
4 Beschreibung der Ergebnisse

Dieses Kapitel stellt die Resultate der FTIR-Messungen vor. Dazu zählten die Spektren von reinem Wasser als Grundlage der Studie. Im Rahmen der Untersuchung von Cyclodextrin in wässriger Lösung wurden systematisch die Ergebnisse für γ -Cyclodextrin und β -Cyclodextrin in unterschiedlich methylierten Formen behandelt. Ein Teil der Messungen waren vergleichende KBr-Spektren von wasserfreien Proben.

Bei der Interpretation der Resultate von Lösungen methylierter Cyclodextrine waren die Lösungsspektren von Glukose und Tetramethylglukose wichtig. Danach werden die Messergebnisse der wässrigen Lösungen der Verbindungen Dimethylsulfoxid, $MgCl_2$ und von verschiedenen methylierten Aminen wie z. B. Trimethylammonium-Chlorid vorgestellt.

Die spektralen Eigenschaften wurden den relevanten Schwingungen zugeordnet. Der Einfluss von Temperatur sowie Probenkonzentration auf die FTIR-Spektren und die Differenzspektren, die sich im Vergleich mit dem reinen Wasserspektrum ergaben, wurden untersucht. Eine Vorgehensweise dazu war die systematische Zerlegung der Spektren in Einzelkurven. Aus den experimentellen Ergebnissen wurde die Anzahl der Wassermoleküle in den Hydrathüllen der Cyclodextrin-Moleküle abgeschätzt.

4.1 FTIR-Spektrum von Wasser

4.1.1 Beschreibung des Wasserspektrums

Im zugänglichen Messbereich 1200 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} besaß das FTIR-Spektrum des Wassers bei einer Auflösung von ca. 1 cm^{-1} drei ausgeprägte breite und intensive Absorptionsbanden. Die drei Spektren in Abbildung 4-1 wurden jeweils bei 20 °C Proben temperatur aufgenommen : in schwarz und rot von Küvetten mit zwei unterschiedlichen Probenschichtdicken sowie in grün das Messergebnis der Differenzanordnung dieser beiden Zellen. Die ersten beiden Messungen erfolgten ohne Referenzzelle („gegen Luft“). Für die Differenzanordnung wurde die breitere Küvette als Proben- und die schmalere als Referenzzelle gewählt. Zusätzlich wurde in Abbildung 4-1 eine blaue Basislinie $y=0$ eingezeichnet.

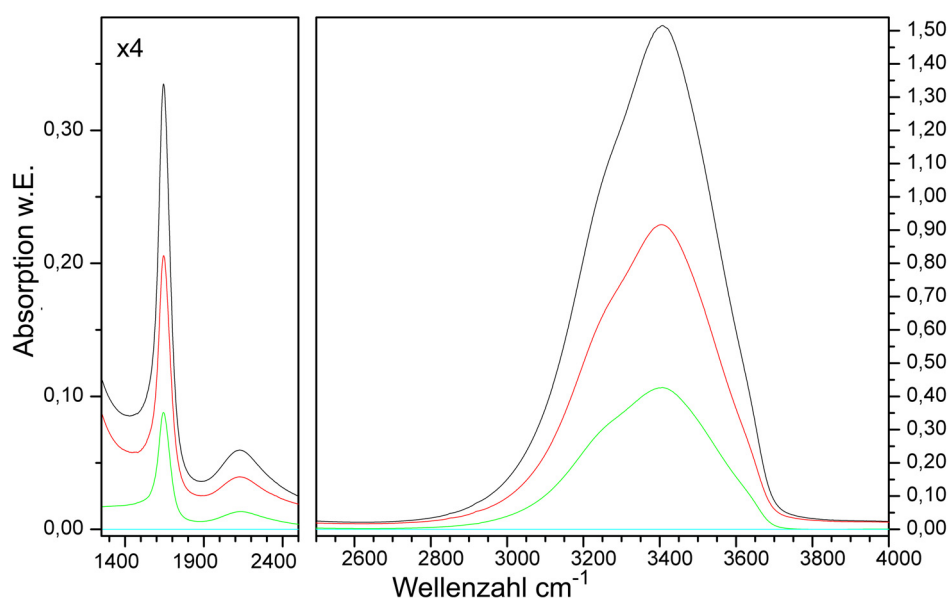


Abbildung 4-1 : FTIR-Spektren von Wasser im Bereich 1350 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} ; Messungen mit zwei Zellen ohne Referenzküvette (schwarze bzw. rote Kurve) sowie mit beiden Zellen in Differenzanordnung (grüne Kurve); Basislinie $y=0$ in blau; unterhalb von 2500 cm^{-1} vierfach vergrößerte Darstellung, Probentemperatur 20 °C

Alle drei Spektren des Wassers verdeutlichten, dass in unserer Messanordnung die stark absorbierenden Streckschwingungen der Hydroxygruppen um 3400 cm^{-1} ohne Sättigung messbar waren. Dies war für die im folgenden dargestellten Messungen in der Differenzanordnung (analog zur grünen Kurve in Abbildung 4-1) wichtig, damit nicht Sättigungseffekte der Einzelspektren die Interpretation der Differenzmessung verfälschten.

Die Messkurven wurden ohne Korrekturen übernommen. Sowohl die Messungen gegen Luft als auch solche in Differenzanordnung zeigten einen glatten Verlauf ohne Einfluss von Wasserdampfabsorptionen, da diese nicht gewünschten Absorptionen wegen der rasch aufeinander folgenden Messungen in Proben- und Referenzzellenposition im Mittel verschwanden. Die Basislinien waren bei beiden Luftmessungen etwas stärker als bei der Differenzmessung. Da durch die Messung mit Proben- und Referenzküvette die Apparatefunktion sich im Resultat aufhob, war der einzige wesentliche Ursache für die Basislinienunterschiede die Absorption des Zellenmaterials CaF_2 . Die Absorption der Küvetten Scheiben zwischen 2500 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} war für Proben- und Referenzzelle gleich stark und die Kompensation fast vollständig ($<1\%$). Für diesen spektralen Bereich konnte davon ausgegangen werden, dass die Messungen in Differenzanordnung nur Absorptionen der untersuchten Probenlösungen zeigten.

Die Basislinie stieg im Bereich kleiner Wellenzahlen unterhalb von 2500 cm^{-1} leicht an. Dieser Effekt war für die Probenzelle stärker ausgeprägt als für die Referenzzelle. In der Differenzanordnung wurde der Beitrag des Zellmaterials CaF_2 in diesem spektralen Bereich unterhalb von 2500 cm^{-1} nicht genügend kompensiert. Allerdings war erst unterhalb von 1200 cm^{-1} die Absorption durch das Zellenmaterial zu groß für ein verwendbares Ergebnis.

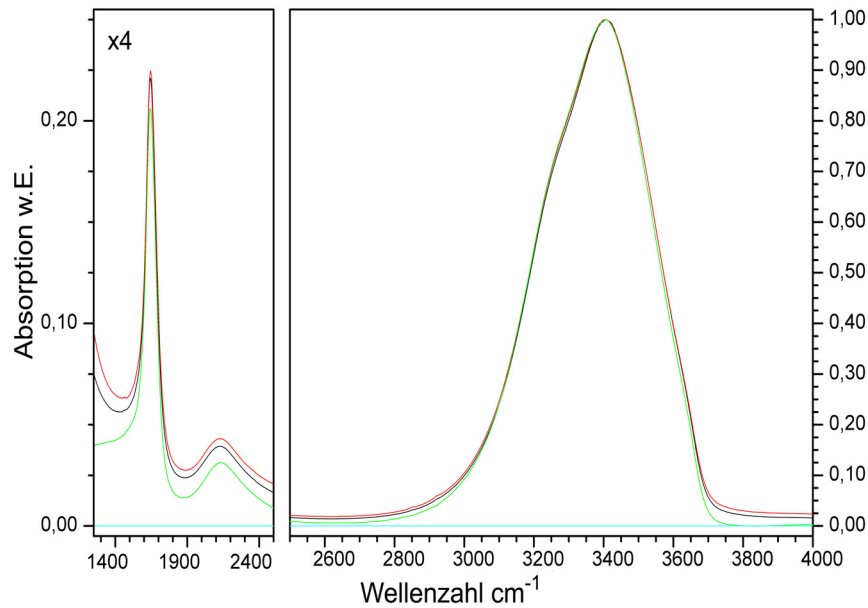


Abbildung 4-2 : Normierte Darstellung der FTIR-Spektren von Wasser im Bereich 1350 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aus Abbildung 4-1

In der normierten Darstellung (Abbildung 4-2) der Messungen aus Abbildung 4-1 wurden die Spektren mit dem jeweiligen Bandenmaximum bei 3400 cm^{-1} auf eins gerechnet. Die Spektren zeigten, dass weder die Schichtdicken noch die Differenzmessanordnung das qualitative Ergebnis der FTIR-Absorptionsmessung beeinflussen. Alle drei spektralen Banden des Wassers waren in gleicher Qualität gegen Luft und in Differenz gemessen. Die Unterschiede in den Basislinien wurden in der normierten Darstellung noch deutlicher, vor allem waren die Banden bei 1650 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} deutlicher unter dem Einfluss der starken Absorption des CaF_2 -Zellmaterials angehoben.

4.1.2 Reproduzierbarkeit der Spektren

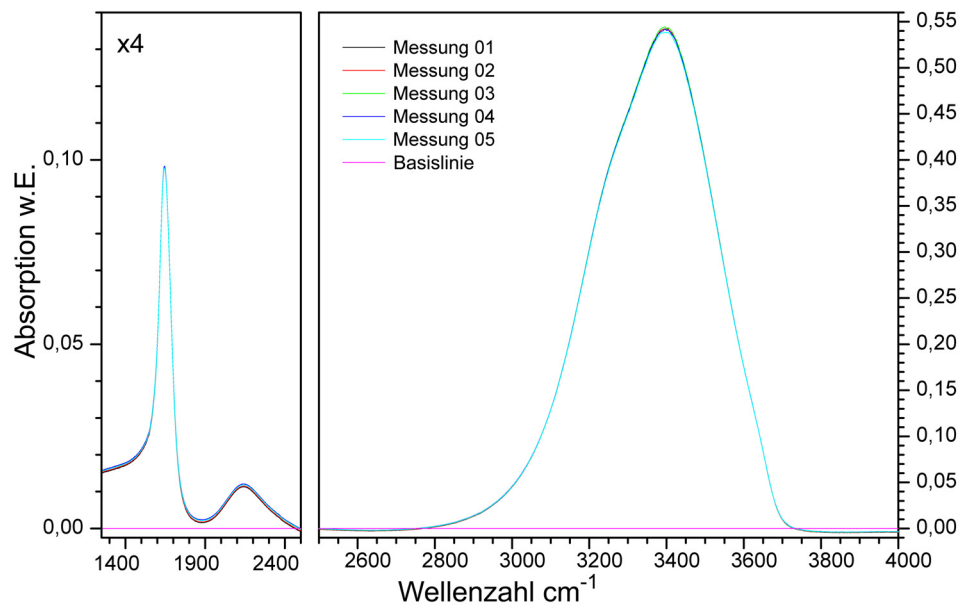


Abbildung 4-3 : Wasserspektren in Differenzanordnung und für eine variierte Anzahl von Scans gemessen (10 °C Proben­temperatur)

Bei den FTIR-Spektren von Wasser in Differenzanordnung in Abbildung 4-3 wurden die Proben­temperatur bei 10 °C ± 0.05 °C konstant gehalten und die Anzahl der Wiederholungen pro Durchgang sowie die Anzahl der Scans (zweimal 8*8, dann 16*4, dann 32*4, dann 8*8) variiert. Weder die Anzahl der Scans noch der zeitliche Ablauf hatten einen Einfluss auf das Messergebnis, die FTIR-Spektren waren hinreichend reproduzierbar. Leichte Schwankungen traten im Bereich des Peakmaximums bei 3400 cm⁻¹ auf: das Signal-Rausch-Verhältnis war an dieser Stelle 4.3 (Standardabweichung mittels der in OPUS implementierten Routine „root-mean-square“ bestimmt, Bruker Saxonia Analytik).

4.1.3 Wasserspektrum in der Differenzanordnung

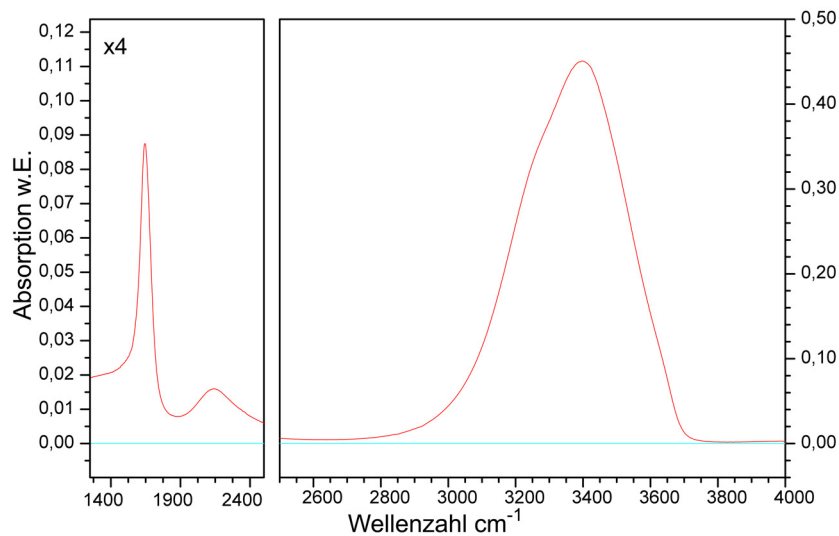


Abbildung 4-4 : Wasserspektrum bei 10 °C Probertemperatur

Das FTIR-Spektrum (Abbildung 4-4) gab das in der Literatur beschriebene Absorptionsverhalten des Wassers wieder : die stärkste Bande im FTIR-Spektrum reinen Wassers lag im Bereich 2700 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} . Dieser Spektralbereich wurde den Streckschwingungen der Hydroxygruppen zugeschrieben. Die Bande zeigte ein Maximum bei 3400 cm^{-1} , eine ausgeprägte Schulter bei rund 3300 cm^{-1} sowie eine leichte Schulter bei 3500 cm^{-1} . Das stärkste Signal wurde der symmetrischen Streckschwingung (ν_1) von OH-Gruppen zugeordnet, also der Schwingungsbewegung der beiden Wasserstoffatome in Phase entlang der Bindungsachse zum Sauerstoff. Die entsprechende asymmetrische Schwingung (ν_3) der Hydroxygruppen in gegenläufiger Phase wurde der Schulter bei 3500 cm^{-1} zugeordnet. Als verantwortlich für die Absorption um 3300 cm^{-1} gilt ein Oberton der Biegeschwingung ($2\nu_2$), also das Ergebnis einer Frequenzverdoppelung der Biegeschwingung ν_2 . Damit waren die drei möglichen Schwingungen des Wassermoleküls in dieser breiten Bande um 3400 cm^{-1} im Spektrum präsent.

Die Biegeschwingung ν_2 führte zu der Bande bei 1650 cm^{-1} . Diese Schwingung des Wassers hatte eine geringere Absorption als die Streckschwingungen zur Folge, hier führte sie zu einer fünf- bis sechsfach geringeren Intensität. Außerdem befand sich bei 2500 cm^{-1} die Bande der Biegeschwingungen der OH-Gruppen, eine komplexe Gemeinschaftsschwingung mehrerer Wassermoleküle, die immer sehr schwach im Vergleich zu den anderen Banden war.

4.1.4 Einfluss der Temperatur auf die Wasserspektren

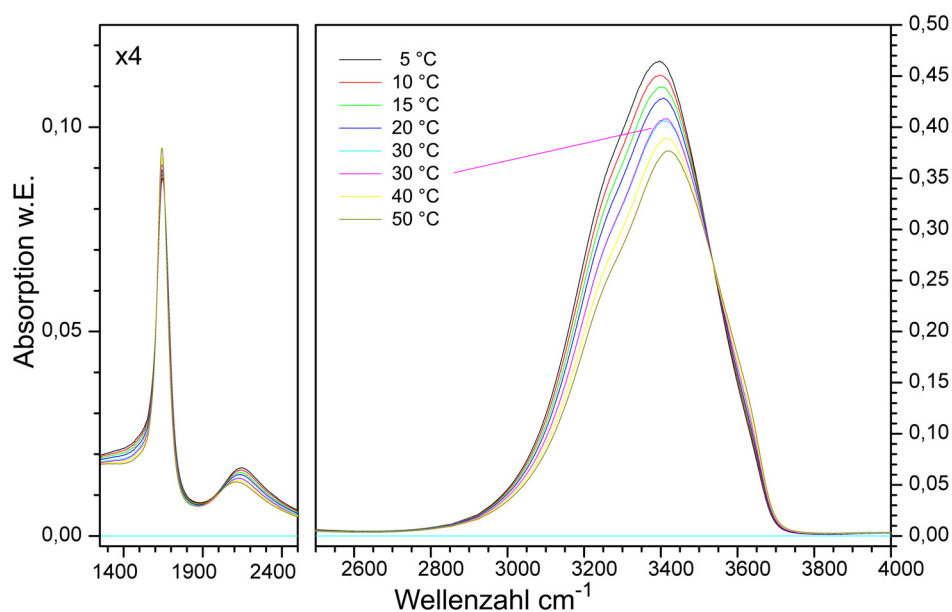


Abbildung 4-5 : H₂O-Spektren für Probestemperaturen zwischen 5 °C und 50 °C sowie eine anschließende Wiederholungsmessung bei 30 °C; der spektrale Bereich 1300-2500 cm⁻¹ wurde vierfach vergrößert, Temperaturen siehe Darstellung

Die Spektren von Wasser mit stufenweise erhöhter Probestemperatur zwischen 5 °C und 50 °C wurden für Abbildung 4-5 ohne weitere Korrekturen aufgetragen. Die Gesamtintensitäten der Absorptionen bzw. die Flächen des Spektrums im Bereich der Bande um 3400 cm⁻¹ verringerte sich mit steigender Temperatur, die Absorption des Wassers nahm mit steigender Temperatur ab. Die Absorption an den Maximapositionen der Streckschwingungsbande verringerte sich mit steigender Temperatur um 0,42 % pro Grad Temperaturunterschied (nicht dargestellt), was dem Wert 0,4 % von Venyaminov *et al.* entsprach (Venyaminov und Prendergast 1997).

Die Reproduzierbarkeit der Messung bei 30 °C, die am Ende der Reihe wiederholt wurde, bestätigte, dass ein solcher Intensitätsabfall nicht an einer Änderung der Basislinie oder einen Verlust von Probenmaterial lag.

Ein isosbestischer Punkt, wo die Absorption unabhängig von der Temperatur konstant blieb, lag bei 3520 cm⁻¹ ± 30 cm⁻¹.

4.2 Messungen mit Gamma-Cyclodextrin-Derivaten

4.2.1 Spektrum von TRIMEG in wässriger Lösung

Das FTIR-Spektrum einer wässrigen Lösung mit TRIMEG (155 mmol/L) gemessen bei 10 °C (rote Kurve in Abbildung 4-6) besaß zwei deutliche Änderungen im Vergleich zum Wasserspektrum (blau gezeichnet). Erstens erschienen neben den H₂O-Banden weitere Banden, die den Schwingungen der Cyclodextrin-Moleküle zuzuordnen waren. Zweitens war in der normierten Darstellung von Abbildung 4-6 eindeutig die geänderte Bandenform der OH-Streckschwingungen der Wassermoleküle im Bereich um 3400 cm⁻¹ zu erkennen: die Absorption durch diese drei Schwingungen der OH-Gruppen wurden durch das Vorhandensein der Cyclodextrin-Moleküle beeinflusst.

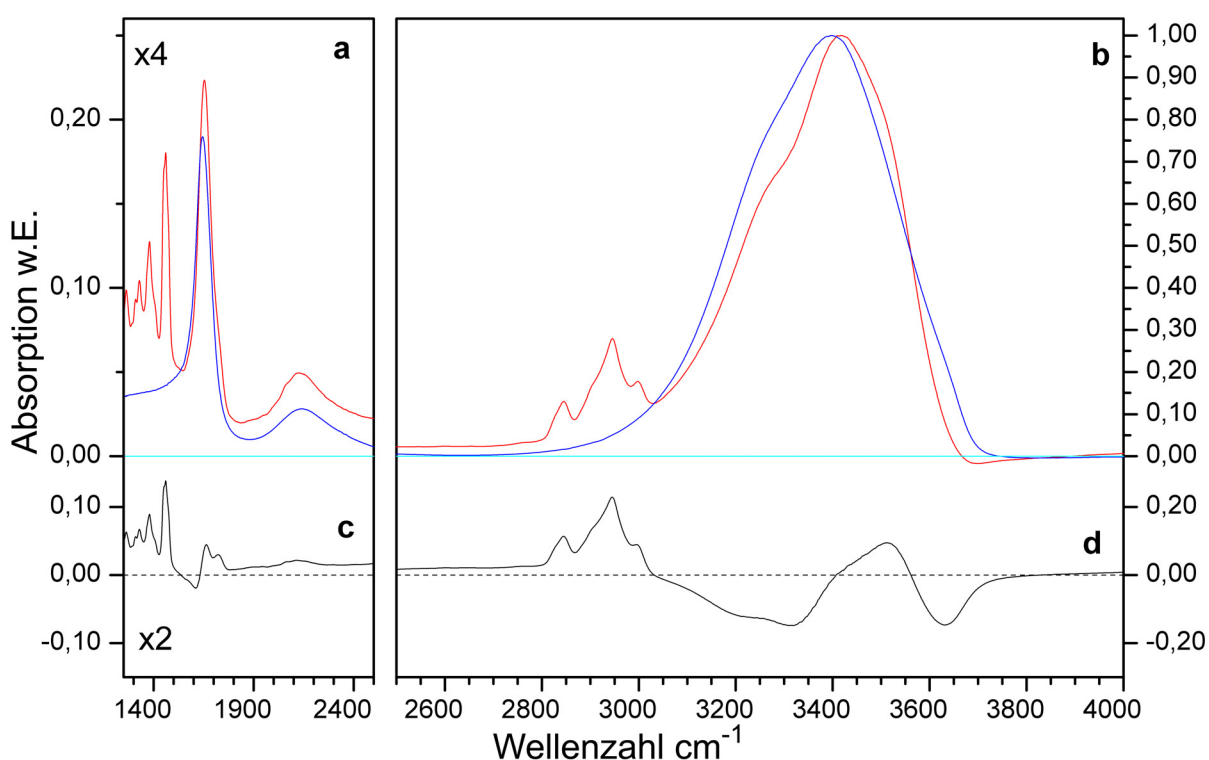


Abbildung 4-6 : FTIR-Spektren von H₂O (blaue Linie) und 155 mmol/L TRIMEG in Wasser (rote Linie) (Abbildung 4-6a und Abbildung 4-6b) sowie Differenzspektrum aus Cyclodextrin- minus Wasserkurve (Abbildung 4-6c und Abbildung 4-6d); Proben temperatur jeweils 10 °C, normierte, zum Teil vergrößerte Darstellung

Bei der geänderten Form der Bande um 3400 cm^{-1} fiel auf, dass die Schulter bei 3200 cm^{-1} wesentlich ausgeprägter verlief als im Spektrum des Wassers ohne TRIMEG. Es zeigte sich eine verringerte Intensität und/oder eine Frequenzverschiebung der Obertonschwingung $2\nu_2$. Die niederfrequenter Bandenschulter bei 3500 cm^{-1} der asymmetrischen OH-Streckschwingung ν_3 schien dagegen zu höheren Wellenzahlen verschoben und von geringerer Halbwertsbreite zu sein. Auch eine Änderung für die Streckschwingungsbande ν_1 schien gegeben zu sein.

Der Bereich des Spektrums unterhalb 2500 cm^{-1} (Abbildung 4-6 a) wies ebenfalls Einflüsse durch die Gegenwart von TRIMEG auf. Die Biegeschwingungsbande des Wassers bei rund 1650 cm^{-1} verlief leicht geändert und in ihrer Nähe existierten mehrere zusätzliche Banden, die zu Schwingungen im TRIMEG-Molekül gehörten. Auch bei 2200 cm^{-1} zeigte die breite Bande geringe Unterschiede auf.

Eine Verdeutlichung der Unterschiede in der Wasserabsorption gaben die Differenzkurven aus normiertem TRIMEG-Spektrum minus normiertem Wasserspektrum in Abbildung 4-6c bzw. d wieder. Die positive Bande bei 3521 cm^{-1} und die negative Bande bei 3631 cm^{-1} deuteten auf die Änderung der asymmetrischen OH-Streckschwingung bei 3600 cm^{-1} hin. Die positive Bande bei 3521 cm^{-1} hatte auf der niederwellenzahligen Seite eine leichte Schulter, die zusammen mit dem negativen Peak bei 3320 cm^{-1} auf die Beeinflussung der symmetrischen OH-Streckschwingungen bei 3450 cm^{-1} hinwies. Eine weitere negative Differenzbande zeigte sich bei 3210 cm^{-1} , nahe der Position der Obertonschwingung von 3200 cm^{-1} .

Im Bereich unterhalb 2500 cm^{-1} zeigte eine schwache, breite positive Differenzbande um 2100 cm^{-1} eine gewisse Beeinflussung der kombinierten Schwingungen in diesem Wellenzahlbereich an. Eine erhebliche Änderung der Biegeschwingung bei 1650 cm^{-1} wurde durch den negativen Peak bei 1610 cm^{-1} und die positive Bande bei 1663 cm^{-1} wiedergegeben. Zusätzlich war eine positive Differenzbande bei 1723 cm^{-1} zu erkennen.

4.2.2 Das KBr-Feststoffspektrum für TRIMEG

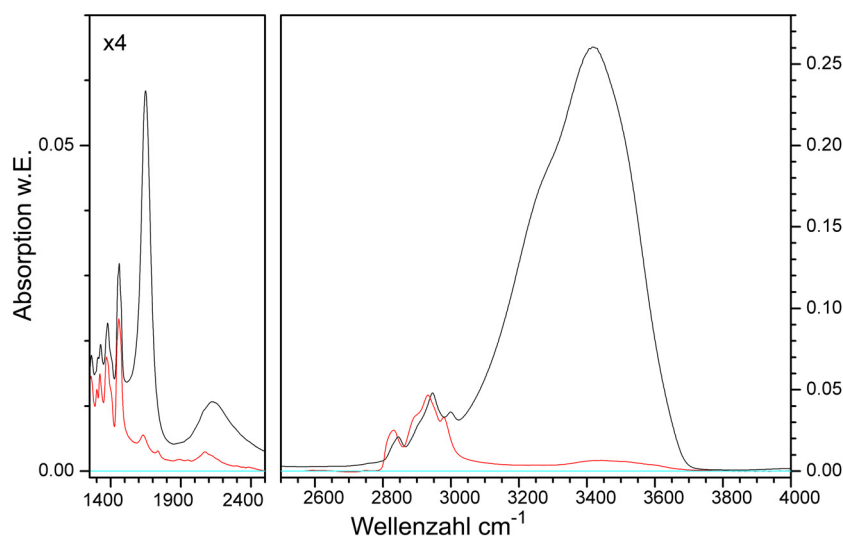


Abbildung 4-7 : FTIR-Spektrum von TRIMEG in Lösung (155 mmol/L) bei 20 °C (schwarz) und das in KBr gemessene Absorptionsspektrum von TRIMEG bei Raumtemperatur (rot)

Das KBr-Absorptionsspektrum von TRIMEG bei Raumtemperatur wurde mit dem FTIR-Spektrum von TRIMEG in wässriger Lösung (155 mmol/L) bei 20 °C verglichen (Abbildung 4-7). Die Kurven wurden so normiert, dass sich für die Bande der CH_3 -Biegeschwingung bei 1460 cm^{-1} die gleiche Flächen ergaben.

Die Messung von TRIMEG in KBr belegte, dass vollständig methyliertes Cyclodextrin keinen spektralen Beitrag im Bereich von ca. 3000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} brachte. Dieser OH-Streckschwingungsbereich besaß im Fall der KBr-Absorptionsmessung fast kein Signal mehr und erlaubte somit Aussagen allein zur Absorption von Wassermolekülen.

Die schwachen Absorptionen bei 1632 cm^{-1} und um 2100 cm^{-1} (Abbildung 4-7) wiesen auf Spuren von Wasser in den KBr-Presslingen hin. Selbst bei langer Trocknung eines KBr-Presslings können diese beiden Absorptionsbanden nie eindeutig dem Wasser oder der Probe zugeordnet werden (Colthup *et al.* 1990). Die von 1650 cm^{-1} auf 1632 cm^{-1} verschobene Bandenposition für die Biegeschwingung von OH-Gruppen wies auf gebundene Wassermoleküle bei Messungen in KBr hin. Auch die Absorptionen der CH_n -Schwingungen zeigten Unterschiede bei den KBr- und Lösungsspektren von TRIMEG.

4.2.3 Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von TRIMEG

4.2.3.1 Bestimmung der Probenkonzentrationen

In Abschnitt 3.2.2 wurden Rechengrößen zur Bestimmung der Probenkonzentration aus den Spektren der Cyclodextrin-Lösungen definiert. Die Auswertung von Messungen gegen Luft, d. h. ohne Referenzzelle, erlaubte eine Konzentrationsbestimmung über Gleichung (3.10) mit der Annahme, dass Schichtdicke und Extinktionskoeffizient unabhängig von der Konzentration waren. Dementsprechend waren vor und nach jeder Reihe von Differenzmessungen mit einer Lösung eine Messung gegen Luft zur Konzentrationsberechnung (bei 20 °C Proben temperatur) aufgenommen worden. Die Messungen in Differenzanordnung wurden außerdem benutzt, um mit Hilfe von Gl. 3.11 bzw. 3.11a ein Schichtdickenverhältnis von Proben- und Referenzküvette zu erhalten.

Die ohne Referenzzelle gemessenen Spektren der TRIMEG-Lösungen wurden im Bereich 1300 bis 1700 cm⁻¹ mit einer automatischen Routine zur Peakbestimmung (GRAMS/AIv7.00) ausgewertet. Für die beiden unabhängigen Banden bei ca. 1460 cm⁻¹ für TRIMEG (A_{1460}) und ca. 1650 cm⁻¹ für Wasser (A_{1650}) wurden die jeweiligen Peakhöhen ermittelt. Für Abbildung 4-8 wurde das Verhältnis A^{Luft} dieser Peakhöhen (Vollquadrate) als Funktion der Konzentration der TRIMEG-Lösungen in mmol/L aufgetragen. Für dieses Verhältnis galt :

$$(3.10) \quad A^{\text{Luft}} = A_{1650} / A_{1460} = [\epsilon_C c_{CD} / \epsilon_H c_H^P]$$

Durch die Werte der Lösungen, deren Konzentrationen durch Einwaagen und Messkolbenvolumen definiert waren, wurde eine lineare Ausgleichskurve gezogen; nicht lineare Einflüsse auf die Parameter wurden dabei vernachlässigt. Die Ausgleichskurve hatte die Form

$$y = 7.5 \cdot 10^{-4} (\pm 0.6 \cdot 10^{-4}) x - 0.009 (\pm 0.005) .$$

Dieses Ergebnis wurde als Kalibrierkurve (dargestellt in Abbildung 4-8) zur Bestimmung der TRIMEG-Konzentration von Lösungen benutzt, die so bestimmten Konzentrationswerte wurden als Hohlquadrate in Abbildung 4-8 eingezeichnet.

4.2.3 Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von TRIMEG

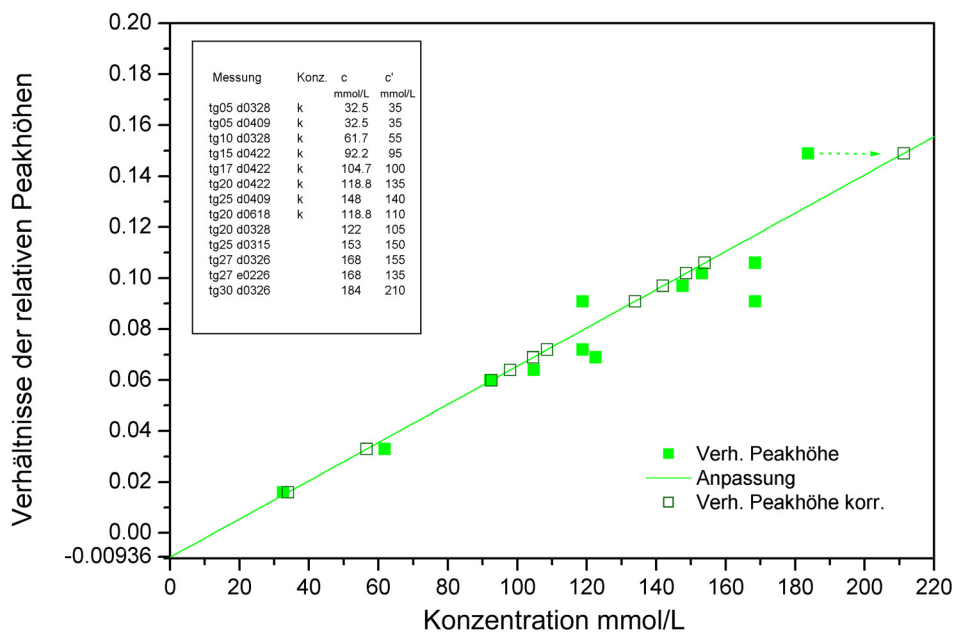


Abbildung 4-8 : Verhältnisse der Peakhöhen A^{Luft} von Cyclodextrin-Bande (1460 cm^{-1}) und H_2O -Bande (1650 cm^{-1}) als Funktion der Konzentration der TRIMEG-Lösungen in mmol/L, wobei bei den Konzentrationen zwischen Ausgangswerten (grüne Vollquadrate) und anhand der linearen Ausgleichskurve (grüne Linie) korrigierten Werten (grüne Hohlquadrate) unterschieden wurde (alle Messungen 20 °C)

4.2.3.2 Einfluss der Konzentration auf die TRIMEG-Spektren

Mit steigender Cyclodextrin-Konzentration nahm die Beeinflussung der Wasserbande um 3400 cm^{-1} zu (Abbildung 4-9). Die dargestellten Messungen im Konzentrationsbereich von 34 mmol/L bis 210 mmol/L erfolgten mit dem selben Küvetzensatz und bei gleicher Proben­temperatur von 10 °C , der jeweilige Konzentrationswert wurde mit Farbuordnung des Spektrums in der Abbildung angegeben. Die Kurven waren bis auf eine leichte Basislinierverschiebung auf null bei 4000 cm^{-1} nicht korrigiert worden. Die Spektren aus den Messungen in Differenzanordnung zeigten im gesamten Bereich eine gut reproduzierte Basislinie. Im Bereich der starken Bande der Hydroxygruppen um 3400 cm^{-1} war die Basislinie bei allen TRIMEG-Konzentrationen nahezu gleich. Nur unterhalb 2500 cm^{-1} variierte sie und stieg mit zunehmender TRIMEG-Konzentration weniger stark gegen 1200 cm^{-1} an (Abbildung 4-9).

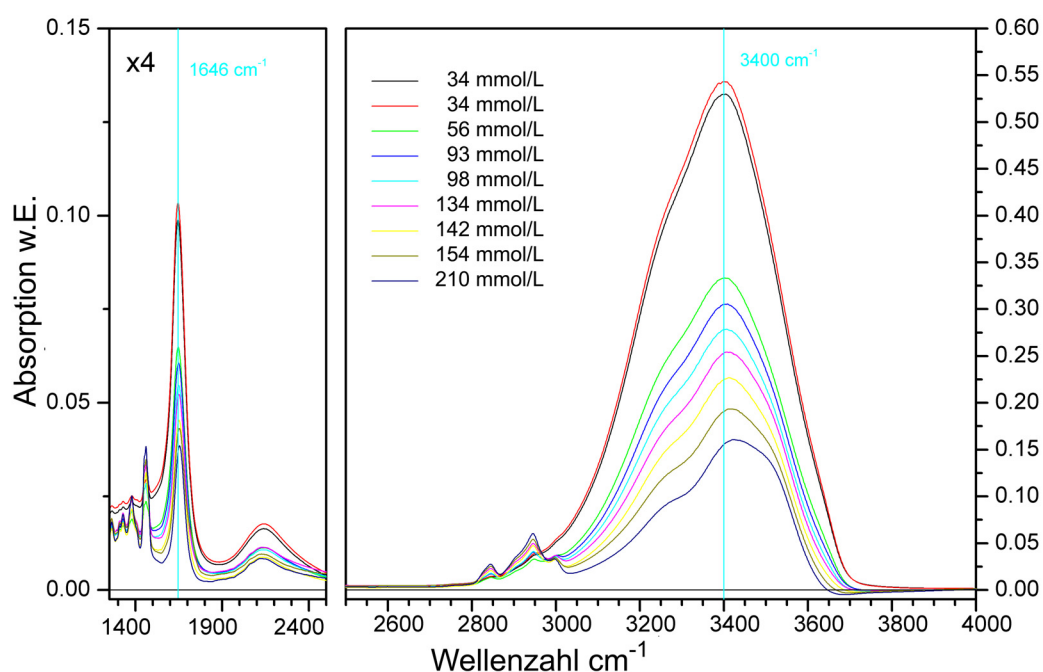


Abbildung 4-9 : FTIR-Spektren von TRIMEG-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration (s. Abb.); Proben­temperatur 10 °C , Spektren auf null bei ca. 4000 cm^{-1} verschoben

Die TRIMEG-Schwingungsbanden der Lösungsspektren in den beiden Bereichen um 2900 cm^{-1} bzw. unterhalb 1500 cm^{-1} änderten sich nicht in Position und Form mit der Probenkonzentration. Allein die Intensitäten dieser Signale stiegen konkordant mit der Konzentration. Allerdings war dies bei 2900 cm^{-1} durch die teilweise Überlagerung mit der dort sehr präsenten OH-Schwingungsbande des Wassers nur schwer zu erkennen.

Die OH-Banden der Spektren änderten sich mit steigender TRIMEG-Konzentration und folglich sinkendem Anteil an Wasser in den Lösungen. Die Biegeschwingungsbande um 1650 cm^{-1} sowie die Bande um 2100 cm^{-1} verloren an Signalhöhe; gleichzeitig trat bei beiden Absorptionen eine leichte Änderung in Peakposition und -fläche auf (linker Teil in Abbildung 4-9).

Wesentlich stärker zeigte sich der Einfluss auf Höhe und Verlauf der Streckschwingungsbande um 3400 cm^{-1} . Bei beiden Spektren der Proben mit der geringsten TRIMEG-Konzentration (34 mmol/L) unterschied sich diese stärkste Bande kaum von der OH-Bande im Wasserspektrum (schwarz und rote Kurve in Abbildung 4-9); die beiden Spektren belegten die gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Mit steigender TRIMEG-Konzentration nahm die maximale Intensität der OH-Bande ab, allerdings waren die jeweiligen Unterschiede zwischen zwei Werten nicht linear korreliert zu den experimentell bestimmten Konzentrationen.

Bei geringen TRIMEG-Konzentrationen zeigten die FTIR-Spektren die überlagerten OH-Schwingungsabsorptionen von Wassermolekülen aus dem Bulkbereich und aus der Umgebung der Cyclodextrin-Moleküle. Mit steigenden TRIMEG-Konzentrationen nahm die Menge an Wassermolekülen in den Proben ab. Durch die Differenzanordnung sollte bei allen Messungen der gleiche spektrale Anteil des Wassers in der Referenzzelle abgezogen werden. Entsprechend fiel die Gesamtintensität der OH-Bande ab, allerdings nicht linear mit zunehmender Konzentration. Andererseits änderte sich bei höherer TRIMEG-Konzentration die spektrale Form der großen Bande drastisch. Die spezielle Charakteristik der Gesamtbande entsprach kaum noch der Absorption von unbeeinflussten Wassermolekülen und der spektrale Anteil der Wassermoleküle aus der Umgebung der Cyclodextrin-Moleküle in den Spektren dominierte.

4.2.3.3 Optimale Konzentration für TRIMEG

Der Vergleich der Spektren, die für unterschiedliche TRIMEG-Konzentrationen gemessen wurden, ermöglichte die Festlegung der Konzentration mit der optimalen Kompensation des Bulkwasseranteils. Da mit steigender TRIMEG-Konzentration der spektrale Bulkwasseranteil in den Spektren sank, musste vor allem eine zu starke Kompensation vermieden werden. Eine Überkompensation war gegeben, wenn in der Differenzanordnung in einem spektralen Bereich die Wasserabsorption der schmaleren Referenzküvette die Wasserabsorption der Probe überstieg und eine negative Bande im Differenzspektrum entstand.

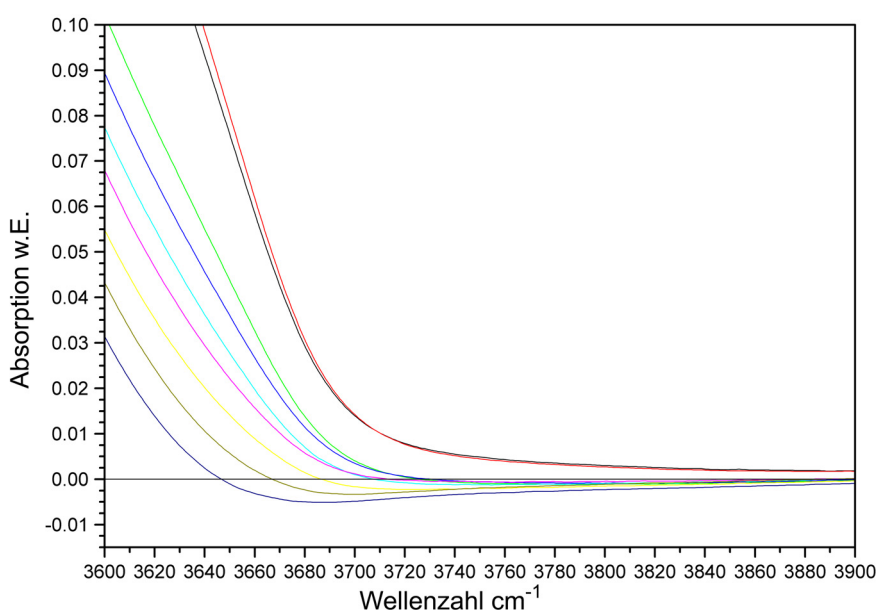


Abbildung 4-10 : Vergrößerte Darstellung für den Bereich 3600 cm^{-1} bis 3900 cm^{-1} der Spektren aus Abbildung 4-9

Bei den TRIMEG-Spektren zeigte der Bereich zwischen 3680 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} (Abbildung 4-10) ab einer TRIMEG-Konzentration von 56 mmol/L erste Anzeichen einer Überkompensation. Die negative Differenzbande um 3700 cm^{-1} wurde bis zu einer Höhe von 5% des maximalen Signals vernachlässigt, da erst bei einer Konzentration von 210 mmol/L dieser Schwellenwert überschritten wurde. Bei Anwendung dieses Kriteriums erschien für die verwendeten Schichtdicken von Proben- und Referenzzelle bei 155 mmol/L TRIMEG die optimale Kompensation des Bulkwasseranteils erreicht zu sein.

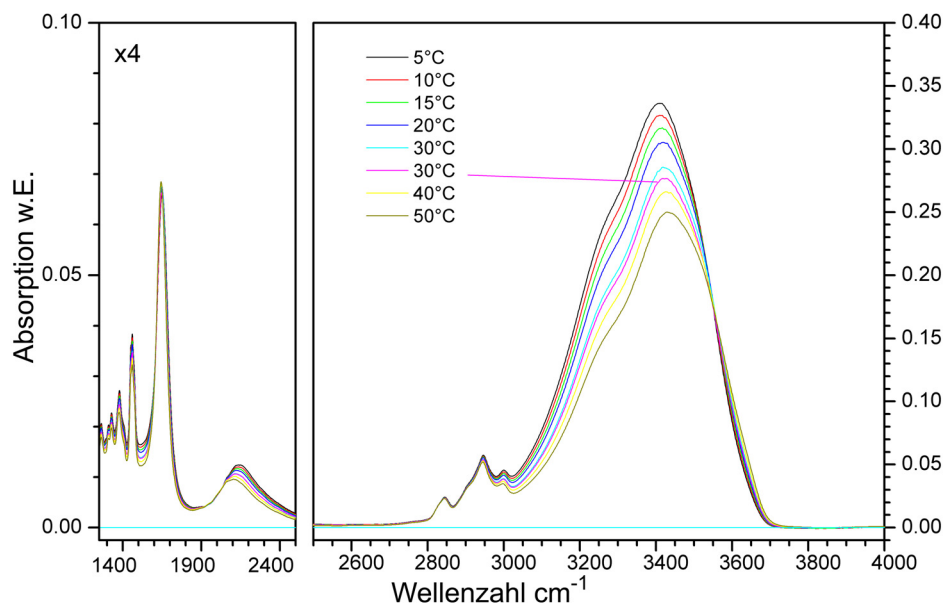
4.2.4 Temperaturabhängigkeit der Spektren von TRIMEG

Abbildung 4-11 : FTIR-Spektren von TRIMEG in wässriger Lösung (155 mmol/L) für Probertemperaturen zwischen 5 °C und 50 °C

Die Ergebnisse der Messungen bei Probertemperaturen zwischen 5 °C und 50 °C sind für 155 mmol/L TRIMEG in Abbildung 4-11 wiedergegeben. Die Basislinien wurden geringfügig korrigiert, indem die Spektren bei 4100 cm^{-1} linear auf null verschoben wurden. Als Kontrolle wurde nach dem Abkühlen die Messung bei 30 °C wiederholt; die Übereinstimmung dieser beiden Messungen belegte, dass der Einfluss der Temperatur umkehrbar war.

Jede Schwingungsbande wies eine andere Abhängigkeit ihrer Intensität von der Probertemperatur auf. Die Absorptionen von TRIMEG unterhalb von 1500 cm^{-1} und um 2900 cm^{-1} wurden durch die Temperaturänderung kaum beeinflusst. Diese Banden blieben fast identisch, obwohl sich die Signale mit Banden des Wassers überschneiden, so dass sich deren Temperaturabhängigkeit überlagerte.

Die OH-Schwingungsbanden der Wassermoleküle bei 1650 cm^{-1} , 2200 cm^{-1} und um 3400 cm^{-1} zeigten wie in den Spektren des reinen Wassers eine abnehmende Intensität des Signals mit steigender Temperatur. Die Biegeschwingungsbande verschob die Position ihres Maximums von 1650 cm^{-1} bei 5 °C zu 1640 cm^{-1} bei 50 °C, d. h. dem Wert, der im Spektrum des reinen Wassers gefunden wurde. Die Kombinationsbande bei 2200 cm^{-1} erfuhr eine

Formveränderung sowie eine Verschiebung des Maximums von 2145 cm^{-1} zu 2098 cm^{-1} , was weniger ausgeprägt auch im Wasserspektrum zu beobachten war.

Die größten Änderungen mit der Proben temperatur waren bei den Streck schwingungsbanden des Wassers zu erkennen. Bei insgesamt abfallender Inten sität mit steigender Temperatur veränderte jede dieser Banden ihre Form in anderer Weise. Offensichtlich wurden die diesen Banden zugrunde liegenden OH-Streckschwingungen unterschiedlich beeinflusst. Bei 3600 cm^{-1} zeigte sich außerdem eine Verbreiterung der Gesamtbande. Ein isosbestischer Punkt lag bei 3560 cm^{-1} .

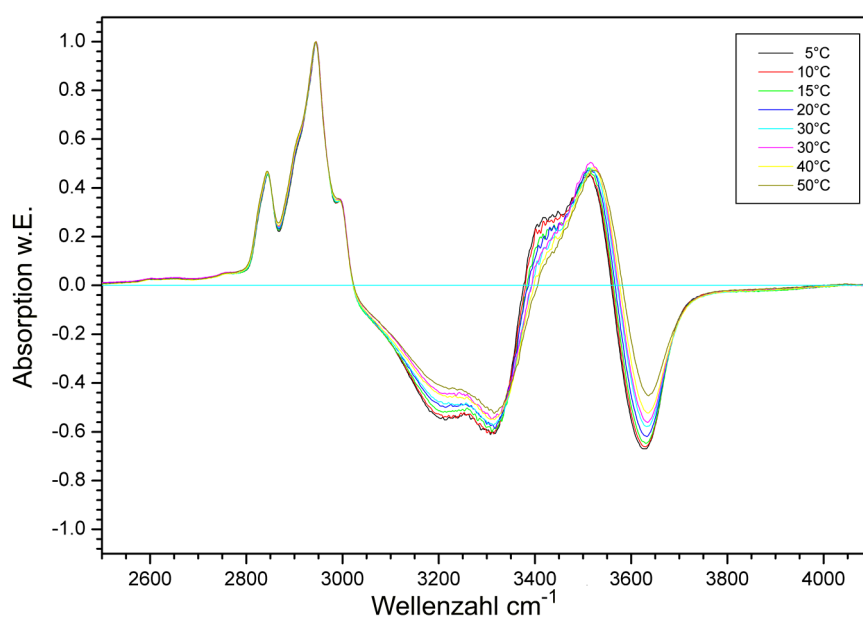


Abbildung 4-12 : Differenzspektren im Bereich der OH-Streckschwingungsbanden, berechnet durch Abzug der Wasserspektren aus Abbildung 4-5 von den TRIMEG-Spektren (155 mmol/L) aus Abbildung 4-11, Proben temperatur 5 °C bis 50 °C

Die spektralen Änderungen im Bereich der OH-Streckschwingungsbanden um 3400 cm^{-1} konnten mittels Differenzbildung genauer betrachtet werden. Für die Darstellung in Abbildung 4-12 wurde für jede Temperatur vom TRIMEG-Spektrum (Abbildung 4-11) das jeweilige Wasserspektrum (Abbildung 4-5) abgezogen, wobei die auf das Peakmaximum normierten FTIR-Spektren verwendet wurden (siehe auch Abbildung 4-6d). Die Proben temperaturen wurden mit dem selben Farbkode wie in Abbildung 4-11 versehen.

Die positive Differenzbande bei 3520 cm^{-1} und die negative Differenzbande bei 3635 cm^{-1} verschoben sich beide mit steigender Temperatur zu höheren Wellenzahlen. Außerdem wurde die positive Differenzbande etwas intensiver und die negative im gleichen Maße schwächer. Anders verhielten sich die Differenzbanden bei niedrigeren Wellenzahlen : mit steigender Temperatur wurde die Schulter um 3420 cm^{-1} deutlich schwächer, während sich die negativen Differenzbanden bei 3250 cm^{-1} bzw. 3315 cm^{-1} erheblich stärker ausprägten. Diese Intensitätsveränderungen waren trotz unterschiedlicher Ausrichtung jeweils gleich groß.

4.2.5 Gamma-Cyclodextrin

γ -Cyclodextrin-Moleküle besitzen mehrere freie Hydroxygruppen.

Bei der Herstellung der wässrigen Lösung wurden 200 mg γ -Cyclodextrin in 1 mL Wasser aufgelöst, die resultierende Konzentration lag knapp unterhalb der maximalen Löslichkeit von 232 g/L (Saenger *et al.* 1998). Bei einer Molmasse von 1297 g entsprach die untersuchte Konzentration einer molaren Konzentration von 180 mmol/L.

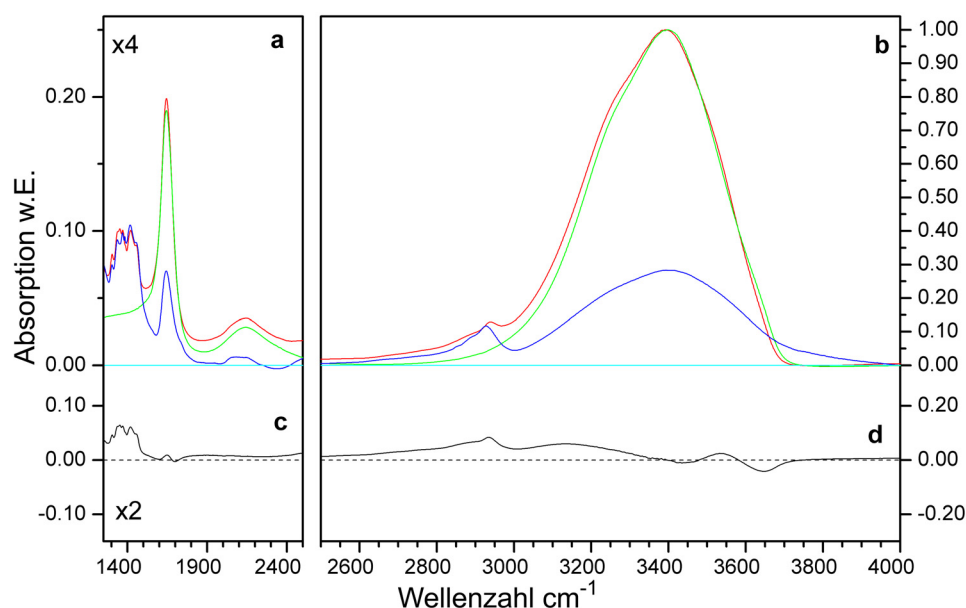


Abbildung 4-13 : FTIR-Spektren von γ Cyclodextrin (180 mmol/L, 10 °C, rote Kurve) und H₂O (10 °C, grüne Kurve) sowie KBr-Spektrum von γ Cyclodextrin (Raumtemperatur, blaue Kurve) (Abbildung a und b); Differenzspektrum aus Lösungs- minus Wasserspektrum (Abbildung c und d)

Für Abbildung 4-13 wurden die bei 10 °C gemessenen FTIR-Spektren der γ -Cyclodextrin-Lösung und von Wasser jeweils auf die Bande bei 3400 cm⁻¹ normiert. Durch den Vergleich war die CH₁- bzw. CH₂-Schwingungsbande der γ -Cyclodextrin-Moleküle mit einem Maximum bei rund 2940 cm⁻¹ und einigen schwachen Schulterbanden klar zu identifizieren. Auch unterhalb von 1600 cm⁻¹ waren mehrere Banden zu CH₁- und CH₂-Schwingungen des γ -Cyclodextrins zu sehen, die schwache Bande bei 1460 cm⁻¹ gehörte allein zu CH₂-Schwingungen.

Die Schwingungsbanden bei 1650 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} unterschieden sich trotz der hohen γ -Cyclodextrin-Konzentration wenig von den entsprechenden Banden des reinen Wasserspektrums. Die Spektren von TRIMEG mit vergleichbarer Molarität zeigten deutlichere Unterschiede (Abbildung 4-7).

Das wasserfreie KBr-Spektrum, das auf die gleiche Intensität der CH_2 -Bande bei 1460 cm^{-1} normiert wurde (Abbildung 4-13), belegte den starken Absorptionsanteil der drei OH-Gruppen des γ -Cyclodextrin-Moleküls. Deren intensive Absorption im Bereich zwischen 3000 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} überlagerte sich im Spektrum des γ -Cyclodextrins in Lösung mit den Absorptionen der Wassermoleküle. Durch die Schwingungsbanden der OH-Gruppen von γ -Cyclodextrin waren keine differenzierten Aussagen über spezifische Eigenschaften von Wassermolekülen aus der Hydrathülle, so wie bei TRIMEG vorgestellt, möglich.

4.3 Untersuchung der Beta-Cyclodextrin-Derivate

4.3.1 Spektrum der Lösung von voll methyliertem TRIMEB

Vollständig methyliertes β -Cyclodextrin (TRIMEB) besteht aus sieben D-Glukosen im Makroring, also einer Untereinheit weniger als TRIMEG. Da TRIMEB keine freien OH-Gruppen besitzt, konnten analog zu den TRIMEG-Messungen sämtliche OH-Schwingungsbanden der FTIR-Spektren von TRIMEB-Lösungen Wassermolekülen zugeordnet werden.

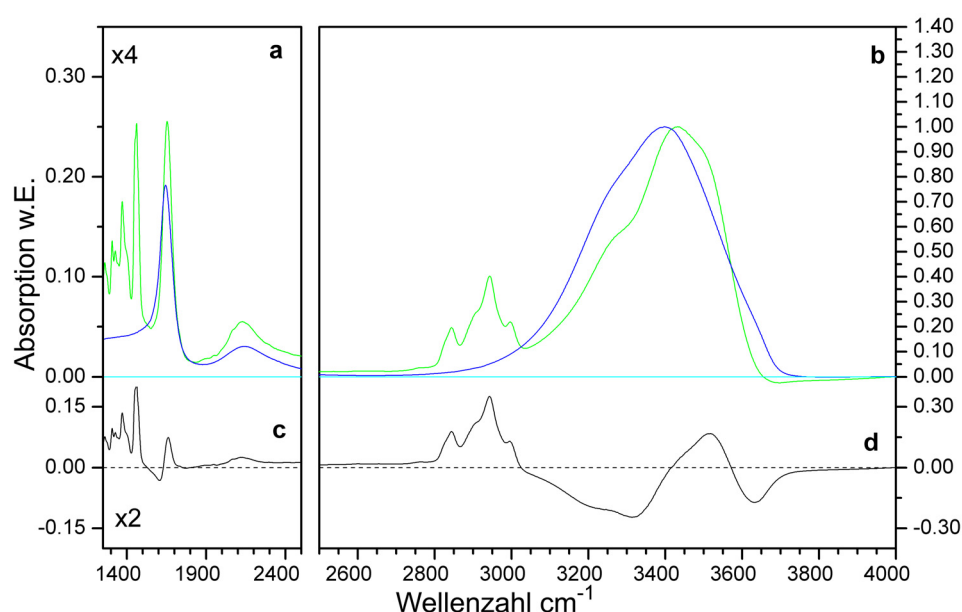


Abbildung 4-14 : FTIR-Spektren von TRIMEB (circa 210 mmol/L, grüne Kurve) und H₂O (blaue Kurve) (Abbildung 4-14a und b) sowie die Differenz aus Lösungs- minus Wasserspektrum (schwarze Kurve, Abbildung 4-14c und d), Probertemperatur 10 °C

Für Abbildung 4-14 wurde das in der Kompensationsanordnung gemessene FTIR-Spektrum von rund 210 mmol/L TRIMEB mit dem Wasserspektrum verglichen. Das Spektrum der TRIMEB-Lösung besaß eine Vielzahl von Banden, die den Schwingungen der verschiedenen CH_n-Gruppen zuzuordnen waren, die stärksten Signale stammten von den CH₃-Gruppen bei 1460 cm⁻¹ und 2940 cm⁻¹.

Die OH-Schwingungsbanden der Wassermoleküle waren in ihrer Form und Position eindeutig beeinflusst im TRIMEB-Lösungsspektrum. Bei 1650 cm⁻¹ war die Bande der Biegeschwingung zu größeren Wellenzahlen verschoben und

etwas intensiver relativ zur Bande bei 3400 cm^{-1} als die entsprechende Bande im Wasserspektrum. Die Bande der OH-Streckschwingungen um 3400 cm^{-1} besaß beim TRIMEB-Spektrum eine schmalere Bandenform sowie eine wesentlich ausgeprägtere Schulter bei 3300 cm^{-1} . Außerdem verschob sich das Maximum dieser Bande um rund 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Die spektralen Unterschiede der OH-Banden von TRIMEB-Lösung und Wasser waren im Differenzspektrum gut zu erkennen. Im TRIMEB-Spektrum hatten die Differenzbanden bei 3200 cm^{-1} (neg.), 3317 cm^{-1} (neg.), 3530 cm^{-1} (pos., mit Schulter bei 3450 cm^{-1}) und 3630 cm^{-1} (neg.) ähnliche Positionen wie bei TRIMEG (Abbildung 4-14c und d).

4.3.2 Variation der TRIMEB-Konzentration

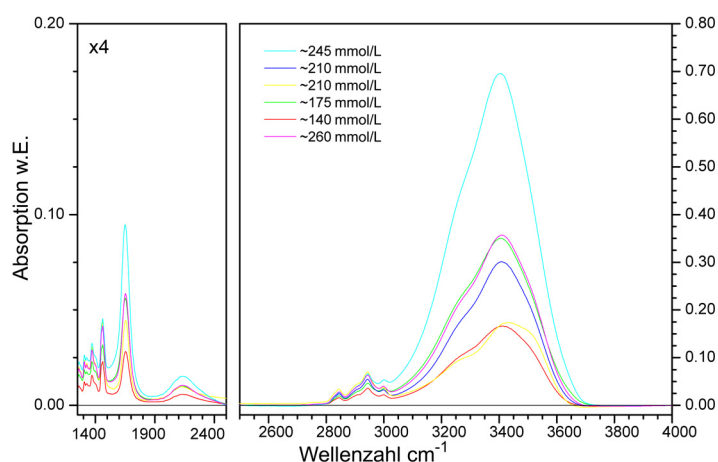


Abbildung 4-15 : FTIR-Spektren von TRIMEB in verschiedenen Konzentrationen, alle Messungen bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 4-15 wurden die Spektren von TRIMEB-Lösungen mit steigender Konzentration und entsprechend abnehmenden Wasseranteil abgebildet. Die angegebenen Konzentrationen bezogen sich auf die eingewogene Masse in definierte Volumina (g/mL Wasser), so dass die abgeleiteten molaren Konzentrationen eine grobe Näherung darstellten. Bei den TRIMEB-Spektren war deutlich erkennbar, wie die Form der OH-Schwingungsbanden mit zunehmender Cyclodextrin-Konzentration von der Form im Wasserspektrum abwich.

Bei 3900 cm^{-1} wurde fast keine Überkompensation beobachtet. Die TRIMEB-Spektren waren mehrheitlich mit dem Küvettenpaar der Schichtdickendifferenz $1.3\text{ }\mu\text{m}$ statt wie bei TRIMEG mit einer resultierenden Dicke von $0.8\text{ }\mu\text{m}$ aufgenommen worden (vergleiche 3.1.2). Mit diesem Küvettenpaar konnte die angestrebte, vollständige Kompensation des spektralen Anteils des Bulkwassers in

der Probe durch die Referenzzelle wahrscheinlich nicht erreicht werden. Das Spektrum mit rund 210 mmol/L TRIMEB (300 mg TRIMEB auf 1 mL H₂O) aus Abbildung 4-15 war mit der kleineren Schichtdickendifferenz 0.8 μm gemessen worden. Bei dieser Messung war wahrscheinlich nicht die optimale Kompensation erreicht worden, doch konnte sie zumindest im Folgenden zum Vergleich mit den TRIMEG-Lösungsspektren herangezogen werden.

4.3.3 Einfluss der Temperatur auf die TRIMEB-Lösungsspektren

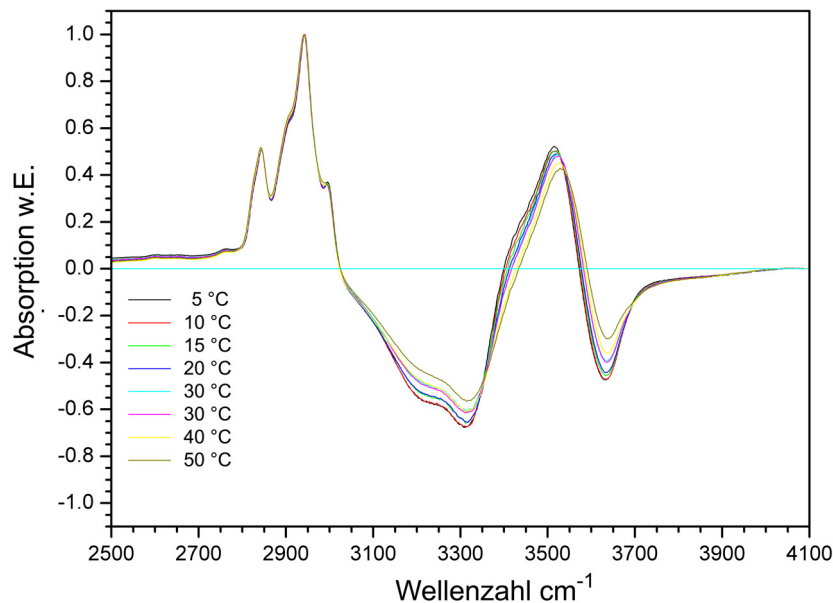


Abbildung 4-16 : Differenzspektren aus TRIMEB-Lösungsspektren (~ 210 mmol/L) minus Wasserspektren für Probertemperaturen zwischen 5 °C und 50 °C

Die FTIR-Spektren von TRIMEB für verschiedene Temperaturen wurden in Abbildung 4-16 dargestellt als Differenz aus gemessenem Spektrum minus Wasserspektrum (beide Kurven vorher jeweils auf eins normiert). Die Basislinien waren durch leichtes Verschieben auf null bei 4000 cm⁻¹ angepasst worden.

Die Banden der CH_n-Gruppen änderten sich nicht mit der Temperatur zwischen 5 °C und 50 °C. Der Einfluss auf die OH-Schwingungsbanden des Wassers war dagegen klar erkennbar und komplexer als der allgemeine Intensitätsabfall mit steigenden Temperaturen. Die drei negativen Differenzbanden und die positive Differenzbande mit Schulter (siehe oben) waren in Position und Abhängigkeit von der Temperatur vergleichbar mit dem Ergebnis der TRIMEG-Lösungen (Abbildung 4-12). Mit zunehmender Temperatur wurden die negativen Banden ebenfalls positiver und die Schulterbande schwächer. Die positive Bande bei 3530 cm⁻¹ zeigte analog zu den TRIMEG-Spektren einen Intensitätsabfall,

zusätzlich trat eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen auf. Im Wesentlichen zeigten die Spektren von TRIMEB und TRIMEG die gleichen temperaturbedingten Änderungen. Ein isobestischer Punkt der FTIR-Differenzspektren von TRIMEB lag bei ca. 3350 cm^{-1} .

4.3.4 Zweifach methyliertes DIMEB

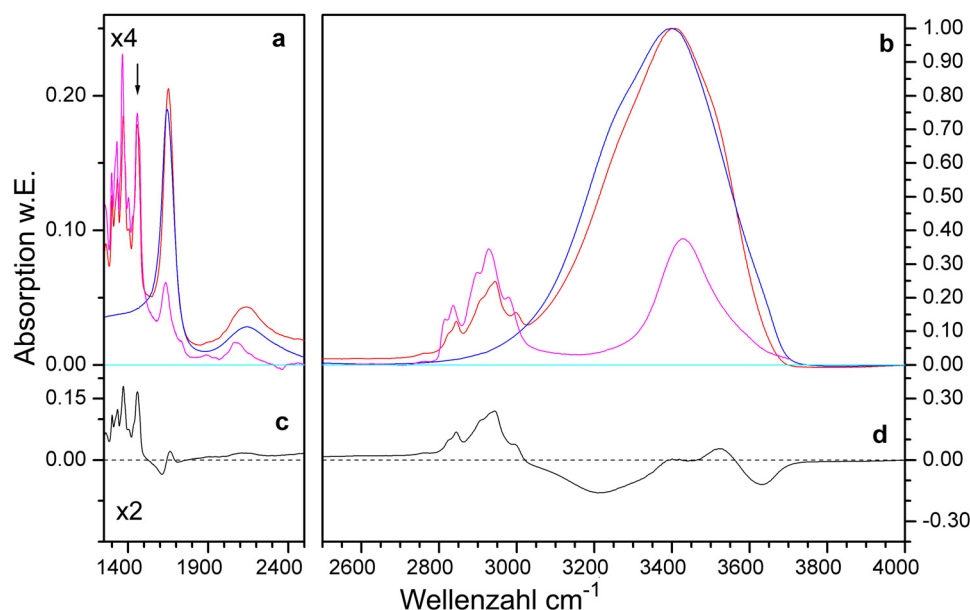


Abbildung 4-17 : FTIR-Spektren von DIMEB in Lösung ($\sim 220\text{ mmol/L}$, rot) und H_2O (blau) sowie KBr-Spektrum von DIMEB (magenta) (Abbildung a und b), Probertemperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$; Differenz aus Lösungs- minus Wasserspektrum (Abbildung c und d)

DIMEB besitzt eine freie OH-Gruppe pro Glukoseuntereinheit. In Abbildung 4-17 wurden das Ergebnis der Absorptionsmessungen von DIMEB in Lösung und in KBr verglichen. Die Spektren waren auf die Fläche der Bande bei 1460 cm^{-1} (CH_n -Schwingungen) normiert worden. Das Spektrum des zweifach methylierten DIMEB in Lösung zeigte im Vergleich zum Wasserspektrum eine deutliche Änderung der Bandenformen in allen Spektralbereichen, in denen OH-Gruppen absorbierten.

Die Biegeschwingungsbande im DIMEB-Spektrum bei 1650 cm^{-1} erschien schmäler, schwächer und zu höheren Wellenzahlen verschoben im Vergleich zum Wasserspektrum. Im Bereich der OH-Streckschwingungen oberhalb von 3000 cm^{-1} zeigte sich die Gesamtbande schmäler und deutlich verändert im Profil. Die Differenzen zwischen Wasser- und DIMEB-Spektrum waren bei vergleichbarer Konzentration von $\sim 220\text{ mmol/L}$ kleiner als bei den Spektren der voll methylierten Cyclodextrin-Derivate.

Im DIMEB-Spektrum der KBr-Messung zeigten sich Absorptionsbanden, die nicht zu Schwingungen des Cyclodextrin-Moleküls gehörten, bei 1650 cm^{-1} und sehr stark bei 3400 cm^{-1} . Die im KBr-Spektrum vorhandene Absorption bei 1650 cm^{-1} der Wasserbiegeschwingung belegte die Gegenwart von „gebundenen Wassermolekülen“ im KBr-Pellet, die sicherlich auch einen Beitrag zur Streckschwingungsbande bei 3400 cm^{-1} lieferten. Die deutliche Bande im Streckschwingungsbereich hatte im KBr-Spektrum ein viel schmaleres Profil als die entsprechende Wasserbande und zeigten keinen Beitrag um 3300 cm^{-1} . Dies machte einen wesentlichen Beitrag der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der OH-Gruppe des DIMEB-Moleküls plausibel.

Das Differenzspektrum zeigte einige negative Banden bei 3215 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 3330 cm^{-1}) und 3630 cm^{-1} sowie einen positiven Peak bei 3520 cm^{-1} . Diese Verteilung hatte qualitativ starke Ähnlichkeit mit dem Ergebnis von TRIMEG und TRIMEB. Im Spektralbereich 3400 cm^{-1} bis 3450 cm^{-1} gab es dagegen deutliche Unterschiede zwischen der OH-Schwingungsbande der DIMEB-Lösung und den Banden der TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen. Die Unterschiede resultierten aus der Überlagerung der spektralen Beiträge der OH-Gruppen des DIMEBs und des Wassers. Diese Überlagerung verhinderte spezifische Aussagen zu den Eigenschaften des Wassers in der Umgebung der DIMEB-Moleküle.

4.3.5 Spektrum von Beta-Cyclodextrin in Lösung

Das FTIR-Spektrum von β -Cyclodextrin in gesättigter Lösung wurde in Abbildung 4-18 wiedergegeben. Das nicht methylierte β -Cyclodextrin mit einer Sättigungskonzentration von $18,5\text{ mg/mL}$ löste sich vergleichsweise schwer in Wasser. Für die Messungen wurden 100 mg β -Cyclodextrin mit $1\text{ mL H}_2\text{O}$ angesetzt, zweimal aufgekocht und zentrifugiert. Die somit erhaltene gesättigte Lösung mit 16 mmol/L hatte eine weit niedrigere molare Konzentration als die anderen hier untersuchten Cyclodextrin-Derivate mit mehr als 200 mmol/L .

Die Schwingungsbanden des Wassers zeigten im FTIR-Spektrum des nicht methylierten β -Cyclodextrins wenig Unterschiede zum reinen Wasserspektrum und hatten fast die gleichen Positionen und Formen. Die Absorptionsbanden, die zu den CH- und CH_2 -Schwingungen des Cyclodextrin-Moleküls gehörten, waren schwach, aber prägnant zu sehen.

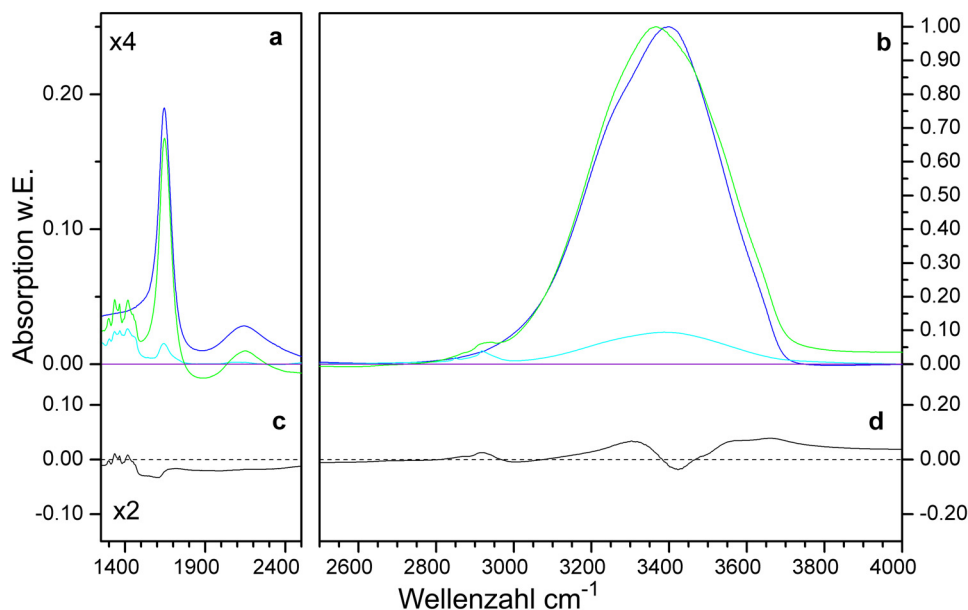


Abbildung 4-18 : FTIR-Spektren von β -Cyclodextrin in gesättigter Lösung (grün) und H_2O (blau), Proben temperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$, KBr-Spektrum von β -Cyclodextrin (hellblau) (Abbildung a und b); Differenzkurve aus Lösungs- minus Wasserspektrum (Abbildung c und d)

In Abbildung 4-18 wurde auch das Spektrum von β -Cyclodextrin in KBr abgebildet. Die spektrale Bereiche um 3400 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} zeigten jeweils deutliche Banden von OH-Schwingungen. Beim β -Cyclodextrin überlagerten sich die Schwingungsabsorptionen der drei Hydroxygruppen pro Molekül mit denen der Wassermoleküle. Die Überlagerung der OH-Gruppenbanden und die schwache β -Cyclodextrin-Konzentration führten zu starken Ähnlichkeiten des β -Cyclodextrin- mit dem Wasserspektrum und ließen spezifische Aussagen zu Wassereigenschaften der Hydrathülle nicht zu.

4.4 Weitere untersuchte Verbindungen

4.4.1 FTIR-Spektren von Glukose-Derivaten in Lösung

4.4.1.1 Glukose

Glukose ist ein einfacher Zucker mit sechs Kohlenstoffen ($C_6H_{12}O_6$), der in Ringform insgesamt fünf Hydroxygruppen aufweist. Die hydrophilen Eigenschaften dieser Verbindung mit fünf OH-Gruppen sind ausgeprägt. Glukose ist sehr gut in Wasser löslich, wobei die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt. Die Lösung mit 35 % Glukose (200 mg Glukose plus $370\mu\text{L H}_2\text{O}$) hatte die beste mögliche Kompensation des Bulkwasseranteils in der Differenzanordnung für die FTIR-Spektren.

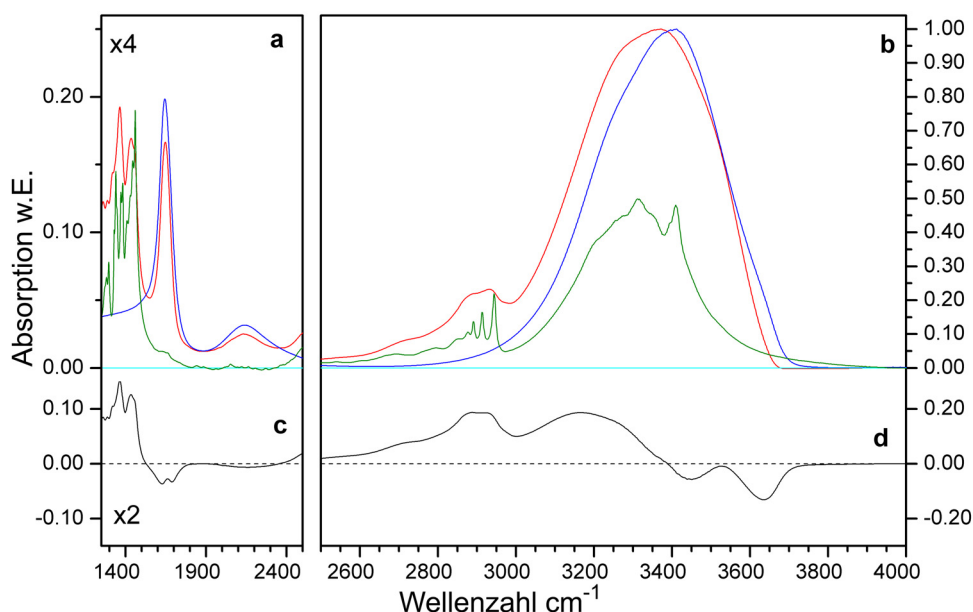


Abbildung 4-19 : FTIR-Spektren von Glukose (35 %) in wässriger Lösung (rote Kurve) und Wasser (blaue Kurve), Probertemperatur 10 °C, sowie KBr-Spektrum von Glukose bei Raumtemperatur (grüne Kurve, Abbildung a und b); Differenzkurve aus den Spektren von Glukose-Lösung minus Wasser (schwarze Kurve, Abbildung c und d)

In Abbildung 4-19 wurde das bei 10 °C gemessene FTIR-Spektrum von 35 % Glukose in wässriger Lösung abgebildet. Die Schwingungsbanden im Glukose-Spektrum unterschieden sich eindeutig von den entsprechenden Banden des reinen Wasserspektrums, im Bereich der OH-Streckschwingungs-Absorptionen um 3400 cm^{-1} ergaben sich deutliche Differenzbanden. Die Biegeschwingungsbande bei 1650 cm^{-1} war im Spektrum der Glukose-Lösung wesentlich schwächer

als im Wasserspektrum. Die Schwingungen der CH_1 - und CH_2 -Gruppen überlagerten sich zu einer breiten Bande bei 2900 cm^{-1} und mehreren Peaks um 1400 cm^{-1} .

Ebenfalls in Abbildung 4-19 wurde das KBr-Spektrum von Glukose wiedergegeben. Dieses Spektrum war auf die Flächen der CH_n -Banden unterhalb 1500 cm^{-1} normiert worden. Das Spektrum besaß fast kein Signal für die H_2O -Biegeschwingungen um 1650 cm^{-1} , der KBr-Pressling mit Glukose war nahezu frei von Wassermolekülen gewesen. Der starke Bandenanteil im spektralen Bereich der Streckschwingungen um 3400 cm^{-1} belegte dagegen den hauptsächlichen Beitrag der innermolekularen OH-Gruppen, womit Aussagen über Änderungen der Eigenschaften von Wassermolekülen in der Umgebung der Glukose-Moleküle nicht möglich waren.

4.4.1.2 Vierfach methylierte Glukose

Als methyliertes Derivat stand 2,3,4,6-Tetra-O-Methyl-D-Glukose (Tetramethylglukose $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$) zur Verfügung. Die methylierte Glukose war im Wasser löslich. Proben mit mehr als 20 % methylierter Glukose (d. h. 80 mg plus $320\text{ }\mu\text{L H}_2\text{O}$) führten zu einer zu starken Überkompensation des Bulkwasseranteils.

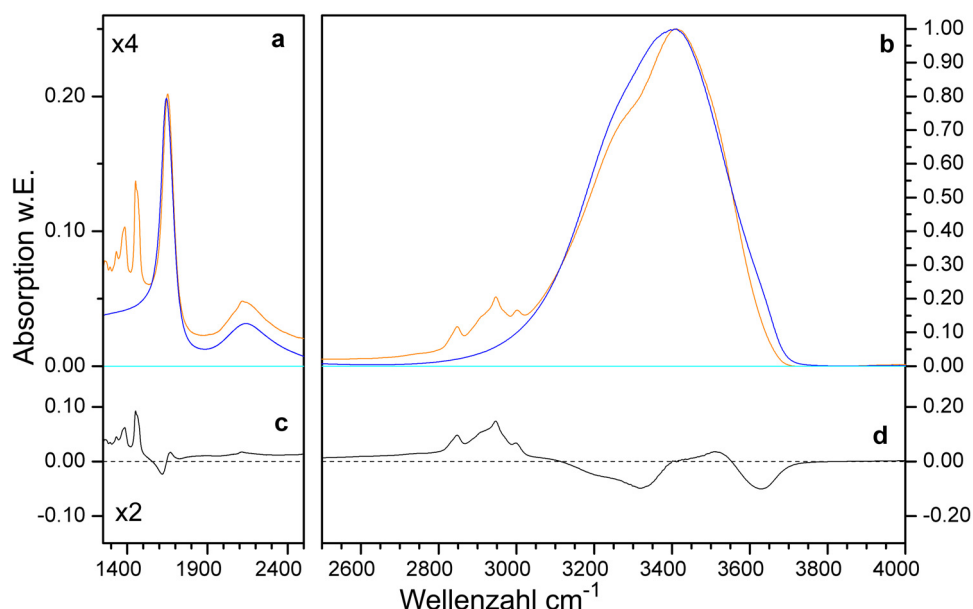


Abbildung 4-20 : FTIR-Spektren von 2,3,4,6-Tetra-O-Methyl-D-Glukose in Lösung (20 %, orange Kurve) und Wasser (blaue Kurve), Probentemperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$, (Abbildung a und b) sowie die Differenzkurve dieser beiden Spektren (Abbildung c und d)

Das FTIR-Spektrum der Lösung mit 20 % Tetramethylglukose (Abbildung 4-20) zeigte, dass diese Verbindung einen Einfluss auf die OH-Bande um 3400 cm^{-1} hatte. Die Unterschiede zum reinen Wasserspektrum ähnelten qualitativ den beobachteten Unterschieden in den Lösungsspektren von vollständig methyliertem γ - und β -Cyclodextrin (Abbildung 4-6 und Abbildung 4-14), sie erschienen aber schwächer als bei TRIMEG und TRIMEB. Im Bereich der OH-Streckschwingungsbanden traten insgesamt vier Differenzbanden auf. Wie bei TRIMEG und TRIMEB waren bei 3515 cm^{-1} eine positive sowie bei $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$, 3315 cm^{-1} und 3630 cm^{-1} drei negative Differenzbanden zu erkennen. Bei 3420 cm^{-1} war im Gegensatz zu TRIMEG keine positive Bande zu erkennen. Die Biegeschwingungsbande bei 1650 cm^{-1} war analog zu den TRIMEG- und TRIMEB-Messungen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Daneben traten beim Spektrum der Tetramethylglukose vor allem die deutlichen Signale bei 2900 cm^{-1} und unterhalb von 1450 cm^{-1} auf, die den Schwingungen der Methylgruppen zugeordnet wurden. Auch die CH_3 -Banden waren den entsprechenden Banden der TRIMEG- und TRIMEB-Spektren ähnlich.

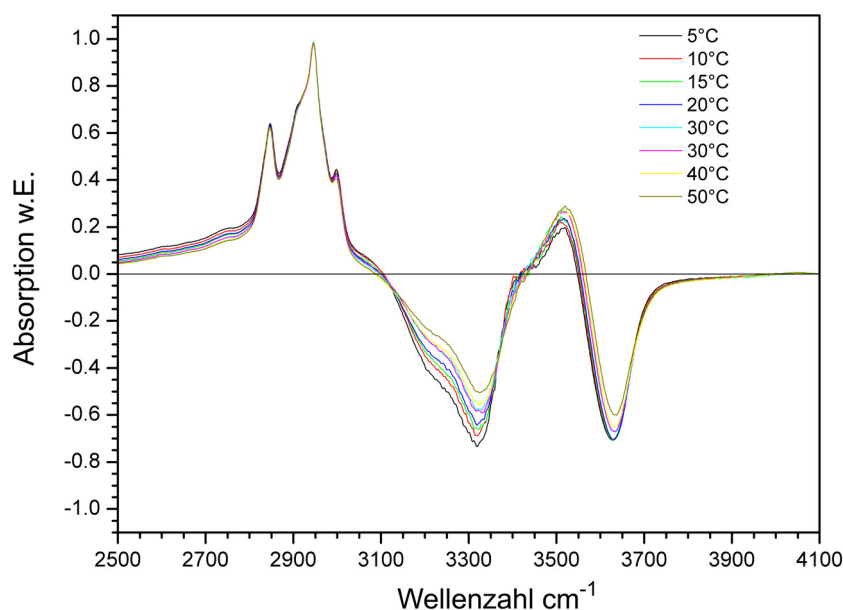


Abbildung 4-21 : Temperaturabhängigkeit der Differenzspektren von Tetramethylglukose (20 %) und Wasser für 5 °C bis 50 °C

Die Differenzkurven aus den Messungen der Lösung mit 20 % Tetramethylglukose wurden in Abbildung 4-21 für eine Serie von Probertemperaturen zwischen 5 °C und 50 °C abgebildet. Es waren starke Ähnlichkeiten zu der entsprechenden Temperaturabhängigkeit bei TRIMEG festzustellen (Abbildung 4-12). Die negativen Banden im Spektrum der Tetramethylglukose bei

$\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ und 3315 cm^{-1} verloren beide mit steigender Temperatur an Intensität, dies war auch bei den TRIMEG-Lösungen der Fall gewesen. Genauso wiederholte sich das Verhalten, dass die positive Bande bei 3515 cm^{-1} und die negative Bande bei 3630 cm^{-1} jeweils positiver mit höherer Temperatur wurden. Nur bei 3400 cm^{-1} fehlte die in den TRIMEG-Lösungsspektren beobachtete Differenzbande. Ansonsten zeigte Tetramethylglukose vergleichbare Ergebnisse wie TRIMEG.

Die Banden der CH_n -Gruppen waren nicht von der Proben temperatur beeinflusst. Ein isosbestischer Punkt lag ungefähr bei 3380 bis 3390 cm^{-1} .

4.4.2 DMSO als hoch polare Verbindung

Dimethylsulfoxid (DMSO, $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$) hat zwei hydrophobe Methylgruppen und ein hydrophiles Sauerstoffatom, das als Akzeptor bei Wasserstoffbrücken dienen kann. DMSO ist ein stark polares Lösungsmittel mit amphiphilen Eigenschaften und dadurch ein guter Lösungsvermittler für viele Substanzen.

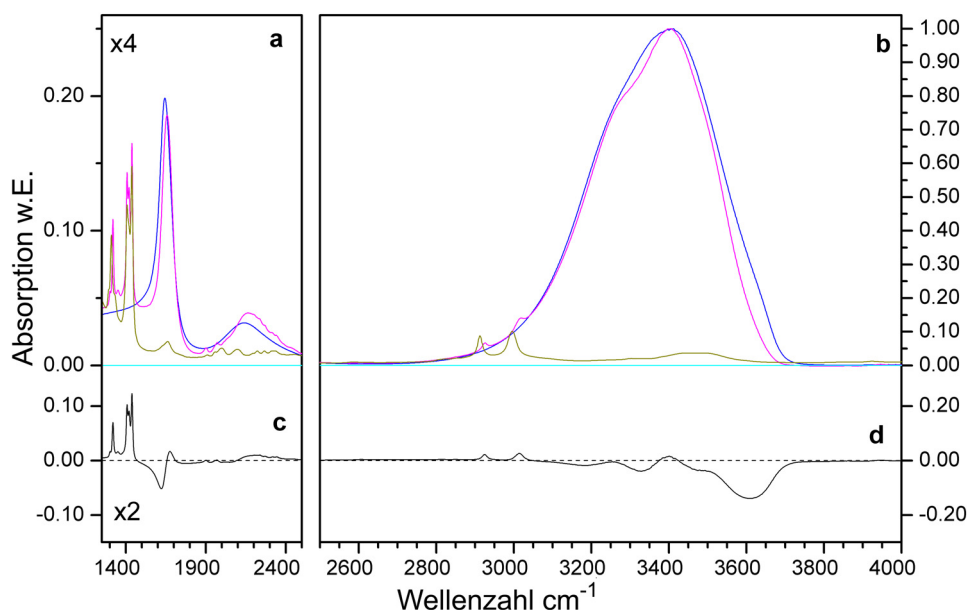


Abbildung 4-22 : FTIR-Spektren von Dimethylsulfoxid gegen Luft (dunkelgelbe Kurve), Dimethylsulfoxid in wässriger Lösung (25 %, violette Kurve) und Wasser (blaue Kurve) (Abbildung a und b) sowie die Differenzkurve aus den Spektren der wässrigen Lösung minus Wasser (Abbildungen c und d), alle Messungen bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Das FTIR-Spektrum von wasserfreiem DMSO wurde gegen Luft gemessen (Abbildung 4-22) und belegte, dass weder um 3400 cm^{-1} OH-Streck- noch bei 1650 cm^{-1} entsprechende OH-Biegeschwingungsbanden vorhanden waren. Die

scharfen Peaks bei 2912 cm^{-1} , 2996 cm^{-1} sowie unterhalb von 1600 cm^{-1} gehörten zu Schwingungen der CH_3 -Gruppen. Die Bande bei 1320 cm^{-1} konnte einer symmetrischen Biegeschwingung der Molekülgruppe SCH_3 zugeordnet werden (Colthup *et al.* 1990).

Die Spektren von 25 % DMSO in wässriger Lösung und Wasser wurden in Abbildung 4-22 abgebildet. Höhere DMSO-Konzentrationen ergaben zu starke Überkompensationen bzw. negative Banden im FTIR-Spektrum. Die Auswirkungen von DMSO auf die OH-Banden um 3400 cm^{-1} und um 1650 cm^{-1} waren, verglichen mit den Messungen der Cyclodextrin-Lösungen, etwas anders und geringer im Ausmaß. Die Biegeschwingungsbande des Wassers bei 1650 cm^{-1} wurde im DMSO-Lösungsspektrum schwächer und verschob sich zu höheren Wellenzahlen. Im Bereich um 3400 cm^{-1} zeigte die Differenzkurve von DMSO minus Wasserspektrum in Abbildung 4-22 nur negative Differenzbanden. Diese negativen Banden lagen bei 3180 cm^{-1} , 3330 cm^{-1} , $\sim 3470\text{ cm}^{-1}$ und 3610 cm^{-1} . Die Banden, die zu CH_3 -Schwingungen gehörten, waren im Spektrum der DMSO-Lösung auf 2925 cm^{-1} bzw. 3016 cm^{-1} verschoben.

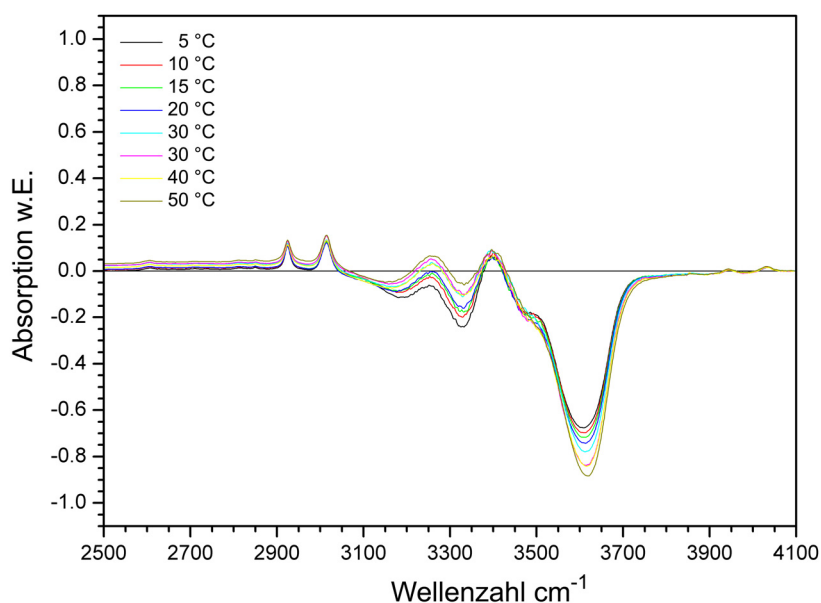


Abbildung 4-23 : Temperaturabhängigkeit der Lösungsspektren von DMSO (25 %) minus Wasserspektren für 5 °C bis 50 °C

Die Differenzspektren aus DMSO-Lösungs- minus Wasserspektren für den Temperaturbereich 5° bis 50°C wurden in Abbildung 4-23 abgebildet. Im Vergleich mit den OH-Differenzbanden in den Spektren der voll methylierten Cyclodextrine (Abbildung 4-12 und Abbildung 4-16) zeigten sich deutliche Ähnlichkeiten. Die zwei negativen Differenzbanden bei 3180 cm^{-1} bzw. 3330 cm^{-1}

waren nicht ganz so ausgeprägt, sie verloren bei DMSO mit steigender Temperatur ihre Intensität. Die schwache positive Bande bei 3400 cm^{-1} zeigte sich temperaturunabhängig. Die stärkeren negativen Banden bei $\sim 3470\text{ cm}^{-1}$ bzw. 3600 cm^{-1} wurden mit steigender Proben­temperatur stetig negativer und besaßen somit eine gegensätzliche Abhängigkeit verglichen mit den TRIMEG-Lösungsspektren.

Im Bereich von 2500 cm^{-1} bis circa 3000 cm^{-1} fiel auf, dass für Proben­temperaturen oberhalb des DMSO-Schmelzpunktes (19 °C) die Basislinien der Lösungsspektren leicht angehoben waren. Dagegen änderten sich die beiden scharfen CH_3 -Schwingungsbanden bei 2925 cm^{-1} bzw. 3016 cm^{-1} nicht mit der Temperatur (Abbildung 4-23).

4.4.3 MgCl_2 Hexahydrat in Lösung

MgCl_2 wird in Wasser ionisch gelöst und es bildet sich dabei eine Hydrathülle aus sechs Wassermolekülen um das Magnesium-Ion aus (Issahary *et al.* 1993; Pye und Rudolph 1998).

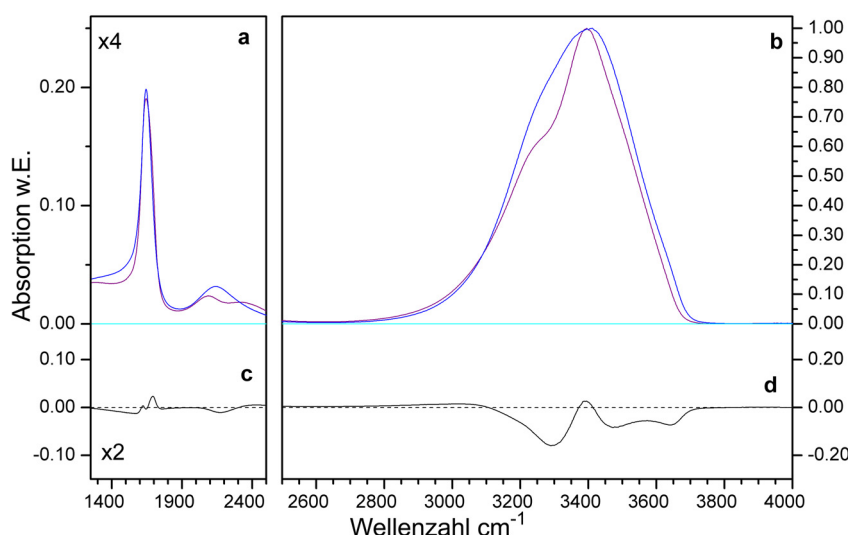


Abbildung 4-24 : FTIR-Spektren von MgCl_2 in Lösung (0.96 mol/L, violette Kurve) und Wasserspektrum (blaue Kurve) bei 10 °C Proben­temperatur (Abbildungen a und b) sowie Differenzkurve dieser beiden Messungen (Abbildungen c und d)

Das FTIR-Spektrum der Lösung mit 0.96 mol/L MgCl_2 in Abbildung 4-24 zeigte eindeutig den Einfluss der Hydratbildung auf die spektralen Eigenschaften der Wassermoleküle. Der gesamte Verlauf der OH-Streckschwingungsbande um 3400 cm^{-1} war schmaler und im Schulterbereich um 3250 cm^{-1} weniger intensiv. Daraus resultierten die starken negativen Differenzbanden bei 3290 cm^{-1} , 3470 cm^{-1} und 3640 cm^{-1} sowie die schwachen positiven Banden bei 3390 cm^{-1}

und 3030 cm⁻¹. Vor allem die positive Bande bei 3030 cm⁻¹ und die negative Bande bei 3490 cm⁻¹ zeigten einen anderen Verlauf als in den Spektren von TRIMEG- bzw. TRIMEB-Lösungen. Die Biegeschwingungsbande bei 1650 cm⁻¹ war leicht geändert und die Kombinationsbande bei 2200 cm⁻¹ war wiederum stärker beeinflusst.

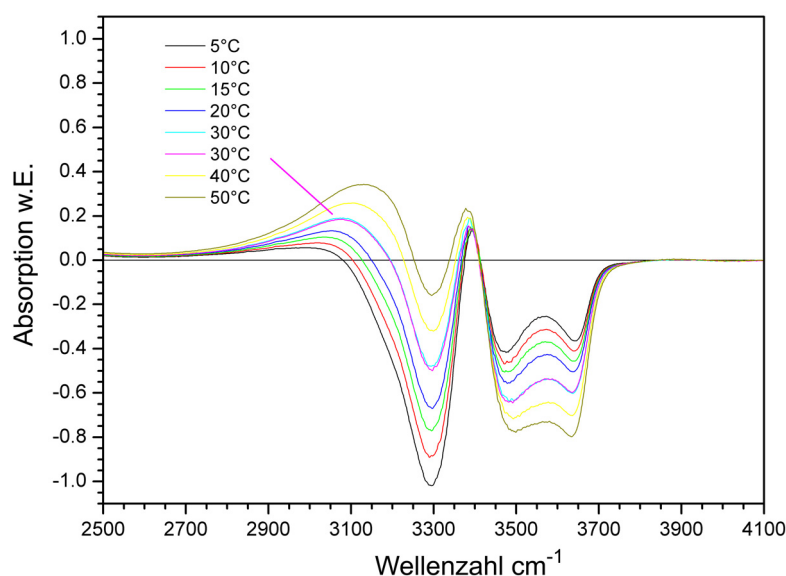


Abbildung 4-25 : Temperaturabhängigkeit der Lösungsspektren von MgCl₂ (0.96 mol/L) minus Wasser für 5 °C bis 50 °C

Die Proben­temperatur hatte einen starken Einfluss auf den Verlauf der Differenzbanden im gesamten Bereich der Streck­schwingungsbande (Abbildung 4-25). Die beiden stark negativen Differenzbanden bei ~3470 cm⁻¹ und ~3640 cm⁻¹ wurden mit steigender Temperatur noch intensiver (d. h. noch negativer) und ihr Positionsabstand wurde gleichzeitig um rund 25 cm⁻¹ geringer. Die negative Differenzbande bei 3290 cm⁻¹ wurde dagegen mit steigender Temperatur deutlich schwächer. Die bei 5 °C schwache positive Bande bei 3030 cm⁻¹ nahm stark zu und verschob sich auf circa 3130 cm⁻¹. Die Differenzbanden der Spektren des voll methylierten Cyclodextrins zeigten in diesem Bereich unterhalb von 3400 cm⁻¹ Ähnlichkeiten und im Bereich der OH-Streck­schwingungen oberhalb von 3400 cm⁻¹ große Unterschiede bei der Abhängigkeit von der Proben­temperatur.

Ein isosbestischer Punkt lag bei etwa 3415 cm⁻¹.

4.4.4 FTIR-Spektren methylierter Amine in Lösung

Trimethylamin, stark hydrophob auf Grund seiner drei Methylgruppen, war eine interessante Vergleichsverbindung wegen seiner expliziten Hydrathülle, die es in wässriger Lösung gezeigt hat (Folzer *et al.* 1971). Die FTIR-Spektren der Lösungen von Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammonium-Chlorid sowie von Ammoniumchlorid, jeweils in 25 %iger Lösung, sollten verglichen werden. Die Amine waren stark basisch und wurden mit HCl auf einen ungefähren pH 8 gebracht. Die Ammoniumchlorid-Lösung wurde auch bei pH 4.5 gemessen, um den Einfluss des pH-Wertes abschätzen zu können.

4.4.4.1 Methylierte Amine

In Abbildung 4-26 wurden die nicht normierten FTIR-Spektren von 25 %igen Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammonium-Chlorid-Lösungen sowie das Wasserspektrum abgebildet. Die drei Amine hatten einen starken Einfluss auf den Verlauf der Wasserabsorptionsbanden mit zum Teil deutlichen Unterschieden.

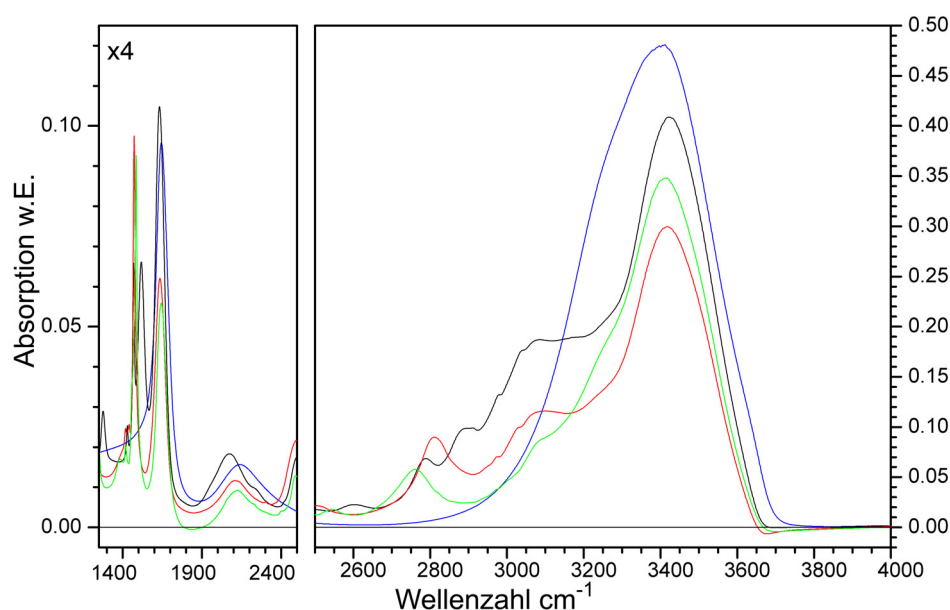


Abbildung 4-26 : FTIR-Spektren der Lösungen von Methyl- (schwarz), Dimethyl- (rot) und Trimethylammonium-Chlorid (grün, jeweils 25 %ig und pH 8) sowie von Wasser (blau), alle Messungen 10 °C

Die OH-Bande um 3400 cm^{-1} war in den drei Lösungsspektren weniger intensiv und schmaler im Verlauf als im Fall des Wasserspektrums. Die Bandenschulter durch den Oberton der Biegeschwingung bei rund 3300 cm^{-1} war stärker ausgeprägt, am deutlichsten bei Trimethylammonium-Chlorid. Dazu passte, dass die Bande der Biegeschwingung um 1650 cm^{-1} bei Methyl- und Dimethylammoniumchlorid (und auch bei Wasser) wesentlich schwächer war.

Die FTIR-Spektren der methylierten Amine wiesen mehrere Banden von CH_3 - und NH_n -Schwingungen auf. Die mit stärkerem Methylierungsgrad intensiveren Banden bei 2790 cm^{-1} (Methylamin), 2812 cm^{-1} (Dimethylamin) bzw. 2760 cm^{-1} (Trimethylamin) konnten den Schwingungen der N-CH_3 Gruppen zugeordnet werden. Die starke Bande zwischen 2850 cm^{-1} und rund 3200 cm^{-1} bestand aus mindestens drei Schwingungsbanden des Ammoniumions. Die scharfen, intensiven Banden bei 1650 cm^{-1} waren bei Methyl- und Dimethylammoniumchlorid auf Kombinationen mit gleichartigen Schwingungen von NH_2 -Gruppen zurück zu führen. Weitere Peaks hingen mit verschiedenen NH_3 -Schwingungen zusammen (Colthup *et al.* 1990).

Das Vorhandensein von symmetrischen und asymmetrischen Streck-schwingungen der NH-Gruppen führte zu Banden im spektralen Bereich von 3300 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} (Colthup *et al.* 1990). Diese Überlagerung von OH- und NH-Schwingungen um 3400 cm^{-1} schloss Aussagen über die Wasserstruktur aus den FTIR-Spektren der Lösungen mit Methyl- und Dimethylammoniumchlorid aus.

4.4.4.2 Trimethylammonium-Chlorid in wässriger Lösung

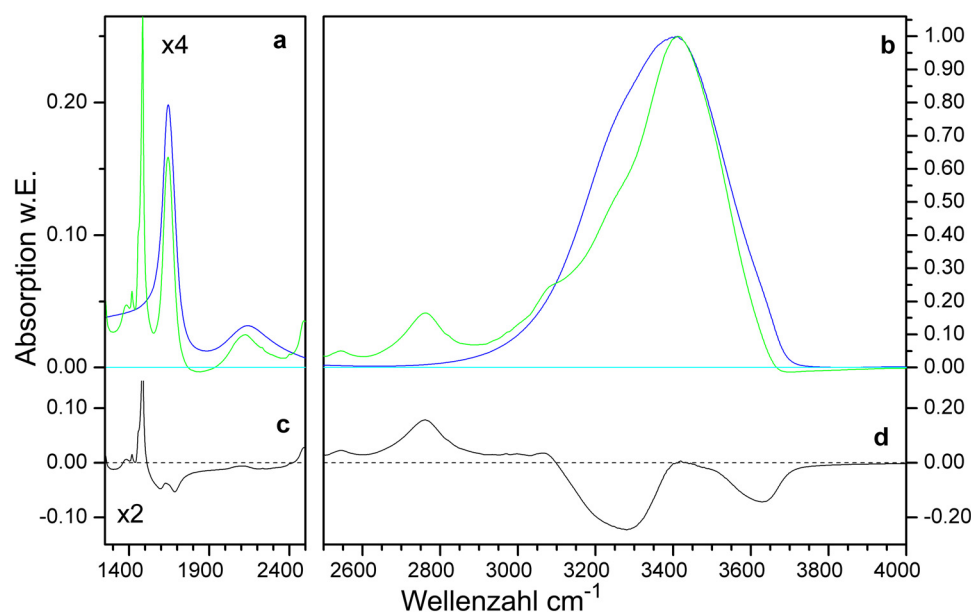


Abbildung 4-27 : FTIR-Spektren von Trimethylammonium-Chlorid in Lösung ($(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, 25 %ig, 10 °C, pH 7.7, grüne Kurve) und Wasser (blaue Kurve) (Abbildung a und b) sowie Differenzspektrum aus Lösungs- minus Wasserspektrum (schwarze Kurve, Abbildung c und d)

Die Gegenüberstellung der normierten Spektren der Trimethylammonium-Chlorid-Lösung und des Wassers in Abbildung 4-27 zeigte Unterschiede im Bereich der OH-Streckschwingungsbande auf. Im Differenzspektrum (Abbildung 4-27c und d) erschienen drei negative Banden bei 3280 cm^{-1} (sehr breit), $\sim 3475\text{ cm}^{-1}$ (sehr schwach) sowie 3630 cm^{-1} (stark), die Differenzbanden im TRIMEG-Spektrum entsprachen: negative Doppelbande bei $3250\text{ cm}^{-1}/3395\text{ cm}^{-1}$, positive Doppelbande bei $\sim 3420\text{ cm}^{-1}/3522\text{ cm}^{-1}$ sowie negative Bande bei 3636 cm^{-1} . Die Differenzbanden bei 3067 cm^{-1} und 2761 cm^{-1} im Spektrum der Trimethylammonium-Chlorid-Lösung gehörten zu CH_3 - und N-CH_3 -Schwingungen.

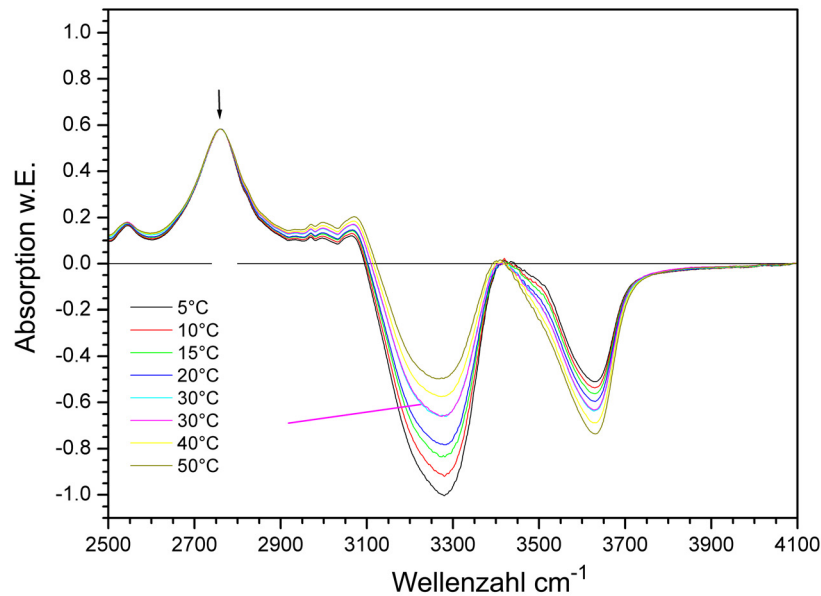


Abbildung 4-28 : Differenzspektren aus Trimethylammonium-Chlorid-Lösungs- (25 %, pH 7.7) minus Wasserspektren für Probertemperaturen zwischen 5 °C und 50 °C

Der Einfluss der Probertemperatur auf die Spektren der Trimethylammonium-Chlorid-Lösungen zeigte sich in den Differenzkurven der Abbildung 4-28. Die zu CH_3 -Schwingungen gehörenden Signale blieben von der Temperatur unabhängig. Die starke, breite Negativbande bei 3300 cm^{-1} bestand aus zwei Komponenten und wurde mit höheren Temperaturen schwächer. Die kleine Differenzbande um 3475 cm^{-1} und die starke negative Bande bei 3600 cm^{-1} wurden dagegen stärker negativ mit steigenden Temperaturen. Im Vergleich dieser OH-Differenzbanden mit dem entsprechenden Ergebnis aus den TRIMEG-Spektren zeigte nur die Bande um 3300 cm^{-1} eine analoge Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein isosbestischer Punkt lag bei 3420 cm^{-1} .

4.4.4.3 Ammoniumchlorid-Lösung

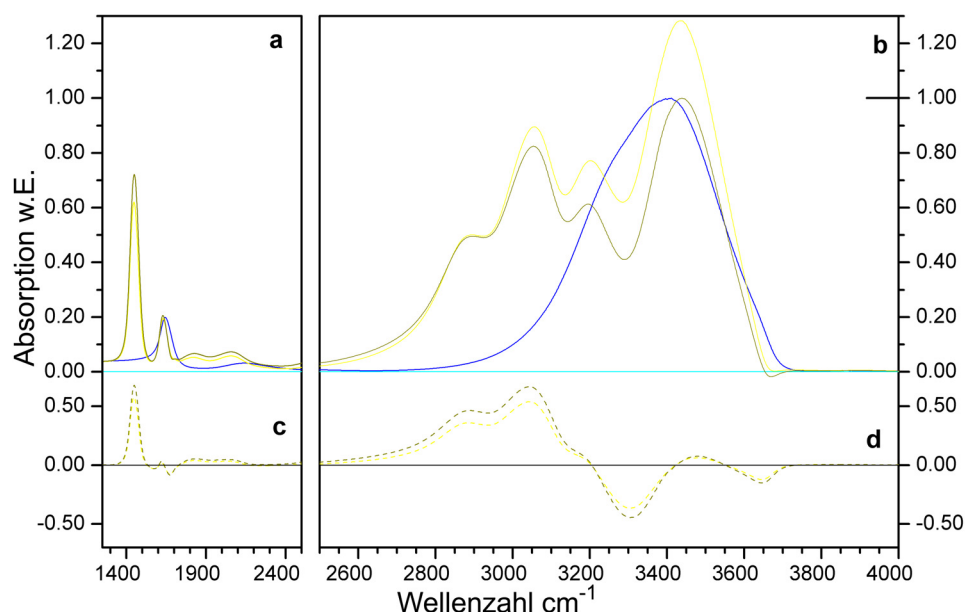


Abbildung 4-29 : FTIR-Spektren von Ammoniumchlorid-Lösungen (NH_4Cl 25 %) bei pH 4.5 (gelbe Kurve) und pH 8.5 (dunkelgelbe Kurve) und von Wasser (blaue Kurve) sowie jeweiliges Differenzspektrum aus Lösungs- minus Wasserspektrum, 10 °C Probertemperatur

In Abbildung 4-29 wurden die FTIR-Spektren von 25 %igen NH_4Cl -Lösungen bei pH 4.5 und pH 8 verglichen. Die Spektren waren durch Schwingungsbanden der Molekülgruppen NH , NH_3 und NH_4^+ sowie OH -Streckschwingungsbanden geprägt (Colthup *et al.* 1990). Im Bereich 3300 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} überlagerten sich OH -Streckschwingungen des Wassers mit NH -Schwingungen. Die meisten Banden fanden sich in den Spektren der untersuchten Methylamine wieder.

Das bei pH 4.5 gemessene Spektrum der Ammoniumchlorid-Lösung wurde für die Darstellung mit dem selben Faktor wie das Spektrum bei pH 8.5 normiert (Abbildung 4-29). Die Streckschwingungsbanden der OH - und NH -Gruppen zwischen 3100 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} sowie die NH_4 -Banden bei 3050 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} waren bei pH 4.5 jeweils intensiver als bei pH 8. Nur die Biegeschwingungsbanden bei 1450 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} waren bei pH 4.5 schwächer.

4.5 Analytische Ausführungen

4.5.1 Betrachtung der OH-Streckschwingungsbande

Bei den FTIR-Spektren der voll methylierten Cyclodextrine TRIMEG und TRIMEB erschienen im spektralen Bereich zwischen ca. 2700 cm^{-1} und ca. 3800 cm^{-1} mehrere Banden, die zu Schwingungen von Cyclodextrin-Molekülen und von Hydroxygruppen des Wassers gehörten. Da die TRIMEG- und TRIMEB-Moleküle keine Hydroxygruppen aufwiesen, waren die klar differenzierbaren CH_3 -Banden um 2900 cm^{-1} die einzigen Beiträge von Cyclodextrin in diesem Spektralbereich.

Zur großen Streckschwingungsbande um 3400 cm^{-1} im Lösungsspektrum trugen die OH-Gruppen aller im Strahlengang befindlichen Wassermoleküle, die entweder Teil der Hydrathülle oder des Bulkbereichs waren, bei. Ziel dieser Arbeit waren spektrale Informationen zu den Eigenschaften der Hydrathülle. Die Beiträge des Bulkwassers in den Spektren der TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen wurden mittels einer mit Wasser gefüllten Referenzzelle kompensiert, was bei optimaler Cyclodextrin-Konzentration weitgehend möglich war. Besonderheiten der OH-Streckschwingungsbande im Cyclodextrin-Lösungsspektrum, die zu Wassermolekülen aus der Hydrathülle gehörten, sollten anhand der Zerlegung dieser Bande in eine Summe von mathematisch definierten Einzelkurven erfasst werden.

4.5.1.1 Mögliche Modellvorstellungen für die Bandenzerlegung

Das Absorptionsspektrum eines Stoffes kann als Summe distinkter einzelner Banden angesehen werden, da zu jedem Absorptionsvorgang die Überwindung eines diskreten Energieunterschieds nötig ist (Photoeffekt nach Einstein). Jede Bande hat daher eine zentrale Frequenz, die zusammen mit einer Halbwertsbreite das Linienprofil dieser einen Absorption definiert. Die spektrale Verteilung einer Bande ohne weiteren Einfluss wird natürliche Linienbreite genannt und kann mathematisch mit dem Lorentz-Profil beschrieben werden. Wegen stets präsenten Doppler-Effekte wäre eine Beschreibung mittels eines glockenförmigen Profils, der Gauß-Form, treffender. Genauer betrachtet wäre eine Bande besser mit der Konvolution von Profilen nach Lorentz zu einer Gauß-Glockenform, dem sogenannten Voigt-Profil (quasi der Mischung von Lorentz- und Gauß-Profil) ausgedrückt. Des weiteren unterliegt jede Absorptionsbande Einflüssen durch Wechselwirkungs-, Sättigungs- und Resonanz-Effekte, die alle die Bandenform beeinflussen können (Demtröder 2003).

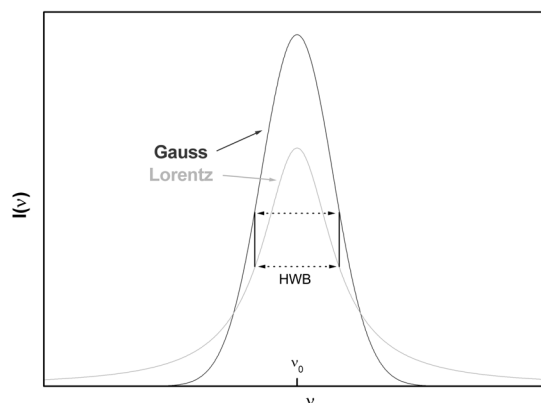


Abbildung 4-30 : Lorentz- (L) und Gauß-Profil (G) mit gleicher Halbwertsbreite, Peakposition und Fläche (Demtröder 2003)

Die Frage nach dem passendsten Modell zur mathematischen Beschreibung von Absorptionsbanden ist nicht allgemein zu beantworten, da sie auch vom Experiment bzw. der Instrumentation (Lichtquelle, Auflösung) abhängt. Abbildung 4-30 zeigt die prinzipielle Ähnlichkeit von Lorentz- und Gauß-Profil bei gleichen Werten für Halbwertsbreite und Peakposition. Für beide Profile gilt, dass sie sich mathematisch durch drei Zahlen vollständig ausdrücken lassen: Mittelfrequenz (Wellenzahl ν des Maximums der Kurve), Intensität (Absorption I_{MAX} beim Maximum) und Halbwertsbreite (HWB, $\Delta\nu$ bei $I_{\text{MAX}}/2$). Die Fläche der Bande ergibt sich jeweils aus dem Produkt von Intensität und Halbwertsbreite.

In Flüssigkeiten sind Banden in der Regel durch inelastische Stöße verbreitert (Demtröder 2003). Für diese Arbeit war somit die Lorentz-Form als natürliches Linienprofil für die Analyse der Lösungsspektren ungeeignet. Die Gauß-Glockenkurve erlaubte eine hinreichend genaue Anpassung für die starken OH-Banden um 3400 cm^{-1} , da durch die Überlagerung mit Cyclodextrin-Banden an den Flanken der Wasserbanden die Genauigkeit der Fit-Ergebnisse herab gesetzt wurde.

4.5.1.2 Das Wasserspektrum als Referenzkurve

Für die Zerlegung der OH Bande um 3400 cm^{-1} in Einzelkomponenten musste als erstes das Spektrum von reinem Wasser (Bulkwasser) betrachtet werden. Die Zerlegung erfolgte grundsätzlich durch iterative Anpassung mehrerer analytisch gegebener (Gauß-)Kurven. Das Kriterium für eine gute Anpassung war dabei die Minimierung der Differenzquadrate zwischen dem experimentellen Spektrum und der sich ergebenden Summenkurve der Einzelkomponenten per χ^2 -Test. Die benutzten Programme MSGAUSS, OPUS, ORIGIN und GRAMS

(Kapitel 3.2.1.4) verwendeten hierfür unterschiedliche Algorithmen, was aber keinen wesentlichen Einfluss auf die Resultate der Anpassung hatte.

Die Zerlegung des Wasserspektrums diente auch der Erprobung der Computerprogramme, da deren Ergebnisse mit den Werten aus der Literatur verglichen werden konnten (Abschnitt 2.3). Eine Serie von vier Messungen mit Wasser bei gleicher Temperatur (10 °C) in der Messanordnung mit kompensierender Referenzzelle diente als Grundlage. Ausgehend von den beiden OH-Streckschwingungen ν_1 und ν_3 sowie dem Oberton der Biegeschwingung $2\nu_2$ konnten mindestens drei Gauß-Glockenkurven als Grundlage der Bande um 3400 cm^{-1} angenommen werden. Die Startwerte der iterativen Anpassung folgten ungefähr den Literaturwerten, also z. B. für die Peakpositionen der Einzelkomponenten 3250 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} .

Als veränderliche Parameter während der iterativen Anpassungen verwendeten die benutzten Programme die Fläche (bzw. die Intensität), die Halbwertsbreite und die Peakposition jeder Einzelkomponente sowie einen linearen Wert als Basislinie ($f(x)=C^{\text{onst}}$). Bei einem Vergleich der Ergebnisse verschiedener Programme musste dabei genau auf die verwendeten Formeln geachtet werden, so konnte statt der Halbwertsbreite auch die Standardabweichung angegeben sein.

3 Banden		4 Banden		
	MSGAUSS	Origin	MSGAUSS	Origin
1	$3310,80 \pm 0,11$	$3311,0 \pm 0,3$	$3315,6 \pm 0,2$	$3184,0 \pm 0,2$
2	$3452,27 \pm 0,16$	$3451,7 \pm 0,3$	$3444,7 \pm 0,2$	$3259,0 \pm 0,3$
3	$3591,45 \pm 0,08$	$3590,14 \pm 0,2$	$3558,72 \pm 12$	$3428,8 \pm 0,3$
4			$3627,78 \pm 0,04$	$3582,6 \pm 0,3$
y_0	$-0,0015 \pm 0,0003$	$-0,0016 \pm 0,0003$	$-0,0014 \pm 0,0003$	$-0,0034 \pm 0,0003$

Tabelle 4-1 : Vergleich der Zerlegung mittels MSGAUSS und Origin : Maximapositionen der drei bzw. vier Einzelkomponenten im Wasserspektrum um 3400 cm^{-1} sowie lineare Basislinie

Die Wahl der Bandenzahl für die iterative Anpassung von Gauß-Kurven an die experimentellen FTIR-Spektren erwies sich als entscheidend für die analytische Zerlegung. Als Beispiel zeigt Tabelle 4-1 die sich mittels MSGAUSS und Origin ergebenden Peakmaxima, es sind jeweils die Mittelwerte für alle vier Wasserspektren wiedergegeben. Bei Annahme von drei Banden ergaben sich identische Peakpositionen, während die Voraussetzung von vier Komponenten mit den beiden verwendeten Programmen zu komplett unterschiedlichen Daten führte. Die Ergebnisse für die beiden Parameter Halbwertsbreite und Peakamplitude wichen bei vier angenommenen Bandenkomponenten ebenfalls voneinander ab, bei drei Komponenten stimmten auch diese Größen überein. Mit dem Programm Opus konnten bei der Annahme von drei Einzelkomponenten die Ergebnisse von MSGAUSS und Origin bestätigt werden. Dementsprechend wurde die OH-Schwingungsbande um 3400 cm^{-1} in der folgenden Analyse immer in drei Einzelbanden zerlegt.

4.5.1.3 Cyclodextrin-Lösungsspektren

Neben der OH-Streckschwingung traten im Lösungsspektrum der voll methylierten Cyclodextrin-Derivate mehrere CH_3 -Banden bei 2900 cm^{-1} auf, die im Prinzip genauso mit einzelnen Gauß-Kurvenprofilen beschrieben werden konnten. Für die Fragestellung dieser Arbeit nach den spektralen Änderung im Bezug auf die Wassermoleküle war eine summarischere Behandlung dieser Banden ausreichend. Die Angleichung der drei und mehr CH_3 -Banden durch eine einzige Gauß-Kurve setzte allerdings immer die Güte der Anpassung (Minimierung der Differenz zur Messkurve) herab.

Abbildung 4-31 zeigt die Zerlegung des FTIR-Spektrums der TRIMEG-Lösung (155 mmol/L, $10\text{ }^\circ\text{C}$ Proben temperatur) im spektralen Bereich von 2500 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} in vier Einzelbanden mit Gauß-Profil. Bei der iterativen Anpassung durch das Programm MSGAUSS wurden als Startwerte für die Schwingungsbanden der Wassermoleküle Peaks bei etwa 3300 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} ausgewählt; für die vom TRIMEG stammenden Beiträge wurde eine vierte, summarische Bande bei 2900 cm^{-1} angenommen. Alle drei Parameter zur Beschreibung der vier Banden sowie der Nulllinie wurden bei den Iterationen zur Variation freigegeben.

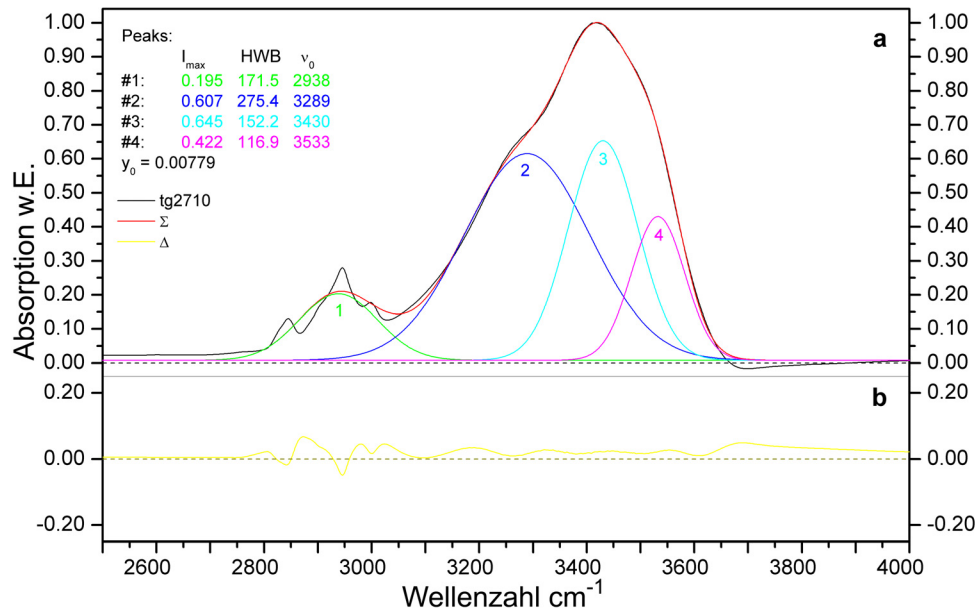


Abbildung 4-31 : FTIR-Spektrum der TRIMEG-Lösung (155 mmol/L, 10 °C, schwarze Kurve) und Zerlegung in vier Einzelbanden mit Gauß-Glockenkurvenform (Programm MSGAUSS, Kurven 1 bis 4), die resultierenden Parameter und die Summe der Einzelkurven (rote Kurve) sind angegeben (Abbildung a); Differenz aus experimentellen Spektrum minus Summe der Einzelkomponenten (Abbildung b)

Im Ergebnis blieb die Varianz bei der Zerlegung des Lösungsspektrums wegen der groben Abschätzung der CH_3 -Banden etwa doppelt so groß wie die Varianz beim Wasserspektrum. Generell waren die absoluten Fehler der drei Parameter pro Bande bei den Cyclodextrin-Lösungsspektren größer als bei den Wasserspektren (Abbildung 4-31). Die iterative Anpassung mit MSGAUSS hatte keine Hinweise für ein besseres Ergebnis mit mehr als drei Gauß-Banden gezeigt.

Für die drei Komponenten im OH-Streckschwingungsbereich des Lösungsspektrums von TRIMEG verblieben die Peakmaxima und die Halbwertsbreiten zu den Ergebnissen der drei Bandenanteilen im Wasserspektrum relativ ähnlich und konnten daher miteinander korreliert werden. Die Zerlegung des TRIMEG-Spektrums in drei Gauß-Kurven erlaubte bei idealer Kompensation des Bulkanteils spektrale Aussagen zu Wassermolekülen aus der Hydrathülle; die drei Einzelbanden im Wasserspektrum gaben Eigenschaften von Bulkwasser-Molekülen wieder. Prinzipiell standen die drei Einzelkomponenten aber sowohl im Lösungs- wie im Wasserspektrum für gleiche Schwingungstypen.

4.5.1.4 Peakmaxima der Gauß-Einzelkomponenten

Als Ergebnis der iterativen Annäherung der Spektren mit Gauß-Profilkurven ergaben sich für jede Bande drei Parameter, die jeweils vollständig die Einzelkomponenten beschrieben. Die Wellenzahl ν_n des Bandenmaximums war ein Maß für die Oszillatorstärke der Schwingung. Mithin konnte die Analyse der Peakmaxima Aussagen über die Beeinflussung dieser Oszillatorstärken, wie z. B. durch Änderung der Bindung der beteiligten Atome, erbringen. Das Produkt der Parameter Halbwertsbreite HWB und Intensitätshöhe I_{\max} war proportional zur Fläche der entsprechenden Bande, die wiederum ein Ausdruck für die Anzahl der beteiligten schwingenden Molekülgruppen war.

Die Änderungen der Maximapositionen mit der Proben temperatur wurde für die drei Teilbanden des Wasserspektrums in Abbildung 4-32 dargestellt. Die drei Komponenten wurden im Bereich der OH-Streckschwingungsbande nach steigender Wellenzahl mit #2, #3 und #4 bezeichnet, das von den Cyclodextrinen stammende Profil um 2900 cm^{-1} mit der Bezeichnung #1 fehlte im Wasserspektrum. In dem Graph wurden die vom Programm MSGAUSS ausgegebenen mittleren Fehler als Balken eingezeichnet.

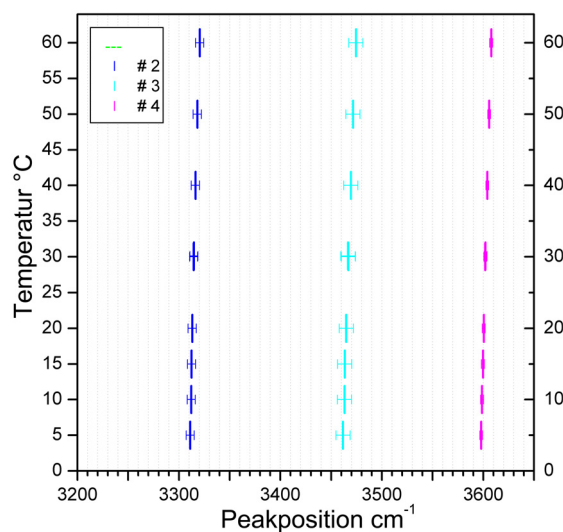


Abbildung 4-32 : Temperaturabhängigkeit der Peakmaxima der drei Einzelbanden der OH-Streckschwingungsbande des Wasserspektrums (einschließlich Fehlerabweichung)

Für die drei Komponenten im Wasserspektrum zeigte sich, dass mit steigender Temperatur von 5 °C auf 50 °C die Wellenzahl kontinuierlich um insgesamt rund 7 bis 10 cm^{-1} zunahm. Der Einfluss der Temperatur auf die drei Schwingungsarten der Bulkwassermoleküle war somit gleich.

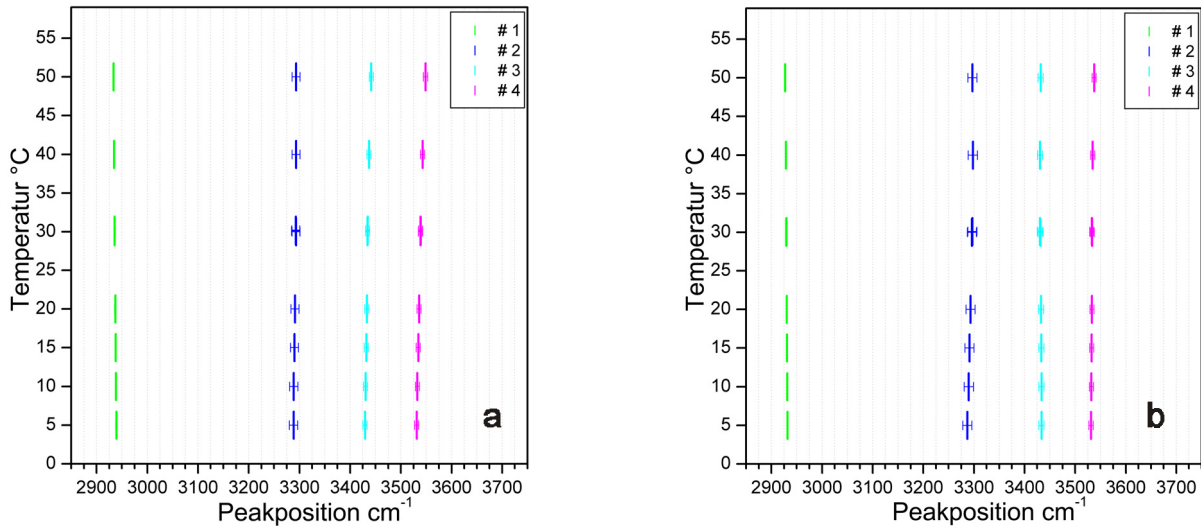


Abbildung 4-33 : Temperaturabhängigkeit der Peakmaxima der drei Einzelkomponenten für die TRIMEG- (155 mmol/L, Abbildung a) und TRIMEB-Lösungsspektren (~210 mmol/L, Abbildung b)

Die Peakmaxima der Komponenten der OH-Streckschwingungsbande in Abhängigkeit von der Proben­temperatur wurden in Abbildung 4-33a für das TRIMEG-Lösungsspektrum (155 mmol/L) und in Abbildung 4-33b entsprechend für das TRIMEB-Spektrum (~210 mmol/L) inklusive Fehlerabweichung dargestellt. Die Nummerierung entsprach Abbildung 4-32 des Wasserspektrums plus der zusätzlichen summarischen Komponente #1 der CH₃-Schwingungen.

Die Teilbande #1 in den TRIMEG- und TRIMEB-Lösungsspektren um 2940 cm⁻¹ änderte sich mit steigender Temperatur jeweils nur leicht, die Peakpositionen verschoben sich zwischen 5 °C und 50 °C um -6 cm⁻¹ bzw. -5 cm⁻¹. Die drei Komponenten der Streckschwingungsbande zeigten für beide Lösungen die gleiche Tendenz wie die entsprechenden Komponenten im Wasserspektrum: mit steigender Temperatur verschoben sich die Peakmaxima der Gauß-Profile um bis zu zwanzig Wellenzahlen (bei 50 °C) zu höheren Werten. Dieser Effekt war bei TRIMEG etwas stärker ausgeprägt als bei TRIMEB.

4.5.1.5 Vergleich der Peakmaxima in Wasser- und Lösungsspektren

Die Gauß-Einzelkomponenten der FTIR-Spektren der untersuchten Lösungen sollten mit dem Resultat aus dem Wasserspektrum verglichen werden. Für alle Lösungen galt, dass die drei Komponenten #2, #3 und #4 im Vergleich zu den Banden des Bulkwassers wesentlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben waren. Im TRIMEG-Spektrum zeigte sich eine Verschiebung für die Komponenten #1 (Oberton der Biegeschwingung) und #2 (symmetrische Streck-

schwingung) von jeweils rund -20 cm^{-1} sowie für den Anteil #3 (asymmetrische Streckschwingung) von rund -60 cm^{-1} . Die Zerlegung des TRIMEB-Lösungsspektrums ergab fast die gleichen Wellenzahlen. In Tabelle 4-2 wurden die Positionen der Peakmaxima für $10 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgelistet.

Die starke Absorption um 3400 cm^{-1} in den Lösungsspektren von Tetramethylglukose, DMSO, MgCl_2 und Trimethylammonium-Chlorid wurden mittels Zerlegung in Gauß-Profilkurven analysiert. Die sich ergebenden Werte bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$ Proben temperatur für die drei Maxima analog zum Wasserspektrum und der Komponente #1 der CH_n -Schwingungen wurden für diese Lösungen in Tabelle 4-2 aufgenommen. Es wurden Ergebnisse von Lösungsspektren analysiert, bei denen sich jeweils die beste Kompensation des Bulkwasseranteils durch die gewählte Probenkonzentration gezeigt hatte. Zusätzlich wurde die Wellenzahldifferenz zu dem entsprechenden Ergebnis von TRIMEG-Lösungen in Klammern angegeben.

	Konzentration	Komponente #1	Komponente #2	Komponente #3	Komponente #4
		CH_n -Schw.	$2\nu_2$	ν_1	ν_3
H_2O			3311 (+22)	3452 (+22)	3591 (+58)
TRIMEG	155 mmol/L	2938	3289	3430	3533
TRIMEB	300 mg/mL	2932	3290 (+1)	3434 (+4)	3532 (-1)
Tetra-O-methyl-D-Glukose	20 %	2944	3285 (-4)	3422 (-8)	3527 (-6)
DMSO	25 %	3006	3303 (+14)	3402 (-28)	3495 (-38)
MgCl_2	1 mol/L		3295 (+6)	3402 (-28)	3523 (-10)
Trimethylammonium-Chlorid	25 %	3035	3274 (-15)	3428 (-2)	3544 (+11)

Tabelle 4-2 : Peakmaxima (in cm^{-1}) der vier Gauß-Profile um 3400 cm^{-1} ; Zerlegung der Lösungsspektren der methylierte Cyclo-dextrine TRIMEG und TRIMEB sowie weiterer Verbindungen mit Hydrathülle ($10 \text{ }^\circ\text{C}$, optimale Kompensation); in Klammern die Wellenzahldifferenz zum Ergebnis der TRIMEG-Lösung

Die Peakpositionen (Tabelle 4-2) der OH-Komponenten #2 bis #4 waren bei Tetramethylglukose, DMSO, $MgCl_2$ und Trimethylammonium-Chlorid im Vergleich zu den Bandenpositionen der Bulkwasserspektren erheblich verschoben, sie zeigten aber zum Teil Ähnlichkeiten mit den Ergebnissen der TRIMEG- bzw. TRIMEB-Lösungen. Die Einzelbanden #2, #3 und #4 im Spektrum der Tetramethylglukose-Lösung zeigten für die Peakmaxima vergleichbare Wellenzahlen wie die entsprechenden Komponenten der TRIMEG- und TRIMEB-Lösungsspektren. Bei der DMSO-Lösung blieb die Komponente #2 der entsprechenden Bande des Bulkwassers eher ähnlich; die beiden Anteile #3 und #4 verschoben sich mehr als bei der TRIMEG-Lösung zu noch kleineren Wellenzahlen. Die $MgCl_2$ -Lösung zeigte ein ähnliches Ergebnis wie die DMSO-Lösung. Die Zerlegung des Spektrums der Trimethylammonium-Chlorid-Lösung erbrachte ein vollkommen anderes Ergebnis für die Peakpositionen: die Einzelkomponente #2 war weiter vom Wert des reinen Wasserspektrums entfernt, als dies bei der TRIMEG-Lösung der Fall war, während die Komponenten #3 und #4 eher denen der TRIMEG-Lösung entsprachen.

Mit steigender Proben temperatur verschoben sich die Peakpositionen bei allen vier Lösungen zu höheren Wellenzahlen (nicht dargestellt), also analog zur Beobachtung beim Wasserspektrum (Abbildung 4-32). Dieser Effekt war schwach bei der Komponente #2 und meist sehr stark (20 bis zu 40 cm^{-1}) bei den Anteilen #3 und #4. Eine Besonderheit zeigte DMSO, da bei dieser Verbindung am Schmelzpunkt um 20 °C die Verschiebung der Peakmaxima sprunghaft verlief.

4.5.1.6 Flächenverteilung der drei Gauß-Profilkurven

Die Flächen der Schwingungsbanden, die sich aus Halbwertsbreite und Peakhöhe ergaben, waren ein Maß für die Anzahl der absorbierenden Moleküle. Für Aussagen über die Einzelkomponenten der OH-Streckschwingungsbande war die Betrachtung der relativen Anteile der Flächen zueinander hinreichend. Dazu wurde der Flächenanteil der Cyclodextrin-Bande bei 2900 cm^{-1} ignoriert und die Summe der drei Gauß-Profile der OH-Schwingungen um 3400 cm^{-1} zu eins gesetzt.

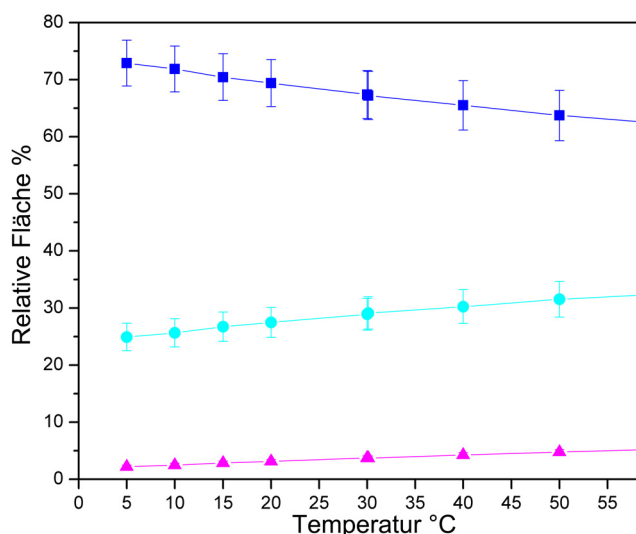


Abbildung 4-34 : Relative Flächenanteile der drei Gauß-Profile um 3400 cm^{-1} im Wasserspektrum, dargestellt in Abhängigkeit von der Temperatur (Nummerierung analog zu Abbildung 4-32ff.)

Die relative Verteilung der Flächen der drei Gauß-Profile, die sich für die OH-Streckschwingungsbande des Wasserspektrums ergaben, wurden für Proben-temperaturen zwischen 5 °C und 50 °C in Abbildung 4-34 zusammengefasst. Die Nummerierung erfolgte entsprechend Abbildung 4-31, die eingezeichneten Varianzen resultierten aus der Auswertung mit MSGAUSS.

Die Komponente #2 machte den stärksten Part der Absorption aus (um 70 %), wobei dieser relative Anteil mit zunehmender Temperatur stetig schwächer wurde. Das Abfallen der Komponentenfläche #2 mit höheren Temperaturen wurde mehr von Komponente #3 (Anteile um 30 %) als von Komponente #4 (Anteile unter 5 %) kompensiert. Bei der Absorption des Wassers mit steigender Temperatur gab es also eine Verschiebung der Anteile der Einzelkomponenten untereinander, die parallel zu der Abnahme der Gesamtabsorption mit höheren Temperaturen (vergleiche Abbildung 4-5) stattfand.

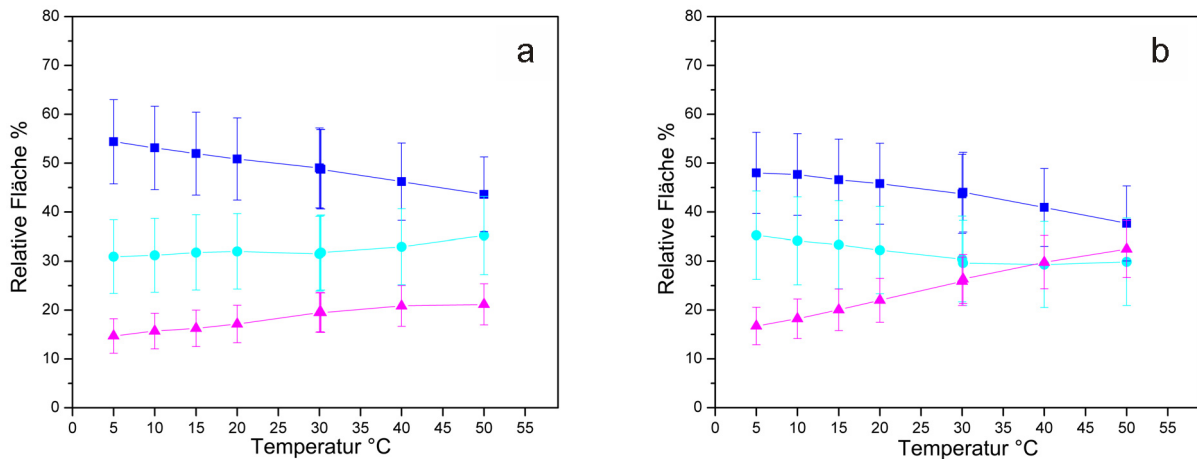


Abbildung 4-35 : Relative Flächenanteile der drei Einzelkomponenten der OH-Streckschwingungsbande im TRIMEG- (155 mmol/L, Abbildung a) und TRIMEB-Lösungsspektrum (300 mg/mL, Abbildung b)

Aus den FTIR-Spektren der voll methylierten Cyclodextrin-Verbindungen ergab die Zerlegung der OH-Streckschwingungsbande eine Verteilung der relativen Flächenanteile der drei Komponenten (Abbildung 4-35), die vom Ergebnis des Wasserspektrums abwich. Die Fläche der Komponente #2 stellte sowohl bei TRIMEG- als auch bei TRIMEB-Lösungen nur rund 50 % der Gesamtfläche. Der Anteil der Einzelkomponente #2 nahm in beiden Fällen mit steigender Temperatur stetig ab. Der relative Flächenpart der Komponente #4 (mehr als 15 % Anteil) wurde mit höheren Temperaturen bei TRIMEG- und TRIMEB-Lösungsspektren stärker. Für Komponente #3 (jeweils rund 30 % bei 5 °C) unterschieden sich TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen: ihr Anteil vergrößerte sich bei TRIMEG-Lösungen mit höheren Temperaturen, während im Fall des TRIMEBs der Anteil #3 kleiner wurde und bei 50 °C kleiner als bei Gauß-Bande #4 war.

Im Vergleich mit dem Wasserspektrum ergab somit die Zerlegung der TRIMEG- und TRIMEB-Spektren wesentlich andere Proportionen der drei Einzelkomponenten der OH-Streckschwingungsbande untereinander; die Temperaturabhängigkeit der Komponenten zeigte allerdings bei TRIMEG-Lösungen ein ähnlichen Verlauf wie bei Wasser und bei TRIMEB-Lösungen nur für Anteil #3 eine gegenläufige Entwicklung.

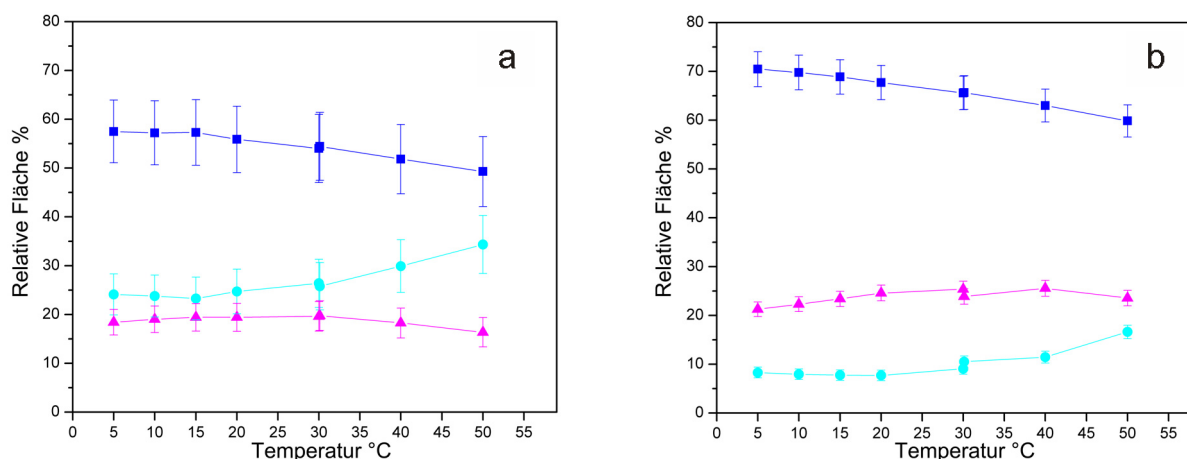


Abbildung 4-36 : Relative Flächenanteile der drei Einzelkomponenten im Tetramethylglukose- (20 %, Abbildung a) und DMSO-Lösungsspektrum (25 %, Abbildung b)

Die Analyse der Temperaturabhängigkeiten der Flächenproportionen der drei Gauß-Profile aus der Zerlegung von Tetramethylglukose- und DMSO-Lösungen wurde in Abbildung 4-36 abgebildet. Die drei Einzelkomponenten der OH-Bande der Tetramethylglukose-Lösung hatten zwischen 5 °C und 20 °C eine nahezu feste Verteilung (60 % für #2, 20 % für #3 und #4). Oberhalb von 20 °C Proben temperatur verringerte sich dann der Anteil der Komponente #2 wie im Wasserspektrum vor allem zugunsten des Komponentenanteils #3.

Die Streckschwingungsbande bei DMSO-Lösungen wies bei der Verteilung der Flächenanteile sehr starke Ähnlichkeiten mit dem Wasserspektrum auf: die Gauß-Bande #2 hatte fast 70 % Anteil, der mit steigender Temperatur zugunsten der anderen Komponenten kleiner wurde. Allerdings war der relative Anteil der Komponente #4 an der Streckschwingungsbande von DMSO-Lösungen größer als im Spektrum des reinen Wassers.

Die Temperaturabhängigkeit der Einzelkomponenten zeigte sich somit sowohl bei Tetramethylglukose- als auch bei DMSO-Lösungen den Ergebnissen von Wasser ähnlicher als es bei den Cyclodextrin-Lösungen der Fall war.

4.5.1 Betrachtung der OH-Streckschwingungsbande

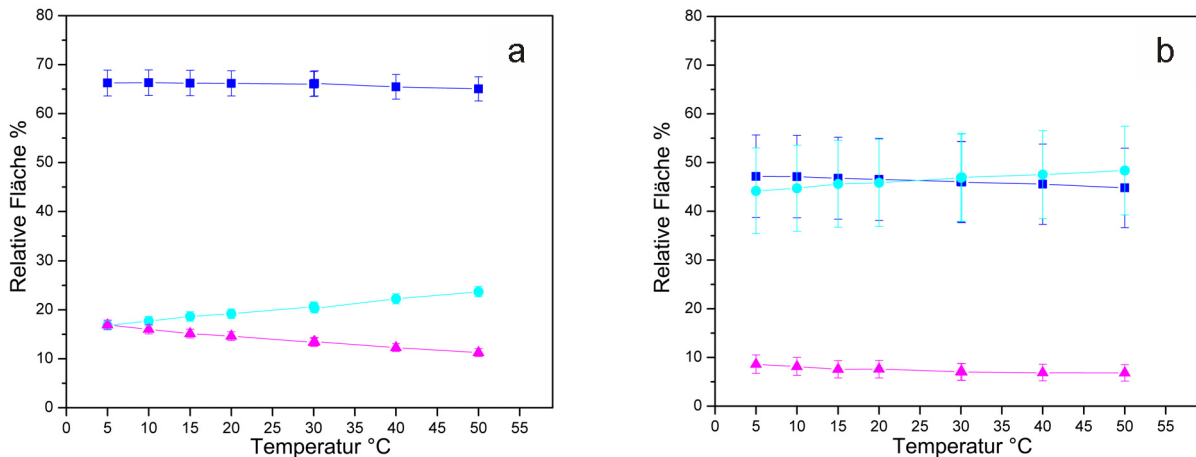


Abbildung 4-37 : Relative Flächenanteile der drei Einzelkomponenten im Spektrum von MgCl₂ (1 mol/L, Abbildung a) und Trimethylammonium-Chlorid in Lösung (25 %, Abbildung b)

Die Zerlegung der Spektren von Trimethylammonium-Chlorid- und MgCl₂-Lösungsspektren ergab die in Abbildung 4-37 gezeigte Verteilung der drei Komponenten. Bei der MgCl₂-Lösung behält die Einzelkomponente #2 über den gesamten Temperaturbereich einen konstanten Anteil von rund 65 %; die Komponentenanteile #3 und #4 waren bei Temperaturen um 5 °C gleich (15 %), divergierten aber bei höheren Temperaturen auseinander (20 % für Komponente #3 und 10 % für Komponente #4). Im Fall der Trimethylammonium-Chlorid-Lösung zeigten die relativen Flächenanteile kaum Änderungen in Abhängigkeit von der Proben temperatur, die Komponenten #2 und #3 blieben beide bei knapp unter 50 % Anteil und Komponente #4 bei unter 10 %. Die FTIR-Spektren der MgCl₂- und Trimethylammonium-Chlorid-Lösungen zeigten somit im Vergleich zum Wasserspektrum eine unterschiedliche Verteilung der Gauß-Komponenten, die auch fast temperaturunabhängig konstant blieb.

4.5.2 Weitergehende Berechnungen anhand der experimentellen Daten

Die OH-Streckschwingungsbande im FTIR-Spektrum der voll methylierten Cyclodextrin-Lösungen gab bei optimaler Kompensation des Bulkanteils die spektralen Eigenschaften von Wassermolekülen aus der Hydrathülle der Cyclodextrin-Moleküle wieder. Eine Analyse der Cyclodextrin-Lösungsspektren bei einer solchen Kompensation und der Vergleich mit reinen Wasserspektren sollte daher eine Abschätzung der Größe dieser Hydrathülle ermöglichen.

Der erste Schritt für die Abschätzung der Hydrathüllengröße war die Bestimmung der Schichtdicken von Proben- und Referenzzelle. Dies war möglich mit drei Methoden: Interferenzmessungen an den Küvetten mit Luftfüllung, Abschätzungen mithilfe der Extinktionskoeffizienten von Wasser und anhand der gemessenen FTIR-Spektren der Cyclodextrin-Lösungen. Eine weitergehende analytische Berechnung erlaubte es, die Molekülzahlen in der Hydrathülle von den gefundenen optimalen Bedingungen abzuleiten.

4.5.2.1 Schichtdickenermittlung der Küvettenpaare

Die Schichtdicken d_p und d_R von Proben- bzw. Referenzküvette lagen im Mikrometerbereich, so dass sich bei der Messung mittels konstruktiver Interferenz in den mit Luft gefüllten Zellen nur ein bis zwei Maxima für die Auswertung ergaben und ein großer Messfehler resultierte. Eine genauere Bestimmung bot die Messung der Wasserabsorption unter Benutzung der Extinktionskoeffizienten von Venyaminov *et al.* (Venyaminov und Prendergast 1997). Das Ergebnis für den Küvettenatz 2 (vergleiche 3.1.2.3), der für die ausgewerteten Messungen der TRIMEG-Lösungen und der meisten anderen Verbindungen verwendet wurde, ist in Tabelle 4-3 mit aufgelistet. Die Methode der Wasserabsorptionsmessung diente der Vorauswahl der Zellen und der Prüfung der Reproduzierbarkeit der Schichtdicken.

Die Messungen zur Konzentrationsbestimmung (Kapitel 4.2.3.1) mit und ohne Referenzzelle erlaubten auch eine dritte Methode zur Bestimmung der Schichtdicken: ausgehend von den voneinander unabhängigen Absorptionen A_H des Wassers ($\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) und A_C der TRIMEG-Lösung ($\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$) konnte das Verhältnis der Schichtdicken d_R/d_p ermittelt werden. Ausgangspunkt war das Verhältnis A_C/A_H bei jeweils $20 \text{ }^\circ\text{C}$ Probertemperatur. Es wurde sowohl aus den Spektren der TRIMEG-Lösungen, gemessen ohne Referenzzelle (als A^{Luft}), als auch aus den in Kompensationsanordnung ermittelten Spektren (als A) bestimmt. Die Absorption A_C des TRIMEG-Spektrums ist in beiden Fällen gleich. In Abschnitt 3.2.2 wurde im Zusammenhang mit der Konzentrationsbestimmung

dargestellt, dass die beiden Verhältnisse A^{Luft} und A der Absorptionen von Wasser und von TRIMEG für die zwei Messarten mit und ohne Referenzzelle folgendermaßen zusammenhängen :

$$(3.11) \quad A = A^{\text{Luft}} / [1 - (c^{\text{R}}_{\text{H}} / c^{\text{P}}_{\text{H}}) (d_{\text{R}} / d_{\text{P}})]$$

$$\Rightarrow \quad A^{\text{Luft}} / A = 1 - (c^{\text{R}}_{\text{H}} / c^{\text{P}}_{\text{H}}) (d_{\text{R}} / d_{\text{P}})$$

Hierbei war c^{R}_{H} die molare Konzentration des (Bulk-)Wassers in der Referenzzelle, d. h. 55,5 mol/L, und c^{P}_{H} die molare Konzentration des Wassers aus Bulkbereich und Hydrathülle der TRIMEG-Lösung. Bei idealer Kompensation des Bulkwassers war c^{P}_{H} ausschließlich die molare Konzentration des zur Hydrathülle der Cyclodextrin-Moleküle gehörenden Wassers. c^{P}_{H} war abhängig von der Konzentration c des Cyclodextrins in der wässrigen Lösung.

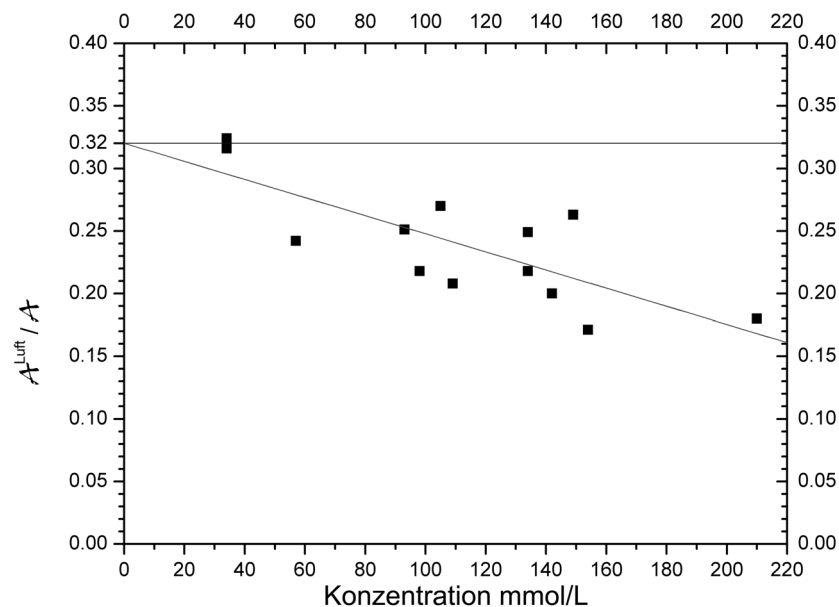


Abbildung 4-38 : Experimentell aus den Absorptionen von Wasser und TRIMEG bestimmte Verhältnisse A^{Luft}/A des Küvetzensatzes 2 in Abhängigkeit von der Cyclodextrin-Konzentration sowie die lineare Anpassung der Messwerte und die Nullpunktextrapolation, alle Messungen bei 20 °C

Die experimentellen Werte des Verhältnisses A^{Luft}/A für die Reihe der untersuchten TRIMEG-Lösungen wurden in Abbildung 4-38 in Abhängigkeit von der Konzentration c der Cyclodextrin-Lösung aufgetragen (vergleiche Kapitel 4.2.3). Nach Gleichung (3.11) stand diese Kurve für die Abhängigkeit der beiden Wasserkonzentrationen c^{R}_{H} und c^{P}_{H} sowie der beiden Schichtdicken von c . In erster Näherung wurde die Wasserkonzentration in der TRIMEG-Lösung c^{P}_{H} als

linear abhängig von der Cyclodextrin-Konzentration c angenommen. Eine Anpassung einer linearen Funktion an die Messkurve der Verhältnisses A^{Luft}/A ergab mit dem Programm ORIGIN eine Gerade mit der Steigung $-0,00072 (\pm 0,00018)$ und einen Nullpunkt bei $+0,32 (\pm 0,02)$.

Aus Gleichung (3.11) folgte eine weitere Aussage. Bei kleinerer TRIMEG-Konzentrationen c der Lösungen entsprach die Wasserkonzentration in der Probe c^{P_H} immer mehr der Konzentration des reinen Wassers von 55.5 mol/L , d. h. beim Grenzwert für c gegen null bzw. am Nullpunkt der Kurve aus Abbildung 4-38 waren die Wasserkonzentrationen c^{R_H} und c^{P_H} gleich und es folgte :

$$(3.11a) \quad \lim_{c_{\text{CD}} \rightarrow 0} (A^{\text{Luft}} / A) = 1 - (d_{\text{R}} / d_{\text{P}})$$

Aus dem Nulldurchgang von $0.32 (\pm 0,02)$ ergab sich also ein Schichtdickenverhältnis $d_{\text{R}}/d_{\text{P}}$ von ungefähr $0,68 (\pm 0,02)$.

Methode	Probenzelle	Referenzzelle	Verhältnis
	d_{P}	d_{R}	$d_{\text{R}}/d_{\text{P}}$
Messung der Wasserabsorption nach Venyaminov <i>et al.</i> (Venyaminov und Prendergast 1997)	$2,3 \pm 0,10$	$1,7 \pm 0,10$	$0,73 \pm 0,07$
Auswertung der Kalibrierkurve			$0,68 \pm 0,02$

Tabelle 4-3 : Schichtdicken d_{P} der Probenzelle und d_{R} der Referenzzelle in μm sowie Verhältnis $d_{\text{R}}/d_{\text{P}}$ beider Zellen nach verschiedenen Methoden

Beim Vergleich der Schichtdicken, die aus Kalibrierkurve und aus Messungen der Wasserabsorption bestimmt wurden (Tabelle 4-3), zeigte sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Der Schichtdickenfaktor wurde für die folgenden theoretischen Abschätzungen auf 0.7 als Mittelwert gesetzt.

4.5.2.2 Abschätzung der Molekülzahl in der Hydrathülle

Die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle eines gelösten Cyclodextrin-Moleküls konnte abgeschätzt werden, wenn eine optimale Kompensation der Bulkwasseranteil gegeben war. Für diese Abschätzung waren die ermittelte Cyclodextrin-Konzentration $c=0.15$ mol/L (TRIMEG), das Schichtdickenverhältnis von Proben- und Referenzzelle $d_R/d_P=0.7$ sowie das partielle molare Volumen von Cyclodextrin $v=0.8$ L/mol (Wert für γ -Cyclodextrin (Saenger *et al.* 1998)) nötig.

● Die *Probenzelle* (Index P) enthielt n_C Mol Cyclodextrin der Konzentration c und n_H^P Mol Wassermoleküle. Das gesamte Wasser (n_H^P) setzte sich aus n_B^P Mol im Bulkbereich und n_{HS}^P Mol in der Hydrathülle zusammen :

$$(4.1) \quad n_H^P = n_B^P + n_{HS}^P$$

Die Stoffmengen n_C und n_H^P ergaben sich jeweils aus den Konzentrationen von Cyclodextrin und Wasser sowie dem Volumen V_P der Probenzelle, wobei das Volumen bei konstantem Strahldurchmesser bzw. konstanter Apertur proportional zur Schichtdicke war. Bei einer Probenzelle der Schichtdicke d_P galt :

$$(4.2) \quad \begin{aligned} n_C^P &= c V_P && \sim c d_P && \text{für das Cyclodextrin,} \\ n_H^P &= c_H^P V_P && \sim c_H^P d_P && \text{für den Wasseranteil.} \end{aligned}$$

● Die molare Konzentration des reinen Wassers betrug 55.5 mol/L. Die molare Konzentration des Wassers in der konzentrierten Cyclodextrin-Lösung ist geringer, da ein Teil des Gesamtvolumens von Molekülen des Soluts eingenommen wurde (s. o.) Die berichtigte Konzentration des Wassers c_H^P wurde folgendermaßen ermittelt : das Probenzellen-Volumen V_P teilte sich auf in ein Teilvolumen V_C des Cyclodextrins (Lösungskonzentration c , partielles molares Volumen v) und ein Teilvolumen V_H' des Wasseranteils (mit einer Konzentration von $c_H = 55.5$ mol/L), also :

$$(4.3) \quad V_H' = V_P - V_C$$

Die Stoffmengen aus (4.2) konnten mit diesen Teilvolumina ausgedrückt werden als :

$$(4.4) \quad \begin{aligned} n_C^P &= V_C / v \\ &= c V_P \\ n_H^P &= c_H V_H' \end{aligned}$$

Daraus folgte :

$$(4.5) \quad n_{\text{H}}^{\text{P}} = c_{\text{H}} (V_{\text{P}} - V_{\text{C}}) = c_{\text{H}} V_{\text{P}} (1 - V_{\text{C}} / V_{\text{P}})$$

$$(4.5a) \quad = c_{\text{H}} V_{\text{P}} (1 - v c)$$

Aus (4.2) und (4.5a) ergab sich für die korrigierte Konzentration des Wassers :

$$(4.6) \quad c_{\text{H}}^{\text{P}} = c_{\text{H}} (1 - v c)$$

Die numerische Anwendung für TRIMEG mit $v=0.8$ L/mol (γ -Cyclodextrin) und $c=0.15$ mol/L ergab eine Wasserkonzentration in der Probenzelle von $c_{\text{H}}^{\text{P}}=49$ mol/L. (~ 10 % des Probenzellen-Volumens nahm das Cyclodextrin und ~ 90 % das Wasser ein.)

● Für das Stoffmengenverhältnis von n_{C}^{P} Mol gelösten Cyclodextrin-Molekülen zu n_{H}^{P} Mol Wassermolekülen folgte :

$$(4.7) \quad n_{\text{H}}^{\text{P}} / n_{\text{C}}^{\text{P}} = c_{\text{H}}^{\text{P}} / c \\ = c_{\text{H}} (1 - v c) / c$$

Daraus ergab sich eine Anzahl von rund 330 Wassermolekülen pro Cyclodextrin-Molekül in der TRIMEG-Lösung mit 0.15 mol/L.

● Das Wasser der *Referenzzelle* (Index ^R) sollte den spektralen Beitrag des Bulkwassers zur OH-Absorption der Cyclodextrin-Lösung kompensieren, d. h. die in der Referenzzelle (Volumen V_{R}) vorhandenen n_{H}^{R} Mol Wassermoleküle (Konzentration $c_{\text{H}} = 55.5$ mol/L) entsprachen dem Bulkwasseranteil n_{B}^{P} :

$$(4.8) \quad n_{\text{H}}^{\text{R}} = c_{\text{H}} V_{\text{R}} \quad \sim c_{\text{H}} d_{\text{R}} \quad \text{mit} \\ n_{\text{H}}^{\text{R}} = n_{\text{B}}^{\text{P}}$$

Damit folgte aus (4.1) bei Kompensation:

$$(4.9) \quad n_{\text{HS}} = n_{\text{H}}^{\text{P}} - n_{\text{H}}^{\text{R}} \quad \sim c_{\text{H}}^{\text{P}} d_{\text{P}} - c_{\text{H}} d_{\text{R}}$$

Mit (4.9) und (4.2) ergab sich für die Anzahl an Wassermolekülen in der Hydrathülle eines Cyclodextrin-Moleküls das Verhältnis :

$$(4.10) \quad n_{\text{HS}}^{\text{P}} / n_{\text{C}}^{\text{P}} \approx c_{\text{H}}^{\text{P}} / c - (c_{\text{H}} / c) (d_{\text{R}} / d_{\text{P}})$$

Ersetzen von c_{H}^{P} mit (4.6) :

$(4.11) \quad n_{\text{HS}}^{\text{P}} / n_{\text{C}}^{\text{P}} \approx c_{\text{H}} (1 - v c) / c - (c_{\text{H}} / c) (d_{\text{R}} / d_{\text{P}}) \\ = c_{\text{H}} / c [1 - v c - d_{\text{R}} / d_{\text{P}}]$

● Das *Stoffmengenverhältnis* konnte folglich abgeschätzt werden mit dem Produkt aus Konzentrationsverhältnis und dem (reduzierten) Schichtdickenverhältnis. Numerisch ergab sich aus den experimentellen Ergebnissen für TRIMEG ($c = 150 \text{ mmol/L}$):

$$(4.11a) \quad n_{\text{HS}}^{\text{P}} / n_{\text{H}}^{\text{P}} \quad \approx 55.5 / 0.150 [1 - 0.8 \cdot 0.15 - 0.7] = 67$$

Es folgte, dass die Hydrathülle eines TRIMEG-Moleküls aus rund 70 Wassermolekülen bestand.

Die Hydrathüllen-Wasserspektren der TRIMEB-Lösungen ($v=0.7 \text{ L/mol}$) zeigten mit dem ersten Kuvettensatz ($d_{\text{R}}/d_{\text{P}} \sim 0.6$) eine gute Kompensation bei einer Konzentration $c \sim 210 \text{ mmol/L}$ (vergleiche 4.3.2). Daraus folgte für die Hydrathülle eines TRIMEB-Moleküls die Anzahl von ~ 70 Wassermolekülen.

