.

Die PFG-NMR Untersuchungen haben ergeben, dass die verwendeten Polyacrylamid-Hydrogele ein Gauß'sches Propagationsverhalten der Tracermoleküle über den gesamten Beobachtungszeitraum ermöglichen, was zunächst auf eine sehr homogene Verteilung der porösen Struktur schließen lässt.[98]

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Beobachtungszeiten im PFGSE Experiment derart lang gewählt werden mussten (aufgrund eingeschränkter Gradientenfeldstärke), sodass die hier ermittelten Diffusionskoeffizienten nur den Grenzfall $t \to \infty$ erfüllen und daher nur eine Ensemble-gemittelte effektive Diffusivität des Tracers wiedergeben. Wie in Tabelle 7.3 angegeben, beträgt die mittlere Auslenkung ($RMSD$) stets ein Vielfaches der mittleren Maschenbreite. Diese Messungen wurden bei einer maximalen Gradientenfeldstärke von 0.6 Tm^{-1} durchgeführt, was stets Diffusionszeiten im s-Bereich erforderte um eine deutliche Echodämpfung zu erreichen. Bei entsprechend größeren Felstärken des Gradientenfeldes wären Beobachtungszeiten im ms-Bereich möglich gewesen, wobei sich potentiell eine Zeitabängigkeit des Diffusionskoeffizienten hätte zeigen können bzw. die Präsenz mehrerer Diffusionsregime,[99,100] die Inhomogenitäten innerhalb der Polymermatrix offenbaren,[78] welche im Rahmen dieser Studie mittels MFIS (*Multiparameter Fluorescence Imaging Spectroscopy*) lokal detektiert werden konnten. Dieses Ergebnis stützt die verwendete Betrachtung von Ogston *et al.*, da es statistisch betrachtet sowohl Bereiche im Gel mit niedriger- als auch hoher Polymerdichte gibt, was aufgrund der Herstellungsmethode (Radikalische Polymerisation) unvermeidbar ist.[77]

8. PFG-NMR Untersuchungen von Gastmolekülen innerhalb MIL-53-NH_2(Al)

Die hier beschrieben Studie wurde mittels eines "home-built" NMR Spektrometers durchgeführt, auf Basis der in Kapitel 6 beschriebenen Pulsprogramme und Methoden.

Wie bereits in Kapitel 7 angedeutet, sind bei PFG-NMR Untersuchungen in porösen Materialien, v.a. die zur Verfügung stehenden Gradientenfeldamplituden von großer Bedeutung, um eine konsiderabele Echodämpfung bei möglichst kurzen Diffusionszeiten zu gewährleisten.

Das installierte "home-built" Spektrometer-System erfüllt genau diese Anforderungen und ermöglicht die Observation von Diffusionsprozessen in einem Bereich von 10^{-13} m^2s^{-1} (Anhang 1 III).

Daher ermglicht es die zeitabhängige Diffusion von Gast-/Tracermolekülen in meso- und mikroporösen Materialien mittels PFG-NMR zu beobachten, was in der vorliegenden Arbeit an dem mikroporösen metallorganischen Netzwerk (MOF) MIL-53NH_2(Al) durchgeführt wurde.

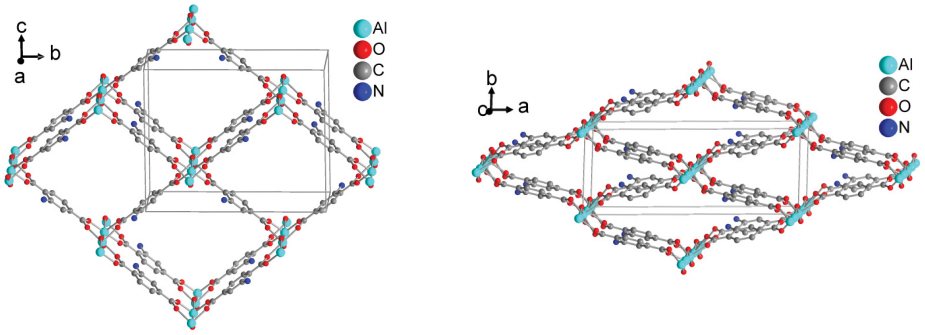
8.1. Metallorganische Netzwerke (MOFs)

Im Allgemeinen sind metallorganische Netzwerke (*Metal-Organic-Frameworks*) ein Verbund aus Metallzentren/Clustern und sie verbindenden, organischen, multidentaten Brückenliganden.[101] Hieraus ergibt sich die Möglichkeit Netzwerke verschiedener Dimensionalität zu erhalten, wie beispielsweise Ketten, Ebenen oder dreidimensionale Objekte. In der vorliegenden Arbeit wurde ein dreidimensionales

Netzwerk untersucht, daher wird im Folgenden lediglich auf diese eingegangen.

In den vergangenen Jahrzehnten ist das Interesse an dieser Substanzklasse stark gestiegen, da MOFs bzw. poröse Koordinationspolymere (PCN) neben porösen Eigenschaften eine Vielfalt physikalischer- wie chemischer Eigenschaften besitzen.[102–104] Dazu zählen beispielsweise optische[105] sowie katalytische Eigenschaften.[106–108] Die porösen Eigenschaften von MOFs bieten aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche sowohl die Möglichkeit der Gasfilterung/Trennung[109–112] als auch deren Speicherung.[113,114]

Der Aufbau eines MOFs soll exemplarisch an dem in dieser Arbeit verwendeten MIL-53-NH_2(Al) (Materials Institute Lavoisier) beschrieben werden[115] . Wie in Abbildung 8.1 dargestellt, werden die Al^{3+}-Zentren durch Aminoterephthalat (BDC$-NH_2$) sowie verbrückende μ-OH-Gruppen oktaedrisch koordiniert. Dies formt ein dreidimensionales Netzwerk, bestehend aus rhombischen Kanälen mit Diagonalen von 13 x 16 pm in der lp-Form (*large pore form / high temperature form*) mit einem signifikanten *breathing effect*, welcher neben der lp-Form auch eine np-Form (*narrow pore form*) zulässt. In der np-Form besitzen die Diagonalen Werte von 8 x 19 pm (Abbildung 8.1).[116]



(a) lp-Form (b) np-Form

Abbildung 8.1.: Ausschnitt der Elementarzelle von MIL-53-NH_2(Al) ([Al(BDC$-NH_2$)($\mu-$OH)]) (a) in der lp-Form (CCDC 847255, Refcode NAXKOO) (b) np-Form (CCDC 847257, Refcode NAXKOO02).[116]

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren in der Literatur nur relativ wenige Beispiele zu PFG-NMR Untersuchungen hinsichtlich der Gastdiffusion in MOFs, im Gegensatz zur Vielfalt an neu generierten MOFs im Laufe der letzten Jahzehnte.[117,118] Diese geringe Häufigkeit an existierenden Studien trägt mit Sicherheit die Tatsache Rechnung, dass paramagnetische MOFs nur limitiert mittels PFG-NMR zugänglich und somit eine beträchtliche Anzahl von MOFs nur mit Hilfe anderer Methoden untersucht werden können, beispielsweise QENS[119] (Quasi-Elastische Neutronenstreuung) oder mikroskopische Methoden.[61] Aus der MOF-Synthese ist zudem bekannt, dass die Generierung uniformer Einkristalle mit ausreichender räumlicher Ausdehnung ein weiteres kritisches Moment darstellt und mutmaßlich ebenfalls zu der geringen Anzahl von PFG-NMR Studien beiträgt.

Das, in der vorliegenden Arbeit, untersuchte MOF MIL-53-NH_2(Al) ist v.a. aufgrund seines CO_2 Adsorptionseigenschaften,[111,120–125] sowie Stabilität gegenüber H_2O[126] von herausragender Bedeutung bzgl. seines potentiellen Einsatzes in der Filterung und Trennung von Gasen, um nur einen Teil der interessanten Eigenschaften zu nennen.[127] Cheng *et al.*[128] haben gezeigt, dass die Generierung uniformer Einkristalle zwar möglich ist, ihr geringer Durchmesser von lediglich ≈ 500 nm PFG-NMR Messungen sehr erschweren. Je nach Reaktionsbedingungen lassen sich neben Einkristallen auch amorphe Kristallagglomerate erzeugen, deren BET Oberfläche ein Vielfaches der Einkristalle beträgt und somit bzgl. Gasadsorption ein größeres Potential besitzen.

Die praktische Erfahrung hat zudem gezeigt, dass die Synthese von MOFs häufig sowohl Gemische aus diversen Kristallgeometrien als auch agglomerierten Primärkristallen hervorbringt, somit stellen agglomerierte MOF-Kristalle auch einen großen Teil der praktischen Realität dar.

Trotz dieser Erkenntnisse wurde die Diffusion von Gastmolekülen innerhalb solch inhomogener Systeme bislang nicht untersucht.

Im Folgenden werde ich eine Möglichkeit der Annäherung an dieses Problem präsentieren.

Teile dieser Studie wurden publiziert.

8.2. Herstellung und Charakterisierung von MIL-53-NH_2(Al)

8.2.1. Herstellung von MIL-53-NH_2(Al)

Die Synthese erfolgte nach Férey und Stock durch Hydrothermal-Synthese.[115] Es wurde ein molares Verhältnis der Komponenten von 1 eq. Al^{3+}, 1eq. 2-BDC-NH_2 sowie 153 eq. H_2O eingesetzt. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (494 mg, 2 mmol) wurden in Wasser (5 mL) gelöst und 2-Aminobenzol-dicarboxylat (376 mg, 2mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150°C erhitzt, für 5 Stunden inkubiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein blass-gelbes Rohprodukt erhalten, welches mit Wasser sowie Dimethylformamid (DMF) gewaschen wurde. Anschließend erfolgte die Aktivierung durch Evakuierung (10^{-6} mbar) bei 150 °C für 3 Tage. (Ausbeute 231 mg, 50 % bezogen auf 2-BDC-NH_2)
Alle verwendeten Chemikalien wurden von *Sigma Aldrich* erworben.

8.2.2. Stickstoff Sorptionsmessungen

N_2 Adsorptions- / Desorptionsisothermen wurden bei -196 °C (77 K) an einem Quantachrome Autosorb-iQ-MP. Vor der Messung wurden die aktivierten Proben bei 10^{-5} Torr und 150 °C für 3 Std. entgast.
Die gezeigte Stickstoff Adsorptionsisotherme (Abbildung 8.2) offenbart bereits den gemischten Charakter des Materials, da es zu Beginn eher den Charakter einer Typ I Isotherme besitzt durch das Hystereseverhalten aber ebenfalls einer Typ IV Isotherme gleicht. Dementsprechend weist dieses Material mikro- als auch mesoporöse Eigenschaften auf, wie man es für ein Agglomerat erwartet hat.

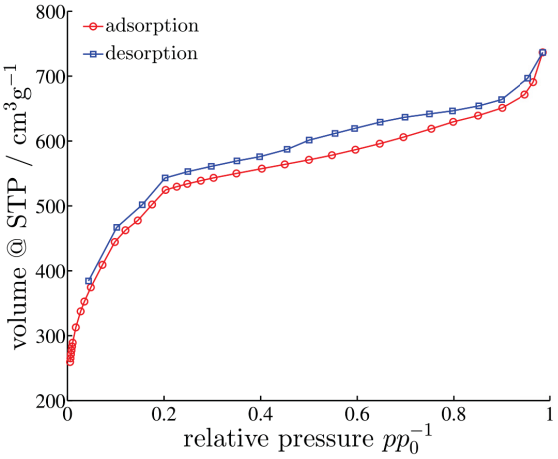


Abbildung 8.2.: N_2 Adsorptions/Desorptions Isotherme des verwendeten Materials bei -196 °C

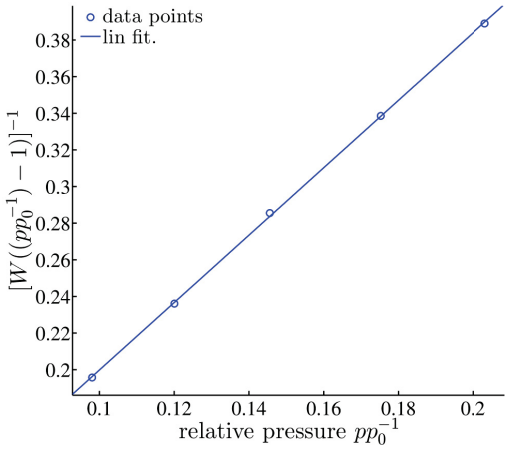


Abbildung 8.3.: Multi-Point BET-Isotherme.

8.2.3. Pulver Röntgendiffraktogramm (PXRD)

Die PXRD Messungen wurden an einem Bruker D2 Phaser Diffraktometer bei Raumtemperatur und Luftatmosphäre aufgenommen, bei einer Wellenlänge λ = 1,5418 Å (Cu Kα Linie) in einem Bereich 2θ von 5-50 ° mit einer Schrittlänge von 0.02 ° in 2θ.

Die PXRD der verwendeten Probe (schwarz) sind in den folgenden Abbildungen

(Abbildung 8.4-Abbildung 8.6) jeweils simulierten Diffraktogrammen gegenübergestellt. Die simulierten PXRD in Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5 basieren auf der Struktur von CO_2@MIL-53-NH_2(Al) nach Entfernung der CO_2 Moleküle.(CCDC 847255, Refcode NAXKOO für die *large pore* (lp-)Form und CCDC 847257, Refcode NAXKOO02 für die *narrow pore* (np-)Form).[116] Abbildung 8.7 zeigt einen Vergleich vom verwendeten zum DMSO beladenen Material.

Das experimentell erstellte Diffraktogramm des verwendeten MIL-53-NH_2(Al) zeit eine gute Übereinstimmung zu den simulierten Reflexen der lp-Form (Abbildung 8.4), insbesondere zu denen der hydratisierten Form (Abbildung 8.6) (CCDC 901254, Refcode TEPJAB[129]). Weiterhin zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, welche in Abbildung 8.8 - Abbildung 8.11 dargestellt sind.

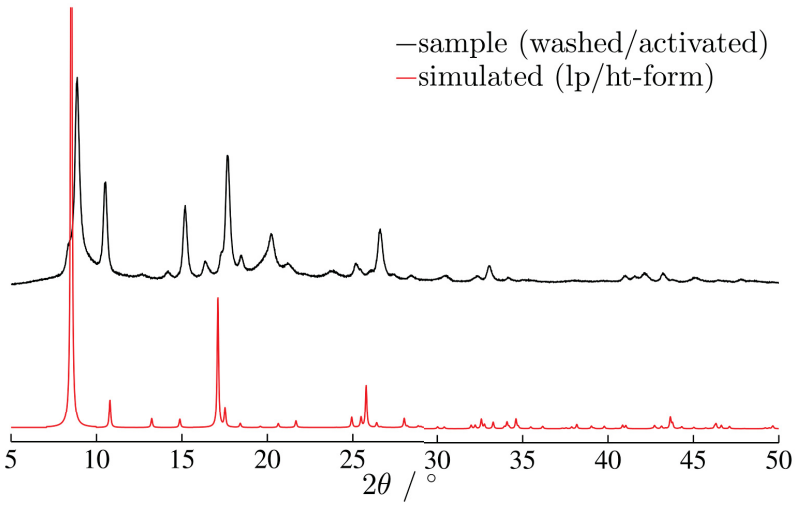


Abbildung 8.4.: Simuliertes PXRD der lp-Form (rot).[116]

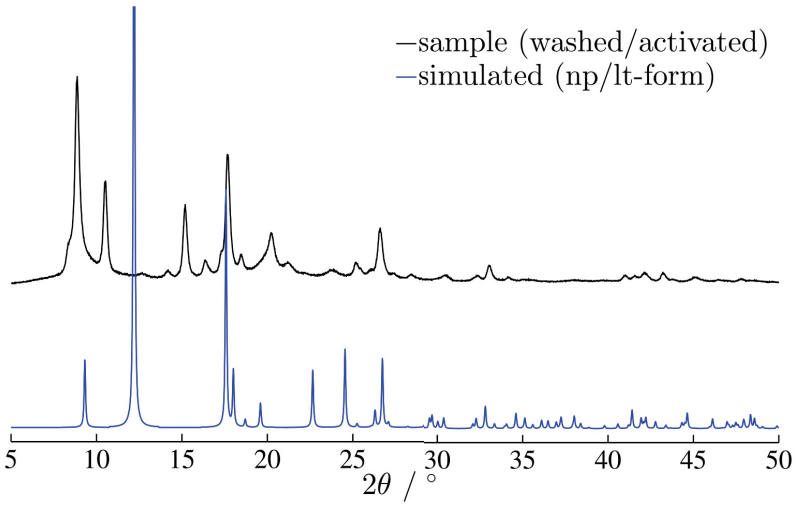


Abbildung 8.5.: Simuliertes PXRD der np-Form (blau).[116]

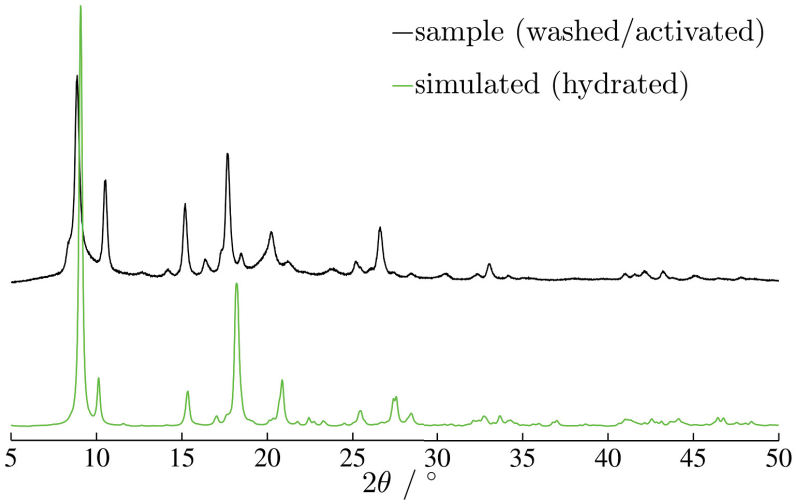


Abbildung 8.6.: Simuliertes PXRD der hydratisierten Form (grün) (CCDC 901254, Refcode TEPJAB.[129]

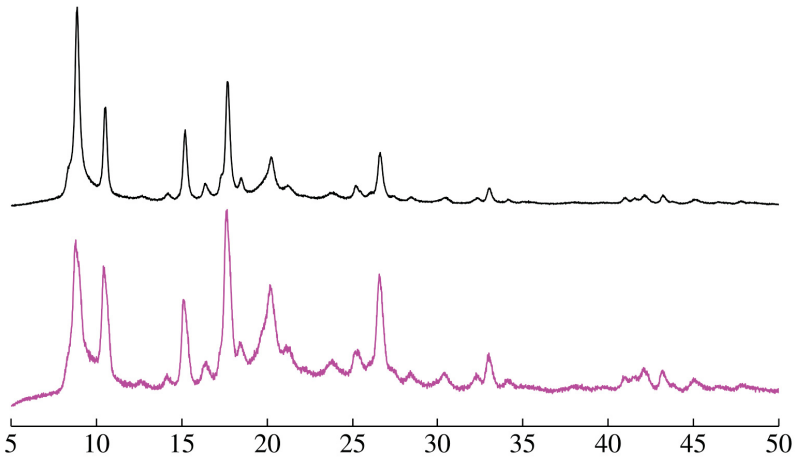


Abbildung 8.7.: DMSO@PXRD MIL-53-NH_2(Al) (magenta)

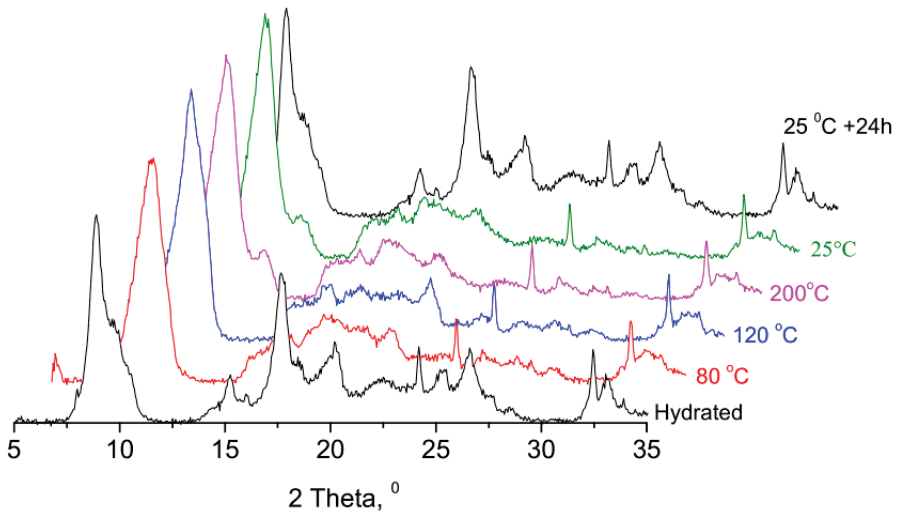


Abbildung 8.8.: MIL-53-$NH_2 \cdot xH_2O$ TPXRD Daten erstellt von Couck *et al.*[120] In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[120])

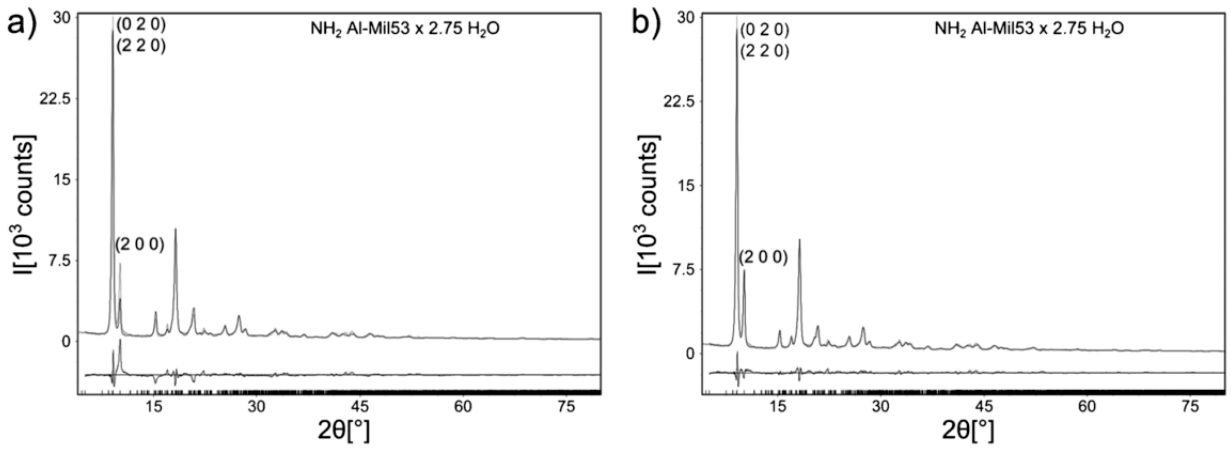


Abbildung 8.9.: PXRD Daten Pawley-Fit von MIL-53-$NH_2 \cdot xH_2O$ Mikronadeln erstellt von Chin *et al.*[129] . a) und b) wurden unter verschiedenen Orientierungen der Kristalle vermessen. In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[129])

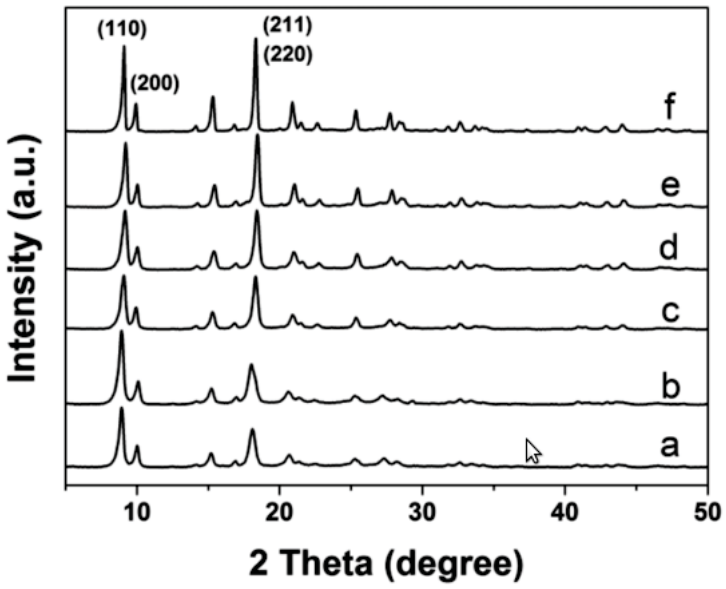


Abbildung 8.10.: MIL-53-NH_2 PXRD Daten erstellt von Cheng *et al.*[128] Die gezeigten PXRD entsprechen unterschiedlichen Synthese Bedingungen. In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[128])

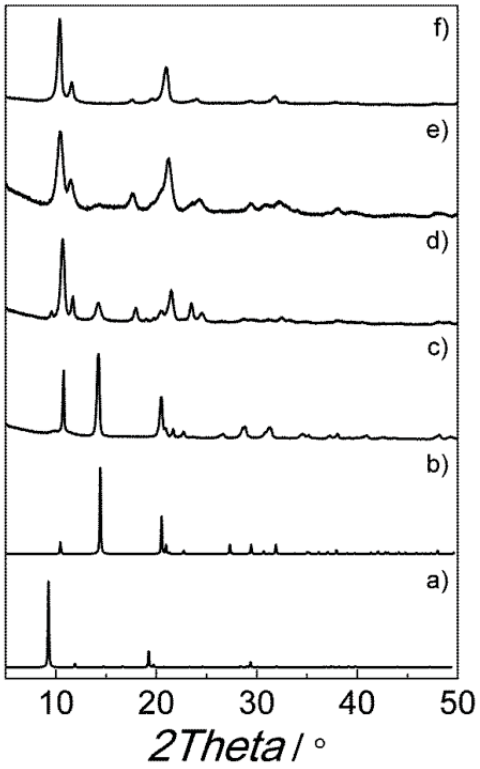


Abbildung 8.11.: MIL-53-NH_2 PXRD Daten erstellt von Sabetghadam *et al.*[111] c) Sub-Mikro Kristalle d) Nanopartikeln e) Nanostäbe f) Mikronadeln. In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[111])

8.2.4. Rasterlektronenmikroskopie (REM)

Die dargestellten REM Aufnahmen wurden mittels eines Jeol JSM-6510 mit einer LaB6 Kathode aufgenommen. Wie Abbildung 8.12 zeigt, ist das vorliegende MOF stark agglomeriert, sodass Aggregate mit Durchmessern von bis zu 90 μm entstehen. Der mittlere Durchmesser der Agglomerate $\bar{d}_{agglo}$ beträgt 7 μm mit einer Standardabweichung $\sigma = 3$ μm und wurde mittels einer angepassten Gaußfunktion ermittelt, siehe Abbildung 8.13.

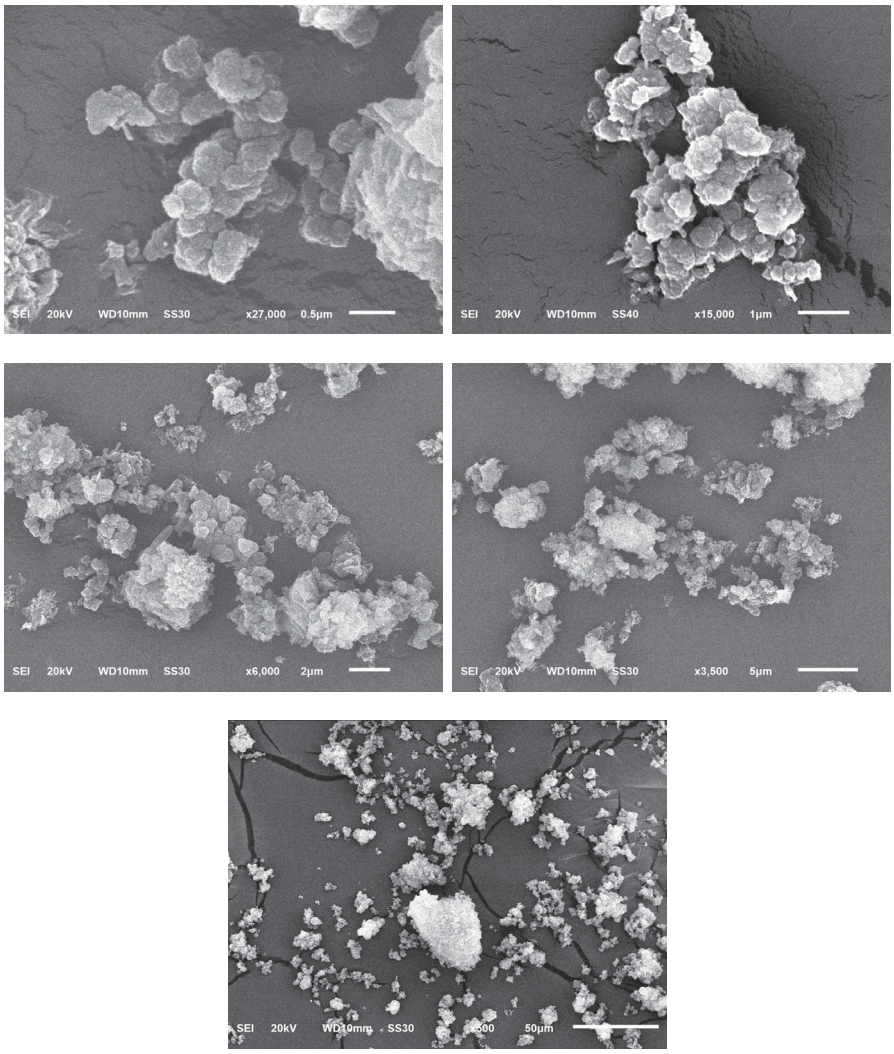


Abbildung 8.12.: Rasterlektronenmikroskopische Aufnahmen der MOF Agglomerate bei verschiedenen Vergrößerungen

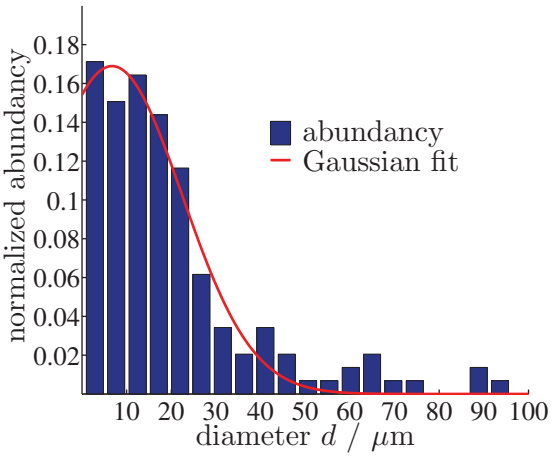


Abbildung 8.13.: Verteilungskurve der Agglomeratdurchmesser. Die rot eingezeichnete Kurve entspricht dem Ergebnis eines Gauß-fits an die Messdaten (blau)

8.3. Entwicklung eines Diffusionsmodelles

In Anbetracht der begrenzten Ortsauflösung von ≈ 5 μm (je nach Diffusionskoeffizienten des Tracers) kann die Propagation der Moleküle innerhalb der Agglomerate als gaußisch aufgefasst werden. Sollte diese Vermutung nicht zutreffen, so kann anhand einer möglichen Abweichung die tatsächliche Natur des Vorganges offenbart werden. Aufgrund der breiten Verteilung von Agglomeratdurchmessern und des daraus resultierenden variablen Volumens der Agglomeratpartikeln, muss zunächst die Anzahl von Gastmolekülen innerhalb der Agglomerate determiniert werden.
Kubische Approximation des Volumens unter Einbeziehung der Häufigkeit $A_j(d_j)$ (Gl. 8.2). Der Durchmesser d_j liefert Gl. 8.1 und ist in Abbildung 8.14 graphisch dargestellt.

$$P_j(V_j) = \frac{A_j(d_j)d_j^3}{\sum_{j=1}^{k} A_j(d_j)d_j^3} \tag{8.1}$$

$$A_j(d_j) = \frac{n_j(d_j)}{\sum_{j=1}^{k} n_j(d_j)} \tag{8.2}$$

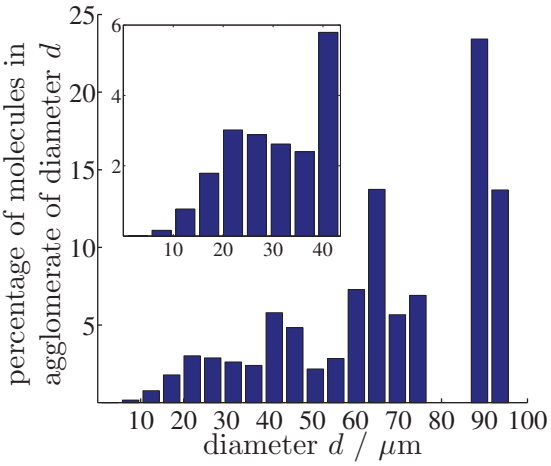


Abbildung 8.14.: Prozentualer Anteil von Gastmolekülen innerhalb der Agglomerate mit Durchmesser d. Das Volumen wurde kubisch approximiert.

Aus Abbildung 8.14 ist ersichtlich, dass obgleich geringerer Abundanz der Partikeln mit Durchmessern $d > 50$ μm, diese anteilig die Majorität der Gastmoleküle beinhalten und jene mit Durchmessern $d < 20$ μm einen akzidentiellen Anteil beherbergen. Unter Annahme reflektierender Partikelwände, ist das maximale Verschiebungsquadrat der Gastmoleküle limitiert auf die Durchmesser der Agglomerate, sodass jedem Agglomerat mit Durchmesser d_j ein effektiver Diffusionskoeffizient:

$$\lim_{\Delta \to \infty} D(d_j, \Delta) \tag{8.3}$$

zugewiesen werden kann, d.h. im Ensemble ist der experimentell erfasste Diffusionskoeffizient die gewichtete Summe aller vorliegenden Diffusionskoeffizienten. Die Bedingung aus Gl.8.3 ist nicht für alle Agglomerate zu jeder Zeit Δ_i erfüllt und führt somit zu einem zusätzlichen Beitrag von Molekülen, welche nicht restriktiv mit D^0 diffundieren.

In PFGSTE Dämpfungskurven wird dieser Umstand gemäß Gl.8.4 approximiert.

$$E(q_i, \Delta) = \sum_{n=1}^{k} P_n \exp(-q_i D_n \Delta) \tag{8.4}$$

Die Anzahl k der Diffusionsregime D_n wird, entsprechend der oben erwähnten Fälle, als $k = 2$ gewählt mit den Anteilen P_n. Damit geht Gl.8.4 über in Gl.8.5:

$$E(q_i, \Delta) = P_1 \exp(-q_i^2 D_1 \Delta) + P_2 \exp(-q_i^2 D_2 \Delta) \tag{8.5}$$

Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten sind lediglich die Maxima einer Verteilung von Diffusionskoeffizienten und entsprechen nicht den wahren Diffusionskoeffizienten.

8.4. n-Hexan @ MIL-53-NH_2(Al)

Zunächst stand das Problem im Vordergrund, dass die homogene Beladung eines MOFs mit Adsorbat idealerweise in der Gasphase durchgeführt wird und eine quantitative Beladung einen großen experimentellen Aufwand darstellt.

MIL-53-NH_2(Al) ist ein hygroskopisches MOF, dessen Wassergehalt bei Lagerung außerhalb einer Inertgasatmosphäre bereits ausreicht um ein starkes NMR Signal zu erhalten. Die Beladung war nur unter entsprechenden Bedingungen möglich und schränkte die Möglichkeiten der Beladung weiter ein.

8.4.1. Probenpräparation

Daher wurde das MOF innerhalb des NMR Probenrohres unter Stickststoff bzw. Argon Atmosphäre zu 100 % (bezogen auf das gesamte Porenvolumen des MOFs) mit Tracer beladen. Hier wurden verschiedene Substanzen getestet, um zu prüfen inwiefern diese nach einer bestimmten Inkubationszeit homogen über die Probe verteilt sind. Bei Substanzen mit niedrigem Dampfdruck diffundierten die Gastmoleküle nicht über des gesamte Probenvolumen und mechanisch herbeigeführte Konvektion führte schlicht zu Ablagerung des MOF Pulvers an der Glaswand des Probenrohres und eine homogene Beladung konnte nicht angenommen werden. Im Folgeschritt wurde eine Reihe volatiler werdender Substanzen eingesetzt um eine homogene Adsorbat Beladung zu erhalten. Hierbei lieferte n-Hexan (wasserfrei, p.A.) sehr gute Ergebnisse wenn es im versiegelten NMR Probenrohr bei erhöhter Temperatur (30 °C) für 48 h inkubiert wurde.

8.4.2. Diffusionsmessungen

Innerhalb des NMR Magneten wurde die Probe auf konstant 268,0 K ± 0,1 K temperiert um die Diffusion der n-Hexan Moleküle zu verlangsamen und um dessen Dampfdruck zu senken, da nur intrakristalline Diffusion von Interesse ist. Als Pulsprogramm wurde die von Cotts *et al.* beschriebene 13-Intervall Pulssequenz mit bipolaren Gradientenpulsen verwendet, wie bereits in Abbildung 4.4 sowie in Kapitel 6 beschrieben.
Die Echodämpfungen wurden gemäß Gl. 8.5 beschrieben und aus einem angelegten Fit die entsprechenden Fit-Parameter erhalten ($D_{1(2)}, P_{1(2)}$). Diese sind in Abbildung 8.15-Abbildung 8.17 graphisch dargestellt und tabellarisch in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1.: Ermittelte Fit-Parameter D_1, D_2, P_1, P_2 der Einzelmessungen bei jeder effektiven Diffusionszeit Δ'.

Δ' [s]	D_1 [m^2 s^{-1}]	D_2 [m^2 s^{-1}]	P_1	P_2
4,6667e-3	2,322e-9	8,443e-10	0,68	0,31
4,6000e-3	2,250e-9	7,366e-10	0,66	0,34
9,6633e-3	1,929e-9	8,292e-10	0,80	0,20
9,8700e-3	2,092e-9	9,019e-10	0,81	0,19
19,711e-3	1,870e-9	7,90e-10	0,83	0,16
29,944e-3	1,814e-9	6,636e-10	0,86	0,14
29,741e-3	1,716e-9	6,337e-10	0,81	0,19
29,847e-3	1,825e-9	6,712e-10	0,89	0,11
48,864e-3	1,600e-9	4,304e-10	0,85	0,15
49,867e-3	1,672e-9	4,249e-10	0,88	0,12
50,868e-3	1,586e-9	4,313e-10	0,81	0,19

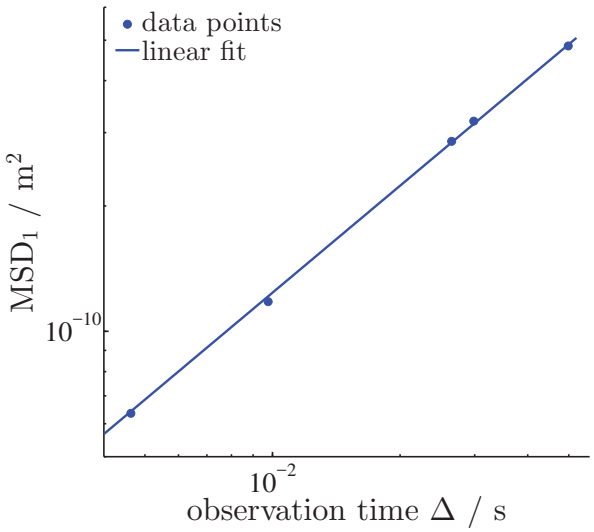


Abbildung 8.15.: Doppelt logarithmische Auftragung von MSD_1 in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ. Die eingezeichnete Gerade entspricht einem linearen Fit an die Messdaten mit einer Steigung $s = 0,9$ was subdiffusion indiziert.

Wie bereits in Kapitel 4 dieser Arbeit diskutiert, ist anomale Diffusion u.a. durch Abweichungen von der Einstein-Smoluchowski Beziehung (Gl.4.14) gekennzeichnet. In einer doppelt-logarithmischen Auftragung entspricht die Steigung der entstehenden Geraden dem Exponenten κ. In Abbildung 8.15 wurde der lineare Fit durch die doppelt logarithmische Aufgragung der Funktion $f(\Delta) = b\Delta^{\kappa}$ erzeugt und liefert $\kappa = 0,9$. Da $\kappa < 1$ ist dieses Regime als subdiffusiv gekennzeichnet. Die maximale Auslenkung $RMSD_{max} = 22$ μm des Regimes deutet auf dessen Lokalisierung in Agglomeraten mit $d_{agglo} > RMSD_{max}$ hin, da diese das größte Volumen der Probe beinhalten.

Das zweite identifizierte Regime zeigt hingegen ein anderes Verhalten, wie in Abbildung 8.16 dargestellt.

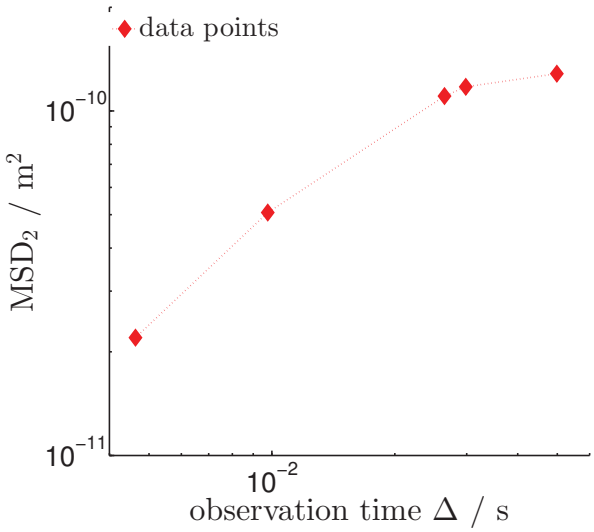


Abbildung 8.16.: Doppelt logarithmische Auftragung von MSD_2 in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ. Bereits nach kurzer Zeit scheinen die Werte zu konvergieren was auf eine Restriktion der Gastmoleküle schließen lässt.

Der Verlauf der Messdaten deutet hier darauf hin, dass dieses Regime bei fortschreitender Zeit zunehmend die Restriktionen der umgebenden Agglomerate wahrnimmt aber nicht vollständig in diesen verbleibt, v.a. unter Einbeziehung der zeitabhängigen Populationen beider Regmie $P_{1(2)}$ (Abbildung 8.17). Auffällig ist der kurze Zeitraum von 20 ms bis die Restriktion im Graphen deutlich wird. Zudem konnten gemessene Echodämpfungen mit Beobachtungszeiten Δ >50 ms nicht mehr adäquat mittels Gl.8.5 beschrieben werden, sodass dieser Prozess mittels n-Hexan nur erschwert untersucht werden kann.

Wie bereits angedeutet, verhalten sich die Populationen der Regime zeitabhängig, was bei Betrachtung von Abbildung 8.17 direkt deutlich wird .

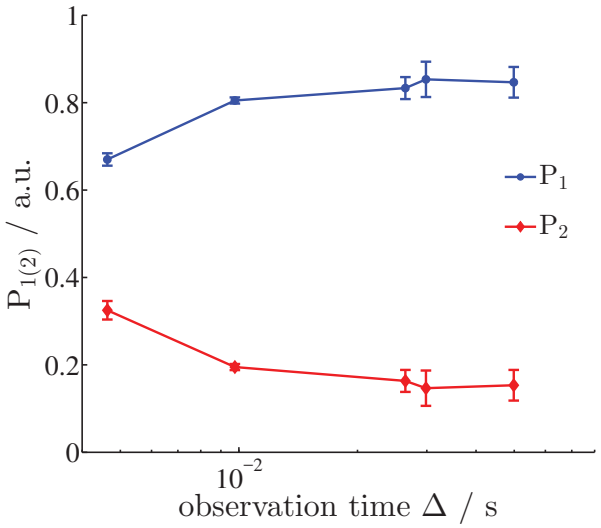


Abbildung 8.17.: Halblogarithmische Aufgtragung der Populationen $P_{1(2)}$ in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ. Die anfänglich auftretenden Messfehler deuten auf eine Populierung von Domäne 1 bzw. eine Depopulierung von Domäne 2 im Laufe steigender Obersavtionszeiten.

Zu Beginn (5 ms) beträgt das Verhältnis der Populationen annäherend 0.7 : 0.3 und verändert seinen Wert auf ungefähr 0.85 : 0.15 bei einer Beobachtungszeit von 50 ms. Die eingezeichneten Fehlerindikatoren machen die erhebliche Zunahme des Messfehlers zu wachsenden Beobachtungszeiten deutlich. Die Rate der Populationsänderungen ist auffällig und genauere Untersuchungen mit Beobachtungszeiten Δ <5 ms sind mit dem verwendeten Instrumentenaufbau nicht möglich gewesen.

8.4.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass n-Hexan aufgrund seiner hohen Diffussivität bzw. Volatilität kein geeigneter Tracer für die Sondierung von MOF-Agglomeraten bei Temperaturen bis zu -10 °C darstellt. Zwar konnten zwei Diffusionsregime identifiziert werden, jedoch wurde die mathematische Beschreibung dieses Systems zunehmend komplizierter, je länger die Diffusionszeiten gewählt wurden. Unter Beachtung der relativen Populationen $P_{1(2)}$ (Abbildung 8.17) wird deutlich, dass scheinbar eine Population zunimmt während die andere abnimmt. Da in diesem Modell keine Aussage über die extrakristalline Population vorliegt,

ist das gewählte System zu kompliziert um auf dieser Ebene beschrieben zu werden. Auffällig ist jedoch das unterschiedliche Propagationsverhalten der beobachteten Diffusionsregime. Während Regime 1 schwach anomal mit κ =0,9 innerhalb großer Agglomerate diffundiert, diffundiert ein zweites Regime in kleineren Agglomeraten und erfährt dort den Einfluss von Restriktionen. Diese Restriktionen konnten aufgrund der bereits thematisierten Problematik, eines potentiellen extrakristallinen Diffusionsregimes, nicht quantifiziert werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde wasserfreies, hoch-reines Dimethylsufloxid (DMSO) im dreifachen Überschuss, bezogen auf das gesamte Porenvolumen des MOF, hinzugegeben. Da DMSO bei 15 °C gefriert und bereits bei 25 °C einen Selbst-Diffusionskoeffizienten von 7,31 $\cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ besitzt, erschien es als ein potentieller Tracer. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 5 °C .

Dieses Vorgehen sollte folgendes sicherstellen:

1.) $\approx$ 100% Loading
2.) Extrakristallines DMSO gefriert um MOF Agglomerate $\longrightarrow$ kein NMR Signal
3.) RMSD ($\sqrt{\langle R^2 \rangle}$) $\ll$ Agglomerat-Durchmesser d_{agglo}
4.) Starkes Tracersignal

8.5. DMSO @ MIL-53-NH_2(Al)

Das MOF wurde, wie im vorherigen Abschnitt (Kapitel 8.4.1), beschrieben unter Inertgas mit DMSO beladen und im versiegelten Probenrohr für drei Tage bei Raumtemperatur inkubiert. Anschließend wurde die Probe im NMR Magneten auf 5,0 °C ± 0,1 °C gekühlt und 4 Stunden inkubiert, um vollständiges Erstarren des extrakristallinen DMSO zu gewährleisten, sodass lediglich intrakristalline DMSO Moleküle zur Signalgeneration beitragen.

8.5.1. Diffusionsmessungen

Ausgewählte PFGSE Dämpfungskurven werden in Abbildung 8.18 graphisch dargstellt.

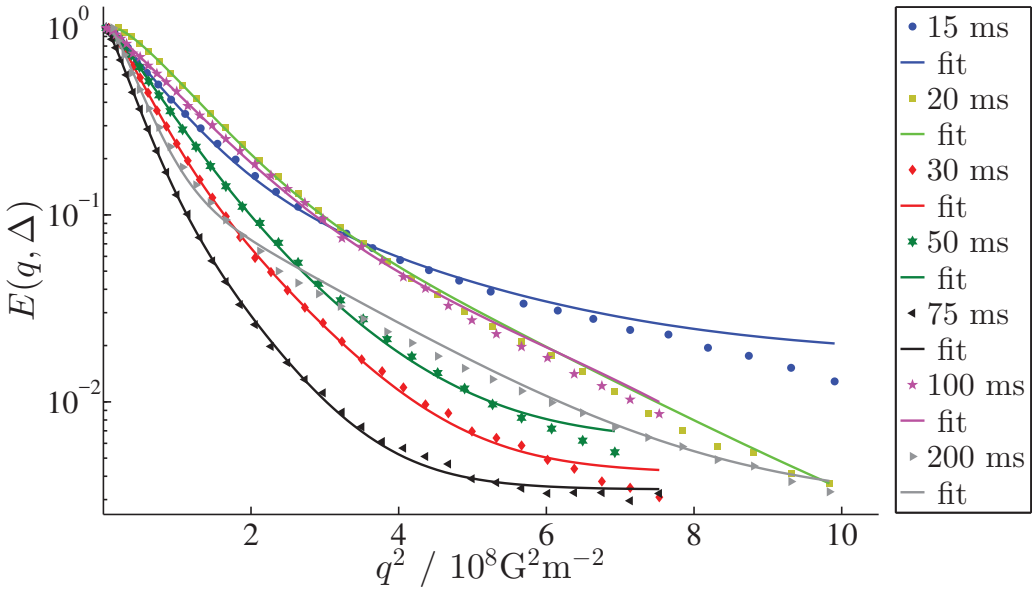
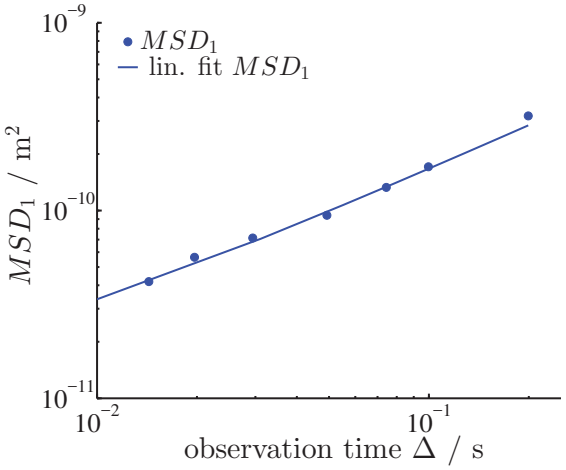


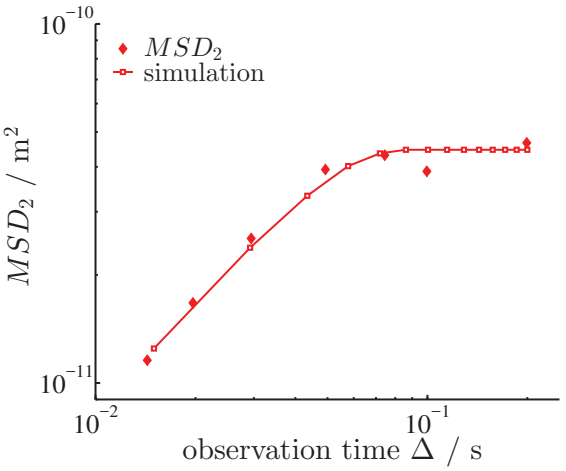
Abbildung 8.18.: Semilogarithmische Repräsentation der ^{1}H-PFGSTE Dämpfungsamplituden ($E(q,\Delta)$) in Abhängigkeit der quadratischen Gradientenfeldstärke g^2 bei verschiedenen effektiven Observationszeiten Δ', mit eingezeichneten Fits nach Gl.8.5.

Aus der Art der Auftragung in Abbildung 8.18 ist deutlich zu erkennen, dass die Dämpfungskurven stark von der Linearität abweichen und folglich von mindestens zwei verschiedenen Propagatoren erzeugt werden. Die errechneten Fits nach Gl.8.5 beschreiben die Dämpfungskurven v.a. bei geringen Gradientenfeldamplituden ausgezeichnet aber werden bei hohen Gradientenfeldamplituden zunehmend ungenau. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass die Messungenauigkeit in diesem Bereich signifikant expandiert. Die erhaltenen Fit-Parameter P_i und D_i sind in Abbildung 8.19 graphisch zusammengefasst sowie tabellarisch (Einzelmessungen) in Tabelle 8.2.

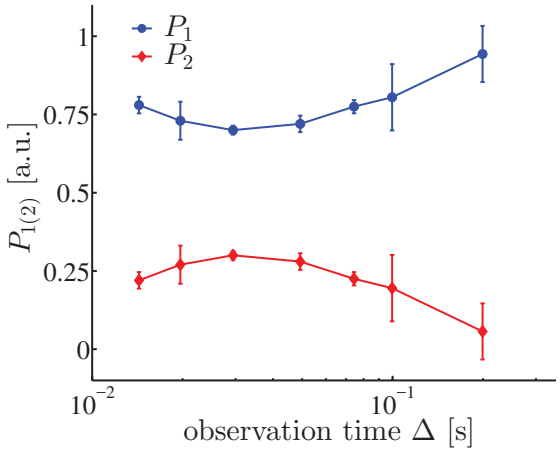
Gemäß dieser Betrachtung können zwei Diffusionsregime identifiziert werden die neben ihrem Propagationsverhalten Abbildung 8.19(a), zudem in ihren Populationen P_i Abbildung 8.19(b) segregieren. Während MSD_1 in der doppelt-logarithmischen Auftragung linear, mit einer Steigung $s = 0,8$, mit der Zeit Δ ansteigt, verläuft MSD_2 lediglich bei kurzen Zeiten linear steigend ($s = 1$) verläuft und bildet



(a) Zeitabhängige mittlere quadradtische Verschiebungen MSD der Regime D_1 und D_2 in doppelt-logarithmischer Auftragung.



(b) Populationen beider Diffusionsregime in Abhängigkeit der Observationszeit Δ in halblogarithmischer Darstellung



(c) Populationen beider Diffusionsregime in Abhängigkeit der Observationszeit Δ in halblogarithmischer Darstellung

Abbildung 8.19.: Gewonnene Daten aus berechneten Fits der Echodämpfungen mittels Gl. 8.5.

Tabelle 8.2.: Ermittelte Fit-Parameter D_1, D_2, P_1, P_2 der Einzelmessungen bei jeder effektiven Diffusionszeit Δ'.

Δ' [s]	D_1 [m^2 s^{-1}]	D_2 [$m^2 s^{-1}$]	P_1	P_2
14,400e-3	4,89e-10	1,34e-10	0,81	0,19
14,400e-3	4,82e-10	1,31e-10	0,76	0,24
14,167e-3	4,89e-10	1,39e-10	0,77	0,23
19,333e-3	4,78e-10	1,36e-10	0,70	0,30
19,547e-3	4,78e-10	1,41e-10	0,80	0,20
20,100e-3	4,78e-10	1,48e-10	0,69	0,31
29,567e-3	4,05e-10	1,47e-10	0,71	0,29
29,333e-3	4,03e-10	1,39e-10	0,69	0,31
49,430e-3	3,01e-10	1,39e-10	0,70	0,30
49,033e-3	3,16e-10	1,33e-10	0,75	0,25
49,367e-3	3,40e-10	1,27e-10	0,71	0,29
74,467e-3	3,02e-10	0,90e-10	0,79	0,21
74,367e-3	2,93e-10	1,03e-10	0,76	0,24
99,690e-3	2,80e-10	0,68e-10	0,88	0,12
99,600e-3	2,92e-10	0,62e-10	0,73	0,27
198,40e-3	2,61e-10	0,41e-10	0,99	0,01
199,73e-3	2,53e-10	0,33e-10	1,00	0,0
199,67e-3	2,87e-10	0,43e-10	0,84	0,6

mit fortschreitender Zeit ein Plateau parallel zur Abszisse. Dieses Plateau entspricht einer $RMSD = \sqrt{MSD}$ von 7μm. Die in Abbildung 8.19(b) dargestellten Populationen der einzelnen Regime, können aufgrund der großen Messfehler als konstant angesehen werden und die scheinbar zeitabhängige Depopulation bzw. Population ist womöglich Folge der kurzen T_1 Relaxationszeiten restriktiv diffundierender Gastmoleküle.[130]

8.5.2. Numerische Simulation von $D_2(R,t)$

Evaluiert man Agglomerate mit $d < 20$ μm approximativ als sphärisch, so ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient $D^0_{sphere}(\Delta)$:[61]

$$D^0_{sphere}(\Delta) = \frac{R^2}{5\Delta} \tag{8.6}$$

Mittels dieser Gleichung stellt man folgende Bedingung auf:

$$\hat{D}_{j,i}(R_j, \Delta_i) = \begin{cases} D^0 & \text{wenn } \Delta_i < \frac{R_j^2}{5D^0} \\ \frac{R_j^2}{5\Delta_i} & \text{wenn } \Delta_i > \frac{R_j^2}{5D^0} \end{cases} \tag{8.7}$$

Diese Diffusionskoeffizientenmatrix $\hat{D}(R_j, \Delta_i)$ ordnet jedem Agglomerat mit Radius $2R_j = d$ einen Diffusionskoeffizienten zum Zeitpunkt Δ_i zu. Da auch nicht restriktive Diffusion auftreten kann, wird die benötigte Zeit zum Erreichen der reflektierenden Partikelwände mit $\frac{R_j^2}{5D^0}$ approximiert, wobei D^0 wie folgt definiert ist:

$$D^0 = \lim_{\Delta \to 0} D(R_j, \Delta_i) \tag{8.8}$$

Überschreitet die Zeit die Schwelle von $\frac{R_j^2}{5D^0}$, so wird der effektive Diffusionskoeffizient $D^{eff}_{sphere}(\Delta_j)$ notiert. Zur Verdeutlichung ist diese Betrachtung graphisch in Abbildung 8.20 dargestellt.

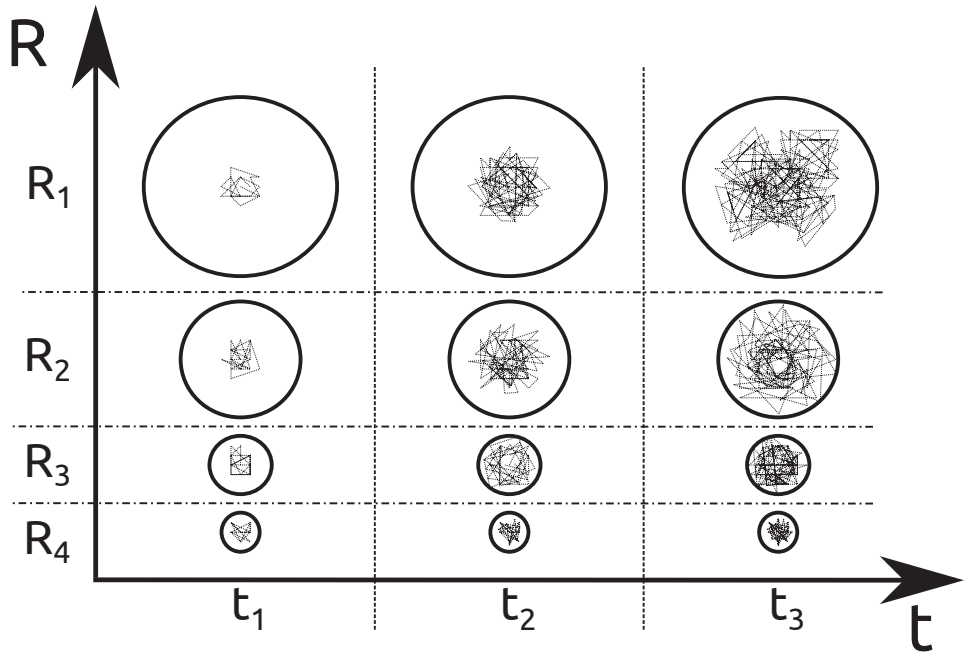


Abbildung 8.20.: Schematische Darstellung der zeitabhängigen Diffusion ($t_1 \leq t_2 \leq t_3$) eines hypothetischen Partikels innerhalb reflektierender Sphären mit variierendem Radius ($R_4 < R_3 < R_2 < R_1$).
Im Zeitbereich t_1 liegt bei R_4 bereits der Grenzfall $t \to \infty$ vor, während in R_1, R_2, R_3 nicht restriktive Diffusion vorliegt und für die Partikeln der Grenzfall $t \to 0$ gilt.
Die weitere zeitliche Entwicklung bis in Zeitbereich t_3 zeigt, dass der Grenzfall $t \to \infty$ (D^{eff}_{sphere}) sukzessive auch bei größeren Sphären erreicht wird, wobei gleichzeitig weiterhin Sphären existieren deren Radien größer sind als die maximale Auslenkung RMSD des Tracers und das Partikel weiterhin nicht restriktiv mit D^0 diffundiert.

In Anlehnung an Abbildung 8.20, nimmt die Matrix $\hat{D}_{j,i}(R_j, \Delta_i)$ folgende Gestalt an:

$$\hat{D}_{j,i}(R_j, \Delta_i) = \begin{pmatrix} D^0(R_1, \Delta_1) & \cdots & D^0(R_j, \Delta_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D^{eff}(R_1, \Delta_i) & \cdots & D^{eff}(R_j, \Delta_i) \end{pmatrix} \tag{8.9}$$

Die Häufkeit jedes Elementes aus $\hat{D}(R_j, \Delta_i)$ ist durch Gl. 8.1 gegeben. Durch Substitution erhält man:

$$P_j(V_j) = \frac{A_j(2R_j)R_j^3}{\sum_{j=1}^{k} A_j(2R_j)R_j^3} \tag{8.10}$$

Wie bereits erläutert, ist dies im vorliegenden Fall der Anteil an Gastmolekülen mit einem Diffusionskoeffizienten $D_{j,i}(R_j, \Delta_i)$, so dass sich Gl. 8.10 und 8.7 zu einer Häufigkeits-gewichteten Diffusionskoeffizientenmatrix Gl.8.11 kombinieren lassen (Abbildung 8.21).

$$\hat{D}^A_{j,i}(R_j, \Delta_i) = P_j(V_j)\hat{D}_{j,i}(R_j, \Delta_i) \tag{8.11}$$

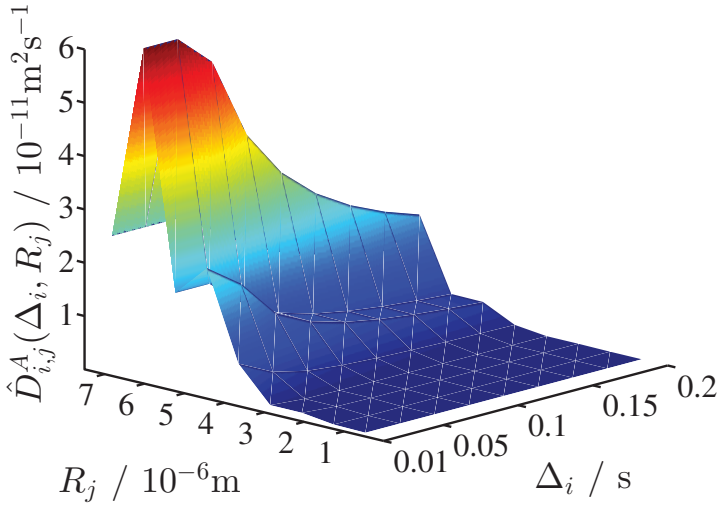


Abbildung 8.21.: Graphische Darstellung der numerisch generierten Häufigkeits-gewichteten Diffusionskoeffizientenmatrix $\hat{D}^A_{j,i}(R_j, \Delta_i)$ in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ_i sowie dem Agglomeratradius R_j.

Anhand von Abbildung 8.21 ist ersichtlich, dass die Majorität der Gastmoleküle bei Δ_0 nicht restriktiv mit D^0 diffundiert aber bei fortschreitender Zeit die Begrenzung durch die Agglomeratwände erfährt und der Diffusionskoeffizient entprechend Gl. 8.7 abnimmt. In kleineren Agglomeraten herrscht hingegen totale Restriktion und entsprechend diffundieren die Moleküle mit $D(R_j, \Delta_i)$ im gesamten Zeitintervall Δ_i mit signifikantem Beitrag.

Wie bereits erwähnt, wird während der PFGSE Messung simultan die gewichtete Summe aller vorliegenden Diffusionskoeffizienten detektiert. Entsprechend werden die Zeilenvektoren von $\hat{D}^A_{j,i}(R_j, \Delta_i)$ zu jedem Δ_i aufsummiert (Abbildung 8.22):

$$D_i(\Delta_i) = \sum_{j=1}^{k} \hat{D}^A_{j,i}(R_j, \Delta_i) = \sum_{j=1}^{k} P_j(V_j)\hat{D}_{j,i}(R_j, \Delta_i) \tag{8.12}$$

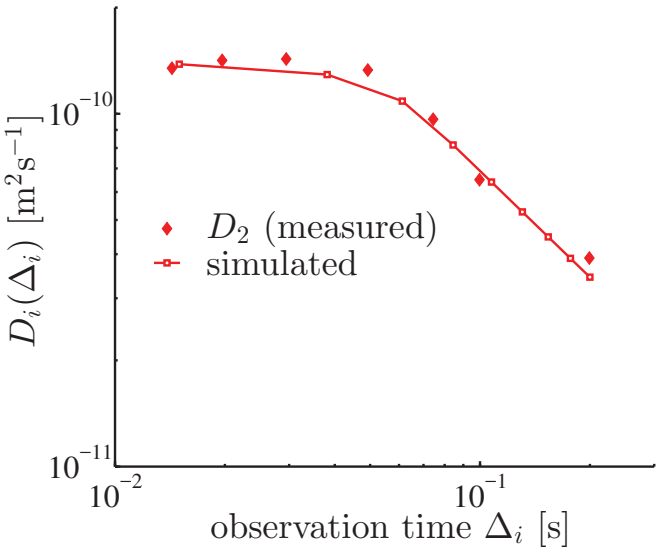


Abbildung 8.22.: Graphische Darstellung von $D_i(\Delta_i)$ in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ_i.

Das mittlere Verschiebungsquadrat MSD wird durch einsetzen in Gl.4.10 erhalten:

$$MSD_i(\Delta_i) = 6\sum_{j=1}^{k} \hat{D}^A_{j,i}(R_j, \Delta_i)\Delta_i \tag{8.13}$$

Das Ergebnis dieser Operation ist in Abbildung 8.19(a) graphisch dargestellt. Obgleich der zahlreichen Näherungen liefert diese Simulation eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wie in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Die Simulation wurde mittels Matlab erstellt und der kommentierte Code befindet sich im Anhang A2 Kapitel 13.

Tabelle 8.3.: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten- sowie simulierten Daten von Regime 2

	Experiment	Simulation
D^0 [10^{-10} m^2 s^{-1}]	1,42	1,42
$RMSD_{max}$ [10^{-6} m]	7	7,5

8.6. Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass agglomerierte Systeme mittels PFG-NMR zugänglich sind und neben Diffusionsdaten auch die Größenverteilung der Agglomerate erhalten werden kann. Dies wurde mittels der Tracermoleküle n-Hexan sowie DMSO durchgeführt, wobei sich DMSO als wesentlich vorteilhafter herausgestellt hat, da dessen Dampfdruck bei 5 °C vernachlässigbar klein ist.

Rein qualtitativ betrachtet, lieferten beide Tracer jedoch fast identische Resultate. Beiden konnte eine anomale Diffusion in großen Agglomeraten ($d >$ 20 μm) nachgewiesen werden, wobei die größte Abweichung von der Einstein-Smoluchowski Gleichung (4.14) bei DMSO gefunden wurde, mit einem Zeitexponenten $\kappa = 0,8$. n-Hexan weicht mit $\kappa = 0,9$ hingegen nur geringfügig ab, was in Anbetracht der geringen Datenlage nicht überinterpretiert werden sollte.

Aufgrund der hohen Volatilität des n-Hexans werden mutmaßlich die kleinen Agglomerate ($d <$ 20 μm) depopuliert und populieren gleichzeitig die großen Agglomerate, während ein Teil des n-Hexans in der Gasphase verbleibt. Es könnte jedoch auch, wie bereits bei DMSO beobachtet, eine scheinbare Depopulierung stattfinden, induziert durch erhöhte Relaxationszeiten innerhalb des Materiales.[130]
Um diesen Prozess genauer untersuchen zu können, wäre ein anderer experimenteller Aufbau, der eine höhere Gradientenfeldstärke zulässt von Nöten.[59,131] Daher wurden die Untersuchungen eingestellt und DMSO als Tracer verwendet, da es bereits bei 5 °C als Festkörper vorliegt und, gemäß des Gibbs-Thomson Effektes, innerhalb des porösen Materiales Korrelationszeiten einer flüssigen Phase besitzt.[132] Der zusätzliche Vorteil bei der Verwendung von DMSO bestand darin, dass dieses *a priori* einen relativ geringen Diffusionskoeffizienten von 7,31 $\cdot 10^{10}$ $m^2 s^1$ (bei 25 °C) besitzt, was einer mittleren Auslenkung $RMSD$ von $\sim$ 8 μm

entspricht und im Bereich kleiner Agglomerate liegt.

Durch die doppelt-logarithmische Auftragung des MSD_1 gegen die Beobachtungszeit Δ offenbarte sich eine Steigung der erhaltenen Geraden von 0,8 was einer *random walker's path dimension* $d_\omega = 2{,}5$ entspricht (d_ω^{free}). Derartige *sub-diffusive* Eigenschaften können zum einen durch nicht Gauß'sche Propagation hervorgerufen werden und zum anderen durch Gauß'sche Propagation welche durch Obstruktionen behindert wird. Der letzte Fall tritt in Umgebungen mit nicht-euklidischer Geometrie auf (Fraktale), wie beispielsweise der Menger Schwamm (Abbildung 8.23).

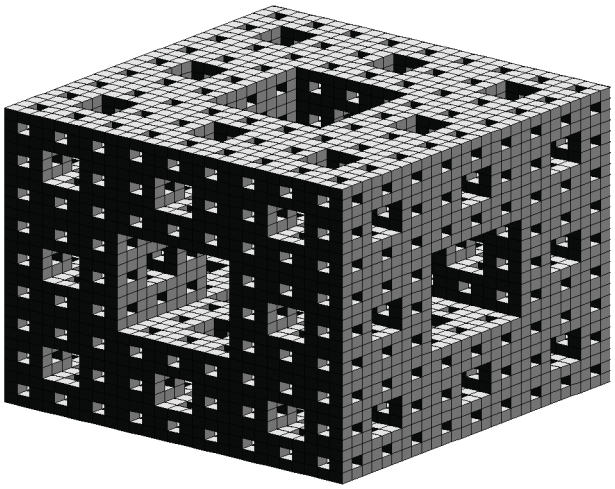


Abbildung 8.23.: Menger Schwamm nach drei Iterationen, als Beispiel für ein höher dimensionales Fraktal $d_f = 2,7$, welches topologische Ähnlichkeiten mit dem verwendeten MOF Agglomeraten besitzt. Die kleinsten Kanäle repräsentieren Mikroporen, während die großen Kanäle Mesoporen darstellen.

In einem homogenen Material mit einheitlichen Kristallgrößen ohne Defekte erfolgt der Massentransfer durch Gauß'sche Propagation, wie bereits durch PFG-NMR Messungen an Zeolithen gezeigt wurde.[133] Abweichungen von dieser regulären Struktur führen zu Abweichungen von diesem Verhalten, v.a. bei Anwesenheit von Transportwiderständen,[134,135] welche gemäß Feldhoff *et al.* mit Kristalldefekten korrelieren.[58,136] Die hier untersuchten MOF Agglomerate geben durchaus Anlass zur Vermutunf der Ausbildung solcher Strukturen.

Das zweite Diffusionsregime zeigt hingegen ein gänzlich anderes Verhalten, in Form restriktiver Diffusion innerhalb kleiner Agglomerate. Mittels einer numerischen Simulation war es möglich den zeitlichen Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrates zu berechnen, unter Annahme sphärischer Symmetrie der Agglomerate. Die simulierten Daten stimmen sehr gut mit den experimentellen überein, wie bereits in Tabelle 8.3 dargestellt. Auffällig ist jedoch der Umstand dass der höchste Diffusionskoeffizient im ersten Regime mit $D_1^{max} = 6{,}79 \cdot 10^{10}$ m^2 s^1 wesentlich größer ist als der Diffusionskoeffizient des zweiten Regimes $D^0 = 1{,}42 \cdot 10^{10}$ m^2 s^1 und damit eher mit $D_{298K}^{free}(DMSO)$ verglichen werden kann. Dies könnte darauf hindeuten, dass die innere Struktur der kleinen Agglomerate sich deutlich von denen der größeren unterscheidet. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, bietet jedoch einen interessanten Ansatz für zukünftige Projekte. Neben der Verwendung modifizierter, agglomerierter, poröser Materialien, besteht noch die Notwendigkeit des Auffindens geeigneter Tracersubstanzen, welche möglicherweise durch ihre geringe Diffusivität eine bessere zeitliche Auflösung der Diffusionsprozesse innherhalb von Kristallagglomeraten gewährleisten.[137]

Teil III.

Kalibrierung von NMR Parametern

9. Pulskalibrierung

9.1. 90° Puls (high power)

Mittels eines ein-Puls Programmes (Bruker: `zg`) wird die Pulsdauer (`p1`) des RF-Pulses sukzessive verlängert bis das betrachtete Signal/Signalsatz keine messbare Intensität mehr aufweist (180° Puls).

10. Kalibrierung des Gradientensystems

Die Kalibrierung erfolgte unter Verwendung reiner Chemikalien mit bekanntem Diffusionskoeffizienten, bei einer in der Literatur angegebenen Temperatur.[68]

10.1. 300 MHz NMR System

Die maximal zugängliche Gradientenfeldstärke dieses Systems betrug 3 Tm^{-1}. Das System wurde innerhalb eines Bereiches von 10^{-13} bis 10^{-9} m^2s^{-1} kalibriert.

10.1.1. 5% 900 kDa Styrol in Benzol-d^6

Beckert *et al.* bestimmten einen Diffusionskoeffizienten für Styrol bei 298,2 K von $(4{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-13}$ m^2s^{-1}.[138] Der von *Doty Scientific* angegebene Kalibrationsfaktor beträgt 1960 Gm^{-1}.

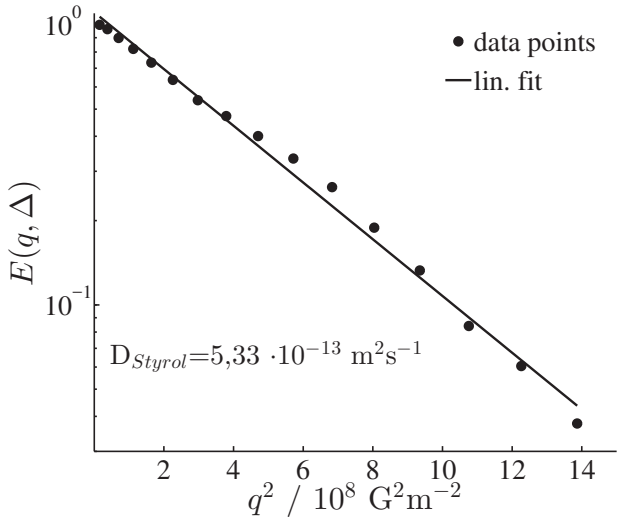


Abbildung 10.1.: Linearisierte Auftragung der Echodämpfung von 5% Polystyrol (900 kDa) in Benzol-d^6 bei 298.2 K.

Der hier ermittelte Diffusionskoeffizient von 5,33 $\cdot$ 10^{-13} m^2s^{-1} stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert überein.

10.1.2. Wasser

Der Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten von Wasser bei 298,2 K beträgt 2,299 $\cdot$ 10^{-9} m^2s^{-1}.[139]

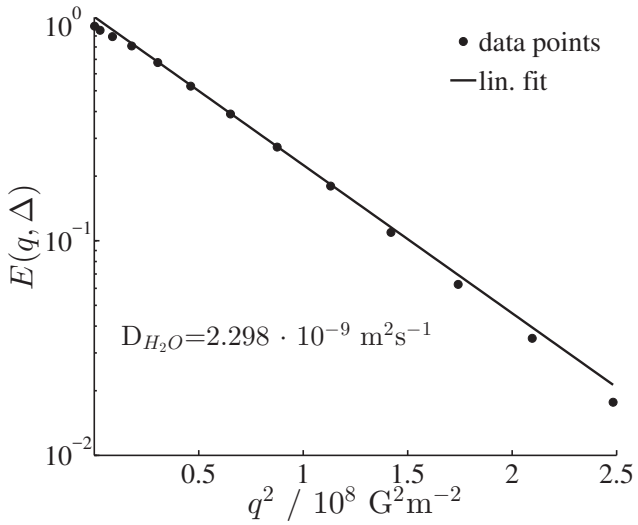


Abbildung 10.2.: Linearisierte Auftragung der Echodämpfung von hoch-reinem Wasser bei 298,2 K.

Der gemessene Wert von 2,298 · 10^{-9} m^2s^{-1} stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein.

10.2. 500 MHz NMR System

10.2.1. Dimethylsulfoxid (DMSO)

Der Literaturwert für den Diffusionskoeffizienten von DMSO (Dimethylsulfoxid) bei 298,2 K beträgt 7,31 · 10^{-10} m^2s^{-1}.[139]

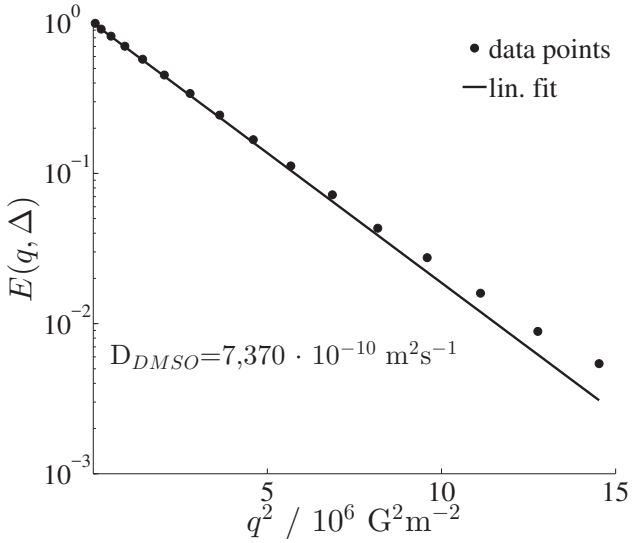


Abbildung 10.3.: Linearisierte Auftragung der Echodämpfung von hoch-reinem DMSO bei 298,2 K.

Der gemessene Wert von 7,37 · 10^{-10} m^2s^{-1} stimmt gut mit dem Literaturwert überein.

10.3. Temperaturkalibrierung

Die Temperaturkalibrierung wurde nach den Methoden von Van Geet und Raiford durchgeführt.[140,141] Danach wird die Temperatur aus der CSD von Hydroxyl- und Methylprotonen von Methanol bestimmt. Durch einen polynomischen Fit anschließend die Abweichung von der angezeigten Temperatur T_{disp} und der errechneten Temperatur T_{calc}. Die verwendeten Polynome T_{calc} sind jeweils an die Messfrequenz der verwendeten Spektrometer angepasst.

Im Folgenden werden lediglich die Polynome $T_{calc}(\omega_L)$ für die jeweilige Messfrequenz ω_L, sowie die errechneten Graphen T_{disp} gegen T_{calc}.

10.3.1. 200 MHz NMR System

$$T_{calc} = 403,0 - 0,14730|\Delta\nu| - 5,9580 \cdot 10^{-4}(\Delta\nu)^2 \tag{10.1}$$

.

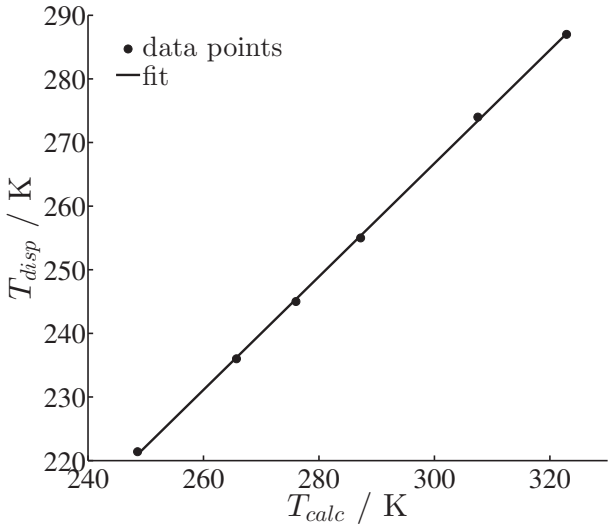


Abbildung 10.4.: Angezeigte Temperatur T_{disp} in Abhängigkeit der errechneten Temperatur T_{calc}, nach Van Geet.[140]

10.3.2. 500 MHz NMR System

$$T_{calc} = 403,0 - 0,0589|\Delta\nu| - 9,5328 \cdot 10^{-5}(\Delta\nu)^2 \tag{10.2}$$

.

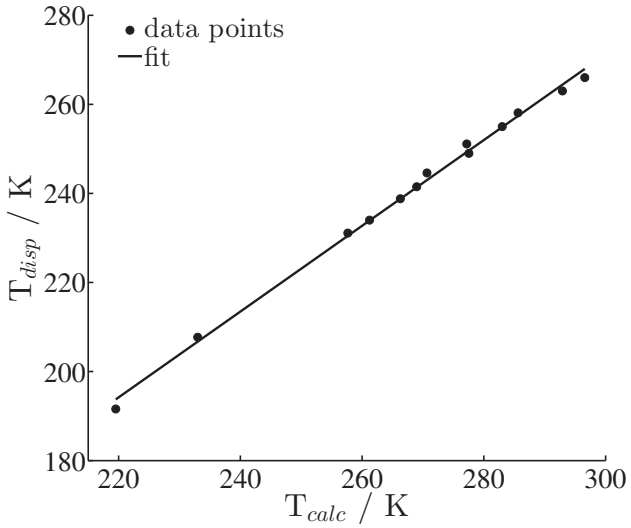


Abbildung 10.5.: Angezeigte Temperatur T_{disp} in Abhängigkeit der errechneten Temperatur T_{calc}, nach Van Geet.[140]

Teil IV.

Anhang 1: DAMARIS Pulsprogramme und Python Skripte

11. Python Skript: ndiff.py

```
1  import os
2  import time
3
4  # generate date format
5
6  date=str((time.strftime("%d%m%Y")))
7
8  # interactive part
9
10 x = raw_input("User ?")
11 y = raw_input("Substance ?")
12 z = raw_input("Experiment Number ?")
13
14 # define path to create
15
16 dirpath="/home/noe/PFG/"+x+"/"+date+"/"+y+"/"+z
17
18 # check if folder already exists
19
20 try:
21     os.makedirs(dirpath)
22 except OSError:
23     if not os.path.exists(dirpath):
24         pass
25     else:
26         print "!!!!!! THIS FOLDER ALREADY EXISTS !!!!!!"
27         raise
28
29 # change directory and copy pulseprogramm files into dirpath
```

```
30
31 os.chdir(dirpath)
32 os.mkdir("data")
33 os.system("cp /home/noe/HOME/Expt/PP/stebpgp/stebpgp_exp.py .")
34 os.system("cp /home/noe/HOME/Expt/PP/stebpgp/stebpgp_res.py .")
35
36 # generates the parameter file stebpgp_setup which is read by
37 # the experiment script.
38 # almost all parameters are bruker translated
39
40 f = open ('stebpgp_setup' , 'w ')
41 f.write("substance")
42 f.write(" ")
43 f.write("PS")
44 f.write("\n")
45 f.write("Temperature")
46 f.write(" ")
47 f.write("288.15")
48 f.write("\n")
49 f.write("solvent")
50 f.write(" ")
51 f.write("c6d6")
52 f.write("\n")
53 f.write("O1")
54 f.write(" ")
55 f.write("300.1700e6")
56 f.write("\n")
57 f.write("sw")
58 f.write(" ")
59 f.write("20")
60 f.write("\n")
61 f.write("ns")
62 f.write(" ")
63 f.write("16")
64 f.write("\n")
65 f.write("np")
66 f.write(" ")
```

```
67  f.write("1024")
68  f.write("\n")
69  f.write("sensitivity")
70  f.write(" ")
71  f.write("10")
72  f.write("\n")
73  f.write("p1")
74  f.write(" ")
75  f.write("15e-6")
76  f.write("\n")
77  f.write("d1")
78  f.write(" ")
79  f.write("2")
80  f.write("\n")
81  f.write("p30")
82  f.write(" ")
83  f.write("15e-3")
84  f.write("\n")
85  f.write("gpz6_min")
86  f.write(" ")
87  f.write("10")
88  f.write("\n")
89  f.write("gpz6_max")
90  f.write(" ")
91  f.write("90")
92  f.write("\n")
93  f.write("increments")
94  f.write(" ")
95  f.write("16")
96  f.write("\n")
97  f.write("d20")
98  f.write(" ")
99  f.write("20e-3")
100 f.write("\n")
101 f.write("p19")
102 f.write(" ")
103 f.write("3e-3")
```

```
104 f.write("\n")
105 f.write("gpz7")
106 f.write(" ")
107 f.write("17")
108 f.write("\n")
109 f.write("phase")
110 f.write(" ")
111 f.write("100")
112 f.write("\n")
113
114 f.close()
```

12. Python Skripte: Stimuliertes Echo mit gepulsten bipolaren-Feldgradienten und spoil Puls (DAMARIS)

12.1. Experimentscript stebpgp_exp.py

```
1  # pulse program: stebpgp1s experiment script
2  # all parameters are Bruker translated
3  # input parameters are read from stebpgp_setup
4  # Literature:
5  # Created: 09/15 by Roland Thoma
6  # Version 2.0
7
8
9  import itertools
10 import numpy
11 import math
12 import scipy.signal
13 import os
14 import os.path
15 import stat
16 import sys
17
18 class ParameterSet:
19
20     """
```

```
21      From
22      http://aspn.activestate.com/ASPN/Cookbook/Python/Recipe/52308
23      Alex Martelli
24      """
25
26      def __init__(self, **kwds):
27          self.__dict__.update(kwds)
28
29
30  def diff_experiment(**parameter_set):
31
32      e=Experiment()
33
34      for key in parameter_set.keys():
35          e.set_description(str(key),parameter_set[key])
36      par = ParameterSet(**parameter_set)
37
38
39      # dictionary for RF pulse power attenuation
40      # FXED ATTENUATION OF 16dB!
41
42
43      pl01={              "0":0,# 0dB/16 dB
44                          "1":2**2,# 1dB/17 dB
45                          "2":2**3,# 2dB/18 dB
46                          "3":2**2+2**3,# 3dB/19 dB
47                          "4":2**20,# 4dB/20 dB
48                          "5":2**2+2**20,# 5dB/21 dB
49                          "6":2**3+2**20,# 6dB/22 dB
50                          "7":2**2+2**3+2**20,# 7dB/23 dB
51                          "8":2**21,# 8dB/24 dB
52                          "9":2**2+2**21,# 9dB/25 dB
53                          "10":2**3+2**21,# 10dB/26 dB
54                          "11":2**2+2**3+2**21,# 11dB/27 dB
55                          "12":2**20+2**21,# 12dB/28 dB
56                          "13":2**2+2**20+2**21,# 13dB/29 dB
57                          "14":2**3+2**20+2**21,# 14dB/30 dB
```

```
58                          "15":2**2+2**3+2**20+2**21# 15dB/31 dB
59          }
60
61
62
63      Temperature=float(par.Temperature)
64      # gate pulse for amplifier
65      gate=par.gate
66      # pi/2 pulse
67      p1=float(par.p1)
68
69      # attenuation
70      powerlevel=par.attenuation
71      attenuation=pl01[powerlevel]
72
73      # spoil pulse duration
74      p19=float(par.p19)
75      # spoil pulse power
76      gpz7_dac=float(par.gpz7_dac)
77      # set middle of spectrum in Hz
78      O1=float(par.O1)
79      # pre-acquisition delay
80      paqd=par.paqd
81      # recovery delay
82      d1=float(par.d1)
83      # gradient recovery delay
84      d16=par.d16
85      # pre-gradient delay
86      pgd=par.pgd
87      # spectral width in (20 ppm = 6000 Hz) Hz according to 300 MHz
        (=2*sw!)
88      sw=float(par.sw)*300
89      # nr of pts, 2^n
90      np=int(par.np)
91      # adc card sensitivity in V
92      sensitivity=float(par.sensitivity)
93
```

```
94
95
96      # set diffusion time and pfg duration
97
98      # gradient pulse duration
99      p30=float(par.p30)
100     # diffusion delay in s
101     d20=float(par.d20)
102     # total diffusion time
103     DELTA=d20-2*p1-p30-d16-p19-d16-3*pgd
104
105     # set pulse and receiver phase for accumulation
106
107     # reset phase
108     ph1=0
109     # phase cycle for pulse phase
110     ph2=90*[0,0,0,0,2,2,2,2][par.run%8]
111     # phase cycle for pulse phase
112     ph3=90*[0,0,0,0,0,0,0,0,2,2,2,2,2,2,2,2][par.run%16]
113     # phase cycle for pulse phase
114     ph4=90*[0,1,2,3][par.run%4]
115     # phase cycle for receiver phase
116     ph_rec=90*[0,3,2,1,0,3,2,1,2,1,0,3,2,1,0,3][par.run%16]
117     # cyclops phase cycle
118     cyclops_phase=[0,3,2,1,0,3,2,1,2,1,0,3,2,1,0,3][
119     divmod(par.run,int(par.accumulations)/4)[0]]
120
121     e.set_description('cyclops_phase',cyclops_phase)
122     # set phase
123     phase=float(par.phase)
124
125     # add phases
126     ph_rec += cyclops_phase*90
127     ph_rec += phase
128
129     e.set_description("ph_rec", ph_rec)
130
```

```
131     # set pts transmitter frequency
132     e.set_frequency(frequency=O1,phase=0)
133
134     # check parameters
135
136     if p1>50e-6:
137         raise Exception("--- 90 Pulse too long !!! ---")
138     if DELTA < 0:
139         raise Exception("--- DELTA < 0 !!! ---")
140     if (par.gpz6_dac) > 207400:
141         raise Exception("--- gpz6 too high !!! ---")
142     if p30 > 200e-3:
143         raise Exception("--- p30 too long !!! ---")
144     if p19 > 200e-3:
145         raise Exception("--- spoil pulse too long !!! ---")
146     if gpz7_dac < -200000:
147         raise Exception("--- gpz7 too low !!! ---")
148     if gpz7_dac > 200000:
149         raise Exception("--- gpz7 too high !!! ---")
150
151
152     # begin of pulse sequence
153
154     # recovery delay
155     e.wait(d1)
156     # set phase
157     e.set_phase(ph1)
158     # gate pulse
159     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)
160     # pi/2 pulse
161     e.ttl_pulse(length=p1, value=1+2+attenuation)
162     # pre-gradient delay
163     e.wait(pgd)
164     # PFG (positive)
165     e.set_pfg(dac_value=par.gpz6_dac, length=p30, shape=('rec',42*9e-8))
166     # gradient recovery delay
167     e.wait(d16)
```

```
168
169     e.set_phase(ph2)
170     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)
171     # pi pulse
172     e.ttl_pulse(length=2*(p1), value=1+2+attenuation)
173
174     e.wait(pgd)
175     # PFG (negative)
176     e.set_pfg(dac_value=-(par.gpz6_dac), length=p30,
        shape=('rec',42*9e-8))
177
178     e.wait(d16)
179
180     e.set_phase(ph3)
181     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)
182     # pi/2 pulse
183     e.ttl_pulse(length=p1, value=1+2+attenuation)
184
185     e.wait(pgd)
186     # spoil gradient
187     e.set_pfg(dac_value=par.gpz7_dac, length=p19, shape=('rec',42*9e-8))
188
189     e.wait(d16)
190     # diffusion delay
191     e.wait(DELTA)
192
193     e.set_phase(ph4)
194     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)
195     # pi/2 pulse
196     e.ttl_pulse(length=p1, value=1+2+attenuation)
197
198     e.wait(pgd)
199     # PFG (positive)
200     e.set_pfg(dac_value=par.gpz6_dac, length=p30, shape=('rec',42*9e-8))
201
202     e.wait(d16)
203
```

```
204     e.set_phase(ph2)
205     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)
206     # pi pulse
207     e.ttl_pulse(length=2*(p1), value=1+2+attenuation)
208
209     e.wait(pgd)
210     # PFG (negative)
211     e.set_pfg(dac_value=-(par.gpz6_dac), length=p30,
        shape=('rec',42*9e-8))
212
213     # pre-acquisition delay
214     e.wait(paqd)
215     # set receiver phase
216     e.set_phase(ph_rec)
217     # acquisition parameters
218     e.record(samples=np, frequency=sw, sensitivity=sensitivity)
219
220
221     return e
222
223 def experiment():
224
225     # read pulse program parameters of stebpgp_setup file and create
        dictionary
226
227     inputlist = open("stebpgp_setup","r")
228
229     list1=inputlist.readlines()
230
231     list2=[]
232
233     for i in list1:
234         list2.append(i.strip())
235
236     keys=[]
237     values=[]
238
```

```
239     for i in list2:
240         a=i.split()
241         keys.append(a[0])
242         values.append(a[1])
243 
244     pars= dict(zip(keys,values))
245 
246     inputlist.close()
247 
248 
249 
250     # convert gpz [%] to gpz_dac value
251 
252     # This DAC value corresponds to a max current of 20 A (50% Power)
253     dac_max=207400
254 
255     gpz6_dac_min=(float(pars["gpz6_min"])*dac_max)/100
256     gpz6_dac_max=(float(pars["gpz6_max"])*dac_max)/100
257     gpz7_dac=(float(pars["gpz7"])*dac_max)/100
258 
259 
260     # for simple 1d or pseudo 2d
261     # if gpz6_dac_min = gpz6_dac_max -> create 1d
262     # else: create pseudo 2d with n increments
263     # n has to be an integer
264 
265     if (gpz6_dac_min == gpz6_dac_max):
266 
267         gpz6_dac_range=[gpz6_dac_min]
268 
269     else:
270 
    gpz6_dac_range=lin_range(gpz6_dac_min,gpz6_dac_max,int(pars["increments"]))
271 
272 
273     # parameter list
274 
```

```
275     for gpz6_dac in gpz6_dac_range:
276         for run in xrange(int(pars["ns"])):
277                 yield diff_experiment(
278                 O1=pars["O1"],
279                 sw=pars["sw"],
280                 run=run,
281                 gpz6_dac=gpz6_dac,
282                 gpz6_dac_min=gpz6_dac_min,
283                 gpz6_dac_max=gpz6_dac_max,
284                 increments=pars["increments"],
285                 gpz7_dac=gpz7_dac,
286                 gpz7=pars["gpz7"],
287                 gpz6_min=pars["gpz6_min"],
288                 gpz6_max=pars["gpz6_max"],
289                 accumulations=pars["ns"],
290                 np=pars["np"],
291                 phase=pars["phase"],
292                 d1=pars["d1"],
293                 p19=pars["p19"],
294                 p1=pars["p1"],
295     attenuation=pars["attenuation"],
296                 sensitivity=pars["sensitivity"],
297                 p30=pars["p30"],
298                 Temperature=pars["Temperature"],
299                 d20=pars["d20"],
300                 solvent=pars["solvent"],
301                 substance=pars["substance"],
302     d16=1e-4,
303                 gate=20e-6,
304                 paqd=3e-6,
305                 pgd=1e-6,
306                 gpz6_dac_range=gpz6_dac_range,
307                 lb=pars["lb"],
308                 baseline=pars["baseline"]
309                     )
```

12.2. Resultscript stebpgp_res.py

```
1  # pulse program: stebpgp1s result script
2  # all parameters are Bruker translated
3  # generates:
4  # - daclist
5  # - write fid as simpson .fid to /data
6  # it's recommended to use the simpson data format,
7  # because mestrenova is not able to read hdf5 or .csv files
8  # Created: 09/15 by Roland Thoma
9  # Version 2.0
10
11
12 import math
13 import scipy.signal
14 import numpy as N
15 import itertools
16 import os
17 import os.path
18
19 class ParameterSet:
20     """
21     From
22     http://aspn.activestate.com/ASPN/Cookbook/Python/Recipe/52308
23     Alex Martelli
24     """
25     def __init__(self, **kwds):
26         self.__dict__.update(kwds)
27
28 def cyclops(timesignal, r_phase, accumulation_object):
29     """
30     This is CYCLOPS phase cycling.
31     Receiver phase must advance with each step by °90
32     Real channel and Imaginary channel get subtracted/added to the
       Real/Imag channel
33     of the current accumulation.
34     """
```

```
35      if r_phase%4 == 0:# in [0,4,8,12]
36          ts = timesignal+0
37          ts.y[0] = timesignal.y[0]
38          ts.y[1] = timesignal.y[1]
39          accumulation_object += ts
40
41      if (r_phase-1)%4 == 0:#[1,5,9,13]:
42          ts = timesignal+0
43          ts.y[0] = -1*timesignal.y[1]
44          ts.y[1] = timesignal.y[0]
45          accumulation_object += ts
46
47      if (r_phase-2)%4 == 0:#[2,6,10,14]
48          ts = timesignal+0
49          ts.y[0] = -1*timesignal.y[0]
50          ts.y[1] = -1*timesignal.y[1]
51          accumulation_object += ts
52
53      if (r_phase-3)%4 == 0: #in [3,7,11,15]:
54          ts = timesignal+0
55          ts.y[0] = timesignal.y[1]
56          ts.y[1] = -1*timesignal.y[0]
57          accumulation_object += ts
58
59
60  def result():
61      meas = MeasurementResult('stebpgp1s')
62      counter=0
63      for res in results:
64          if not isinstance(res, ADC_Result):
65              print "ERROR: ", res
66              continue
67
68          descriptions = res.get_description_dictionary()
69
70          # rebuild the dictionary because __init__ can't take unicode
        keys
```

```
71
72          temp_description={}
73          for key in descriptions:
74              temp_description[str(key)] = descriptions[key]
75          descriptions=temp_description
76          desc = ParameterSet(**descriptions)
77
78
79      # apply phase cycle
80
81          if int(desc.run)%int(desc.accumulations) == 0:
82              accu=Accumulation()
83          cyclops(res,int(desc.cyclops_phase),accu)
84
85          # graphic output
86
87          data["Timesignal"]=res
88
      data["accumulations_%s_%d"%(desc.Temperature,desc.gpz6_dac)]=accu
89          data["FFT_%s_%d"%(desc.Temperature,desc.gpz6_dac)]=...
90
      (accu+0).exp_window(line_broadening=float(desc.lb)).baseline(float(desc.baseline)).fft(
      ...
91      clip(-float(desc.sw)/2, -float(desc.sw)/2)
92
93          # write spectra as simpson fid to file
94
95
      procdats=accu.exp_window(line_broadening=float(desc.lb)).baseline(float(desc.baseline))
96
97          f = open ('data/%s_%s_%d.fid'%(desc.solvent, desc.Temperature,
      desc.gpz6_dac) , 'w ')
98          procdats.write_to_simpson( destination = f)
99          f.close()
100
101         # loopcounter
102
```

```
103         counter=counter+1
104
105         # check if daclist exist (just in first run!),
106   # if yes it will be deleted and new one is generated
107
108         if counter==1:
109
110                 if os.path.isfile('daclist'):
111                     os.remove('daclist')
112                     print 'daclist already exist and will be deleted
      now'
113
114                 else:
115
116                     pass
117
118         else:
119
120             pass
121
122
123         # write daclist
124         # run goes like 0,1,2,3, ... ; 0,1,2,3,... ; 0,...,N for every
      increment
125
126         if desc.run==0:
127
128             f = open ('daclist' , 'a')
129             f.write(str(desc.gpz6_dac)+"\n")
130             f.close()
131
132         else:
133
134             pass
135
136
137
```

```
138     # generate exptsetup.m file for diffusion processing in octave
139
140     f = open ('exptsetup.m' , 'w ')
141     f.write("%PP: stebpgp1s")
142     f.write("\n")
143     f.write("Sample=")
144     f.write(str(desc.substance))
145     f.write("\n")
146     f.write("gcal=")
147     f.write(str(1960*9.6432e-05))# calibration constant * DACconv
148     f.write("\n")
149     f.write("p1=")
150     f.write(str(desc.p1))
151     f.write("\n")
152     f.write("p2=")
153     f.write(str(2*float((desc.p1)))
154     f.write("\n")
155     f.write("p30=")
156     f.write(str(desc.p30))
157     f.write("\n")
158     f.write("d20=")
159     f.write(str(desc.d20))
160     f.write("\n")
161     f.write("p19=")
162     f.write(str(desc.p19))
163     f.write("\n")
164     f.write("d16=")
165     f.write(str(desc.d16))
166     f.write("\n")
167     f.write("nuclgamma=")
168     f.write(str(2.675222005e4))# gamma 1H
169     f.write("\n")
170     f.write("k=")
171     f.write(str(1.3806503e-23))# boltzmann m^2/s^2*K
172     f.write("\n")
173     f.write("T=")
174     f.write(str(desc.Temperature))
```

```
175     f.write("\n")
176     f.write("eta=")
177     f.write(str(0.636e-3))# viscosity (if necessary)
178     f.write("\n")
179     f.write("hoffset=")# horizontal offset
180     f.write(str(0))
181     f.write("\n")
182     f.write("voffset=")# vertical offset
183     f.write(str(0))
184     f.write("\n")
185     f.close()
```

12.3. Experimentscript multizg_stebpgp_exp.py

```
1  # pulse program: stebpgp1s experiment script
2  # all parameters are Bruker translated
3  # input parameters are read from stebpgp_setup
4  # Literature:
5  # Created: 09/15 by Roland Thoma
6
7
8  import itertools
9  import numpy
10 import math
11 import scipy.signal
12 import os
13 import os.path
14 import stat
15 import sys
16
17 class ParameterSet:
18
19     """
20     From
21     http://aspn.activestate.com/ASPN/Cookbook/Python/Recipe/52308
22     Alex Martelli
23     """
```

```
24
25      def __init__(self, **kwds):
26          self.__dict__.update(kwds)
27
28
29  def multizg_stebpgp1s(**parameter_set):
30
31      e=Experiment()
32
33      for key in parameter_set.keys():
34          e.set_description(str(key),parameter_set[key])
35      par = ParameterSet(**parameter_set)
36
37
38      # dictionary for RF pulse power attenuation
39      # FXED ATTENUATION OF 16dB!
40
41
42      pl01={              "0":0,                          # 0dB / 16 dB
43                          "1":2**2,      # 1dB / 17 dB
44                          "2":2**3,      # 2dB / 18 dB
45                          "3":2**2+2**3,             # 3dB / 19 dB
46                          "4":2**20,       # 4dB / 20 dB
47                          "5":2**2+2**20,            # 5dB / 21 dB
48                          "6":2**3+2**20,            # 6dB / 22 dB
49                          "7":2**2+2**3+2**20,     # 7dB / 23 dB
50                          "8":2**21,       # 8dB / 24 dB
51                          "9":2**2+2**21,            # 9dB / 25 dB
52                          "10":2**3+2**21,     # 10dB  / 26 dB
53                          "11":2**2+2**3+2**21,    # 11dB  / 27 dB
54                          "12":2**20+2**21,    # 12dB  / 28 dB
55                          "13":2**2+2**20+2**21,     # 13dB  / 29 dB
56                          "14":2**3+2**20+2**21,     # 14dB  / 30 dB
57                          "15":2**2+2**3+2**20+2**21  # 15dB  / 31 dB
58          }
59
60      # convert strings from par. list to floats
```

```
61
62
63      Temperature=float(par.Temperature)
64
65      gate=par.gate          # gate pulse for amplifier
66
67      p1=float(par.p1)         # pi/2 pulse
68
69      powerlevel=par.attenuation
70
71      #print powerlevel
72
73      attenuation=pl01[powerlevel]
74
75      #print attenuation
76
77      p19=float(par.p19)         # spoil pulse duration
78
79      gpz7_dac=float(par.gpz7_dac)          # spoil pulse power
80
81      O1=float(par.O1)             # set middle of spectrum in Hz
82
83      paqd=par.paqd          # pre-acquisition delay
84
85      d1=float(par.d1)                # recovery delay
86
87      d16=par.d16          # gradient recovery delay
88
89      pgd=par.pgd            # pre-gradient delay
90
91      # spectral width in (20 ppm = 6000 Hz) Hz according to 300 MHz
        (=2*sw!)
92
93      sw=float(par.sw)*300
94
95      np=int(par.np)             # nr of pts, 2^n
96
```

```
97      pl1=0         # set attenuation of pulse power in dB
98
99      sensitivity=float(par.sensitivity)    # adc card sensitivity in V
100
101
102
103     # set diffusion time and pfg duration
104
105     p30=float(par.p30)        # gradient pulse duration
106
107     d20=float(par.d20)        # diffusion delay in s
108
109     DELTA=d20-2*p1-p30-d16-p19-d16-3*pgd  # total diffusion time
110
111     # set pulse and receiver phase for accumulation
112
113     ph1=0                                 # reset phase
114
115     ph2=90*[0,0,0,0,2,2,2,2][par.run%8] # phase cycle for pulse phase
116
117     ph3=90*[0,0,0,0,0,0,0,0,2,2,2,2,2,2,2,2][par.run%16] # phase cycle
        for pulse phase
118
119     ph4=90*[0,1,2,3][par.run%4] # phase cycle for pulse phase
120
121     ph_rec=90*[0,3,2,1,0,3,2,1,2,1,0,3,2,1,0,3][par.run%16]  # phase
        cycle for receiver phase
122
123     cyclops_phase=[0,3,2,1,0,3,2,1,2,1,0,3,2,1,0,3] ...
124       [divmod(par.run,int(par.accumulations)/4)[0]] # cyclops phase
        cycle
125
126     e.set_description('cyclops_phase',cyclops_phase)
127
128     phase=float(par.phase)        # set phase
129
130     ph_rec += cyclops_phase*90
```

```
131     ph_rec += phase         # add phases
132
133     e.set_description("ph_rec", ph_rec)
134
135     e.set_frequency(frequency=01,phase=0)         # set pts transmitter
        frequency
136
137     # check parameters
138
139     if p1>50e-6:
140         raise Exception("--- 90 Pulse too long !!! ---")
141     if DELTA < 0:
142         raise Exception("--- DELTA < 0 !!! ---")
143     if (par.gpz6_dac) > 207400:
144         raise Exception("--- gpz6 too high !!! ---")
145     if p30 > 200e-3:
146         raise Exception("--- p30 too long !!! ---")
147     if p19 > 200e-3:
148         raise Exception("--- spoil pulse too long !!! ---")
149     if gpz7_dac < -200000:
150         raise Exception("--- gpz7 too low !!! ---")
151     if gpz7_dac > 200000:
152         raise Exception("--- gpz7 too high !!! ---")
153
154
155     # begin of pulse sequence
156
157     e.wait(d1)                                          # recovery delay
158
159     e.set_phase(ph1)          # set phase
160     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)     # gate pulse
161     e.ttl_pulse(length=p1, value=1+2+attenuation)       # pi/2 pulse
162
163     e.wait(pgd)           # pre-gradient delay
164
165     e.set_pfg(dac_value=par.gpz6_dac, length=p30,
        shape=('rec',42*9e-8))# PFG (positive)
```

```
166
167     e.wait(d16)           # gradient recovery delay
168
169     e.set_phase(ph2)                                    # pulse phase
170     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)                   # gate pulse
171     e.ttl_pulse(length=2*(p1), value=1+2+attenuation)   # pi pulse
172
173     e.wait(pgd)
174
175     e.set_pfg(dac_value=-(par.gpz6_dac), length=p30,
        shape=('rec',42*9e-8))# PFG (negative)
176
177     e.wait(d16)
178
179     e.set_phase(ph3)                                    # pulse phase
180     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)                   # gate pulse
181     e.ttl_pulse(length=p1, value=1+2+attenuation)       # pi/2 pulse
182
183     e.wait(pgd)
184
185     e.set_pfg(dac_value=par.gpz7_dac, length=p19,
        shape=('rec',42*9e-8))# spoil gradient
186
187     e.wait(d16)
188
189     e.wait(DELTA) # diffusion delay
190
191     e.set_phase(ph4)                                    # pulse phase
192     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)                   # gate pulse
193     e.ttl_pulse(length=p1, value=1+2+attenuation)       # pi/2 pulse
194
195     e.wait(pgd)
196
197     e.set_pfg(dac_value=par.gpz6_dac, length=p30,
        shape=('rec',42*9e-8))# PFG (positive)
198
199     e.wait(d16)
```

```
200
201     e.set_phase(ph2)                                    # pulse phase
202     e.ttl_pulse(length=gate, value=1)                        # gate pulse
203     e.ttl_pulse(length=2*(p1), value=1+2+attenuation)   # pi pulse
204
205     e.wait(pgd)
206
207     e.set_pfg(dac_value=-(par.gpz6_dac), length=p30,
        shape=('rec',42*9e-8))# PFG (negative)
208
209
210     e.wait(paqd)      # pre-acquisition delay
211     e.set_phase(ph_rec)   # set receiver phase
212     e.record(samples=np, frequency=sw, sensitivity=sensitivity) #
        acquisition parameters
213
214
215     return e
216
217 def experiment():
218
219     # make multi zg, one has to be in
220     # ~/PFG/date/substance with /expno1 ... /expnoN
221
222     min_expno=29
223
224     max_expno=39
225
226     expnorange=range(min_expno,max_expno+1)
227
228     #print 'expno range=%s'%(expnorange)
229
230     for expt in expnorange:
231
232         # read pulse program parameters of stebpgp_setup file and
        create dictionary
233
```

```
234         inputlist = open("%s/stebpgp_setup"%(expt),"r")
235 
236         list1=inputlist.readlines()
237 
238         list2=[]
239 
240         for i in list1:
241             list2.append(i.strip())
242 
243         keys=[]
244         values=[]
245 
246         for i in list2:
247             a=i.split()
248             keys.append(a[0])
249             values.append(a[1])
250 
251         pars= dict(zip(keys,values))
252 
253         inputlist.close()
254 
255         dac_max=207400
256 
257         gpz6_dac_min=(float(pars["gpz6_min"])*dac_max)/100
258         gpz6_dac_max=(float(pars["gpz6_max"])*dac_max)/100
259         gpz7_dac=(float(pars["gpz7"])*dac_max)/100
260 
261         # for simple 1d or pseudo 2d
262         # if gpz6_dac_min = gpz6_dac_max -> create 1d
263         # else: create pseudo 2d with n increments
264         # n has to be an integer
265 
266         if (gpz6_dac_min == gpz6_dac_max):
267 
268             gpz6_dac_range=[gpz6_dac_min]
269 
270         else:
```

```
271
    gpz6_dac_range=lin_range(gpz6_dac_min,gpz6_dac_max,int(pars["increments"]))
272
273
274         for gpz6_dac in gpz6_dac_range:
275             for run in xrange(int(pars["ns"])):
276                     yield multizg_stebpgp1s(
277                     expt=expt,
278                 expnorange=expnorange,
279                 O1=pars["O1"],
280                 sw=pars["sw"],
281                 run=run,
282                 gpz6_dac=gpz6_dac,
283                 gpz6_dac_min=gpz6_dac_min,
284                 gpz6_dac_max=gpz6_dac_max,
285                 increments=pars["increments"],
286                 gpz7_dac=gpz7_dac,
287                 gpz7=pars["gpz7"],
288                 gpz6_min=pars["gpz6_min"],
289                 gpz6_max=pars["gpz6_max"],
290                 accumulations=pars["ns"],
291                 np=pars["np"],
292                 phase=pars["phase"],
293                 d1=pars["d1"],
294                 p19=pars["p19"],
295                 p1=pars["p1"],
296                 sensitivity=pars["sensitivity"],
297                 p30=pars["p30"],
298                 Temperature=pars["Temperature"],
299                 d20=pars["d20"],
300                 solvent=pars["solvent"],
301                 substance=pars["substance"],
302     d16=1e-4,
303                 gate=20e-6,
304                 paqd=3e-6,
305                 pgd=1e-4,
306                 gpz6_dac_range=gpz6_dac_range,
```

```
307     attenuation=pars["attenuation"],
308     lb=pars["lb"],
309                 baseline=pars["baseline"]
310                     )
```

12.4. Resultscript multizg_stebpgp_res.py

```
1  # pulse program: stebpgp1s result script
2  # all parameters are Bruker translated
3  # generates:
4  # - daclist
5  # - write fid as simpson .fid to /data
6  # it's recommended to use the simpson data format,
7  # because mestrenova is not able to read hdf5 or .csv files
8  # Created: 09/15 by Roland Thoma
9
10
11 import math
12 import scipy.signal
13 import numpy as N
14 import itertools
15 import os
16 import os.path
17
18 class ParameterSet:
19     """
20     From
21     http://aspn.activestate.com/ASPN/Cookbook/Python/Recipe/52308
22     Alex Martelli
23     """
24     def __init__(self, **kwds):
25         self.__dict__.update(kwds)
26
27 def cyclops(timesignal, r_phase, accumulation_object):
28     """
29     This is CYCLOPS phase cycling.
30     Receiver phase must advance with each step by °90
```

```
31      Real channel and Imaginary channel get subtracted/added to the
        Real/Imag channel
32      of the current accumulation.
33      """
34      if r_phase%4 == 0:# in [0,4,8,12]
35          ts = timesignal+0
36          ts.y[0] = timesignal.y[0]
37          ts.y[1] = timesignal.y[1]
38          accumulation_object += ts
39
40      if (r_phase-1)%4 == 0:#[1,5,9,13]:
41          ts = timesignal+0
42          ts.y[0] = -1*timesignal.y[1]
43          ts.y[1] = timesignal.y[0]
44          accumulation_object += ts
45
46      if (r_phase-2)%4 == 0:#[2,6,10,14]
47          ts = timesignal+0
48          ts.y[0] = -1*timesignal.y[0]
49          ts.y[1] = -1*timesignal.y[1]
50          accumulation_object += ts
51
52      if (r_phase-3)%4 == 0: #in [3,7,11,15]:
53          ts = timesignal+0
54          ts.y[0] = timesignal.y[1]
55          ts.y[1] = -1*timesignal.y[0]
56          accumulation_object += ts
57
58
59  def result():
60      meas = MeasurementResult('stebpgp1s')
61      counter=0
62
63      # rebuild the dictionary because __init__ can't take unicode keys
64
65      for res in results:
66
```

```
67          descriptions = res.get_description_dictionary()
68
69          temp_description={}
70
71          for key in descriptions:
72              temp_description[str(key)] = descriptions[key]
73
74          descriptions=temp_description
75          desc = ParameterSet(**descriptions)
76
77          if not isinstance(res, ADC_Result):
78              print "ERROR: ", res
79              continue
80
81          #for desc.expt in desc.expnorange:
82          # apply phase cycle
83
84          if int(desc.run)%int(desc.accumulations) == 0:
85              accu=Accumulation()
86          cyclops(res,int(desc.cyclops_phase),accu)
87
88          # graphic output
89
90          sw=int(desc.sw)*300
91
92          data["Timesignal"]=res
93
    data["accumulations_%s_%d"%(desc.Temperature,desc.gpz6_dac)]=accu
94          data["FFT_%s_%d"%(desc.Temperature,desc.gpz6_dac)]= ...
95      (accu+0).exp_window(line_broadening=float(desc.lb)). ...
96      baseline(float(desc.baseline)).fft().clip(-10000, 10000)
97
98          # write spectra as csv to file
99
100         procdats=accu.exp_window(line_broadening=float(desc.lb)). ...
101     baseline(float(desc.baseline))
102
```

```
103         f = open ('%s/data/%s_%s_%d.fid'%(desc.expt,desc.solvent, ...
104       desc.Temperature, desc.gpz6_dac) , 'w ')
105 
106   procdats.write_to_simpson( destination = f)
107         f.close()
108 
109         # loopcounter
110 
111         counter=counter+1
112 
113         # check if daclist exist (just in first run!),
114   # if yes it will be deleted and new one is generated
115 
116         if counter==1:
117 
118             if os.path.isfile(str(desc.expt)+'/daclist'):
119                 os.remove(str(desc.expt)+'/daclist')
120 
121             else:
122 
123                 pass
124 
125         else:
126 
127             pass
128 
129 
130         # write daclist
131         # run goes like 0,1,2,3, ... ; 0,1,2,3,... ; 0,...,N for every
        increment
132 
133         if desc.run==0:
134 
135             f = open (str(desc.expt)+'/daclist' , 'a')
136             f.write(str(desc.gpz6_dac)+"\n")
137             f.close()
138 
```

```
139         else:
140 
141             pass
142 
143 
144 
145         # generate exptsetup file for diffusion processing
146 
147         f = open ('%s/exptsetup.m'%(desc.expt) , 'w ')
148         f.write("%PP: stebpgp1s")
149         f.write("\n")
150         f.write("Sample=")
151         f.write(str(desc.substance))
152         f.write("\n")
153         f.write("gcal=")
154         f.write(str(1960*9.6432e-05)) # calibration constant * DACconv
155         f.write("\n")
156         f.write("p1=")
157         f.write(str(desc.p1))
158         f.write("\n")
159         f.write("p2=")
160         f.write(str(2*float(desc.p1)))
161         f.write("\n")
162         f.write("p30=")
163         f.write(str(desc.p30))
164         f.write("\n")
165         f.write("d20=")
166         f.write(str(desc.d20))
167         f.write("\n")
168         f.write("p19=")
169         f.write(str(desc.p19))
170         f.write("\n")
171         f.write("d16=")
172         f.write(str(desc.d16))
173         f.write("\n")
174         f.write("nuclgamma=")
175         f.write(str(2.675222005e4)) # gamma 1H
```

```
176         f.write("\n")
177         f.write("k=")
178         f.write(str(1.3806503e-23)) # boltzmann m^2/s^2*K
179         f.write("\n")
180         f.write("T=")
181         f.write(str(desc.Temperature))
182         f.write("\n")
183         f.write("eta=")
184         f.write(str(0.636e-3)) # viscosity (in this case benzene)
185         f.write("\n")
186         f.write("hoffset=")
187         f.write(str(0))
188         f.write("\n")
189         f.write("voffset=")
190         f.write(str(0))
191         f.write("\n")
192         f.close()
```

Teil V.

Anhang 2: Octave/Matlab Skripte

13. Simulation der zeizabhängigen Diffusion von Gastmolekülen innerhalb geschlossener Sphären mit Gauß'scher Radienverteilung (Matlab)

```
1  clear all
2  clc
3  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
4  % Simulation of time dependent self-diffusion coefficients
5  % in MOF agglomerates with a given diameter distribution
6  % Roland Thoma 22.11.16
7  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
8  % HowTo:
9  % This script needs a file named "sizes" which contains
10 % the measured particle diameters in units of $\mu m$
11 % Additionally it needs a file "avg_dats.txt" which
12 % contains the mean values of the experimental data,
13 % as well as their errors.
14
15
16 load sizes; % input of counted agglomerate diameters in $\mu m$
17
18 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
19
20 load avg_dats.txt % load experimental values
21
22 means_tdiff=avg_dats(:,1);    % observation time
23 means_D2=avg_dats(:,4);     % average D2 values
24 error_D2=avg_dats(:,5);     % error in D2
25 means_MSD2=6*means_D2.*means_tdiff; % average MSD2
26
27 cut_idx=3       % cut initial experimental points to this index
28
29 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
30 % Define parameters for simulation %%%%%%%%%%%%%%%%
31 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
32
33 n_hist=60;    % amount of histogram elements
34
35 excludesize=15e-6;  % diameter greater than excludesize (in m) are
       cutted
36
37 % Range of obeservation times
38
39 t_min=15e-3;    % lowest observation time in s
40 t_max=200e-3;   % longest o.t. in s
41
42 % True diffusion coefficient
43
44 D0=mean(means_D2(3:5)); % takes mean of first D's
45
46 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
47 %%%%%%%%%%% START SIMULATION %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
48 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
49
50 % make histogram
51
52 [abundance,diameter]=hist((sizes),n_hist);
53
54 input_mtx=[abundance/sum(abundance);diameter*1e-6]';
```

```
55
56 % delete zero lines
57
58 input_mtx((input_mtx(:,1))==0,:)=[];
59
60
61 % make condition to cutoff @ excludesize
62
63 for i=1:length(input_mtx)
64   if (input_mtx(i,2))<=excludesize
65
66     A(i)=input_mtx(i,1);
67     d(i)=input_mtx(i,2);
68   end
69 end
70
71 % create A-d Matrix
72
73 Ad_mtx=[A;d]';
74
75 % calculate radius of hypothetical sphere
76
77 Radius=0.5*Ad_mtx(:,2);
78
79 % compute percentage of molecules in agglomerate of diameter d
80
81 vol=Ad_mtx(:,2).^3; % volume of each agglomerate appr. cubic
82 g=(Ad_mtx(:,1).*vol);
83 prob=g/(sum(g));  % probability to occupy a certain volume
84
85 % observation time vector
86
87 tau_diff=linspace(t_min,t_max,length(Radius))';
88
89 % create D(t,R) and MSD(t,R) matrix
90
91 for i=1:length(tau_diff)
```

```
92    for j=1:length(Radius)
93
94      if (tau_diff(i)<=(Radius(j)^2/(5*D0)))  % time to hit wall
95        D(i,j)=prob(j).*D0;
96        MSD(i,j)=6*D(i,j).*tau_diff(i);
97
98      elseif (tau_diff(i)>=(Radius(j)^2/(5*D0)))
99        D(i,j)=prob(j)*(Radius(j)^2/(5*tau_diff(i)));
100       MSD(i,j)=6*D(i,j).*tau_diff(i);
101     end
102
103   end
104 end
105
106 % sum up mtx elements along R
107
108 D_t=sum(D');
109 MSD_t=sum(MSD');
110
111 save -ascii simu_MSD_D2.dat MSD_t % saves data points
112
113
114 P_tot=sum(Ad_mtx(:,1))
115 average_d=mean(Ad_mtx(:,2))
116
117 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
118 % make plots %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
119 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
120
121 f1h=figure(1);
122 clf
123 loglog(tau_diff,D_t','o','markersize',8,'color','r');
124 hold on
125 loglog(tau_diff,D_t','linewidth',3,'color','r');
126 loglog(means_tdiff(cut_idx:length(means_tdiff)), ...
127     means_D2(cut_idx:length(means_tdiff)),'*','markersize',10)
128 loglog(means_tdiff(cut_idx:length(means_tdiff)), ...
```

```
129     means_D2(cut_idx:length(means_tdiff)),'-.','linewidth',3)
130 box off
131 hold off
132 xlabel('observation time [s]','FontSize',24)
133 ylabel('diffusion coefficient [m^2/s]','FontSize',24)
134 legend('','simulated',' ','D_2(t)')
135
136 saveas(f1h,'simu_loglog_delta_D', 'fig')
137 saveas(f1h,'simu_loglog_delta_D', 'pdf')
138
139 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
140
141 f2h=figure(2);
142 clf
143 surf(tau_diff,Radius,D')
144 shading('interp')
145 xlabel('radius [m]','FontSize',12);
146 ylabel('observation time [s]','FontSize',12);
147 zlabel('D(t,R) [m^2/s]','FontSize',12)
148
149 saveas(f2h,'simu_3D_t_R_D', 'fig')
150 saveas(f2h,'simu_3D_t_R_D', 'pdf')
151
152 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
153
154 f3h=figure(3);
155 clf
156 bar(input_mtx(:,2),100*input_mtx(:,1)/sum(input_mtx(:,1)))
157 hold on
158 bar(Ad_mtx(:,2),100*Ad_mtx(:,1),'r')
159 xlabel('diameter [m]','FontSize',24);
160 ylabel('abundancy [%]','FontSize',24);
161
162 saveas(f3h,'simu_A_d', 'fig')
163 saveas(f3h,'simu_A_d', 'pdf')
164
165 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
166
167 f4h=figure(4);
168 clf
169 loglog(tau_diff,MSD_t','o','markersize',8,'color','r');
170 hold on
171 loglog(tau_diff,MSD_t','linewidth',3,'color','r');
172 loglog(means_tdiff(cut_idx:length(means_tdiff)), ...
173     means_MSD2(cut_idx:length(means_tdiff)),'*','markersize',10)
174 loglog(means_tdiff(cut_idx:length(means_tdiff)), ...
175     means_MSD2(cut_idx:length(means_tdiff)),'-.','linewidth',3)
176 hold off
177 xlabel('observation time [s]','FontSize',24)
178 ylabel('MSD_2 [m^2]','FontSize',24)
179 legend('','simulated',' ','MSD_2(t)')
180 box off
181
182 saveas(f4h,'simu_loglog_delta_MSD', 'fig')
183 saveas(f4h,'simu_loglog_delta_MSD', 'pdf')
```

14. Skripte zur Auswertung von STEBPGP Experimenten

14.1. Erstellung bi-exponentieller Fits mit Matlab

```
clf
clc
clear all

load dac_vs_ints

% generation of bi-exponential diffusion data fit
% according to: P1exp(-D1tq^2) + P2exp(-D2tq^2)
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   INPUT
% this script needs an input file named: "dac_vs_ints"
% which was created by merging "daclist" with the
% peak integral containing file e.g. ints
% 1st row: DAC
% 2nd row: integral
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% PLEASE NOTE:
%
% - the guess values have to be entered manually!
% - all measurements parameters have to be pasted manually!
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
24 %
25 % experiment parameters
26 %
27 %%%%
```

```
61 options = optimset('MaxFunEvals',500,'MaxIter', ...
62 1e3,'TolFun',1e-6,'Display','off');
63
64 % set model function
65
66 model = @(p,x) p(1)*exp(-(x+p(2)).^2*p(3))+(1-p(1))* ...
67 exp(-(x+p(2)).^2*p(4))+p(5)
68
69 % guess values
70
71 startingVals=[0.81   100     1e-10    1e-11   0.1];
72
73 % upper bounds
74
75 ub=          [1      1e4    2e-8     10e-9   0.5 ];
76
77 % lower bounds
78
79 lb=          [0     -1e4    1e-11    1e-12  -0.5 ];
80
81 % fitting routine
82
83 [p] = lsqcurvefit(model,startingVals,grad,int,lb,ub,options);
84
85 fitData = p(1)*exp(-(x+p(2)).^2*p(3))+ ...
86 (1-p(1))*exp(-(x+p(2)).^2*p(4))+p(5)
87
88 % calculate D from fit parameters
89 D_1=p(3)/b;
90 D_2=p(4)/b;
91 P_1=p(1);
92 P_2=1-p(1);
93
94 % calculate effective root of the mean square displacement (RMSD)
95
96 RMSD_eff=sqrt(2*Delta_prime*(P_1*D_1+P_2*D_2))
97
```

```
98  % plot echo attenuation with fit
99
100 f1h=figure(1)
101 clf
102 plot(grad, int,'o','markersize',8)
103 hold on
104 plot(x,fitData,'-','linewidth',3)
105 xlabel('q [Gauss m^{-1}]')
106 ylabel('Normalized Intensity')
107 axis([min(grad)*0.9 1.1*max(grad) 0 1.25])
108 % set strings
109 str1= {'D_{1}=',  num2str(D_1), 'm^2s^{-1}'};
110 str2= {'D_{2}=', num2str(D_2), 'm^2s^{-1}'};
111 str4= {'RMSD_{1}=', num2str(sqrt(2*D_1*Delta_prime)), 'm'};
112 str5= {'RMSD_{2}=', num2str(sqrt(2*D_2*Delta_prime)), 'm'};
113 str7= {'Diffusion time=', num2str(Delta_prime), 's'};
114 str8= {'P_{1}=', num2str(P_1)};
115 str9= {'P_{2}=', num2str(P_2)};
116 str10={'RMSD_{eff}',num2str(RMSD_eff)};
117
118 annotation('textbox', [0.4 , 0.8, 0.1 , 0.1], ...
119 'String', str1,'LineStyle','none');
120 annotation('textbox', [0.55 , 0.8, 0.1 , 0.1], ...
121 'String', str2, 'LineStyle','none');
122 annotation('textbox', [0.4 , 0.6, 0.1 , 0.1], ...
123 'String', str4, 'LineStyle','none');
124 annotation('textbox', [0.55 , 0.6, 0.1 , 0.1], ...
125 'String', str5, 'LineStyle','none');
126 annotation('textbox', [0.15 , 0.8, 0.1 , 0.1], ...
127 'String', str7, 'LineStyle','none');
128 annotation('textbox', [0.4 , 0.4, 0.1 , 0.1], ...
129 'String', str8, 'LineStyle','none');
130 annotation('textbox', [0.55 , 0.4, 0.1 , 0.1], ...
131 'String', str9, 'LineStyle','none');
132 annotation('textbox', [0.5 , 0.3, 0.1 , 0.1], ...
133 'String', str10, 'LineStyle','none');
134
```

```
135 hold off
136
137 saveas(f1h,'dexpfit', 'pdf')
138 saveas(f1h,'dexpfit', 'eps')
139 saveas(f1h,'dexpfit', 'png')
140
141 % make linear plot
142
143 f2h=figure(2)
144 clf
145 semilogy(grad.^2, int,'o','markersize',8)
146 hold on
147 semilogy(x.^2,fitData,'-','linewidth',3)
148 xlabel('q^2 [Gauss m^{-2}]')
149 ylabel('Normalized Intensity')
150
151
152 saveas(f2h,'lin_dexpfit', 'pdf')
153 saveas(f2h,'lin_dexpfit', 'eps')
154 saveas(f2h,'lin_dexpfit', 'png')
```

14.2. Erstellung exponentieller Fits mit Octave

```
1  % this script analyses topspin dosy measurements, Roland Thoma 2013.
2  % Octave language, requires source forge (function leasqr).
3  % The input is the data file (eg xy-4ppm.dat)
4  % xy-4ppm.dat: grads (x) must be in % units,
5  %          only 2 columns are read, 3rd ignored.
6  %   Run it from inside the expt dir.
7
8
9  if (!fileattrib(argv(){}) || !fileattrib('exptsetup.m')),
10      error('============= Input not recognized!!!  ==========='), end
11
12 xydata=load(argv(){1});
13 source('exptsetup.m');
14
```

```
15 % clean negative echos
16 for n=1:rows(xydata),
17      xydata(n,2)=xydata(n,2)*sign(xydata(n,2));
18 endfor
19
20 % define variables
21
22 gdelta=2*p30;
23 DELTA=d20;
24 exponent_cnst= (nuclgamma*gdelta)^2 * (DELTA -gdelta/3 - d16/2); % q
25
26 % make list of grad vs. normalized integral
27
28 xydata=[xydata(:,1)*gcal  xydata(:,2)/max(xydata(:,2))];
29
30 % define guess values
31
32 p2guess=(log(xydata(1,2)/xydata(end,2))/(xydata(end,1)^2 -
      xydata(1,1)^2));
33 p1guess=xydata(1,2)/exp(-p2guess*xydata(1,1)^2);
34 p3guess=0;
35 p4guess=0;
36
37
38 % selection of fit function
39
40
41 if (hoffset==0 && voffset==0),  % use no offset
42
43                         fitfunc=@(x,p)  p(1)*exp(-p(2)*x.^2);
44                         pguess=[p1guess p2guess];
45
46 elseif (hoffset==0 && voffset!=0), % use vertical offest
47
48
49                         fitfunc=@(x,p)   p(1)*exp(-p(2)*(x-p(4)).^2);
50                         pguess=[p1guess p2guess p4guess];
```

```
51
52 elseif (hoffset!=0 && voffset==0); % use horizontal offset
53
54                         fitfunc=@(x,p)  p(1)*exp(-p(2)*x.^2)+p(3);
55                         pguess=[p1guess p2guess p3guess];
56
57 elseif (hoffset!=0 && voffset!=0), % use both offsets
58
59                         fitfunc=@(x,p)
    p(1)*exp(-p(2)*(x-p(4)).^2)+p(3);
60                         pguess=[p1guess p2guess p3guess p4guess];
61
62 else,
63
64             printf("\t Nothing to fit ..... \t") % check input file
65
66
67 end
68
69 % start fitting procedure
70
71 [f,coef,cvg,iter,corp,covp,covr,stdresid,Z,r2]=...
72           leasqr(xydata(:,1),xydata(:,2),pguess,fitfunc);
73
74 % calculate diffusioncoefficient and hydrodynamic radius
75
76 D=coef(2)/exponent_cnst;
77 Rh=k*T/(6*pi*eta*D);
78
79 clf
80 f1h=figure(1);
81 plot(xydata(:,1),xydata(:,2), 'o', 'markersize', 10)
82 hold on
83 lineover=0.05;
84 linemin=min(xydata(:,1))-lineover*range(xydata(:,1));
85 linemax=max(xydata(:,1))+lineover*range(xydata(:,1));
86 x=(linemin:range(xydata(:,1))/1000:linemax)';
```

```
87  plot(x, fitfunc(x, coef),'-', 'linewidth', 3)
88
89  border=0.1;
90  Gmin=min(xydata(:,1))-border*range(xydata(:,1));
91  Gmax=max(xydata(:,1))+border*range(xydata(:,1));
92  Emin=min(xydata(:,2))-border*range(xydata(:,2));
93  Emax=max(xydata(:,2))+border*range(xydata(:,2));
94  axis([Gmin Gmax Emin Emax])
95
96  set (f1h, 'defaulttextfontsize', 12)
97  xlabel('Gradient / Gauss m^{-1}')
98  ylabel('Echo Intensity')
99  title(Sample)
100 eval(sprintf("text(mean(xydata(:,1)),0.9,[\"D=%2.3f 10^{-10} m^{2}
        s^{-1} \"])",...
101             legend, D*1e10));
102
103 eval(sprintf("text(mean(xydata(:,1)),0.85,[\"Rh=%2.2f Angstrom\"])",...
104             legend, Rh*1e10));
105
106 eval(sprintf("text(mean(xydata(:,1)),0.8,['Temperature=',num2str(T),
        'K'])",...
107             legend, T));
108 ;
109
110 eval(sprintf("text(%g, %g, \'Data: %s\')",
        min(xydata(:,1))+0.5*range(xydata(:,1)),...
111       max(xydata(:,2)),   argv(){1}));
112
113 eval(sprintf("print -F:12 -djpg %s.jpg", argv(){1} ));
```

Literaturverzeichnis

[1] F. Bloch. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 70(7-8):460–474, 1946.

[2] E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.*, 69(1-2):37–38, 1946.

[3] Edwin D. Becker. A brief history of nuclear magnetic resonance. *Anal. Chem.*, 65(6):295A–302A, mar 1993.

[4] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80(4):580–594, 1950.

[5] Aurelia Pastor and Eloísa Martínez-Viviente. NMR spectroscopy in coordination supramolecular chemistry: A unique and powerful methodology. *Coord. Chem. Rev.*, 252(21-22):2314–2345, 2008.

[6] John L. Markley, Rafael Brüschweiler, Arthur S. Edison, Hamid R. Eghbalnia, Robert Powers, Daniel Raftery, and David S. Wishart. The future of NMR-based metabolomics. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 43:34–40, feb 2017.

[7] Alessandro Marchetti, Juner Chen, Zhenfeng Pang, Shenhui Li, Daishun Ling, Feng Deng, and Xueqian Kong. Understanding Surface and Interfacial Chemistry in Functional Nanomaterials via Solid-State NMR. *Adv. Mater.*, 29(14):1605895, apr 2017.

[8] Yoram Cohen, Debbie Anaby, and Darya Morozov. Diffusion MRI of the spinal cord: from structural studies to pathology. *NMR Biomed.*, 30(3):e3592, mar 2017.

[9] Christoph Nitsche and Gottfried Otting. Pseudocontact shifts in biomolecular NMR using paramagnetic metal tags. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 98-99:20–49, feb 2017.

[10] Venkatesh Ramakrishnan and Devanand L. Luthria. Recent applications of NMR in food and dietary studies. *J. Sci. Food Agric.*, 97(1):33–42, jan 2017.

[11] Marcus Foston, Reichel Samuel, Jian He, and Arthur J. Ragauskas. A review of whole cell wall NMR by the direct-dissolution of biomass. *Green Chem.*, 18(3):608–621, 2016.

[12] Olga Serra, Subhasish Chatterjee, Wenlin Huang, and Ruth E. Stark. Mini-review: What nuclear magnetic resonance can tell us about protective tissues. *Plant Sci.*, 195:120–124, 2012.

[13] Scott A. Smith, William E. Palke, and J. T. Gerig. The Hamiltonians of NMR. part I. *Concepts Magn. Reson.*, 4(2):107–144, apr 1992.

[14] Malcolm H. Levitt. *Spin Dynamics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, West-Sussex, 2 edition, 2002.

[15] John von Neumann. Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, Mathematis:245–272, 1927.

[16] F. Bloch. Generalized Theory of Relaxation. *Phys. Rev.*, 105(4):1206–1222, feb 1957.

[17] U. Fano. Description of States in Quantum Mechanics by Density Matrix and Operator Techniques. *Rev. Mod. Phys.*, 29(1):74–93, jan 1957.

[18] Thomas C. Farrar. Density Matrices in NMR Spectroscopy: Part I. *Concepts Magn. Reson.*, 2(2):55–61, apr 1990.

[19] P. A. M. Dirac. A new notation for quantum mechanics. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 35(03):416, jul 1939.

[20] A. Khintchine. Korrelationstheorie der stationären stochastischen prozesse. *Mathematische Annalen*, 109(1):604–615, 1934.

[21] Norbert Wiener. Generalized harmonic analysis. *Acta Math.*, 55:117–258, 1930.

[22] David A Turton and Klaas Wynne. Stokes-Einstein-Debye Failure in Molecular Orientational Diffusion: Exception or Rule? *J. Phys. Chem. B*, 118(17):4600–4604, may 2014.

[23] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.*, 322(8):549–560, 1905.

[24] K. N. Shrivastava. Theory of Spin-Lattice Relaxation. *Phys. status solidi*, 117(2):437–458, jun 1983.

[25] N. Bloembergen, E.M. M. Purcell, and R.V. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73(7):679–712, 1948.

[26] Albert W. Overhauser. Polarization of Nuclei in Metals. *Phys. Rev.*, 92(2):411–415, oct 1953.

[27] T. R. Carver and C. P. Slichter. Polarization of Nuclear Spins in Metals. *Phys. Rev.*, 92(1):212–213, oct 1953.

[28] Katherine Stott, James Keeler, Que N. Van, and A.J. Shaka. One-Dimensional NOE Experiments Using Pulsed Field Gradients. *J. Magn. Reson.*, 125(2):302–324, 1997.

[29] Ray. Freeman. Selective excitation in high-resolution NMR. *Chem. Rev.*, 91(81):1397–1412, 1991.

[30] Reinhold Kaiser. Use of the Nuclear Overhauser Effect in the Analysis of High - Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *J. Chem. Phys.*, 39(10):2435–2442, 1963.

[31] James D. Baleja, John Moult, and Brian D. Sykes. Distance measurement and structure refinement with NOE data. *J. Magn. Reson.*, 87(2):375–384, 1990.

[32] Viktoria Krieger, Emanuele Ciglia, Roland Thoma, Vera Vasylyeva, Benedikt Frieg, Nader de Sousa Amadeu, Thomas Kurz, Christoph Jania, Holger Gohlke, and Finn K. Hansen. α-aminoxy peptoids: A unique peptoid backbone with a preference for cis-amide bonds. *Chem. - A Eur. J.*, 23(15):3699–3707, mar 2017.

[33] Axel Frick. *Quantitative NMR-Untersuchungen zur Dynamik und Konformation von Chelatkomplexen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2001.

[34] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, and R. R. Ernst. Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 71(11):4546–4553, 1979.

[35] Valentin S. Dimitrov and Nikolay G. Vassilev. Dynamic NMR: A new procedure for the estimation of mixing times in the 2D EXSY experiments. A four-site exchange system studied by 1D and 2D EXSY spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.*, 33(9):739–744, 1995.

[36] Thomas R. Hoye and Matthew K. Renner. MTPA (Mosher) amides of cyclic secondary amines: Conformational aspects and a useful method for assignment of amine configuration. *J. Org. Chem.*, 61(6):2056–2064, 1996.

[37] Stephen A. Glover. Anomeric amides - Structure, properties and reactivity. *Tetrahedron*, 54(26):7229–7271, 1998.

[38] H. S. Gutowsky and C. H. Holm. Rate Processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. II. Hindered Internal Rotation of Amides. *J. Chem. Phys.*, 25(6):1228–1234, 1956.

[39] Horst Kessler. Detection of Hindered Rotation and Inversion by NMR Spectroscopy. *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 9(3):219–235, 1970.

[40] Frank A L Anet and V. J. Basus. Limiting equations for exchange broadening in two-site NMR systems with very unequal populations. *J. Magn. Reson.*, 32(3):339–343, 1978.

[41] By Lodovico Lunazzi, Dante Macciantelli, C N R Laboratorio, Ozzano Emilia, Danilo Tassi, and Alessandro Dondoni. Conformational Studies by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance. Part 17. Stereodynamic Processes in Hindered Piperidylamides and -amidines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 717–723, 1980.

[42] Dora M Schnur, Young H Yuh, and David R Dalton. A molecular mechanics study of amide conformations. *J. Org. Chem.*, 54(16):3779–3785, aug 1989.

[43] Paulo R. Olivato, Roberto Da Silva Gomes, Alessandro Rodrigues, A. K C A Reis, N. L C Domingues, Roberto Rittner, and Maurizio Dal Colle. Conformational preferences for some 2-substituted N-methoxy-N- methylacetamides through spectroscopic and theoretical studies. *J. Mol. Struct.*, 977(1-3):106–116, 2010.

[44] BJ Price and IO Sutherland. Hindered rotation in NO-diacylhydroxylamines. *Chem. Commun.*, 9(20):1070, 1967.

[45] I. I. Chervin, Sh S. Nasibov, V. F. Rudchenko, V. G. Shtamburg, and R. G. Kostyanovskii. Processes of hindered rotation in N-methoxy-N-alkylamides. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 30(3):389–396, mar 1981.

[46] Zvi Rappoport and Joel F Liebman. *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 1 edition, 2009.

[47] Morton. Raban and Daniel. Kost. Stereochemistry in trivalent nitrogen compounds. XIV. Barriers to rotation about the nitrogen-oxygen single bond in substituted hydroxylamines. *J. Org. Chem.*, 37(3):499–501, feb 1972.

[48] F.G. Riddell. The conformations of hydroxylamine derivatives. *Tetrahedron*, 37(5):849–858, jan 1981.

[49] Jonas S. Laursen, Jens Engel-Andreasen, and Christian A. Olsen. β-Peptoid Foldamers at Last. *Acc. Chem. Res.*, 48(10):2696–2704, oct 2015.

[50] Carsten Baldauf, Robert Günther, and Hans-Jörg Hofmann. Helices in peptoids of alpha- and beta-peptides. *Phys. Biol.*, 3(1):S1–S9, feb 2006.

[51] Peter a. Jordan, Bishwajit Paul, Glenn L. Butterfoss, P. Douglas Renfrew, Richard Bonneau, and Kent Kirshenbaum. Oligo(N-alkoxy glycines): Trans substantiating peptoid conformations. *Biopolymers*, 96(5):617–626, 2011.

[52] Krystyna Midura-Nowaczek and Agnieszka Markowska. Antimicrobial peptides and their analogs: Searching for new potential therapeutics. *Perspect. Medicin. Chem.*, 6:73–80, 2014.

[53] Ronald N. Zuckermann. Peptoid origins. *Biopolymers*, 96(5):545–555, 2011.

[54] Jens Danielsson, August Andersson, Jüri Jarvet, and Astrid Gräslund. 15N relaxation study of the amyloid β-peptide: Structural propensities and persistence length. *Magn. Reson. Chem.*, 44(7 SPEC. ISS.):114–121, 2006.

[55] Hao Hu, Michael W. Clarkson, Jan Hermans, and Andrew L. Lee. Increased Rigidity of Eglin c at Acidic pH: Evidence from NMR Spin Relaxation and MD Simulations. *Biochemistry*, 42(47):13856–13868, dec 2003.

[56] Jörg Kärger. *Leipzig, Einstein, Diffusion*. Leipziger Universitätsverlag GmbH, Leipzig, 3 edition, 2014.

[57] William S. Price. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory. *Concepts Magn. Reson.*, 9(5):299–336, aug 1997.

[58] Daria Kondrashova, Alexander Lauerer, Dirk Mehlhorn, Hervé Jobic, Armin Feldhoff, Matthias Thommes, Dipanjan Chakraborty, Cedric Gommes, Jovana Zecevic, Petra de Jongh, Armin Bunde, Jörg Kärger, and Rustem Valiullin. Scale-dependent diffusion anisotropy in nanoporous silicon. *Sci. Rep.*, 7(December 2016):40207, jan 2017.

[59] Jörg Kärger, Tomas Binder, Christian Chmelik, Florian Hibbe, Harald Krautscheid, Rajamani Krishna, and Jens Weitkamp. Microimaging of transient guest profiles to monitor mass transfer in nanoporous materials. *Nat. Mater.*, 13(4):333–343, mar 2014.

[60] Jörg Kärger, Frank Stallmach, and Sergey Vasenkov. Structure-mobility relations of molecular diffusion in nanoporous materials. In *Magn. Reson. Imaging*, volume 21, pages 185–191, apr 2003.

[61] Christian Chmelik, Lars Heinke, Rustem Valiullin, and Jörg Kärger. A new view of diffusion in nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(6):779–804, jun 2010.

[62] Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven, and Doros N. Theodorou. *Diffusion in Nanoporous Materials - Volume 1.* Viley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

[63] Lech Gmachowski. Fractal model of anomalous diffusion. *Eur. Biophys. J.*, 44(8):613–621, 2015.

[64] Guoxing Lin. Analyzing signal attenuation in PFG anomalous diffusion via a modified Gaussian phase distribution approximation based on fractal derivative model. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, 467:277–288, 2017.

[65] J. E. Tanner. Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. *J. Chem. Phys.*, 52(5):2523–2526, 1970.

[66] E. O. Stejskal and J. E. Tanner. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.*, 42(1):288–292, 1965.

[67] R. M. Corns, M. J R Hoch, T. Sun, and J. T. Markert. Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. *J. Magn. Reson.*, 83(2):252–266, jun 1989.

[68] William S. Price. Pulsedâfield gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects. *Concepts Magn. Reson.*, 10(4):197–237, 1998.

[69] A. Gädke, C. Schmitt, H. Stork, and N. Nestle. DAMARIS - a flexible and open software platform for NMR spectrometer control. *Magn. Reson. Imaging*, 25(4):576, 2007.

[70] Achim Gädke. *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen.* Dissertation, TU Darmstadt, 2009.

[71] Markus Rosenstihl. *Construction of a Pulsed Field Gradient NMR Spectrometer and Comparison with Static Field Gradient Systems.* Dissertation, Technische Universitaet Darmstadt, 2006.

[72] Jens Ehlert. *Der Aufbau eines gepulsten Feldgradienten-Systems für Diffusionsmessungen mittels NMR-Spektroskopie.* Master thesis, Universität Düsseldorf, 2015.

[73] Christian Anders. *Installation eines digitalen Abschwächegliedes sowie Aufbau eines Sicherheitskonzeptes für ein PFG-NMR Spektrometersystem.* Diplome thesis, Universität Düsseldorf, 2015.

[74] D. Sandrin, D. Wagner, C. E. Sitta, R. Thoma, S. Felekyan, H. E. Hermes, C. Janiak, N. de Sousa Amadeu, R. Kühnemuth, H. Löwen, S. U. Egelhaaf, and C. A. M. Seidel. Diffusion of macromolecules in a polymer hydrogel: from microscopic to macroscopic scales. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(18):12860–12876, 2016.

[75] Enrica Caló and Vitaliy V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.*, 65:252–267, 2015.

[76] Arvind M. Mathur, Shailender K. Moorjani, and Alec B. Scranton. Methods for Synthesis of Hydrogel Networks: A Review. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, 36(2):405–430, 1996.

[77] Hj Naghash and Oguz Okay. Formation and structure of polyacrylamide gels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 60(7):971–979, may 1996.

[78] Lingxiang Jiang and Steve Granick. Real-Space, in Situ Maps of Hydrogel Pores. *ACS Nano*, 11(1):204–212, jan 2017.

[79] J. S. Fawcett and C. J. O. R. Morris. Molecular-Sieve Chromatography of Proteins on Granulated Polyacrylamide Gels. *Sep. Sci.*, 1(1):9–26, jan 1966.

[80] Sean P. Bird and Lane A. Baker. Biologically modified hydrogels for chemical and biochemical analysis. *Analyst*, 136(17):3410, 2011.

[81] Mohammad Zarei, Mohanna Zarei, and Masoomeh Ghasemabadi. Nanoparticle improved separations: From capillary to slab gel electrophoresis. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 86:56–74, jan 2017.

[82] Wei Lu, Xiaoxia Le, Jiawei Zhang, Youju Huang, and Tao Chen. Supramolecular shape memory hydrogels: a new bridge between stimuli-responsive polymers and supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 46(5):1284–1294, 2017.

[83] Suyi Li and K W Wang. Plant-inspired adaptive structures and materials for morphing and actuation: a review. *Bioinspir. Biomim.*, 12(1):011001, dec 2016.

[84] Mohammad Sabzi, Navid Samadi, Farhang Abbasi, Gholam Reza Mahdavinia, and Masoud Babaahmadi. Bioinspired fully physically cross-linked double network hydrogels with a robust, tough and self-healing structure. *Mater. Sci. Eng. C*, 74:374–381, may 2017.

[85] Enas M. Ahmed. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.*, 6(2):105–121, 2015.

[86] Tingting Xia, Wanqian Liu, and Li Yang. A review of gradient stiffness hydrogels used in tissue engineering and regenerative medicine. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 105(6):1799–1812, jun 2017.

[87] Wing-Fu Lai and Andrey L. Rogach. Hydrogel-Based Materials for Delivery of Herbal Medicines. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(13):11309–11320, apr 2017.

[88] Carmen González-Henríquez, Mauricio Sarabia-Vallejos, and Juan Rodriguez-Hernandez. Advances in the Fabrication of Antimicrobial Hydrogels for Biomedical Applications. *Materials (Basel).*, 10(3):232, feb 2017.

[89] Nancy C. Stellwagen. Electrophoresis of DNA in agarose gels, polyacrylamide gels and in free solution. *Electrophoresis*, 30(SUPPL. 1):188–195, 2009.

[90] Luiz M. Lira, Karina A. Martins, and Susana I Córdoba de Torresi. Structural parameters of polyacrylamide hydrogels obtained by the Equilibrium Swelling Theory. *Eur. Polym. J.*, 45(4):1232–1238, 2009.

[91] L. Masaro and X. X. Zhu. *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*, volume 24. 1999.

[92] Martial Piotto, Vladimir Saudek, and Vladimir Sklenář. Gradient-tailored excitation for single-quantum NMR spectroscopy of aqueous solutions. *J. Biomol. NMR*, 2(6):661–665, nov 1992.

[93] Frank J. Millero, Roger. Dexter, and Edward. V. Hoff. Density and viscosity of Deuterium Oxide solutions from 5-70 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 16(1):85–87, jan 1971.

[94] Mauricio Rincon Bonilla and Suresh K. Bhatia. Diffusion in pore networks: Effective self-diffusivity and the concept of tortuosity. *J. Phys. Chem. C*, 117(7):3343–3357, 2013.

[95] Matthew Wallace, Dave J. Adams, and Jonathan A. Iggo. Analysis of the mesh size in a supramolecular hydrogel by PFG-NMR spectroscopy. *Soft Matter*, 9(22):5483, 2013.

[96] Daniel A. Carr and Nicholas A. Peppas. Molecular structure of physiologically-responsive hydrogels controls diffusive behavior. *Macromol. Biosci.*, 9(5):497–505, may 2009.

[97] Jianquan Wang, Zhe Zhu, Xin Jin, Zhujun Li, Yizhen Shao, and Ziqiang Shao. Preparation of well-defined propargyl-terminated tetra-arm poly(N-isopropylacrylamide)s and their click hydrogels crosslinked with cyclodextrin. *Polymers (Basel).*, 8(4):93, mar 2016.

[98] Yury E. Shapiro. Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach. *Prog. Polym. Sci.*, 36(9):1184–1253, 2011.

[99] L. Pavesi and A Rigamonti. Diffusion constants in polyacrylamide gels. *Phys. Rev. E*, 51(4):3318–3323, apr 1995.

[100] S. Matsukawa, H. Yasunaga, C. Zhao, S. Kuroki, H. Kurosu, and I. Ando. Diffusion processes in polymer gels as studied by pulsed field-gradient spin-echo NMR spectroscopy. *Prog. Polym. Sci.*, 24(7):995–1044, 1999.

[101] Roland A. Fischer and Inke Schwedler. Terminologie von Metall-organischen Gerüstverbindungen und Koordinationspolymeren (IUPAC-Empfehlungen 2013). *Angew. Chemie*, 126(27):7209–7214, 2014.

[102] Norbert Stock and Shyam Biswas. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.*, 112(2):933–969, feb 2012.

[103] Chuan De Wu and Min Zhao. Incorporation of Molecular Catalysts in Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Heterogeneous Catalysis. *Adv. Mater.*, 29(14):1605446, apr 2017.

[104] Bin Li, Hui Min Wen, Yuanjing Cui, Wei Zhou, Guodong Qian, and Banglin Chen. Emerging Multifunctional MetalâOrganic Framework Materials. *Adv. Mater.*, 28(40):8819–8860, oct 2016.

[105] Rui Biao Lin, Si Yang Liu, Jia Wen Ye, Xu Yu Li, and Jie Peng Zhang. Photoluminescent metalâorganic frameworks for gas sensing. *Adv. Sci.*, 3(7):1500434, jul 2016.

[106] Annika Herbst and Christoph Janiak. MOF catalysts in biomass upgrading towards value-added fine chemicals. *CrystEngComm*, (2015), 2017.

[107] Pablo Serra-Crespo, Enrique V. Ramos-Fernandez, Jorge Gascon, and Freek Kapteijn. Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101(Al): Separation and catalytic properties. *Chem. Mater.*, 23(10):2565–2572, 2011.

[108] Jorge Gascon, Ugur Aktay, Maria D. Hernandez-Alonso, G. P M van Klink, and Freek Kapteijn. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *J. Catal.*, 261(1):75–87, 2009.

[109] Jingui Duan, Wanqin Jin, and Susumu Kitagawa. Water-resistant porous coordination polymers for gas separation. *Coord. Chem. Rev.*, 332:48–74, feb 2017.

[110] Yichao Lin, Chunglong Kong, Qiuju Zhang, and Liang Chen. Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Methane Storage. *Adv. Energy Mater.*, 7(4):1601296, feb 2017.

[111] Anahid Sabetghadam, Beatriz Seoane, Damla Keskin, Nicole Duim, Tania Rodenas, Salman Shahid, Sara Sorribas, Clément Le Guillouzer, Guillaume Clet, Carlos Tellez, Marco Daturi, Joaquin Coronas, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon. Metal Organic Framework Crystals in Mixed-Matrix Membranes: Impact of the Filler Morphology on the Gas Separation Performance. *Adv. Funct. Mater.*, 26(18):3154–3163, may 2016.

[112] Mays Alhamami, Huu Doan, and Chil Hung Cheng. A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption. *Materials (Basel).*, 7(4):3198–3250, 2014.

[113] K. Vasanth Kumar, Kathrin Preuss, Maria Magdalena Titirici, and Francisco Rodríguez-Reinoso. Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas. *Chem. Rev.*, 117(3):1796–1825, feb 2017.

[114] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastré. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.*, 16(7):626–636, 2006.

[115] Tim Ahnfeldt, Daniel Gunzelmann, Thierry Loiseau, Dunja Hirsemann, Jürgen Senker, Gerard Férey, and Norbert Stock. Synthesis and modification of a functionalized 3D

open-framework structure with MIL-53 topology. *Inorg. Chem.*, 48(7):3057–3064, apr 2009.

[116] Sarah Couck, Elena Gobechiya, Christine E A Kirschhock, Pablo Serra-Crespo, Jana Juan-Alcañiz, Alberto Martinez Joaristi, Eli Stavitski, Jorge Gascon, Freek Kapteijn, Gino V. Baron, and Joeri F M Denayer. Adsorption and separation of light gases on an amino-functionalized metal-organic framework: An adsorption and in situ XRD study. *ChemSusChem*, 5(4):740–750, apr 2012.

[117] S. Hertel, M. Wehring, S. Amirjalayer, M. Gratz, J. Lincke, H. Krautscheid, R. Schmid, and F. Stallmach. NMR studies of benzene mobility in metal-organic framework MOF-5. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 55(2):20702, aug 2011.

[118] M. Wehring, J. Gascon, D. Dubbeldam, F. Kapteijn, R. Q. Snurr, and F. Stallmach. Self-diffusion studies in CuBTC by PFG NMR and MD simulations. *J. Phys. Chem. C*, 114(23):10527–10534, 2010.

[119] Daniil I. Kolokolov, Hervé Jobic, Alexander G. Stepanov, Jacques Ollivier, Sébastien Rives, Guillaume Maurin, Thomas Devic, Christian Serre, and Gérard Férey. Experimental and simulation evidence of a corkscrew motion for benzene in the metal-organic framework MIL-47. *J. Phys. Chem. C*, 116(28):15093–15098, jul 2012.

[120] Sarah Couck, Joeri F M Denayer, Gino V. Baron, Tom Rémy, Jorge Gascon, and Freek Kapteijn. An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO_2 and CH_4. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(18):6326–6327, may 2009.

[121] Eli Stavitski, Evgeny A. Pidko, Sarah Couck, Tom Remy, Emiel J M Hensen, Bert M. Weckhuysen, Joeri Denayer, Jorge Gascon, and Freek Kapteijn. Complexity behind CO_2 capture on NH_2-MIL-53(Al). *Langmuir*, 27(7):3970–3976, 2011.

[122] Reza Abedini, Mohammadreza Omidkhah, and Fatereh Dorosti. Highly permeable poly(4-methyl-1-pentyne)/NH_2-MIL-53 (Al) mixed matrix membrane for CO_2 / CH_4. *RSC Adv.*, 4(69):36522, aug 2014.

[123] Antonio Zárate, Ricardo A. Peralta, Peter A. Bayliss, Rowena Howie, Mayra Sánchez-Serratos, Paulina Carmona-Monroy, Diego Solis-Ibarra, Eduardo González-Zamora, and Ilich A. Ibarra. CO_2 capture under humid conditions in NH_2-MIL-53(Al): the influence of the amine functional group. *RSC Adv.*, 6(12):9978–9983, 2016.

[124] M. Pera-Titus, T. Lescouet, S. Aguado, and D. Farrusseng. Quantitative characterization of breathing upon adsorption for a series of amino-functionalized MIL-53. *J. Phys. Chem. C*, 116(17):9507–9516, may 2012.

[125] Laurent Bastin, Patrick S Ba, Eric J Hurtado, A C Silva, Alírio E. Rodrigues, and Banglin Chen. A Microporous Metal - Organic Framework for Separation of CO_2 / N_2 and CO_2 / CH_4 by Fixed-Bed Adsorption. *J. Phys. Chem. C*, 112(Figure 1):1575–1581, 2008.

[126] Jérôme Canivet, Alexandra Fateeva, Youmin Guo, Benoit Coasne, and David Farrusseng. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16):5594–5617, 2014.

[127] Pablo Serra-Crespo, Monique A. Van Der Veen, Elena Gobechiya, Kristof Houthoofd, Yaroslav Filinchuk, Christine E A Kirschhock, Johan A. Martens, Bert F. Sels, Dirk E. De Vos, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon. NH_2-MIL-53(Al): A high-contrast reversible solid-state nonlinear optical switch. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(20):8314–8317, 2012.

[128] Xinquan Cheng, Anfeng Zhang, Keke Hou, Min Liu, Yingxia Wang, Chunshan Song, Guoliang Zhang, and Xinwen Guo. Size- and morphology-controlled NH_2-MIL-53(Al) prepared in DMF-water mixed solvents. *Dalt. Trans.*, 42(37):13698, 2013.

[129] Jia Min Chin, Eric Yu Chen, Ajay Govinda Menon, Han Yang Tan, Andy Tzi Sum Hor, Martin Karl Schreyer, and Jianwei Xu. Tuning the aspect ratio of NH_2-MIL-53(Al) microneedles and nanorodsvia coordination modulation. *CrystEngComm*, 15(4):654–657, 2013.

[130] J. P. Korb. Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media. *New J. Phys.*, 13, 2011.

[131] J Kärger, Harry Pfeifer, R Richter, H Fürtig, W Roscher, and R Seidel. NMR study of mass transfer in granulated molecular sieves. *AlChE Jounal*, 34(7):1185–1189, 1988.

[132] Catheryn L. Jackson and Gregory B. McKenna. The melting behavior of organic materials confined in porous solids. *J. Chem. Phys.*, 93(12):9002–9011, 1990.

[133] Jörg Kärger. Measurement of Diffusion in Zeolites - A Never Ending Challenge? *Adsorption*, 9(1):29–35, 2003.

[134] Hiromitsu Takaba, Atsushi Yamamoto, Kikuko Hayamizu, and Shin Ichi Nakao. Gas diffusion in polycrystalline silicalite membranes investigated by ^{1}H pulse field-gradient NMR. *J. Phys. Chem. B*, 109(29):13871–13876, jul 2005.

[135] Sergey Vasenkov and Jörg Kärger. Evidence for the existence of intracrystalline transport barriers in MFI-type zeolites: A model consistency check using MC simulations. *Microporous Mesoporous Mater.*, 55(2):139–145, sep 2002.

[136] Armin Feldhoff, Jürgen Caro, Hervé Jobic, Jacques Ollivier, Cordula B. Krause, Petrik Galvosas, and Jörg Kärger. Intracrystalline transport resistances in nanoporous zeolite X. *ChemPhysChem*, 10(14):2429–2433, oct 2009.

[137] Frank Stallmach, Jörg Kärger, Cordula Krause, Markus Jeschke, and Uwe Oberhagemann. Evidence of anisotropic self-diffusion of guest molecules in nanoporous materials of MCM-41 type. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(38):9237–9242, sep 2000.

[138] Steffen Beckert, Frank Stallmach, Rajendar Bandari, and Michael R. Buchmeiser. Self-diffusion of polystyrene solutions in porous acrylate-based monoliths studied by ^{1}H PFG NMR. *Macromolecules*, 43(22):9441–9446, nov 2010.

[139] Manfred Holz, Stefan R. Heil, and Antonio Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^{1}H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(20):4740–4742, 2000.

[140] Anthony L. Van Geet. Calibration of methanol nuclear magnetic resonance thermometer at low temperature. *Anal. Chem.*, 42(6):679–680, 1970.

[141] David S Raiford, Cherie L Fisk, and Edwin D Becker. Calibration of methanol and ethylene glycol nuclear magnetic resonance thermometers. *Anal. Chem.*, 51(12):2050–2051, 1979.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Verhalten der makroskopischen Magnetisierung nach erfolgtem $\frac{\pi}{2}$ RF-Puls und anschließender Relaxation bzgl. der z'-Achse (rotierendes Koordinatensystem). 12

1.2. Verhalten der makroskopischen Magnetisierung nach erfolgtem RF-Puls und anschließender Relaxation bzg. der z'-Achse. 13

1.3. Simulierte dynamische NMR Messung. Als variable Größe wurde hier die Temperatur gewählt. Bei Verringerung der Temperatur koaleszieren die Signale im Signalschwerpunkt ω_c. Die Geschwindigkeitskonstante k bei der Koaleszenztemperatur T_c beträgt $\left|\frac{\omega_A - \omega_B}{2}\right|$. 16

2.1. VT ^{1}H-NMR Spektren von **1a** in $CDCl_3$ bei 600 MHz. Aromatische Protonen nicht sichtbar. 19

2.2. 600 MHz ^{1}H-NOESY Spektrum von **1a** in $CDCl_3$ bei -20 °C . Bruker Pulsprogramm: `noesygpphpp`. Mischzeit 200 ms. 20

2.3. Die wichtigsten NOE Signale inklusive Intensität an Strukturformel von **1a** visualisiert. 21

2.4. Ausschnitt aus ^{1}H-NOESY Spektren von **1a** in $CDCl_3$ bei 500 MHz und unterschiedlicher Temperatur. Gezeigt werden ausschließlich die Signale der Protonen 1, 5, Ac und CH_2—Pip. Bruker Pulsprogramm: `noesyph` 22

2.5. Graphische Darstellung der temperaturabhängigen Peakbreiten der Protonensignale Ac, 6, 7 bei verschiedenen magnetischen Feldstärken. ν_{p^+} entspricht der Larmorfrequenz des Protons. 24

2.6. (a) Arrhenius Diagramm der Bindungsrotation und erhaltene Aktivierungsenergie E_A.
(b) Eyring Diagramm der Bindungsrotation sowie erhaltene Parameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$. Berechnung beider Diagramme erfolgte ausgehend von Protonensatz Ac. . 26

2.7. 200 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 208,2 - 281,2 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar. 27

2.8. 300 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 243,2 - 298,2 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar. 27

2.9. 500 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 253,2 - 298,2 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar. 28

2.10. 600 MHz VT-^{1}H-NMR Spektren innerhalb von 226,6 - 295,4 K. Aromatische Protonen nicht sichtbar. 28

2.11. Kristallstruktur von Substanz **1b** (CCDC 1508157, Ref. Code: TANDEU).[32] . . 32

3.1. Strukturformel von **2** mit Nummerierung und ^{1}H-NMR shifts. 36
3.2. 2D ^{1}H-NOESY Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25°C und 600 MHz. 37
3.3. Vergrößerung der Rückrat-Protonen Signale im 2D-^{1}H-NOESY Spektrum von **2** (Abbildung 3.2). 8 a und 8 b zeigen starke geminale Kopplung. 38
3.4. Strukturformel mit Nummerierung von **3**. 39
3.5. 2D-^{1}HNOESY Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25°C und 600 MHz. 41
3.6. Vergrößerung der Rückrad-Protonen Signale im 2D-^{1}H-NOESY Spektrum von **2** (Abbildung 3.5). 42
3.7. Inversion Recovery Experiment von **3** in $CDCl_3$ bei 25°C und 500 MHz. 43

4.1. Beispiele von anomalen Diffusionsphänomenen. Wenn $\kappa = 1$ (schwarz), steigt das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle R^2 \rangle$ linear mit wachsender Beobachtungszeit Δ. Wenn $\kappa < 1$, handelt es sich um sogenannte *Subdiffusion* und der Zusammenhang zwischen $\langle R^2 \rangle$ und Δ ist nicht mehr linear. Wenn $\kappa > 1$, so handelt es sich um, ebenfalls nicht lineare, *Superdiffusion*. Siehe Text für Details 51
4.2. Stejskal, Tanner Puls-Sequenz mit `p1`=90°, `p2`=180°, variablen Gradientenpulsen `p30` und der Diffusionszeit Δ. Die Dauer des Gradientenpulses wird durch den Parameter δ und dessen Ampitude mit g dargestellt. 52
4.3. Effekt eines Gradientenpulses auf translatierende Spins. 52
4.4. Von Cotts *et al.* enwtickelte 13-Intervall-Pulssequenz auf der Grundlage eines stimulierten Echos sowie Einsatz bipolarer Gradientenpulse. (Bruker Pulsprogramm `stebpgp1s`) 53

5.1. Karteikarte "Display" der DAMARIS GUI. 56
5.2. Schematischer Aufbau des verwendeten Spektrometersystems. Abbildung wurde der Diplomarbeit von Dipl.-Chem. Christian Anders entnommen.[73] 63
5.3. Übersicht der verwendeten PCI/PCIE Karten. Synchronizer wurde von der TU Darmstadt bezogen. 64
5.4. Verschraubter Synchronisator auf ADC Karte, verbunden mit Pulseblaster (PB) Karte. Hierbei ist der Anschluss IN2 des Synchronisators mit Flag 15,16 der PB Karte verbunden und OUT (Synchronisator) mit JP100 (PB). 65
5.5. Eingebaute PB- und ADC Karte im PC Gehäuse. Der Clock Ausgang der PB Karte ist verbunden mit dem Clock Eingang der ADC Karte auf der Rückseite des Gehäuses. Zudem dient eine Verbindung ausgehend von Flag 17,18 der PB Karte als Trigger für die ADC Karte. 66

7.1. DPFGSE Pulssequenz mit anschließender Wasserunterdrückung mittels WATERGATE (*Water suppression by gradient tailored excitation*). Brucker Pulsprogramm: `stebpgp1s19`. 76
7.2. Exemplarische PFG-NMR Messung von 3 kDa Aminodextran in (b) D_2O und (c) Polyacrylamid Hydrogel mit den Parametern aus Tabelle 7.1, Tabelle 7.3. . 77

7.3. Exemplarische PFG-NMR Messung von 10 kDa Aminodextran in (b) D_2O und (c) Polyacrylamid Hydrogel mit den Parametern aus Tabelle 7.1, Tabelle 7.3. . 78
7.4. Exemplarische PFG-NMR Messung von 40 kDa Aminodextran in (b) D_2O und (c) Polyacrylamid Hydrogel mit den Parametern aus Tabelle 7.1, Tabelle 7.3. . 79
7.5. Graphische Repräsentation aller Messdaten (MTI, FCS, NMR) sowie das Ergebnis einer dynamischen Brown'schen Simulation. Abbildung entnommen aus.[74] . 84

8.1. Ausschnitt der Elementarzelle von MIL-53-NH_2(Al) ([Al(BDC−NH_2)(μ−OH)]) (a) in der lp-Form (CCDC 847255, Refcode NAXKOO) (b) np-Form (CCDC 847257, Refcode NAXKOO02).[116] 87
8.2. N_2 Adsorptions/Desorptions Isotherme des verwendeten Materials bei -196 °C 90
8.3. Multi-Point BET-Isotherme. 90
8.4. Simuliertes PXRD der lp-Form (rot).[116] 91
8.5. Simuliertes PXRD der np-Form (blau).[116] 92
8.6. Simuliertes PXRD der hydratisierten Form (grün) (CCDC 901254, Refcode TEPJAB.[129] 92
8.7. DMSO@PXRD MIL-53-NH_2(Al) (magenta) 93
8.8. MIL-53-$NH_2 \cdot xH_2O$ TPXRD Daten erstellt von Couck *et al.*[120] In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[120]) 93
8.9. PXRD Daten Pawley-Fit von MIL-53-$NH_2 \cdot xH_2O$ Mikronadeln erstellt von Chin *et al.*[129] . a) und b) wurden unter verschiedenen Orientierungen der Kristalle vermessen. In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[129]) 94
8.10. MIL-53-NH_2 PXRD Daten erstellt von Cheng *et al.*[128] Die gezeigten PXRD entsprechen unterschiedlichen Synthese Bedingungen. In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[128]) 94
8.11. MIL-53-NH_2 PXRD Daten erstellt von Sabetghadam *et al.*[111] c) Sub-Mikro Kristalle d) Nanopartikeln e) Nanostäbe f) Mikronadeln. In dieser Arbeit wurde MIL-53-NH_2 als in der lp-Form vorliegend identifiziert. (Abbildung entnommen aus Ref.[111]) 95
8.12. Rasterlektronenmikroskopische Aufnahmen der MOF Agglomerate bei verschiedenen Vergrößerungen 96
8.13. Verteilungskurve der Agglomeratdurchmesser. Die rot eingezeichnete Kurve entspricht dem Ergebnis eines Gauß-fits an die Messdaten (blau) 97
8.14. Prozentualer Anteil von Gastmolekülen innerhalb der Agglomerate mit Durchmesser d. Das Volumen wurde kubisch approximiert. 98
8.15. Doppelt logarithmische Auftragung von MSD_1 in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ. Die eingezeichnete Gerade entspricht einem linearen Fit an die Messdaten mit einer Steigung $s = 0,9$ was subdiffusion indiziert. 101

8.16. Doppelt logarithmische Auftragung von MSD_2 in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ. Bereits nach kurzer Zeit scheinen die Werte zu konvergieren was auf eine Restriktion der Gastmoleküle schließen lässt. 102
8.17. Halblogarithmische Aufgtragung der Populationen $P_{1(2)}$ in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ. Die anfänglich auftretenden Messfehler deuten auf eine Populierung von Domäne 1 bzw. eine Depopulierung von Domäne 2 im Laufe steigender Obersavtionszeiten. 103
8.18. Semilogarithmische Repräsentation der ^{1}H-PFGSTE Dämpfungsamplituden ($E(q, \Delta)$) in Abhängigkeit der quadratischen Gradientenfeldstärke g^2 bei verschiedenen effektiven Observationszeiten Δ', mit eingezeichneten Fits nach Gl.8.5. 105
8.19. Gewonnene Daten aus berechneten Fits der Echodämpfungen mittels Gl. 8.5. . 106
8.20. Schematische Darstellung der zeitabhängigen Diffusion ($t_1 \leq t_2 \leq t_3$) eines hypothetischen Partikels innerhalb reflektierender Sphären mit variierendem Radius ($R_4 < R_3 < R_2 < R_1$).
Im Zeitbereich t_1 liegt bei R_4 bereits der Grenzfall $t \to \infty$ vor, während in R_1, R_2, R_3 nicht restriktive Diffusion vorliegt und für die Partikeln der Grenzfall $t \to 0$ gilt.
Die weitere zeitliche Entwicklung bis in Zeitbereich t_3 zeigt, dass der Grenzfall $t \to \infty$ (D^{eff}_{sphere}) sukzessive auch bei größeren Sphären erreicht wird, wobei gleichzeitig weiterhin Sphären existieren deren Radien größer sind als die maximale Auslenkung RMSD des Tracers und das Partikel weiterhin nicht restriktiv mit D^0 diffundiert. 109
8.21. Graphische Darstellung der numerisch generierten Häufigkeits-gewichteten Diffusionskoeffizientenmatrix $\hat{D}^A_{j,i}(R_j, \Delta_i)$ in Abhängigkeit von der Diffusionszeit Δ_i sowie dem Agglomeratradius R_j. 110
8.22. Graphische Darstellung von $D_i(\Delta_i)$ in Abhängigkeit der Beobachtungszeit Δ_i. 111
8.23. Menger Schwamm nach drei Iterationen, als Beispiel für ein höher dimensionales Fraktal $d_f = 2,7$, welches topologische Ähnlichkeiten mit dem verwendeten MOF Agglomeraten besitzt. Die kleinsten Kanäle repräsentieren Mikroporen, während die großen Kanäle Mesoporen darstellen. 113

10.1. Linearisierte Auftragung der Echodämpfung von 5% Polystyrol (900 kDa) in Benzol-d^6 bei 298.2 K. 118
10.2. Linearisierte Auftragung der Echodämpfung von hoch-reinem Wasser bei 298,2 K. 119
10.3. Linearisierte Auftragung der Echodämpfung von hoch-reinem DMSO bei 298,2 K. 120
10.4. Angezeigte Temperatur T_{disp} in Abhängigkeit der errechneten Temperatur T_{calc}, nach Van Geet.[140] 121
10.5. Angezeigte Temperatur T_{disp} in Abhängigkeit der errechneten Temperatur T_{calc}, nach Van Geet.[140] 122

Tabellenverzeichnis

2.1. NOE Kontaktkarte von **1a**. vs=*sehr stark*, s=*stark*, m=*mittel*, w=*schwach*, vw=*sehr schwach*. 20
2.2. Erhaltene Übergangsraten der Konformerpaare bei -20 °C gemäß Gl.2.1. 22
2.3. Ergebnisse der VT-^{1}H-NMR Messungen bei verschiedenen magnetischen Feldstärken B_0. 25
2.4. Bestimmte Aktivierungsenergien E_A der Konformerpaare X - X'. Die angegebenen Fehler wurden graphisch bestimmt. 25
2.5. Zusammenfassung der ermittelten thermodynamischen Parameter der Konformationsänderung. 29
2.6. Aktivierungsparameter der Substanzen **4**-**5**. Daten entnommen aus.[44,45] (k.A. = keine Angaben) 30
2.7. Ausgewählte Bindungswinkel basierend auf Kristallstruktur Messungen von **1b**. 32
2.8. Ausgewählte Bindungslängen basierend auf Kristallstruktur Messungen von **1b**. 33

3.1. Chemische Verschiebung der Protonen in **3** in $CDCl_3$ bei 25°C und 600 MHz, inklusive Kopplungskonstanten J sowie Integral. 40
3.2. Erhaltene longitudinale Protonen-Relaxationszeiten T_1 in **3**.
* Werte wurden aus Durchschnittsintegral berechnet. 44

7.1. Messparameter Gradientenlänge `p30`, Diffusionszeit `d20` sowie erhaltenen Diffusionskoeffizienten D_S der verwendeten Aminodextrane in Deuteriumoxid. . . . 80
7.2. Erhaltene Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten D_{D_2O} sowie Messfehler. 80
7.3. Messparameter Gradientenlänge `p30`, Diffusionszeit `d20`, erhaltene Diffusionskoeffizienten D_{gel} sowie die mittlere Auslenkung RMSD der verwendeten Aminodextrane im Hydrogel. 81
7.4. Erhaltene Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten D_{gel} sowie Messfehler. 81
7.5. Berechnete Hinderungsfaktoren der Polymermatrix auf die frei diffundierenden Aminodextrane 82
7.6. Erhaltene Maschenbreiten ξ unter Verwendung von Gl.7.1. 82
7.7. Ermittelte Maschenbreiten ξ_{ogston} unter Verwendung von Gl.7.4. 83

8.1. Ermittelte Fit-Parameter D_1, D_2, P_1, P_2 der Einzelmessungen bei jeder effektiven Diffusionszeit Δ'. 100
8.2. Ermittelte Fit-Parameter D_1, D_2, P_1, P_2 der Einzelmessungen bei jeder effektiven Diffusionszeit Δ'. 107

8.3. Gegenüberstellung der experimentell ermittelten- sowie simulierten Daten von Regime 2 112