

**Physikalisch-chemische Charakterisierung von ausgewählten
supramolekularen Kristalleinschlussverbindungen**

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
Dr.rer.nat.

vorgelegt

von Omay Sumarna, M. Si.
geboren am 10.04.1964 in Tasikmalaya, Indonesien

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Gert Wolf, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Edwin Weber, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. Karsten Gloe, Dresden

Tag der Verleihung: 23.09.2002

1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Stand der Forschung.....	4
2.1. Kristalleinschlussverbindungen.....	4
2.1.1. Allgemeines	4
2.1.2. Herstellung und Strukturen von Kristalleinschlussverbindungen.....	7
2.1.2.1. <i>Synthesekonzepte für Clathratbildner</i>	7
2.1.2.2. <i>Darstellung von Clathraten</i>	9
2.1.2.3. <i>Clathratstrukturen</i>	9
2.1.3. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Kristalleinschluss-	11
verbindungen	
2.1.3.1. <i>Thermische Analyse</i>	11
2.1.3.2. <i>Gleichgewichtsmessungen</i>	12
2.1.3.3. <i>Kinetische Untersuchungen</i>	13
2.1.3.4. <i>Phasenveränderungen bei tiefen Temperaturen</i>	14
2.1.4. Anwendungen von Kristalleinschlussverbindungen	14
2.1.4.1. <i>Sensorik</i>	15
2.1.4.2. <i>Trennprozesse</i>	16
2.1.4.3. <i>Nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften kristalliner</i>	17
<i>Einschlussverbindungen</i>	
2.1.5. Die Wirtverbindung 2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl) biphenyl (BP)	17
2.2. Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von Kristalleinschluss-.....	21
verbindungen	
2.2.1. Kristallstrukturanalyse	21
2.2.1.1. <i>Röntgendiffraktometrie</i>	21
2.2.1.2. <i>Festkörper - NMR Untersuchungen</i>	23
2.2.2. Thermodynamische Untersuchungen.....	23
2.2.2.1. <i>TG, DSC, TG-DSC</i>	23
2.2.2.2. <i>Dampfdruckmessungen</i>	25
2.2.2.3. <i>Wärmekapazitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur</i> 25	
2.2.2.4. <i>Lösungskalorimetrie und Möglichkeit zur kalorimetrischen</i>	25
<i>Bestimmung der Kristallisationsenthalpie</i>	
2.2.3. Kinetische Untersuchungsmethoden.....	27

3. Verwendete Chemikalien und experimentelle Methoden	28
3.1. Darstellung der Clathrate	28
3.1.1. Verwendete Substanzen.....	28
3.1.2. Ko-Kristallisation.....	28
3.1.3. Einschluss des Gastes aus der Gasphase und isotherme Zersetzung.....	29
3.2. Strukturuntersuchungen	30
3.2.1. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.....	30
3.2.2. Pulverdiffraktometrie.....	30
3.2.3. ² H-NMR-Spektroskopie.....	31
3.3. Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden	32
3.3.1. Bestimmung der Löslichkeit.....	32
3.3.2. Thermische Zersetzung der Clathrate (TG-DSC Messungen)	33
3.3.3. Lösungskalorimetrie.....	33
3.3.3.1. <i>Eingesetzte Kalorimeter und Auswertung der Messkurve</i>	33
3.3.3.2. <i>Vorversuche und Überprüfung der Kalibrierung der verwendeten</i> <i>Kalorimeter</i>	37
3.3.3.3. <i>Bestimmung der integralen molaren Auflösungsenthalpie sowie</i> <i>der partiellen molaren Auflösungsenthalpie</i>	38
3.3.3.4. <i>Direkte Bestimmung der Kristallisationsenthalpie</i>	41
3.4. Untersuchungen unterhalb Raumtemperaturen mit DSC 141	42
4. Ergebnisse und Diskussion	44
4.1. Existierende Clathratphasen und deren Kristallstrukturen	44
4.1.1. BP/Aceton-System.....	44
4.1.2. BP/Chloroform-System.....	49
4.1.3. Reiner Wirt BP.....	53
4.2. Löslichkeitsgleichgewichte	54
4.3. Thermochemische Untersuchungen der Clathratphasen sowie	62
der Bildungs- und Zersetzungsprozesse	
4.3.1. TG-DSC-Messungen des Einschlussprozesses	62
(heterogenes System fest-gas)	
4.3.2. Ermittlung der Einschlussenthalpie auf der Basis der integralen	67
molaren Lösungsenthalpie	

4.3.3. Zersetzung der Clathrate	72
4.3.3.1. Zersetzung der Clathrate in Abhängigkeit von der Temperatur.....	72
4.3.3.2. Zeitabhängiges Zersetzungsverhalten nahe Raumtemperatur.....	79
4.4. Kristallisationsenthalpie von Clathratphasen.....	82
4.4.1. Indirekte Messung der Kristallisationsenthalpie über $\Delta_K H = - \Delta_L H_{b, Sa}$	83
4.4.1.1. Messung der integralen molaren Lösungsenthalpie	83
<i>in Abhängigkeit von der Konzentration</i>	
4.4.1.2. Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren	86
<i>Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration</i>	
4.4.2. Direkte Messung des Wärmeaustausches bei der Kristallisation	88
4.4.3. Vergleich und Diskussion.....	90
4.5. Strukturelle und thermochemische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen ...	93
4.5.1. DSC Untersuchungen	93
4.5.2. Röntgenpulverdiffraktometrie	95
4.5.3. Festkörper 2H -NMR-Untersuchung.....	96
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	98
A-1. Kristallographische Daten der Kristalleinschlüsse des Wirtes BP.....	103
A-1-1. BP/Aceton-Clathrate.....	103
A-1-2. BP/Chloroform-Clathrate.....	104
A-2. Integrale molare Lösungsenthalpie des Clathrats BP/Aceton	105
1:1 in Aceton bei 25°C (C-80)	
A-3. Literaturverzeichnis	106
A-4. Abbildungsverzeichnis	114
A-5. Tabellenverzeichnis.....	117

1. Einleitung und Zielstellung

Das Verständnis und die gezielte Anwendung molekularer Erkennungsprozesse, wie sie von der Natur in perfekter Weise beherrscht werden, sind ein hochaktuelles interdisziplinäres Forschungsgebiet, aus dem zunehmend praktische Anwendungen resultieren. So sind die biologisch medizinische Forschung (z.B. Funktionsweise von Enzymen und Antikörpern [1, 2]), die supramolekulare Chemie (z.B. Wirt-Gast Reaktionen [3], self-assembly [4, 5] Vorgänge) oder das Crystal Engineering [6] eng mit molekularen Erkennungsvorgängen verflochten. Im Bereich praktischer Applikationen bietet die molekulare Erkennung vielfältige innovative Möglichkeiten [7], wie zum Beispiel in neuartigen chemischen Analyse- und Trennverfahren [8-10], in Biotechnologie und chemischer Synthese [11], im Umweltschutz [12, 13] oder für die Entwicklung neuer Diagnostika und Therapeutika in Medizin und Pharmazie [11].

Aus der Literatur sind eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzklassen und Erkennungsmechanismen bekannt [14]. Die Schwerpunkte bisheriger Arbeiten umfassten vor allem die Synthese und strukturelle Charakterisierung neuer Substanzklassen sowie die Optimierung bekannter Erkennungssysteme. Von einem gezielten Design maßgeschneiderter Rezeptormoleküle ist man jedoch, nicht zuletzt wegen häufig ungenügender Kenntnisse zu den physikalisch-chemischen Grundlagen des Erkennungsvorganges, noch weit entfernt.

Eine erfolgversprechende neue Stoffklasse in Bezug auf die molekulare Erkennung wurde kürzlich in Form organischer Kristalleinschlussbildner [15, 16] (sogenannte Clathratbildner) beschrieben, die bei Wechselwirkung mit geeigneten Gastmolekülen spezifische Hohlräume in ihrem Kristallgitter ausbilden, in denen die Gastmoleküle eingelagert werden können. Dieser multimolekulare Einschluss von Gastmolekülen kann sowohl durch Ko-Kristallisation [17] aus der Lösung als auch sorptiv aus der Gasphase [18] erfolgen.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Clathratbildung als komplexer Vorgang mit zahlreichen Teilprozessen und Einflussfaktoren [19] betrachtet werden muss. Charakteristisch für diese Einschlussverbindungen ist deren Neigung zur Bildung polymorpher bzw. pseudopolymorpher Phasen [20] mit häufig sehr unterschiedlichen

physikalischen und chemischen Eigenschaften [21]. Es hängt von den Präparationsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Übersättigung oder Lösungsbestandteile ab, welche Clathratphase bei der Kristallisation entsteht. Das Verständnis dieser Zusammenhänge erfordert nicht nur die Kenntnis struktureller Parameter sondern vor allem detailliertes Wissen zur Thermodynamik und Kinetik der ablaufenden Prozesse [19]. Daher kommt systematischen physikalisch-chemischen Untersuchungen an gut charakterisierten Modellsystemen eine Schlüsselstellung bei der Aufklärung dieser Einschlussvorgänge zu.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, in ausgewählten stofflichen Modellsystemen die existierenden Clathratphasen zu präparieren und mit Hilfe verschiedener, vorzugsweise thermochemischer Methoden zu untersuchen, zu vergleichen und zu charakterisieren. Basierend auf den so ermittelten thermodynamischen Daten (Löslichkeit, Lösungsenthalpien, Phasenumwandlungsenthalpien, Reaktionsenthalpien, Kristallisationsenthalpien) sind vor allem Aussagen zur Art der Phasen (Gleichgewichts- oder metastabile Phasen), zu Existenzbedingungen und -bereichen sowie zu den Wechselwirkungsenergien von Wirt- und Gastmolekülen im Kristallgitter von besonderem Interesse. Insbesondere soll in dieser Arbeit ein Beitrag zur Klärung folgender Fragen geleistet werden:

- Welche Clathratphasen existieren unter welchen Bedingungen in den ausgewählten Modellsystemen ?
- Handelt es sich um stabile oder instabile Phasen ?
- Wie unterscheiden sich die Phasen in ihren thermodynamischen Eigenschaften (Löslichkeit, Lösungsenthalpie, Reaktionsenthalpie, thermische Stabilität und Zersetzungsverhalten) ?
- Welchen Einfluss haben Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf die Struktur und Eigenschaften ?
- Können Kristallisationsenthalpien experimentell ermittelt werden und welchen Beitrag leisten sie zum Verständnis der Clathratbildung?

In der vorliegenden Arbeit wird der gut bekannte Kristalleinschlussbildner 2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl [22, 23] mit Aceton sowie Chloroform als Gastmoleküle untersucht. Aceton dient dabei als Gastmolekül, das über Wasserstoffbrückenbindung

spezifisch mit den Hydroxylgruppen des Wirtmoleküls wechselwirken kann (Koordinato-Clathrat Konzept) [24], während Chloroform diese Fähigkeit nicht besitzt und entsprechende Vergleichsmessungen zur Rolle spezifischer Wirt-Gast Interaktionen ermöglicht.

Für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende thermophysikalische und strukturaufklärende Methoden eingesetzt:

- simultane Thermogravimetrie - Differential Scanning Kalorimetrie (TG-DSC)
- Lösungskalorimetrie in verschiedenen Varianten
- Reaktionskalorimetrie für direkte Kristallisationsuntersuchungen
- Tieftemperatur DSC-Untersuchungen
- Röntgen-Pulverdiffraktometrie
- Röntgen-Einkristalluntersuchungen (Kooperation mit Inst. für Organische Chemie, TU Bergakademie Freiberg)
- Festkörper-NMR (Kooperation mit Inst. für Analytische Chemie, TU Bergakademie Freiberg)

2. Stand der Forschung

2.1. Kristalleinschlussverbindungen

2.1.1. Allgemeines

Kristalleinschlussverbindungen zählt man zu den supramolekularen Verbindungen (Übermoleküle und –komplexe), die in der organischen Chemie Aggregate definierter Zusammensetzung und Struktur darstellen. Supramolekulare Verbindungen werden durch nichtkovalente, intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren verschiedenen Baueinheiten gebildet [25]. Die supramolekulare Chemie wird deshalb auch als „Chemie jenseits des Moleküls“ bezeichnet [26]. Auf der gezielten Nutzung nichtkovalenter Wechselwirkungen zwischen Molekülen beruhen nicht nur Synthesekonzepte für supramolekulare Verbindungen sondern auch wesentliche Teile der biomimetischen und Biochemie sowie vielversprechende neue Verfahren in Pharmazie, Medizin, Analytik, Chromatographie, Katalyse und in den Materialwissenschaften [27-29]. Supramoleküle sind nicht nur Ansammlungen von Molekülen sondern ihre Strukturen und charakteristischen Eigenschaften unterscheiden sich von den Summeneigenschaften der sie aufbauenden Moleküle [6].

Ein wesentliches Teilgebiet der supramolekularen Chemie bilden sogenannte Wirt/Gast-Verbindungen oder Einschlussverbindungen. Einschlüsse in kristalliner Phase werden als Kristalleinschlussverbindungen bezeichnet. Einschlussverbindungen bestehen aus komplementären chemischen Spezies, die im allgemeinen als Wirt- und als Gastmoleküle bezeichnet werden und entstehen durch Gasteinlagerung in intra- oder intermolekulare Hohlräume. Die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast sind dabei schwächerer, nichtkovalenter Natur. Der Charakter der nichtkovalenten Bindungen reicht von einer durch sterische Barrieren hervorgerufenem räumlichen (topologischen) Passform bis zur gerichteten Wasserstoffbrückenbindung, die durch entsprechende Funktionalitäten ausgebildet wird.

In Abhängigkeit von der Art der zwischenmolekularen Kräfte und der Art der Hohlräume unterscheidet man verschiedenen Typen von Einschlussverbindungen. Ein neues Konzept zur Klassifizierung von kristallinen Wirt-Gast-Verbindungen wurde von Weber und Josel [30] nach Powell und Schlenk erarbeitet. Die Einordnung kann nach zwei Hauptkriterien erfolgen:

- Art der Wirt-Gast-Wechselwirkung
- räumliche Anordnung von Wirt und Gast (Topologie)

Bei der Klassifizierung nach Art der Wechselwirkungen unterscheidet man zwei Grenzfälle: „Komplexe“ und „Clathrate“. Von reinen Komplexen spricht man in diesem Zusammenhang, wenn Wirt und Gast nur durch elektronische Wechselwirkungen (z.B. Dipol-Dipol, Dipol-Ion, Ion-Ion, und Protonendonator-Protonenakzeptor) miteinander verbunden sind. Beispiele sind die Metallionenkomplexe der Kronenether und Kryptanden [31]. Es handelt sich um reine Clathrate, wenn Gastmoleküle ausschließlich durch sterische (topologische) Barrieren im Wirtgitter (Wasser [32], Harnstoff [33], Thioharnstoff [33], Hydrochinon [34], Dianin [35], u.a.) zurückgehalten werden. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse oft komplizierter. In vielen Wirt-Gast-Verbindungen treten sowohl sterische als auch elektronische Wechselwirkungen auf. Man bezeichnet diese Komplex-Clathrat-Hybride je nachdem, ob sterische oder elektronische Wechselwirkungen überwiegen, als „Koordinatoclathrate“ und „Clathrato-Komplexe“.

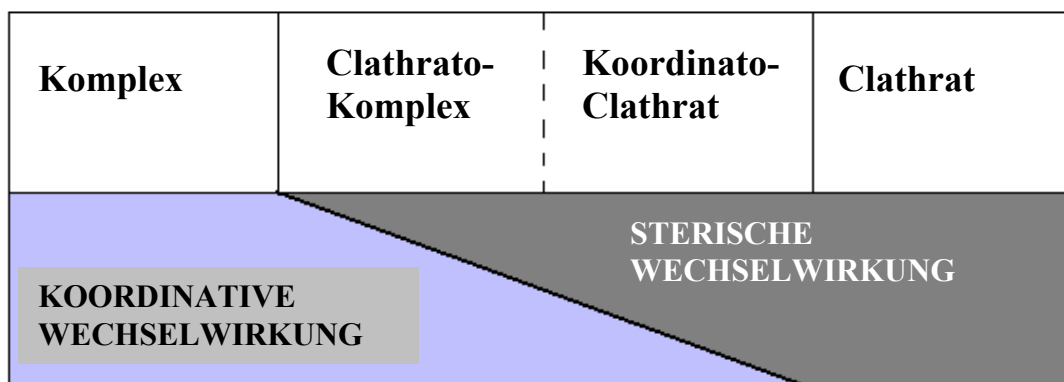


Abb.II-1: Klassifizierung von Wirt-Gast-Verbindungen nach Art der Wirt-Gast-Wechselwirkungen [36]

Ist die räumliche Anordnung (Topologie) der Wirtmoleküle das Unterscheidungs-Kriterium, differenziert man zwischen „Clathraten“ und „Cavitaten“. Erfolgt die Einschlußbindung über einen permanenten, intramolekularen Hohlraum, der eine für den Einschluß günstige Konformation aufweisen muß, so entsteht ein Caviat, das mono-, bi-, oder oligocyclisch sein kann. Vertreter der monocyclischen Cavitare sind Cyclodextrin, Kronenether, Calixarene und Cyclophane. Cryptanden, Cryptophane, Fullerene und Carceranden gehören zu den

bicyclischen Cavitate. Ein Beispiel für oligocyclischen Käfigverbindungen ist die Amylose [37]. Die Cavitate sind wie Komplexe sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabil.

Clathrate hingegen sind kristalline Einschlussverbindungen, wobei durch Zusammenlagerung mehrerer Wirtmoleküle (multimolekular) ein intermolekularer Hohlraum aufgebaut wird, in den das Gastmolekül eingelagert werden kann. Die Clathrate sind auf den kristallinen Zustand begrenzt, in Lösung werden sie in der Regel zerstört.

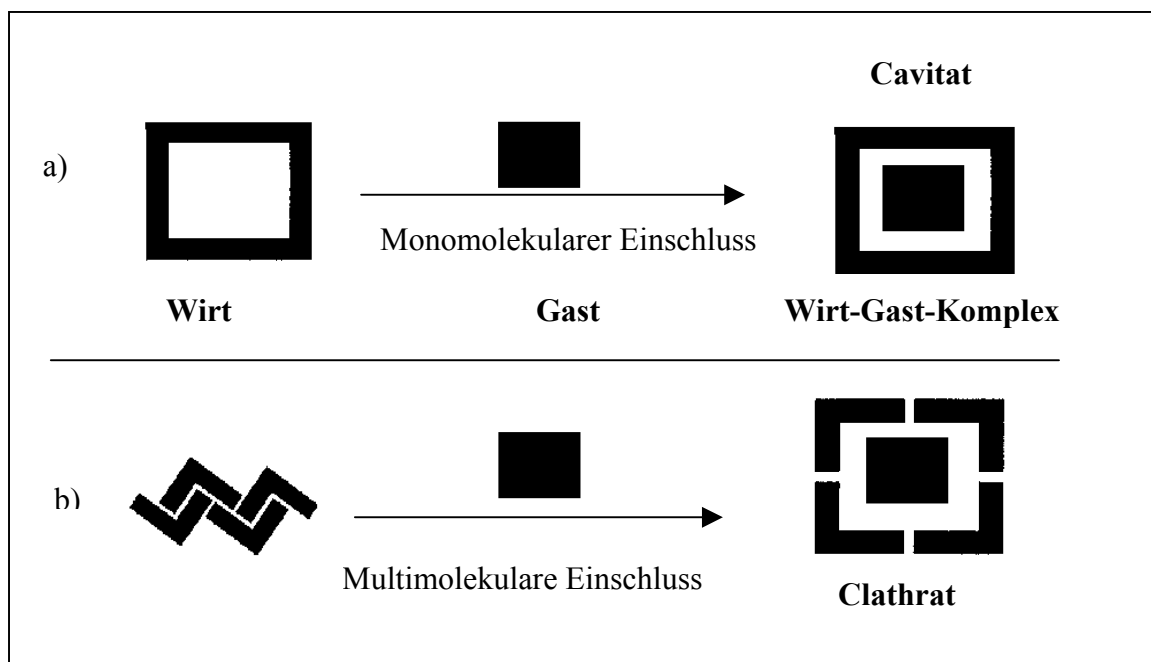


Abb. II-2: Klassifizierung der Einschlussverbindungen nach topologischen Kriterien [36]

Die Clathratbildung ist ein komplexer Vorgang, die in der Regel durch Ko-Kristallisation aus Lösungen, aber in einigen Fällen auch durch sorptiven Einschluss des Gastes aus der Gasphase realisiert werden kann. Charakteristisch für diese Einschlussverbindungen ist deren Neigung zur Bildung polymorpher bzw. pseudopolymorpher (Einschlüsse mit unterschiedlicher Wirt-Gast Stöchiometrie) Phasen, die häufig sehr unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen. Während über die Synthese und die Strukturen von Kristalleinschlussverbindungen zahlreiche Arbeiten publiziert wurden, sind thermodynamischen Daten (Löslichkeit, Lösungsenthalpien, Wärmekapazitäten, Bildungsenthalpien, Phasenumwandlungsenthalpien, Dampfdrucke, u.a) und Zusammenhänge weitestgehend unbekannt. Diese sind aber für fundierte Aussagen zur Art der Phasen (Gleichgewichts- oder instabile Phasen) zu Existenzbedingungen und -bereichen sowie zu den Wechselwirkungsenergien von Wirt- und Gastmolekülen im Kristallgitter unbedingt erforderlich. Insbesondere ist die Rolle der Wirt-Gast-Wechselwirkung bei der

Clathratbildung bisher noch keine befriedigende wissenschaftliche Erklärung bzw. Systematik verfügbar.

2.1.2. Herstellung und Strukturen von Kristalleinschlussverbindungen

2.1.2.1. Synthesekonzepte von Clathratbildner

In dem von Weber [24] vorgeschlagenen Koordinato-Clathratkonzept, werden bei der Planung neuer Wirtsubstanzen sowohl gerichtete elektronische Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast oder Wirt und Wirt als auch das Wirken von sterischen Barrieren einbezogen.

Um Einschlusselektivität gezielt zu erreichen, basieren die bisher synthetisierten clathratbildenden Wirtmoleküle auf der folgenden Grundprinzipien [38]:

- Sperrigkeit der Substituenten,
- Starrheit des Molekülgerüsts und
- Funktionelle Gruppen zur Bildung von Wasserstoffbrücken

Je nach Wechselwirkungen, die zwischen Wirt- und Gastkomponente bestehen, existieren bei Clathraten und Koordinato-Clathraten vier mögliche Einschlusstypen [36] (Abb. II-3):

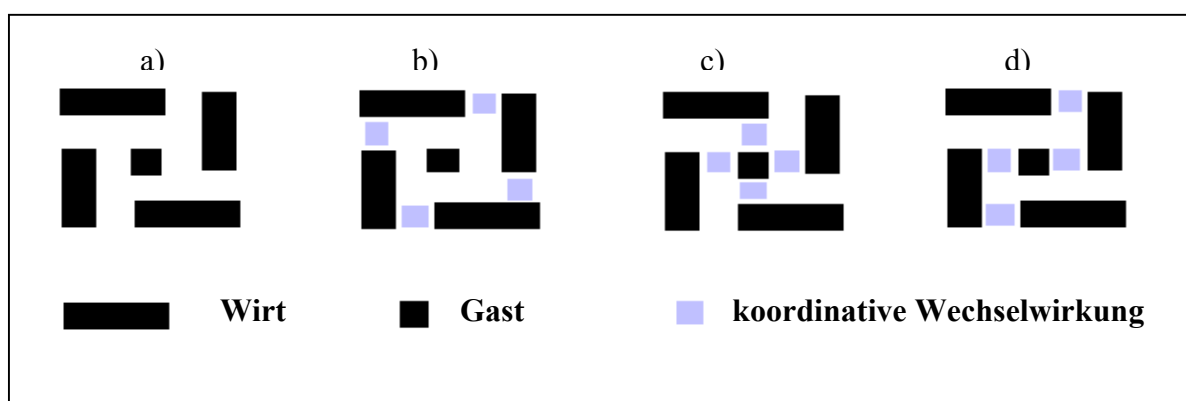


Abb. II-3: Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmolekülen in einem Clathratgitter [36]

„Reine“ Clathrate (a) liegen vor, wenn weder koordinative Wirt-Gast- noch Wirt-Wirt-Wechselwirkungen existieren. Sind koordinative Wirt-Wirt-Wechselwirkungen (koordinativ-unterstütztes Wirt-Gitter) (b), aber keine Gast-Wirt-Wechselwirkungen vorhanden, findet man Clathrate mit durch Koordination stabilisierten Wirtgittern. Bei „reinen“ Koordinato-

Clathraten gibt es nur koordinative Wirt-Gast-Wechselwirkungen (c), bei Koordinatoclathraten mit koordinativ unterstütztem Wirtgitter (d) existieren zusätzlich noch Wechselwirkungen zwischen den Wirtmolekülen.

Unter Berücksichtigung des Koordinatoclathrat-Konzeptes wurden vor allem von der Arbeitsgruppe Weber zahlreiche erfolversprechenden Wirtverbindungen synthetisiert, die sperrige Aryl- und Fluorenyl-Baugruppen als Grundgerüst und Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppen als Funktionalitäten für Wirt-Gast-Wechselwirkungen nutzen [22]. Eine andere Strategie für das gezielte Design von Clathratbildnern wurde von Toda [39] verfolgt. Er konzipierte langgestreckte Moleküle mit voluminösen Gruppen an den endständigen C-Atomen. Das letztgenannte Wirtmoleküldesign wurde als „wheel-and-axle-Konzept“ bezeichnet (Abb. II-4).

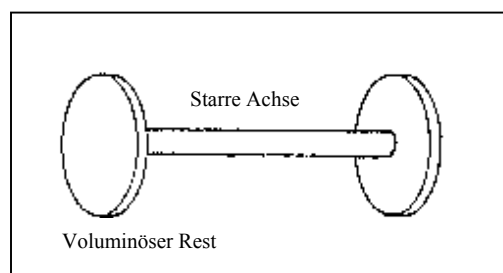


Abb. II-4: Wirtmoleküldesign nach „wheel-and axle-Konzept“ [39]

Moleküle dieser Verbindungsklasse sollen folgende wesentliche Merkmale aufweisen:

- Eine molekulare, starre, nicht frei drehbare Achse aus sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen („axle“), mit
- Voluminösen, sperrigen Randgruppen („wheel“), meist gebildet durch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome.

Von Toda [39] wurden vor allem Moleküle mit zentralen Mono- bzw. Diethynylen-Einheiten bezüglich Darstellung und Einschlussverhalten untersucht. Die Hydroxy-Gruppen bilden Wasserstoffbrücken sowohl zu den Gastmolekülen als auch zu anderen Wirtmolekülen aus. Auf diesem Wege wurde eine hohe Einschlusselektivität erreicht. Die Einschlusselektivität verbessert sich mit zunehmender Größe der terminalen Reste [40].

2.1.2.2. Darstellung von Clathraten

Clathrate lassen sich durch Ko-Kristallisation aus dem entsprechenden Lösungsmittel oder durch eine Gas-Festkörper-Reaktion mit Lösungsmitteldampf darstellen [37].

Die Kristallisation aus der Lösung ist die gebräuchlichste Methode [41] und kann durch:

- teilweise oder vollständige, meist langsame isotherme Verdampfung des Lösungsmittels (Kristallisationsschalen, an der Luft oder in einem Exsikator),
 - langsames oder schnelles Abkühlen einer gesättigten Lösung (ohne Verdampfung)
- realisiert werden.

Die Darstellung von Clathraten gelang häufig auch durch Sorption des Gastes aus der Gasphase bei hohen Partialdrücken nahe dem Sättigungspartialdruck [42]. Die Bildung der kristallinen Clathratphasen konnte durch XRD-Messungen und TG-DSC Untersuchungen (Einschluss und thermische Zersetzung) nachgewiesen werden (siehe auch 2.1.3.1.). Niedrige Konzentrationen des Gastes in der Gasphase (<10000 ppm) führten meist nur zu Adsorptionseffekten an der Oberfläche des festen Wirtes [43].

Charakteristisch für die entstandenen Kristalleinschlussverbindungen ist dabei das Auftreten unterschiedlicher Phasen in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Übersättigung oder Lösungsbestandteile. Diesem Umstand wurde in der Literatur nicht immer Rechnung getragen, so dass Einschlussverbindungen unterschiedlicher Stöchiometrie oder Struktur bei gleicher chemischer Zusammensetzung beschrieben wurden, ohne Angabe genauer Präparationsbedingungen [44]. Darüber hinaus ist dieses Phänomen der Polymorphie und Pseudopolymorphie ein wichtiges Problem bei der Wirkstoffforschung sowie –herstellung in der pharmazeutischen Industrie und wissenschaftlich noch weitgehend unverstanden [45, 46]. Thermodynamische Untersuchungen der existierenden Phasen und Phasengleichgewichte, wie in dieser Arbeit konzipiert, können einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis dieser komplexen Zusammenhänge liefern.

2.1.2.3. Clathratstrukturen

Aus bisher bekannten Strukturen der untersuchten Clathrate geht hervor, dass sowohl unterschiedliche Bindungszustände der Gastmoleküle im Clathrat als auch unterschiedliche Packungszustände auftreten und die Eigenschaften bestimmen können. So können in einem

Clathrat beispielweise Gastmoleküle über verschieden starke Wasserstoffbrückenbindungen fixiert oder auch ohne spezifische Wechselwirkungen im Gitter lokalisiert sein [47].

Die intermolekularen Wechselwirkungen können in isotrope und anisotrope Wechselwirkungen klassifiziert werden [6]. Die Wechselwirkungen C...C, C...H, H...H, N...N, O...O und C-H... π -System sind isotrop, also ungerichtet, und bestimmen die Molekülgestalt im Kristall, die Konformation und das Packungsmuster. Die Energien dieser ungerichteten Wechselwirkungen liegen bei etwa 2-10 kJ mol⁻¹. Die gerichteten Wechselwirkungen schließen Ionenbindung, ‚starke‘ Wasserstoffbrücken der Typen O-H...O, N-H...O (Energien 20 bis 40 kJ mol⁻¹), ‚schwache‘ Wasserstoffbrücken der Typen C-H...O, C-H...N, C-H...X mit X = Halogen und O-H... π (Energien 2 bis 20 kJ mol⁻¹) und andere schwache Interaktionen (X...X, N...X, S...X) ein.

Bezüglich der Packung der Moleküle im Kristall wurden Clathrate in der Form von Cavitäten, Intercalaten, Tubulaten und Cryptaten gefunden [30]. Von einem Cavitat spricht man, wenn das Gastmolekül intramolekularer in den Hohlraum der Wirtkomponente eingeschlossen wird. Befinden sich die Gäste in intermolekularen Hohlräumen, die durch die Anordnung der Wirtmoleküle gebildet werden, so handelt es sich um eine Clathratstruktur von Cryptat-Typ. Bilden die Wirtmoleküle jedoch Schichten aus, zwischen denen die Gastmoleküle eingelagert sind, so kann diese Einschlussverbindung als, Sandwich-Struktur bzw. als Intercalat eingeordnet werden. Eine andere Möglichkeit der Wirtanordnung besteht in der Ausbildung von Kanälen in denen die Gastmoleküle eingelagert sind. Solche Kristalleinschlüsse werden auch als Tubulate bezeichnet.

Wie oben erwähnt, sind Wasserstoffbrückenbindungen relativ schwache Wechselwirkungen, aber es handelt sich um gerichtete Wechselwirkungskräfte. Das führt dazu, dass mit großen, mehrere funktionelle Gruppe enthaltenden, Wirtmolekülen verschiedene Struktur motive auftreten können [48]. So können beispielweise Kristalleinschlussverbindungen in zwei Kristallstrukturen auftreten, die auf unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-Mustern beruhen. Es wird diskutiert, dass daraus die Differenzen der freien Enthalpien zwischen diesen Strukturen resultieren. Direkte experimentelle Beweise anhand gemessener thermodynamischer Daten sind jedoch nur in Ausnahmefällen vorhanden.

2.1.3. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Kristalleinschlussverbindungen

In der Literatur liegen die Schwerpunkte der Untersuchungen auf dem Gebiet der Entwicklung neuer sowie der Optimierung bekannter Wirtverbindungen und der Strukturaufklärung. Für das Verständnis der Einschlussvorgänge sind jedoch physikalisch-chemische Untersuchungen unbedingt erforderlich. Systematische Untersuchungen hierzu werden in noch viel zu geringem Umfang durchgeführt und zuverlässige Informationen über thermodynamische Daten oder Phasengleichgewichte sind nur in Ausnahmefällen verfügbar.

In den nächsten Abschnitten werden deshalb kurz verschiedene, aus der Literatur bekannte physikalisch-chemische Untersuchungen an Kristalleinschlüssen zusammengefasst.

2.1.3.1. Thermische Analyse

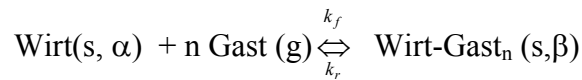
Die bisher durchgeführten Untersuchungen an Kristalleinschlussverbindungen beziehen sich im wesentlichen auf Messungen der thermische Zersetzung von Clathraten mittels Thermogravimetrie (TG), Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) oder simultaner TG-DSC [42, 48-52]. Die wichtigsten Ergebnisse von TG-DSC-Untersuchungen zeigten, dass die bei der thermischen Zersetzung auftretenden Zersetzungsstufen in der Abfolge sowie in den Massenverhältnissen mit den aus Strukturuntersuchungen bekannten unterschiedlichen Bindungsarten der Gastmoleküle im Gitter (Wasserstoffbrückenbindungen oder keine spezifische Wechselwirkung) korrelieren [42]. Bei der thermischen Zersetzung von einigen Clathraten mit einem Gastanteil höher als 1:1 konnten neue Phasen nach Entfernen eines Teils der Gäste festgestellt werden. Diese Phasen sind aber in der Regel instabil und zerfallen bei vollständiger Desorption in gastfreien Wirt und Gast.

Das Vorhandensein spezifischer Wirt-Gast-Wechselwirkungen verursacht häufig deutlich höhere Zersetzungsenthalpien sowie eine höhere thermische Stabilität, die sich in einer größeren Differenz zwischen Siedetemperatur des Gastes und Zersetzungstemperatur des entsprechenden Clathrates niederschlägt. Hohe thermische Stabilität kann aber auch durch eine besonders dichte Packung des Clathratgitters verursacht werden, ohne dass spezifische Wirt-Gast-Wechselwirkungen vorhanden sind [52].

Sorptiv gebildete Clathrate unterscheiden sich von aus Lösungen kristallisierten Proben durch eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur sowie einen breiteren Temperaturbereich der Zersetzung. Eine mögliche Ursache dafür ist das wesentlich stärker gestörte Gitter des durch Sorption aus der Gasphase erhaltenen Clathrates.

2.1.3.2. Gleichgewichtsmessungen

Die Clathratbildung durch sorptiven Einschluss aus der Gasphase kann als Phasengleichgewicht zwischen festem Wirt, festen Clathratphasen und gasförmigem Gast formuliert werden [53]:



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_p = p_{\text{Gast}}^{-n} \cdot$$

Erste experimentelle Untersuchungen hierzu wurden auf der Basis von partialdruckabhängigen Beladungsmessungen (Zusammensetzung der festen Phase) mit einer Druck-Mikrowaage [54-56] sowie mittels Dampfdruckmessungen an Clathraten [57] durchgeführt.

Die Messungen mit der Druck-Mikrowaage in den Systemen trans-9, 10-dihydroxy-9, 10-dihydroanthracene/Aceton über einen breiten Partialdruckbereich bis zum Sättigungspartialdruck des Gastes zeigten, dass die Clathratbildung im Temperaturbereich von 25 bis 50°C erst oberhalb eines Schwellpartialdruckes nahe der Sättigung beginnt [55, 58]. Das Auftreten einer ausgeprägten Hysterese zwischen steigendem und fallendem Druck weist darauf hin, dass der gemessene Schwelldruck kein Gleichgewichtsdruck ist sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit von der Kinetik bestimmt wird. Die komplizierte Kinetik dieser Festkörper-Gas-Reaktionen erschwert deshalb die Ermittlung verlässlicher Gleichgewichtsdaten auf diesem Wege erheblich.

Nassimbeni [59] beschreibt direkte Dampfdruckmessungen an einem Kristalleinschluss von bis-(9,9-dihydroxy-9,9'-difluorene) mit Ethanol der Stöchiometrie 1:0,5 bei unterschiedlichen Temperaturen. Aus den Ergebnissen berechnete er $\Delta_R H$ der Zersetzungsreaktion. Der ermittelte Wert entsprach der Verdampfungsenthalpie von Ethanol.

2.1.3.3. Kinetische Untersuchungen

Kinetische Untersuchungen der Einschlussbildung bzw. -zersetzung können wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus der Clathratbildung vermitteln.

Caira et. al [60, 61] haben mittels einer gravimetrischen Apparatur [61] und einer Quarzmikrowaage [60] die Kinetik der Einschlussbildung an mehreren Beispielen untersucht. In Abbildung II-5 sind typische Kurve aus diesen Untersuchungen dargestellt. So nimmt die Einschlussgeschwindigkeit in der Regel mit steigendem Partialdruck zu. Besonders interessant ist die Tatsache, dass die Geschwindigkeit der Einschlussbildung bei einem gegebenen Druck mit steigender Temperatur abnimmt (Anti-Arrhenius Verhalten). Diese Befunde weisen darauf hin, dass Adsorptionsvorgänge des Gastes an der Wirtoberfläche eine wesentliche Rolle bei der Einschlussbildung spielen. Darüber hinaus erfordert dies neue Wege für die Auswertung solcher kinetischer Messergebnisse.

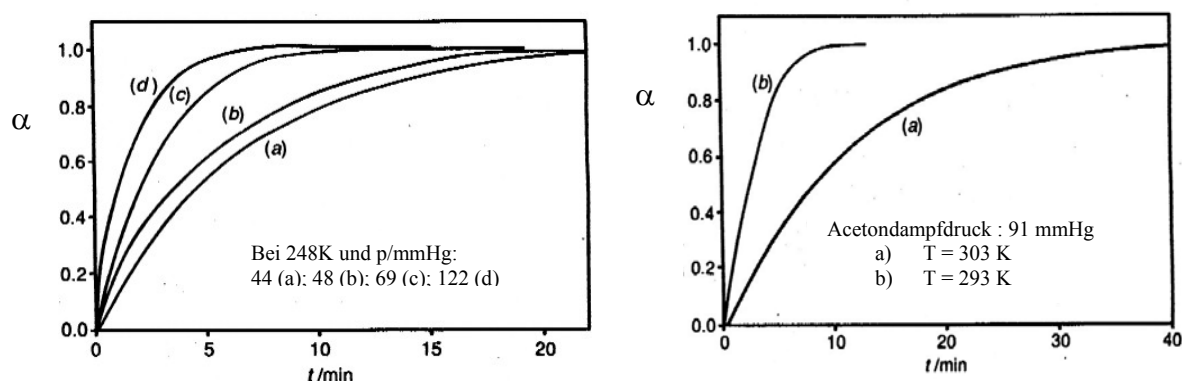


Abb.II-5: Isotherme Kinetik der Clathratbildung von *trans-9,10-hydroxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracene* (Wirt) und Acetondampf (Gast)[61]

Die Kinetik der isothermen Clathratzerersetzung ist in [62-64] mittels Thermogravimetrie (TG) untersucht worden. Die experimentellen Daten wurden anhand verschiedener kinetischer Modelle approximiert, die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und die Reaktionsordnung bestimmt sowie aus den Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen Aktivierungsenergien berechnet. Im Ergebnis dieser Analyse wurden mögliche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.

Insgesamt muss eingeschätzt werden, dass die Auswertung und Diskussion der kinetischen Untersuchungen zur Kristalleinschlussbildung bzw. -zersetzung kompliziert sind, da die Prozesskinetik stark durch die Beschaffenheit der Proben (Partikelgröße, Kristallinität u.ä.)

beeinflusst wird und die Differenzierung zwischen den Modellansätzen häufig nicht eindeutig ist [65]. Es erscheint gegenwärtig nicht möglich, allein aus thermoanalytischen Messungen verlässliche Aussagen zu den komplexen Mechanismen der Kristalleinschlussbildung abzuleiten.

2.1.3.4. Phasenveränderungen bei tiefen Temperaturen

Relativ häufig kommen die Gastmoleküle im Kristallgitter in mehr als einer kristallographisch unabhängigen Orientierung oder Konformation vor. Dieses Phänomen wird als Fehlordnung beschrieben. Die verschiedenen Gastmolekülpositionen sind statistisch im Kristall verteilt. Es zeigte sich, dass diese Fehlordnungen häufig unterhalb bestimmter Temperaturen nicht mehr auftreten [66]. Dies kann als Einfrieren der Beweglichkeit des Gastes im Kristallgitter interpretiert und mittels Festkörper-NMR [67, 68], Neutronenstreuung [69], Röntgendiffraktometrie [70] oder Kalorimetrie (Wärmekapazitätsänderung) [69, 71] bei tiefen Temperaturen untersucht werden.

So zeigen zum Beispiel viele konventionelle Harnstoff-Einschlussverbindungen [70] entsprechende Phasenveränderungen bei tiefer Temperatur, z.B. Hexadekan/Harnstoff bei ca. 150 K und 1,10-dibromdekan/Harnstoff bei ca. 143 K. Auch bei sogenannten WERNER-Clathraten wurden Anomalien in der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen gefunden und mit der Änderung von Bewegungszuständen der Gastmoleküle (Xylen) erklärt [72].

Abgeleitet aus diesen Ergebnissen erscheinen kalorimetrische Messungen bei tiefen Temperaturen als aussichtsreich, um zum tieferen Verständnis der Wirt-Gast Wechselwirkungen in Kristalleinschlüssen beizutragen.

2.1.4. Anwendungen von Kristalleinschlussverbindungen

Aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eröffnet sich ein breites Anwendungsfeld für Kristalleinschlussbildner. In der Literatur werden zahlreiche Anwendungsbeispiele bzw. -möglichkeiten beschrieben [73-75], wobei die wichtigsten im folgenden kurz dargestellt werden. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, dass die meisten Wirtmoleküle präparativ leicht zugänglich sind [23] und eine relativ einfache Anpassung an neue Problemstellungen möglich ist.

2.1.4.1. Sensorik

Die Detektion flüchtiger organischer Verbindungen (VOC, *volatile organic compounds*) in Analytgasen ist eine aktuelle Aufgabenstellung der chemischen Sensorik. Es existiert eine Vielzahl organischer und anorganischer Rezeptorsubstanzen, die als Erkennungssysteme getestet wurden. Anorganische Beschichtungen werden bei Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius betrieben und können schon niedrige Konzentrationen flüchtiger Kohlenwasserstoff nachweisen, zeigen ihnen gegenüber aber nur eine geringe Selektivität. Organische Schichten werden hingegen nahe Raumtemperatur eingesetzt und zeigen bei der Detektion von VOCs oft eine bessere Selektivität [13, 76, 77].

Die hier im Mittelpunkt stehenden organischen Kristall-Wirtverbindungen (Clathratbildner) bilden eine neue Klasse von aussichtsreichen Rezeptormolekülen. Sie wurden bisher vor allem als Beschichtung für Quarz-Mikrowaagen (QMB) [77] und thermochemische Sensoren [43, 78, 79] untersucht.

Durch gezieltes Moleküldesign und supramolekulares Engineering konnten Wirtstrukturen, die sich prinzipiell als Sensorbeschichtungen eignen, bereitgestellt werden [80]. Eine relativ gut untersuchte Modellverbindung ist das Wirtmolekül 2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl (BP) [81, 82]. In Bezug auf einen Einsatz dieser Wirtverbindung als Rezeptormaterial in massensensitiven, kapazitiven und thermochemischen Sensoren liegen zahlreiche Untersuchungen vor [43, 76-84].

Die Wirtverbindung BP reagiert sensitiv gegenüber verschiedene Lösungsmitteldämpfen (mit Ausnahme von Ethanol), wobei der Einschluss im Verhältnis ganzer Zahlen erfolgt [83, 84].

Die Bildung eines Aceton-Clathrates des Wirtes BP nach Überleiten von Acetondampf mit hoher Konzentration über einen mit BP beschichteten thermochemischen Sensor wurde in [79] beschrieben. In [43] konnte nachgewiesen werden, dass die Clathratbildung ab Erreichen eines Schwelldruckes in einem Schritt bis zum vollständigen Umsatz abläuft. Der Schwellpartialdruck liegt jedoch weit oberhalb des für Sensorzwecke relevanten Konzentrationsbereiches. Bei sehr niedrigen Konzentrationen wird das Sensorsignal offensichtlich nur durch Wechselwirkungen des Analyten mit der Rezeptoroberfläche erzeugt. Daraus folgt die Schlussfolgerung [45], dass für eine nachhaltige Anwendung von selektiven Clathrateinschlüssen für Chemosensoren entsprechende Wirtverbindungen mit permanenten Porenstrukturen entwickelt werden müssen.

2.1.4.2. *Trennprozesse*

Die Fähigkeit von Clathratbildnern zum selektiven Einschluss von Gastmolekülen bei der Kristallisation aus Lösungen eröffnet neue Möglichkeiten für effektive und schonende Trennverfahren.

So berichten Worsch und Vögtle [85] über die Nutzung von Kristalleinschlüssen zur Enantiomerentrennung aus Racematen durch selektive Kristallisation. Hier wird ausgenutzt, dass chirale Wirtverbindungen immer in chiralen Kristallgittern kristallisieren. Eines der beiden Enantiomere kann dann selektiv in das Kristallgitter eingelagert werden. Dabei ist besonders vorteilhaft, dass die Wechselwirkungen zwischen Wirt und chiralen Gastmolekülen im Gegensatz zur klassischen Racematspaltung weder ionisch noch kovalent sind. Charakteristische Merkmale von Trennverfahren auf der Basis von Kristalleinschlüssen sind [85]:

- kein oder geringer Substanzverlust - die Wirtverbindung kann recycelt werden
- milde Bedingungen - keine hohe Temperatur, keine starke Base oder Säure erforderlich
- Unabhängigkeit von komplementären funktionellen Gruppen bei Wirt- und Gastmolekülen. Bei Gastverbindungen können funktionelle Gruppen auch völlig fehlen.

Korkas et.al. [86] berichten ebenfalls über erfolgversprechende Racematspaltungen durch Kristalleinschlussverbindungen. Hier wurden mittels einfach zugänglicher chiroselectiver Clathratbildner neue Methoden der Racematspaltung entwickelt. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass enantiomerenreine Wirtverbindungen Kristallgitter mit enantiomorphen Hohlräume ergeben. Die Einlagerung von chiralen (racemischen) Gastmolekülen führt zur Ausbildung diastereomerer Einschlussverbindungen, die sich naturgemäß in ihren physikalischen Eigenschaften, also auch in ihrer Löslichkeit unterscheiden und deshalb trennbar sind. Zur Enantiomerentrennung von verschiedenen cyclischen Ethern, Alkoholen, Aminen, Ketonen und Lactonen sind die untersuchten Wirtverbindungen in [87] zu finden.

2.1.4.3. Nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften kristalliner Einschlussverbindungen

Die üblichen Wechselwirkung des Lichts mit der Materie, wie Refraktion, Reflektion und Diffraction sind linear, d.h. die Stärke des Effektes ändert sich mit der Lichtintensität. Durch Wechselwirkung eines starken elektromagnetischen Feldes (z.B. Laserstrahls) mit einem Molekülensemble wird eine Polarisierung dieses Teilchens oder Mediums erzeugt. Dies ist die Ursache für nichtlineare optische Eigenschaften [88]. Verbindungen, die eine große Polarisierbarkeit aufweisen, zeigen in der Regel auch starke makroskopische nichtlineare optische (NLO)-Effekte [89, 90]. Ein großes praktisches Interesse für Kristalle mit NLO-Eigenschaften resultiert aus der modernen Lasertechnik, z.B. die Möglichkeit zur einfachen Frequenzverdopplung.

Organische supramolekulare Kristalleinschlüsse stellen neue potenzielle NLO-Materialien mit enormer Bedeutung dar, da die Möglichkeit zur massgeschneiderten Einstellung gewünschter Eigenschaften besteht. Hulliger u.a. [41] sowie Müller und Weber [91] berichten über entsprechende organische Kristalle (Abb. II-6), die NLO Eigenschaften besitzen. Außerdem wurden Kristalleinschlüsse mit NLO-aktiven Gastmolekülen erfolgreich untersucht [92-98].

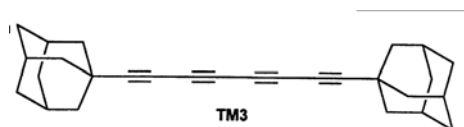


Abb. II-6: 1,8-Bis(1-adamantyl)octa-1,3,5,7-tetrayn (TM3)[91]

2.1.5 Die Wirtverbindung 2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl (BP)

Die Wirtverbindung 2,2-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl (BP) ist eine relativ gut untersuchte Prototyp-Verbindung, die durch sperrige Substituenten (Fluorenyl-Einheit), ein relativ starres Molekülgerüst (Biphenyleinheiten) und funktionelle Gruppen (Hydroxyl-Funktion), die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, charakterisiert ist.

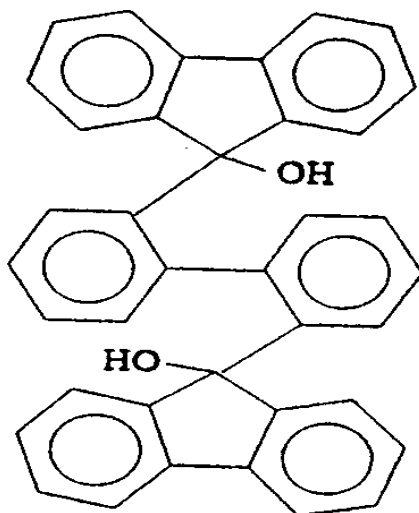


Abb. II-7: Wirt 2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl [22]

Daher ist sie als stoffliche Basis für diese Arbeit besonders geeignet.

Die Wirtverbindung BP existiert in racemischer Form. Untersuchungen der Einschussfähigkeit an dieser Wirtverbindung zeigten, dass beide Formen gleiches Einschussverhalten gegenüber nicht-chiralen Gastmolekülen aufweisen [99].

Die Hydroxylgruppen sind exoorientiert und stehen für Wirt-Gast-Wechselwirkungen zur Verfügung [43]. Wirt-Wirt-Wechselwirkungen werden durch die Abschirmung der funktionellen Gruppen bewusst unterbunden. Der gastfreie Wirt konnte bisher nicht als Einkristall erhalten werden, so dass die genaue Kristallstruktur nicht bekannt ist [54]. Aufgrund schlechter Kristallinität des Wirtes erhält man je nach Art der Vorbehandlung z.T. sehr unterschiedliche Röntgendiffraktogramme, die sich nicht nur in Intensität und Linienbreite sondern auch in der Lage der Reflexe unterscheiden.

Dagegen sind zahlreiche Arbeiten über Kristalleinschlussverbindungen von BP bekannt. Von Wierig u.a. [22, 100] wurde Einschussverbindungen von BP aus vielen verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert. Das Spektrum der eingeschlossenen Gäste reicht von polar protischen über dipolar-aprotische, C-H-acide, bis hin zu alipatischen (primär, sekundär, tertiär) und alicyclischen Aminen. Die Wirt-Gast-Stöchiometrie beträgt in den meisten Fällen 1:2. Darüber hinaus wurde auch die Einschussfähigkeit gegenüber Gastdämpfen untersucht. In Tabelle II-1 sind einige Ergebnisse bezüglich Einschussstöchiometrie der gefundenen Clathrate aus gesättigter Gasphase und Lösung aufgelistet.

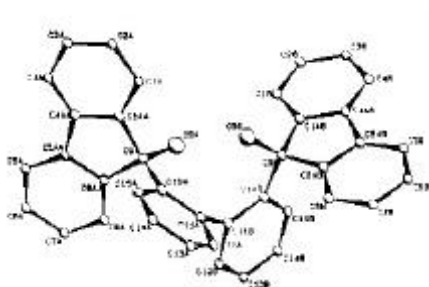
Tabelle II-1: *Einschlussstöchiometrien von Clathraten des Wirtes BP mit ausgewählten Gastverbindungen*

Verfahren VOC	Aus Lösung [100]	Aus gesätt. Gasphase [84]
Benzen	-	1:1
Toluen	n.a.	k.E
Xylen	1:1	k.E.
Cyclohexan	-	3:1
Chloroform	-	k.E.
Diethylether	1:1	1:1
Methanol	1:2	1:3
Ethanol	1:2	1:2
Aceton	1:1 / 1:2	1:1,8
Acetonitril	1:2	1:1
Dioxan	1:2	1:2

k.E.= kein Einschluss - = nicht untersucht n.a = nicht auskristallisiert

In vielen Fällen sind die Einschlussstöchiometrien von kristallisierten und sorptiv hergestellten Clathraten identisch. Es treten aber auch Unterschiede auf, die auf die Existenz mehrerer Phasen hinweisen. Im Fall gleicher Stöchiometrien ist nicht erwiesen, dass es sich auch um gleiche Kristallstrukturen handelt.

Von den Einschlüssen der BP-Wirtverbindung gelang bisher die Röntgenstrukturanalyse der Clathrate mit Acetonitril (1:1), Cyclohexanon (1:2), Di-n-propylamin (1:1), und Dimethylformamid (1:2) als Gast [99]. Die thermische Zersetzung dieser Einschlussverbindungen wurde auch ausführlich beschrieben. Die Wirtmoleküle im Clathratgitter zeigen eine verdrillte Konformation, die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Hydroxylgruppen des Wirtes stabilisiert ist (Abb.II-8).

**Abb.II-8:** *Molekülkonformation des Wirtes in Clathraten [52, 99]*

Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wirt und Gast wurde in allen Einschlussverbindungen mit Acetonitril, Cyclohexanon, Di-n-propylamine, und Dimethylformamide gefunden.

Ähnliche geometrische und Bindungsverhältnisse wurden im Clathrat BP-Diethylether (Et_2O) gefunden. Die Struktur und thermische Zersetzung des BP- Et_2O -Clathrats mit einer Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1 wurden in [52] beschrieben. Bemerkenswert ist der stabile Einschluss von Diethylether, der in freiem Zustand leichtflüchtig ist und einen Siedepunkt bei 34-35°C besitzt. Diethylether wird sehr fest im Gitter gebunden. Zur Entfernung der Gastes muss das Clathrat längere Zeit auf 80°C erhitzt werden. Die hohe thermische Stabilität dieser Einschlussverbindung wird im wesentlichen auf die sehr dichte Kristallpackung mit geschlossenen Hohlräumen (Cavität) zurückgeführt, die eine Diffusion nach aussen verhindert.

Für eine Auswahl repräsentativer Lösungsmittel als Gastkomponente [42, 54] wurde die Einschlussenthalpie und die aus der Gasphase maximal aufgenommene Gastmenge mittels simultaner, isothermer TG-DSC ermittelt. Die gastbezogene Einschlussenthalpie lag im Bereich von -45 bis -60 kJmol^{-1} und war insbesondere bei nachgewiesenen spezifischen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast größer als die molare Verdampfungsenthalpie. Mikrogravimetrische Messungen in Abhängigkeit vom Partialdruck des Gastes zeigten, dass die Clathratbildung erst oberhalb 70% des Sättigungsdampfdruckes des Gastes (Aceton) auftrat.

2.2. Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von Kristalleinschlussverbindungen

Die Eigenschaften von Kristalleinschlussverbindungen können durch Anwendung einer Vielzahl experimenteller Methoden bestimmt werden, die Informationen zur

- Struktur
- Thermodynamik
- Kinetik

liefern [53].

2.2.1. Kristallstrukturanalyse

Viele makroskopische Eigenschaften von Einschlussverbindungen werden von ihren molekularen Strukturen determiniert [101]. Zum Beispiel können aus Erkenntnissen über das Vorhandensein intermolekularer Wechselwirkungen und über die Topologie der Wirt-Gast-Einheiten Aussagen über die thermische Stabilität dieser Einschlüsse sowie Bildungs- und Zersetzungsmechanismen abgeleitet werden.

2.2.1.1. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse von Einschlussverbindungen ist die Hauptquelle von exakten Daten über die Geometrie von Wirt-Gast-Verbindungen im festen Zustand [102]. Eine Kristallstrukturanalyse [103] liefert Informationen über die Kristallklasse, Gitterkonstanten (Zellachsen a , b , c , und Winkel α , β , γ) der Elementarzelle sowie die Atomkoordinaten mit ihren Standardabweichungen. Die Gitterkonstanten ergeben sich aus den Winkelwerten (2θ), also aus Lage und Richtung der Reflexe [104]. Das exakte Lokalisieren des Wasserstoffatoms ist sehr schwierig wegen des einzigen Elektrons. Hierfür bedient man sich Programme, die nach geometrischen und chemischen Faktoren die Lage der Wasserstoffatome modellieren. Auf eine Verfeinerung der Wasserstoffatome wird generell verzichtet.

Die Bestimmung der Kristallstruktur aus Beugungsdaten kann in drei Schritte aufgeteilt werden [105]:

1. Bestimmung der Elementarzelle („Indizierung“) und der Symmetrie (Zuordnung der Raumgruppe).
2. Lösung der Struktur
3. Verfeinerung der Struktur.

Zur Bestimmung der Elementarzelle ist lediglich die Kenntnis der Lage der Beugungsmaxima notwendig, zur Zuordnung der Raumgruppe, zur Lösung der Struktur und zur Strukturverfeinerung hingegen auch ihre relativen Intensitäten. Es ist das Ziel der Strukturlösung, eine ungefähre Kristallstruktur zu beschreiben, ohne das man zunächst die Lage der Atome, Ionen, oder Moleküle in der Elementarzelle kennt. Durch Verfeinerung dieses Strukturmodells kann man im Vergleich mit den experimentellen Beugungsdaten eine Struktur guter Qualität erhalten, wenn die ungefähre Struktur der wahren Struktur hinreichend gut nahe kommt.

Die Datensammlung der Einkristallanalyse am Diffraktometer ist sehr aufwendig und benötigt Einkristalle mit ausreichender Qualität. Außerdem muss der Kristall über die gesamte Messzeit stabil sein. Bei Einschlussverbindungen ist deshalb oft eine Kühlung des Kristalls erforderlich, um die Zersetzung (Gastabgabe) zu verhindern.

Stehen keine Einkristalle zur Verfügung oder sollen lediglich Phasen identifiziert bzw. Strukturänderungen verfolgt oder detektiert werden, ist die Röntgen-Pulverdiffraktometrie eine geeignete Alternative. Die Lage, Intensität und Breite der Beugungsreflexe liefert Informationen zur vorliegenden Raumgruppe sowie zu den Daten (Größe und Winkel) der Elementarzelle. Auf der Basis neuer Entwicklungen ist es auch möglich, die exakte Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten zu bestimmen [106]. Bei der weiterentwickelten Rietveld-Verfeinerung einer Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten [107, 108] wird jeder Punkt des digitalisierten Pulverbeugungsprofils als individuelle Intensitätsmessung betrachtet. Es wird nun mit einem aufwändigen Computerprogramm versucht, das experimentell ermittelte Diffraktogramm mit einem auf Strukturparametern beruhenden Modell optimal zu beschreiben und damit die Feinstruktur zu ermitteln. Bei sehr großen Elementarzellen mit vielen Atomen, wie bei den hier verwendeten Clathraten, ist diese Methode jedoch noch nicht ausgereift.

Relativ häufig eingesetzt wurde die Pulverdiffraktometrie zur Verfolgung struktureller Veränderungen bei Phasenumwandlungen der Clathrate [103], insbesondere in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie zur Identifizierung von Clathratphasen. Dabei wurde aus vorliegenden Strukturdaten ein Diffraktogramm berechnet, das mit experimentell bestimmten Pulverdiffraktogrammen verglichen wurde [109].

2.2.1.2. Festkörper-NMR Untersuchungen

Der Einsatz der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Einschlussverbindungen stellt eine wichtige Ergänzung zur Röntgenstrukturanalyse dar, da diese Methode Informationen zum dynamischen Verhalten der Gastmoleküle im Festkörper liefern kann. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Rotationsbewegungen von Gastmolekülen (10^4 - 10^8 Hz, ^2H -Linienformanalyse) zu detektieren [110]. Auf grund der relativ aufwändigen apparativen Voraussetzungen wird diese Methode vergleichsweise selten verwendet. Es gibt einige detaillierte Untersuchungen (^2H -Linienformanalyse) an Harnstoff-, Thioharnstoff-, Dianin- und ähnlichen Einschlüssen [111].

Von Haase [112] wurden ^2H NMR-Methoden auf ihre Eignung für die Charakterisierung der Gastdynamik in Kristall-Einschlussverbindungen untersucht. Dabei wurde überprüft, ob deuterierte Gastmoleküle in den Modellsystem fixiert sind oder frei rotieren können. Als Modellsysteme wurden Einschlüsse des 9,9'-Dyhydroxy-9,9'-bifluorens, des Trinaphthylsilanols und der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgreich untersucht.

Ausgehend von der Aufgabenstellung dieser Arbeit, sollte die Festkörper-NMR-Spektroskopie wertvolle Informationen zu den Beweglichkeiten der Gastmoleküle in den zu untersuchenden Kristalleinschlüssen liefern.

2.2.2. Thermodynamische Untersuchungsmethoden

Für thermodynamische Untersuchungen an Kristalleinschlussverbindungen werden in der Literatur eine Reihe von Methoden beschrieben. In den nächsten Abschnitten werden die für diese Arbeit interessanten Methoden kurz diskutiert.

2.2.2.1. TG, DSC, TG-DSC

Die Thermogravimetrie (TG) und die Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC) sind die am häufigsten eingesetzten Methoden für die quantitative Untersuchung der thermischen Stabilität von Kristalleinschlussverbindungen [56]. Die Thermogravimetrie [113] registriert die Masseänderungen einer Probe, welche einer (meist linearen) Aufheizung unterworfen wird. Die TG ist eine gute Methode zur Bestimmung von Wirt:Gast-Stöchiometrien in

Einschlussverbindungen [53]. Der Verlauf der Masseänderung wird meist als relative Änderung (in %) im Vergleich zur Anfangs-Probemasse dargestellt [114].

Die Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC) [113] ist eine verbreitete Methode zur quantitativen Messung des Wärmeaustausches, der bei Veränderungen in der Probe stattfindet. Das Funktionsprinzip ist die Messung des Wärmeflusses zwischen der Probe und einer inerten Referenzprobe in Abhängigkeit von einem (meist linearem) Temperaturprogramm [115-117]. Reaktionen oder Phasenumwandlungen in der Probe (z.B. thermische Zersetzung der Clathrate, Gasteinschluss aus der Gasphase) verursachen einen Peak in der Wärmeflusskurve, dessen Fläche der entsprechenden Enthalpieänderung entspricht [118]. Die Prinzipien der thermischen Analyse und ihrer Anwendung sind gut bekannt und in verschiedenen Übersichten und Monographien beschrieben [119-121].

Besonders geeignet für experimentelle Untersuchungen an Einschlussverbindungen ist die Kopplung von Thermogravimetrie und dynamischer Differenzkalorimetrie (TG-DSC). Die simultane Messung von Masseänderung und Wärmefluß liefert Informationen zur Einschlussstöchiometrie und -enthalpie unter identischen Bedingungen und ermöglicht dadurch die exakte Ermittlung molarer Größen [54].

Neben den oben genannten thermischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur können TG-DSC-Geräte auch für isotherme Messungen eingesetzt werden, z.B. für isotherme Einschlussmessungen. Die Anwendung der TG-DSC Technik in isothermer Betriebsart hat weiterhin den Vorteil, dass genaue Messungen der molaren Einschlussenthalpie möglich sind.

Prinzipiell lassen sich durch Untersuchungen an Einschlussverbindungen mit Methoden der thermischen Analyse Aussagen zu folgenden Problemen ableiten:

- thermische Stabilität und Zersetzungsverhalten
- Zusammensetzung (Wirt/Gast-Stöchiometrie)
- Einschlussverhalten (Enthalpie, Kinetik)
- Phasenumwandlungen
- Polymorphie bzw. Pseudopolymorphie

2.2.2.2. Dampfdruckmessungen

Zur Messung des Dampfdrucks kristalliner Einschlussverbindungen haben Nassimbeni et.al. [56] eine Dampfdruck-Apparatur entwickelt. Dabei wird der Dampfdruck statisch gemessen. Mit diesem Gerät kann der Dampfdruck der Einschlussverbindungen mit verschiedenen, leicht flüchtigen Gästen bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Voraussetzung ist, dass diese Verbindungen über den entsprechenden Temperaturbereich stabil sind. Mit Hilfe dieser Untersuchungen lassen sich die ΔH° und ΔS° durch graphisches Auftragen von $\lg p$ gegen $1/T$ ermitteln.

2.2.2.3. Wärmekapazitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Phasenumwandlungen in Clathraten bei tiefen Temperaturen, berichten Matsuo u.a. [72, 122, 123] über Wärmekapazitätsmessungen mit einem adiabatischen Kalorimeter. Bei Wärmekapazitätsmessungen mit einem adiabatischen Kalorimeter befindet sich die Probe in einer Umgebung, deren Temperatur zu jedem Zeitpunkt der Proben temperatur entspricht. Es wird die Temperaturänderung dT der Probe gemessen, die von einer genau bekannten, der Probe zugeführten, elektrischen Energie dq verursacht wird. Der Quotient dq/dT ist die Wärmekapazität der Probe bei der Messtemperatur T .

2.2.2.4. Lösungskalorimetrie und Möglichkeiten zur kalorimetrischen Bestimmung der Kristallisationsenthalpie

Die Kristallisationsenthalpie ist eine wichtige Größe für das Verständnis und damit für die gezielte Steuerung von Kristallisationsprozessen.

Die molare Kristallisationsenthalpie $\Delta_K H_b$ des Stoffes b entspricht der Enthalpieänderung beim Übergang eines Moles des Stoffes b aus einer gesättigten Lösung in den festen, kristallinen Zustand. Diese Größe entspricht der negativen partiellen molaren

Lösungsenthalpie des Stoffes b in der gesättigten Lösung [124] und kann kalorimetrisch auf drei verschiedenen Wegen ermittelt werden:

- a). durch Messung der integralen molaren Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration und Berechnung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigung
- b) durch quasi-differentielle Messung der Auflösung sehr nahe der Sättigung (direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie [124-126])
- c). durch die direkte kalorimetrische Verfolgung des Kristallisationsvorganges.

Die Kristallisation kann ausgelöst werden durch:

- die Zugabe von Impfkristallen in eine übersättigte Lösung unter isothermen Bedingungen [127]
- eine definierte Abkühlung einer gesättigten Lösung z.B. in einem DSC-Gerät [124,125]

Die Auswahl der Methode muss nach den spezifischen Eigenschaften des stofflichen Systems erfolgen bzw. nach der zur Verfügung stehenden kalorimetrischen Messtechnik.

Die Messung der integralen molaren Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration ist sehr zeitaufwändig, dafür aber universell einsetzbar. Oft ist jedoch die Extrapolation auf die Sättigungskonzentration unzuverlässig. Die direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration ist als relativ genau und schnell einzuschätzen. Schwierigkeiten treten immer dann auf, wenn die Lösegeschwindigkeit gering ist, da sich dann die Auswertung der kalorimetrischen Messkurven schwierig gestaltet und die Fehler größer werden. Die direkte Messung der Kristallisationsenthalpie ist oft praktisch schwer zu realisieren. Außerdem bereitet meist die genaue Bestimmung der auskristallisierten Menge Schwierigkeiten. Ein Vorteil der direkten Messung ist die Möglichkeit zur Ableitung von Aussagen zur Kristallisationskinetik.

Für eine Reihe anorganischer Salzhydrate [128] und für einige organischen Molekülkristalle [125, 126] liegen Ergebnisse und Erfahrungen vor. Für organische Einschlussverbindungen sind bisher noch keine einschlägigen Untersuchungen bekannt. Generell ist der Kristallisationsprozess bei organischen Verbindungen nur wenig untersucht und sollte deshalb Gegenstand dieser Arbeit sein.

2.2.3. Kinetische Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der Kinetik von Einschluss- oder Zersetzungsreaktionen von Clathraten wurden mikrogravimetrische (Magnetschwebewaage, QMB) [57, 59] oder thermogravimetrische Methoden eingesetzt [52-56, 60, 99]. Es sind isotherme als auch nicht-isotherme kinetische Messungen durchgeführt worden.

Bei isothermen Einschlussmessungen wurde eine Probe der Wirtverbindung in einer Mikrowaage einem definierten Luft-Gast-Gemisch ausgesetzt. Die aus dem Einschluss des Gastes resultierende Masseänderung wurde während des Experimentes durchgehend in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

Zur Untersuchung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Einschlussverbindungen kamen sowohl die isotherme Methode (wie Einschlussmessungen, nur Chlathratprobe und reine Luft) bei ausgewählten Temperaturen als auch eine nichtisotherme Methode (TG-Messung bei linearer Aufheizung) zum Einsatz [56].

Bei den isothermen Methoden wird eine Serie von Masseänderungs-Zeit-Kurven erhalten, die in Form von Umsatz (α) –Zeit-Kurven zusammengestellt werden. Anschließend erfolgt die Anpassung eines geeigneten kinetischen Modells, das die gesuchten kinetischen Parameter Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie liefert. Aus diesen Daten werden Schlussfolgerungen bezüglich des Reaktionsmechanismus abgeleitet.

Nichtisotherme, thermogravimetrische Zersetzungsmessungen liefern den Masseverlust in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit und werden in der Regel bei verschiedenen Heizraten durchgeführt. Nichtisotherme Messungen sind zwar insgesamt schneller, in der Regel aber weniger verlässlich. Die Messkurven werden mit erweiterten kinetischen Modellansätzen ausgewertet, die der sich ändernden Temperatur während der Messung Rechnung tragen [53, 56, 101].

Generell sollten kinetische Messungen an so komplexen heterogenen Systemen wie den Kristalleinschlüssen mit größter Vorsicht durchgeführt und vor allem diskutiert werden, da sehr viele Einflussfaktoren zu berücksichtigen sind und die Gefahr von Fehlinterpretationen sehr groß ist.

3. Verwendete Chemikalien und experimentelle Methoden

3.1. Darstellung der Clathrate

3.1.1. Verwendete Substanzen

Als Modell-Wirtverbindung wurde 2,2-bis(-9-hydroxy-9-fluorenol)biphenyl (siehe 2.1.5) eingesetzt. Diese Verbindung wurde im Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg (Arbeitsgruppe Weber) synthetisiert, durch Umkristallisation gereinigt, charakterisiert und mit einer Reinheit > 99% in mehreren Chargen zur Verfügung gestellt. Vor Verwendung der Wirtverbindung wurde sie auf eventuelle Lösungsmiteleschlüsse mittels Thermogravimetrie kontrolliert. Die Gastsubstanzen Aceton (Merck KgaA, Darmstadt) und Chloroform (Carl Roth GmbH + Co, Karlsruhe) wurden als p.A. Chemikalien ohne weitere Reinigung verwendet.

3.1.2. Ko-Kristallisation

Kristallisation unter gleichgewichtsnahen Bedingungen

Konzentrierte BP-Lösungen wurden in Probegläsern von 20 mL Volumen durch kontrolliertes langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei konstanter Temperatur zur Kristallisation gebracht. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels wurde durch kleine Löcher im Deckel der Probegläser auf ca. 50 mg/h eingestellt. Um die erwartete Kristallisation verschiedener Clathratphasen in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, wurden diese Kristallisationsexperimente im Temperaturintervall zwischen -20°C und 45°C in Abständen von 5K durchgeführt. Die Temperierung erfolgte in einem Kryostat Fisherbrand FBC 635 (Fisher Scientific). Die entstandenen Kristalle wurden anschließend thermogravimetrisch und röntgenografisch charakterisiert.

Kristallisation unter Nichtgleichgewichtsbedingungen

Um auch thermodynamisch instabile Clathratphasen herstellen zu können bzw. deren Existenz zu erkennen, wurden Kristallisationen bei großen Übersättigungen durchgeführt. Die Realisierung erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen. Im ersten Fall wurden bei ca. 50°C gesättigte Lösungen in geschlossenen Probegläsern mit Eis oder durch Eintauchen in den

Kryostat ($\vartheta = -10^{\circ}\text{C}$) schnell abgekühlt. Im zweiten Fall wurde die bei 50°C gesättigte Lösung in ein offenes Becherglas gegeben, wo das Lösungsmittel schnell verdampfte. In beiden Fällen erfolgte eine rasche Trennung der gebildeten Kristalle von der Mutterlauge, um eine Umwandlung in stabile Phasen zu vermeiden. Die so gewonnenen Kristalle wurden trocken in geschlossenen Probegläsern im Kühlschrank aufbewahrt. Die Charakterisierung der Kristalle erfolgte ebenfalls mittels Thermoanalyse und Röntgenstrukturanalyse.

3.1.3. Einschluss des Gastes aus der Gasphase und isotherme Zersetzung

Für Einschlussuntersuchungen aus der Gasphase fand die simultane Thermogravimetrie-Differenzkalorimetrie (TG-DSC) Anwendung. Diese Methodenkombination bietet die Möglichkeit, sowohl den Massezuwachs durch Einschlussbildung (Stöchiometrie) als auch die dabei ausgetauschte Wärmemenge (Einschlusenthalpie) gleichzeitig zu ermitteln. Für die Messungen stand ein Gerät des Typs TG-DSC 111 der Firma Setaram (Frankreich) zur Verfügung, dessen Gasversorgungssystem für Untersuchungen mit organischen Dämpfen modifiziert wurde. In die Spülgasversorgung (Argon, $\dot{v}=1\text{ l/h}$) war ein thermostatisierbarer, mit flüssigem Aceton bzw. Chloroform gefüllter Sättiger eingebaut, der mit einem Probeventil zu- oder abgeschaltet werden konnte. Details dazu sowie zur Durchführung der Experimente sind in [42, 130] näher beschrieben. Die Messungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Messtemperatur/Modus:	25°C / isotherm,
Temperatur des Sättigers:	18°C oder 23°C ,
Einwaage BP:	3-5 mg,
Tiegel:	offene Aluminiumtiegel.

Die hohe Konzentration des Gastes in der Gasphase nahe dem Sättigungspartialdruck war für eine schnelle und vollständige Einschlussreaktion erforderlich [42]. Messungen zur isothermen Zersetzung wurden im Anschluss an eine Einschlussmessung durch Rückschaltung auf reines Argon als Spülgas gestartet.

Die Nachweisgrenzen der Apparatur in diesem Modus betragen bei Masseänderungen $5\text{ }\mu\text{g}$ und bei Wärmeleistungen $10\text{ }\mu\text{W}$. Damit waren die Einschlussstöchiometrie und die Einschlusenthalpie mit relativen Fehlern $<2\%$ bestimmbar. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit der von Setaram mitgelieferten Gerätesoftware bzw. dem Programm

TAWIN der Fa. Linseis, Germany. Die Richtigkeit der Messungen (Gerätekalibrierung) wurde mittels Referenzproben (Schmelzen von Gallium und Indium) bzw. Vergleich mit einer kalibrierten Mikrowaage abgesichert.

3.2. Strukturuntersuchungen

3.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe eines CAD4-Einkristall-Vierkreisdiffraktometers der Firma ENRAF-NONIUS, Delft (Niederlande) unter Nutzung von MoK_{α} - ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) und CuK_{α} - ($\lambda = 154.178 \text{ pm}$) Strahlung durchgeführt. Die Messungen sowie die Analyse der Kristallstrukturen wurden gemeinsam mit Dr. K. Beketov (BP/Ac-Clathrate) bzw. Dr. W. Seichter (BP/Chloroform-Clathrate) aus dem Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Bei Raumtemperatur instabile Kristalle wurden bei -90°C gemessen. Zur Strukturlösung kamen folgende Programme zum Einsatz:

- Direkte Methoden mit SHELXS-86 [131]
- Strukturverfeinerung mit SHELXL-93 [132]

3.2.2. Pulverdiffraktometrie

XRD Untersuchungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der TU Freiberg mit einem Pulver-Diffraktometer D 5000 (Siemens, Germany) unter Nutzung von CuK_{α} -Strahlung durchgeführt. Für temperaturabhängige Messungen stand eine Kapillartechnik mit geregelter Ofen (Raumtemperatur bis 1000°C) bzw. Cryojet-Kühlsystem (-150°C bis Raumtemperatur, Oxford Instruments, UK) zur Verfügung. Als Strahlungsdetektor diente ein positionssensitiver Detektor PSD-50M (Braun, Germany). Die Messtemperaturen wurden am Ofenregler gesetzt und nach Temperaturkonstanz (etwa 20 Minuten) das Diffraktogramm aufgenommen. Routinemessungen bei Raumtemperatur erfolgten mit Hilfe standardisierter Flachproben an einem Horizontalgoniometer HZG 4 (Präzisionsmechanik Freiberg, Germany). An Luft relativ schnell zersetzliche Clathratproben (insbesondere durch Gassorption hergestellte Einschlüsse) wurden unter gesättigtem Lösungsmitteldampf in einer geschlossenen, für Röntgenstrahlung durchlässigen, Messkammer untersucht.

3.2.3. ^2H -NMR-Spektroskopie

Für diese Untersuchungen wurden Clathrate aus dem BP/Aceton-System (γ - und β -Form) ausgewählt. Die Clathratphasen für diese Untersuchungen wurden durch Kristallisation aus deuteriertem Aceton- d_6 (Merck KGaA, Darmstadt) unter analogen Bedingungen, wie nicht-deuterierte Verbindungen, präpariert.

Die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren erfolgte an einem MSL 300 Spektrometer der Firma Bruker Analytik, Rheinstetten in Kooperation mit dem Institut für Analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg. Die Proben wurden vorsichtig getrocknet und in einem Achatmörser pulverisiert. Um genügend Probenmenge zur Füllung der Rotoren zu erhalten, wurden die Clathratproben gegebenenfalls mit Kaliumchlorid verdünnt.

Die ^2H -NMR-Spektren wurden bei einer Resonanzfrequenz von 46,1 MHz und 90° -Pulslängen von 2,7-3,4 μs im Temperaturbereich zwischen 163 K und 193 K aufgenommen. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe eines VT-100 Temperaturkontrollgerätes. Es wurden jeweils 100- 500 Aufnahmen akkumuliert. Die Bestimmung der Quadrupolkonstanten und des Asymmetriefaktors erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms WINFIT der Firma Bruker.

3.3. Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden

In diesem Abschnitt sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten physikalisch-chemischen Messmethoden beschrieben werden, wobei kalorimetrische Messungen den Schwerpunkt bilden.

3.3.1. Bestimmung der Löslichkeit

Die Ermittlung der Löslichkeit der Clathrate in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte in verschließbaren 50 ml Glaskolben, die in einem Kryostat des Typs Fisherbrand FBC 635 temperiert wurden. Der Arbeitstemperaturbereich des Kryostats betrug -35°C bis 70°C bei Verwendung eines Ethanol/Wasser Gemisches als Badflüssigkeit. Die Temperaturkonstanz war besser als 0.05K, die Absolutgenauigkeit der eingestellten Temperatur besser als 0.1 K. Die Löslichkeitsgleichgewichte in Aceton und Chloroform wurden im Temperaturbereich von -15°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ im Abstand von 5K bestimmt. Dazu wurden die entsprechenden Clathratphasen mit 20 ml temperiertem Lösungsmittel im Glaskolben gemischt und in den Kryostaten eingestellt. Die Clathratmenge war so bemessen, dass immer eine ausreichende Menge Bodenkörper für die Equilibrierung zur Verfügung stand. Welche feste Phase im Gleichgewicht vorlag, wurde für jeden Bodenkörper untersucht. Um die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wurde alle 20 Minuten geschüttelt. Nach jeweils 60 Minuten erfolgte eine Probenahme aus der klaren überstehenden Lösung (50 μl mit Kapillarkolbenpipette) mit anschließender Analyse. Dies wurde solange durchgeführt, bis sich die Konzentration in der Lösung in einem Zeitraum von ca. 5-8 Stunden nicht mehr signifikant änderte. Im Durchschnitt wurde die Gleichgewichtseinstellung nach ca. 24 Stunden erreicht. Die Analyse der Lösung erfolgte gravimetrisch durch Verdunstung des Lösungsmittels und anschließendem thermischen Abbau des zurückbleibenden Clathrates zum reinen Wirt BP bei 140°C bis zur Massekonstanz. Der Analysenfehler ergab sich aus Wiederholungsmessungen zu $<2,7\%$. Der Fehler der Löslichkeitsdaten konnte aus Mehrfachmessungen mit $<3,5\%$ (statistische Abweichung) ermittelt werden.

3.3.2. Thermische Zersetzung der Clathrate (TG-DSC Messungen)

Das thermische Zersetzungsverhalten der Clathrate wurde mittels simultaner TG-DSC (TG-DSC 111, Setaram, Frankreich) durch lineares Aufheizen der Proben unter folgenden Bedingungen untersucht:

Temperaturbereich:	25°C bis max. 250°C
Heizrate:	5 K/min
Einwaage:	3 bis 5 mg
Tiegel:	offene Aluminiumtiegel
Spülgas:	Argon, 1 l/h

Die Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt, auf Filterpapier getrocknet und sofort eingewogen.

Bezüglich Auswertung und Kalibrierung siehe Abschnitt 3.1.4.

3.3.3. Lösungskalorimetrie

3.3.3.1. *Eingesetzte Kalorimeter und Auswertung der Messkurven*

Für die Untersuchungen stand das Metallblockkalorimeter MBK-90 aus dem Institut für Physikalische Chemie der TU Bergakademie Freiberg sowie das Kalorimeter C-80 (Calvet-Typ) der Fa. Setaram, Frankreich zur Verfügung.

Die kalorimetrischen Messungen im MBK-90 wurden bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 25°C (isoperibole Betriebsart) durchgeführt.

Wesentliche Bauteile des MBK sind der Thermostat und die beiden Kalorimereinbauten (Twinsystem), in denen die Kalorimeterzellen angeordnet sind. Im Gehäuse des MBK befinden sich thermisch isoliert ein Schirm als Umgebungstemperatur und ein temperatur geregelter Metallblock als Ort hoher Temperaturkonstanz. In der Abb. III-1 ist ein Kalorimereinbau dargestellt. Die Kalorimeterzelle (25 bzw. 50 ml) ist mit einem Kalibrierheizer, einem Thermistor zur genauen Temperaturmessung und einem Rührer mit Breakvorrichtung für die Ampulle ausgestattet. Optional kann eine Titrationskapillare oder eine zweite Ampulle verwendet werden. Der Wärmeaustausch im untersuchten System wird

als zeitliche Temperaturänderung der Lösung in der Kalorimeterzelle mit dem Thermistor registriert.

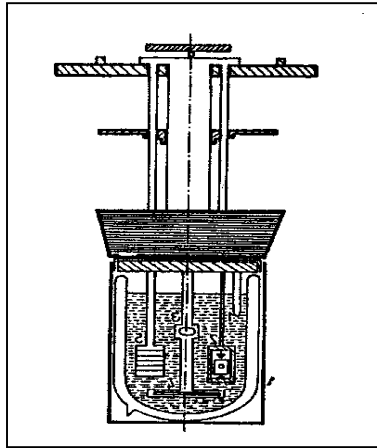


Abb. III-1: Kalorimetereinsbau MBK-90, Eigenbau Freiberg nach [133]

Für die kalorimetrischen Untersuchungen wurde die Probe (20-220 mg) mit Hilfe einer Analysenwaage in einer 1 ml Glasampulle eingewogen. Entsprechend der thermischen Stabilität der Clathrate wurden die Glasampulle durch Zuschmelzen des Glasansatzes bzw. mit einer Dichtmasse (eine Mischung von Wasserglas und ZnO) verschlossen. Gemeinsam mit dem Rührer wurde die Ampulle in die Kalorimeterzelle eingebaut. Im Dewar-Gefäß lagen 25 mL Lösungsmittel vor. Die Vorthermostatierung der befüllten Kalorimeterzelle erfolgte über Nacht. Die Messung beginnt mit der Aufnahme der Vorperiode. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts im Kalorimeter wurde der Auflösungsprozess durch Zerstören der Ampulle gestartet. Eine typische kalorimetrische Messkurve (schwarze Kurve) ist in der Abb. III-2 dargestellt. Beim Auftreten einer Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Umgebung erfolgt ein Wärmeaustausch, der durch geeignete Korrektur (Wärmeflusskorrektur) zu berücksichtigen ist. Im Ergebnis wird die in der Abb. III-2 gepunktete dargestellte adiabatische Temperatur-Zeit-Kurve erhalten.

In dieser Arbeit erfolgte eine numerische Korrektur der Temperaturwerte durch Berechnung des Wärmeflusses aus der Messzelle in die Umgebung, basierend auf der Methode von REGNAULT und PFAUNDLER [134]:

$$T_{ad}(t) = T_K(t) + \Delta T_{Flu\beta}(t) \quad (3.1)$$

$T_{ad}(t)$ adiabatische Temperatur zum Zeitpunkt t

$T_K(t)$Kalorimeterzellentemperatur zum Zeitpunkt t

$\Delta T_{Flu\beta}(t)$..Flussdifferenz zum Zeitpunkt t

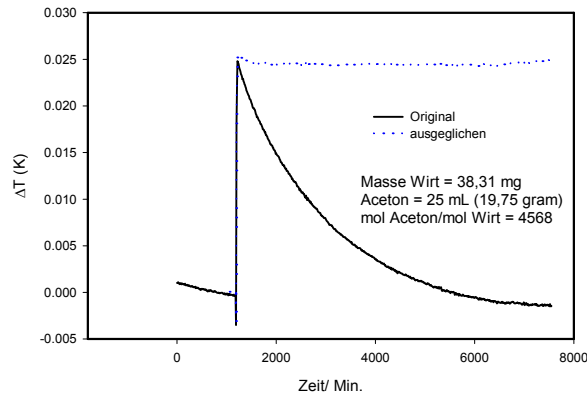


Abb. III-2: Kalorimetrische Meßkurve

Für die Berechnung der adiabatischen Temperatur nach Gl. (3.1) stand ein Computerprogramm IPBWIN auf der Basis von MATLAB (Mathworks Inc., USA) zur Verfügung.

Aus der maximalen Temperaturänderung beim Auflösungsprozess im Verhältnis zur maximalen Temperaturänderung bei der elektrischen Kalibrierung des Kalorimeters wurde die umgesetzte Wärme, $\Delta h_{\text{Exper.}}$ nach der einfachen Beziehung berechnet:

$$\Delta h_{\text{Exper.}} = q_{\text{Kalibr.}} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Exper.}}}{\Delta T_{\text{Kalibr.}}} \quad (3.2)$$

Die Kalibrierwärme ist nach Gleichung (3.3) gegeben:

$$q_{\text{Kalibr.}} = t U I \quad (3.3)$$

t Heizdauer

I Stromstärke durch den Kalibrierheizer

U Spannungsabfall über dem Kalibrierheizer

Die Division durch die im kalorimetrischen Experiment gelöste Stoffmenge ergibt die integrale molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H_b^{\text{in}}$. Am MBK-90 wurden Messungen sowohl für reinen Wirt als auch für Clathrate durchgeführt.

Kalorimeter C-80

Das Kalorimeter C-80 ist ein isothermes Wärmeleitungskalorimeter (Calvet-Typ) gesteuert mit der Gerätesoftware SETSOFT.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Mischzelle des Kalorimeters (Reversal Mixing, Hastelloy C276, 31/1508) bestehend aus zwei getrennten Kammern verwendet. Die Proben (2-22 mg) befanden sich in der Kammer 1. Die Kammer 2 wurde mit 2 mL Lösungsmittel befüllt.

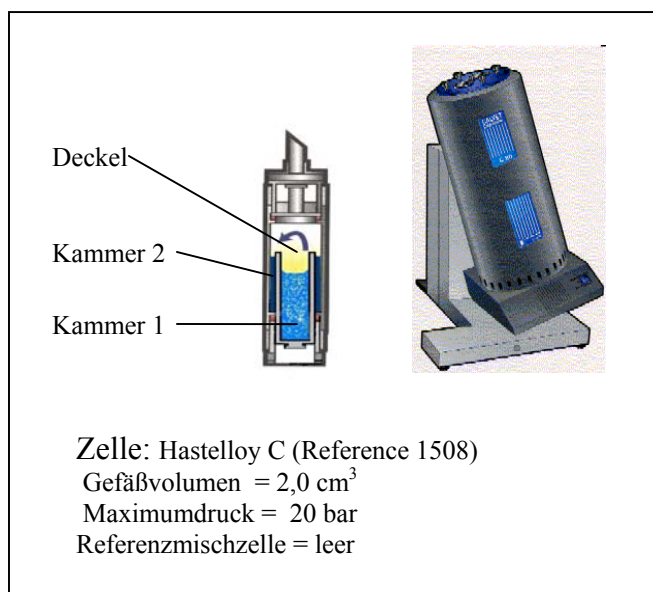


Abb. III-3: Setaram C-80 mit Kipp-Zellen nach [135]

Nach einer zweistündigen Temperierung der Zellen auf 25°C wurde die Messung gestartet. Die Messung ist in Vorperiode (ca.10 Minuten), Hauptperiode (Start des Löse- bzw. Kristallisationsvorganges durch Kippen des Kalorimeters) und Nachperiode unterteilt. Die Clathrate waren sehr gut löslich, daher erfolgte das Kippen nur max. 50 Minuten. Da die Trennung der Kammern (gemeinsame Gasatmosphäre) nicht gewährleistet ist (s. Abb III-3), konnten die Messungen für reinen Wirt nicht vorgenommen werden. In Kontakt mit Lösungsmitteldampf bildet die Wirtverbindung Clathrate.

Die Datenerfassung und Auswertung (Integration der Wärmeleistungskurve) erfolgte mit der entsprechenden Gerätesoftware [136] bzw. dem Programm TAWIN der Fa. Linseis, Deutschland. Die Gerätekalibrierung erfolgte durch Auflösen von festem KCl (s. 3.3.3.2.).

Im Kalorimeter C-80 werden die Prozesse in der Messkurve durch Peaks oder Stufen angezeigt (Abb. III-4). Die Integration eines Peaks (Peakfläche) ergibt dann die Umwandlungs- bzw. Reaktionswärme.

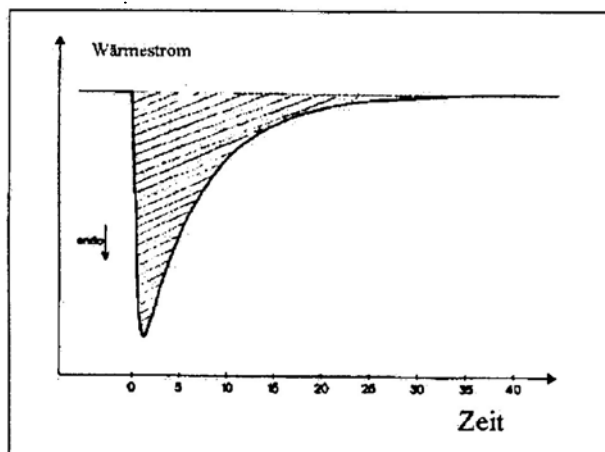


Abb. III-4 : DSC-Kurve der isothermen Auflösung eines Salzes im Wasser [135]

3.3.3.2. Vorversuche und Überprüfung der Kalibrierung der verwendeten Kalorimeter

Vor den Untersuchungen an den Kristallproben wurde die korrekte Funktion des Kalorimeters MBK-90 bzw. des Kalorimeters C-80 mittels Messung der Lösungsenthalpie von KCl getestet. Für diese Vorversuche wurde die Wärmetönung der Auflösung von festen KCl (p.a. 99,8 % Masse) in destilliertem Wasser (Molverhältnis KCl : H₂O ca. 1:2000) im Kalorimeter bei 25°C bestimmt. Die gemessene integrale molare Lösungsenthalpie von KCl in Wasser bei 25°C war $\Delta_L H^{\text{in}} = 17,76 \pm 0,04 \text{ kJmol}^{-1}$ (MBK-90) bzw. $\Delta_L H^{\text{in}} = 17,46 \pm 0,02 \text{ kJmol}^{-1}$ (C-80) und stimmt gut mit dem empfohlenen Literaturwert von $17,52 \pm 0,01 \text{ kJmol}^{-1}$ [137] überein.

Zum Verschließen der Glasampullen für Messungen im MBK-90 wurde entweder die Zuschmelztechnik oder eine Mischung von ZnO-Wasserglas als Verschlussmaterial verwendet. Beim Zuschmelzen wurde die Zylinderampulle mit langem Ansatz durch eine Wasserkühlung gekühlt, und das Zuschmelzen des Ansatzes erfolgte hinreichend schnell, so dass keine Schäden an der Probe durch Hitze einwirkung zu erwarten waren. Durch Vorversuche mittels TG-DSC Messung hinsichtlich der Veränderung der Stöchiometrie bei Verwendung der Zuschmelztechnik zeigte sich, dass sich die Zusammensetzung von BP/Aceton 1:1 und BP/Chloroform Clathrate nach dem Verschließen nur sehr gering ändert. Jedoch bei dem System BP/Ac β -Form (1:2) wurde eine Veränderung der Stöchiometrie nach dem Zuschmelzen bis auf 1:1,5 festgestellt. Aus diesem Grund wurde für BP/Ac β -Form eine Mischung von ZnO-Wasserglas genutzt. Die Dichtungsfähigkeit dieser Mischung gegen Aceton bzw. Chloroform wurde getestet. Dazu wurde eine leere Ampulle mit dieser Mischung

verschlossen und ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die mit der Mischung von ZnO-Wasserglas verschlossenen Ampulle wurde in Aceton bzw. Chloroform ca. 15 Stunden aufbewahrt und anschließend auf Dichtheit und Masseänderungen untersucht. Der Versuch zeigte, dass die ausgehärtete Mischung beständig gegen die verwendeten Lösungsmittel und als Verschlussmaterial geeignet war.

3.3.3.3. Bestimmung der integralen molaren Auflösungsenthalpie sowie der partiellen molaren Auflösungsenthalpie

Thermodynamische Grundlagen

Die Auflösung eines Stoffes ist im allgemeinen von einer Wärmeaufnahme oder -abgabe begleitet; infolgedessen hat die Lösung einen anderen Energieinhalt, als ihn das Lösungsmittel und der gelöste Stoff zusammen besitzen [138].

Die Änderung einer beliebigen thermodynamischen Zustandsgröße ist stets gleich der Differenz zwischen den Werten der Zustandsgröße der Komponenten im Endzustand und denen im Ausgangszustand [139]. Für die die energetischen Veränderungen bei isotherm-isobarem Prozeßablauf beschreibende Zustandsgröße Enthalpie h gilt für den Auflösungsvorgang [140]:

$$h_{\text{vor}} = n_A H_{A^*} + n_B H_{B^*} \quad (3.4)$$

und

$$h_{\text{nach}} = n_A H_A + n_B H_B \quad (3.5)$$

$$\Delta_L h_b^{\text{in}} = n_A (H_A - H_{A^*}) + n_B (H_B - H_{B^*}) \quad (3.6)$$

Bezieht man die Enthalpieänderung wieder auf 1 mol des gelösten Stoffes, d.h. man dividiert (3.6) durch n_B , folgt:

$$\Delta_L H_b^{\text{in}} = \Delta_L h_b^{\text{in}} / n_B = n_A / n_B (H_A - H_{A^*}) + (H_B - H_{B^*}) \quad (3.7)$$

A = Lösungsmittel

B = gelöster Stoff

* = reiner Stoff (Ausgangszustand)

H_A^* bzw. H_B^* erfassen die Enthalpie des Lösungsmittels A bzw. des zu lösenden Stoffes B in jeweils reinem Zustand vor der Auflösung. H_A bzw. H_B sind die entsprechenden Werte der Komponenten A und B im Zustand der Lösung.

Die in der Gleichung (3.6) enthaltene Differenz der partiellen molaren Enthalpie des Lösungsmittel A wird als partielle molare Verdünnungsenthalpie $\Delta_V H_A$ des Lösungsmittels

$$\Delta_V H_A = H_A - H_{A^*} = \left(\frac{\partial \Delta_L h}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} \quad (3.8)$$

die des gelösten Stoffes B als partielle molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H_B$ des gelösten Stoffes

$$\Delta_L H_B = H_B - H_{B^*} = \left(\frac{\partial \Delta_L h}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} \quad (3.9)$$

bezeichnet.

Aus den Gleichungen (3.4) bis (3.7) erhält man in einfacher Weise den Zusammenhang zwischen der meßbaren Größe $\Delta_L h$ und den vielfach gesuchten Größen $\Delta_V H_A$ und $\Delta_L H_B$:

$$\Delta_L h_b^{\text{in}}/n_B = \Delta_L H_b^{\text{in}} = n_A/n_B \Delta_V H_A + \Delta_L H_B \quad (3.10)$$

Die integralen und partiellen molaren Größen in (3.10) können wie folgt interpretiert werden: Die Enthalpieänderung, die stattfindet, wenn man n_B Mol eines Stoffes b in einer solchen Lösungsmittelmenge auflöst, dass eine Lösung der gewünschten Konzentration entsteht, wird als integrale Lösungsenthalpie $\Delta_L h_b^{\text{in}}$ bzw. integrale molare Lösungsenthalpie, $\Delta_L h_b^{\text{in}}/n_B = \Delta_L H_b^{\text{in}}$ bezeichnet [138-141]. Bei stark verdünnten Lösungen nähert sich diese Größe einem bestimmten Grenzwert. Die Enthalpie, die auftritt, wenn man ein Mol des gelösten Stoffes zu einer unendlich großen Menge einer Lösung von gegebener Konzentration zugibt, so dass deren Konzentration praktisch nicht verändert wird, ist die partielle molare Lösungsenthalpie, $\Delta_L H_B$ [138-141].

Die praktische Anwendung von Gl. (3.10) lässt sich an folgender grafischer Darstellung verdeutlichen:

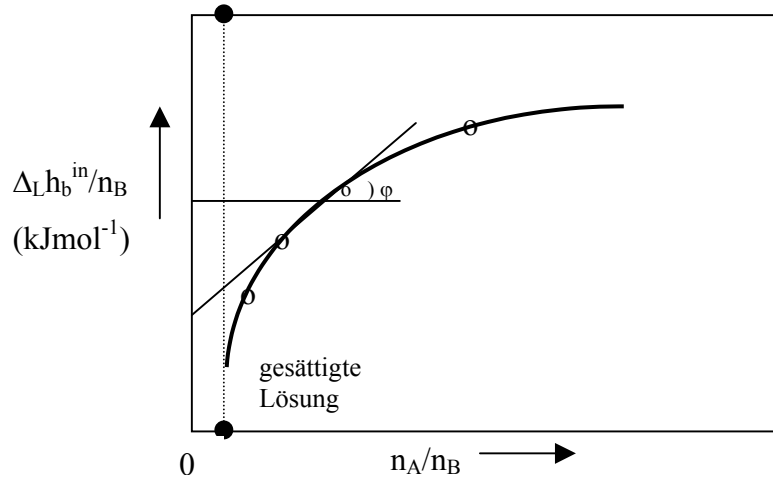


Abb. III-5 : Darstellung der integralen molaren Lösungsenthalpie, $\Delta_L H_b^{\text{in}}$ in Abhängigkeit vom Molverhältnis n_A/n_B

Auf der Kurve der Funktion $\Delta_L H_b^{\text{in}} = f(n_A/n_B)$ ist die partielle molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H_B$ durch die Strecke bestimmt, welche die Tangente an die Kurve in dem der Verdünnung n_A/n_B entsprechenden Punkt auf der vertikalen Achse (Ordinate) abschneidet. Der Anstieg der Tangenten repräsentiert die partielle molare Verdünnungsenthalpie $\Delta_V H_A$ im Punkt n_A/n_B . Auf der Basis dieses Zusammenhanges (siehe Gl. 3.10) kann die partielle molare Lösungsenthalpie auch rechnerisch aus folgendem empirischen Ansatz für die integrale molare Lösungsenthalpie ermittelt werden.

$$\Delta_L H_b^{\text{in}} = A + B \cdot (n_A/n_B)^{1/2} + C \cdot (n_A/n_B) + D \cdot (n_A/n_B)^{3/2} + E \cdot (n_A/n_B)^2 \quad (3.11)$$

nachdem die Koeffizienten A bis E durch Ausgleichsrechnung bestimmt wurden.

Experimentelle Ermittlung der integralen molaren Lösungsenthalpie

Für die Bestimmung der integralen molaren Lösungsenthalpie, $\Delta_L H_b^{\text{in}}$ wurden im reinen Lösungsmittel Aceton bzw. Chloroform unterschiedliche Mengen der entsprechenden festen Wirt- bzw. Einschlussverbindung gelöst. Für diese Untersuchungen kam sowohl das isoperibole Batch-Kalorimeter, MBK-90 als auch das Wärmefluss-Kalorimeter C-80 zum Einsatz.

Experimentelle Ermittlung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei

Sättigungskonzentration

Die partielle molare Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration ist definiert durch die Enthalpieänderung, wenn ein mol des Stoffes in einer unendlich großen Menge gesättigter Lösung aufgelöst wird. Die direkte Messung ist praktisch nur näherungsweise möglich, in dem eine möglichst kleine Menge Feststoff in einer nahezu gesättigten Lösung aufgelöst (quasi-differentielle Messung) wird. Für diese Messungen wurde das Kalorimeter C-80 verwendet, in dem 4-8 mg Clathrat in 2 ml nahezu gesättigter Lösung aufgelöst wurden. Die Wahl der Lösungskonzentration erfolgte auf der Basis der Löslichkeitsdaten so, dass sich die zugegebene Menge Clathratkristalle gerade noch auflöste.

3.3.3.4. Direkte Bestimmung der Kristallisationsenthalpie

Das Kalorimeter C-80 wurde für die direkte Bestimmung der Kristallisationsenthalpie eingesetzt. Aufgrund geringer Menge von vorhandenen Substanzen und langsamer Vorgänge waren Vergleichsmessungen am MBK-90 nicht möglich.

Für die kalorimetrische Bestimmung der Kristallisationsenthalpie wurde die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Form (BP/Ac 1:1 bzw. BP/Chloroform 1:2) benutzt. Nur diese Verbindung besitzt alle Voraussetzungen zur Anwendung aller genannten Methoden zur Bestimmung der Kristallisationsenthalpie (z.B. bekannte Löslichkeit, reproduzierbare Bildung bei Raumtemperatur).

Die Bestimmung der Kristallisationsenthalpie durch die direkte Verfolgung des Kristallisationsvorganges bestand aus folgenden Teilschritten:

- ◆ Herstellung der übersättigten Lösung
- ◆ Überprüfung der Inkubationszeit für die übersättigte Lösung. Dazu wurde 20 mL gesättigte Lösung bei 30°C, 32°C bzw. 35°C ins Probeglas gebracht, verschlossen und auf 25°C abgekühlt. Es wurde die Zeit bis zum Einsetzen der spontanen Kristallisation ermittelt.
- ◆ Zugabe kleiner Impfkristalle in die übersättigte Lösung im Kalorimeter und Messung des Wärmeaustausches
- ◆ Bestimmung der Endkonzentration

Für die Erzeugung der Übersättigung wurden gesättigte Lösungen bei 30°C, 32°C und 35 °C hergestellt und dann auf die Messtemperatur von 25 °C abgekühlt. Bei den bei 30°C bzw. 32°C gesättigten Lösungen trat spontane Kristallisation erst nach mehr als 5 Stunden auf, so dass diese Lösungen für die direkte Messung der Kristallisationsenthalpie geeignet waren.

Die Durchführung der Bestimmung von Kristallisationsenthalpie erfolgte analog wie bei der Bestimmung der integralen molaren Auflösungsenthalpie. Es wurden ca. 4-6 mg Clathratkristalle (Impfkristalle) eingewogen und anstelle des reinen Lösungsmittels lag 2 mL entsprechende übersättigte Lösung vor. Die Kristalle wurden in die übersättigte Lösung durch Kippen des Kalorimeters hineingegeben, um den Kristallisationsprozeß zu beginnen. Da die Kristallisationsvorgänge sehr langsam ablaufen, erfolgte das Kippen während der gesamten Messung (ca. 2 Stunden).

Die Endkonzentration wurde gravimetrisch durch Verdunsten des Lösungsmittels bestimmt. Dazu wurde unmittelbar nach der Messung 50 µL Lösung abpipettiert und das Lösungsmittel verdampft. Nach dem Erhitzen der entstandenen Kristalle bis ca. 140°C wurden die gastfreie Wirtverbindungskristalle ausgewogen. Aus der Differenz der bekannten Ausgangs- und Endkonzentration lässt sich die entstandene Kristallmenge berechnen.

3.4. Untersuchungen unterhalb Raumtemperaturen mit DSC 141

Für die Untersuchungen der Kristalleinschlüsse bei tiefen Temperaturen wurde ein Differential-Scanning Kalorimeter DSC 141 der Firma Setaram (Frankreich) eingesetzt. Das DSC 141 ist ein leistungskompensierendes Zwillingskalorimeter, bei dem Referenz- und Messzelle im Rahmen der regeltechnischen Möglichkeiten auf gleicher Temperatur gehalten werden. Die

Differenz der dazu notwendigen Heizleistungen wird als kalorimetrisches Wärmeleistungssignal ausgegeben. Dieses Gerät kann bei Verwendung einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlvorrichtung im Temperaturbereich von -150°C bis 600°C eingesetzt werden. Die entsprechende Kühlvorrichtung liefert durch Verdampfung von flüssigem Stickstoff trockenen und kalten gasförmigen Stickstoff, der den Messkopf des Kalorimeters kühlt. Die Kristallproben wurden in $100\ \mu\text{l}$ Aluminiumtiegel eingewogen (ca. 30-60 mg) und durch Aufpressen eines Deckels verschlossen. Vor der Messung wurde das Kalorimeter mit den Proben auf $-150\ ^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 10 Minuten bei dieser Temperatur stabilisiert. Anschließend erfolgte die programmgesteuerte Aufheiz- bzw. Messphase bis auf Raumtemperatur mit einer Heizrate von $5\ \text{Kmin}^{-1}$. Zur Auswertung der Messergebnisse (Peakintegration, Temperaturbestimmung) diente die Gerätesoftware SETSOFT der Fa. Setaram. Durch Messung von Standardproben (Gallium, Indium, n-Pentan, n-Heptan, n-Octan) wurde die Richtigkeit der Wärmeleistungskalibrierung des Gerätes verifiziert. Der Messfehler für die Wärmemenge im Temperaturbereich von -150°C bis Raumtemperatur war kleiner 3%.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Existierende Clathratphasen und deren Kristallstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden primär durch Ko-Kristallisation aus Aceton- bzw. Chloroformlösungen unterschiedliche Clathratphasen des Wirtes BP hergestellt und charakterisiert. Einige dieser Phasen können auch durch sorptiven Einschluss des Gastes über eine heterogene Feststoff (BP) – Gas (Gast) Reaktion erhalten werden. Diese Einschlüsse sind zwar strukturgleich, wie später nachgewiesen wird, aber nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet.

Die Stöchiometrien der untersuchten Clathrate wurden mittels TG-DSC-Messungen bestimmt bzw. verifiziert. Von allen aus Ko-Kristallisation gewonnenen Clathraten wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Ziel der Strukturanalyse war die Ermittlung der genauen Wirt- und Gastkonformation in den Einschlüssen sowie die Lokalisierung von Wirt-Gast Wechselwirkungen. Weiterhin werden die Strukturen im Zusammenhang mit dem Einschlussverhalten und physikalisch-chemischen Untersuchungsergebnissen diskutiert.

4.1.1. BP/Aceton-System

Insgesamt wurden im System BP/Aceton drei unterschiedliche Clathrate gefunden: zwei Modifikationen mit einem Molverhältnis Wirt:Gast von 1:2 (im weiteren α -Form und β -Form genannt) sowie ein Einschluss mit der Stöchiometrie 1:1 (γ -Form) [109]. Die drei Phasen des BP/Aceton-Systems unterscheiden sich auch im Kristall-Habitus. Das Clathrat der Zusammensetzung 1:1 bildet prismenförmige Kristalle (1:1, γ -Form), während die 1:2 Einschlüsse als lange Nadeln (β -Form) bzw. prismenförmige Nadeln (α -Form) auftreten (Abb. IV-1).

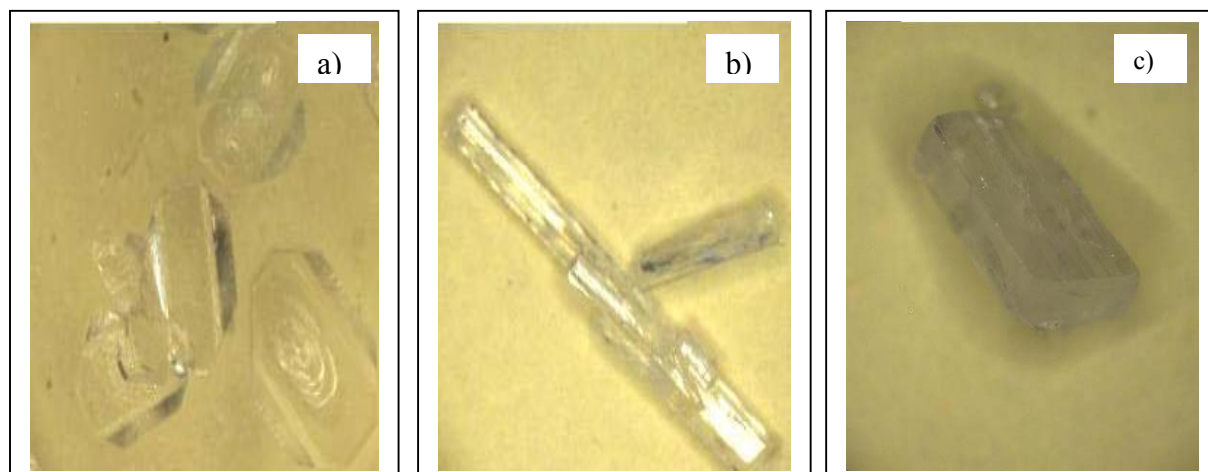


Abb. IV-1: Clathratkristalle des Systems BP/Aceton, a) 1:1 (γ -Form) b) 1:2 (β -Form) c) 1:2 (α -Form)

Beim langsamen Verdampfen der Mutterlauge (Kristallisation nahe dem Gleichgewicht) im Temperaturbereich von -5 bis 45°C kristallisiert allein die γ -Form mit einer Stöchiometrie von 1:1 aus, wobei problemlos Einkristalle gewonnen werden können. Die Struktur der γ -Form wurde mittels Einkristall XRD gelöst [142]. Details sind in den Abb. IV-2 und IV-3 dargestellt.

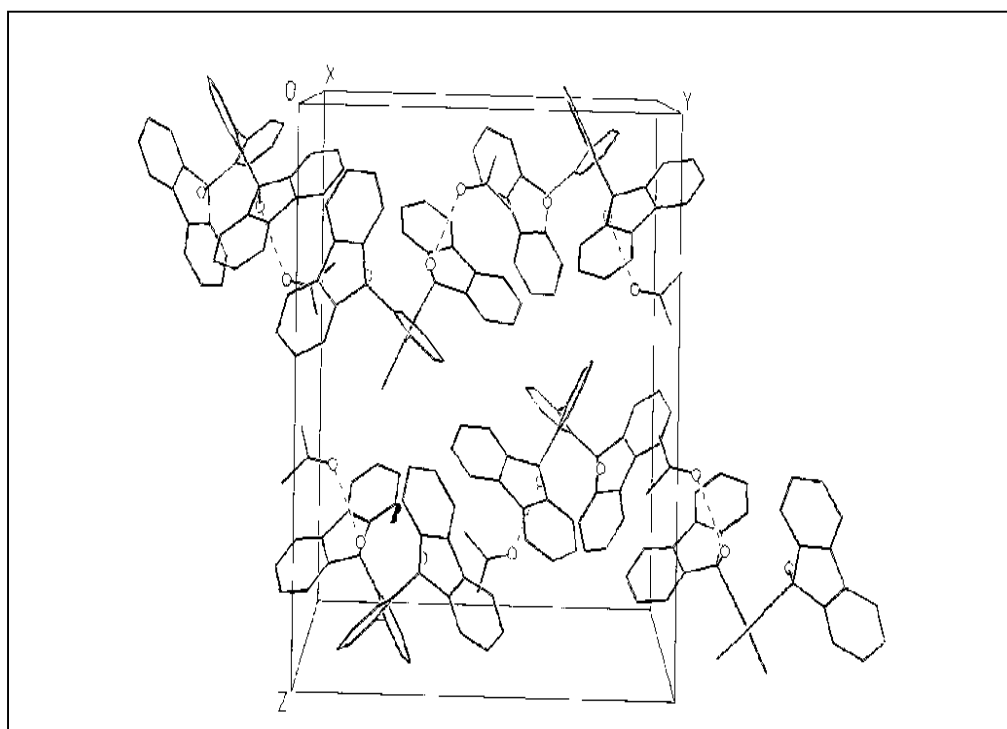


Abb. IV-2: Packungsstruktur von Wirt- und Gastmolekülen in der BP/Aceton Einschlussverbindung 1:1 (γ -Form) [142]

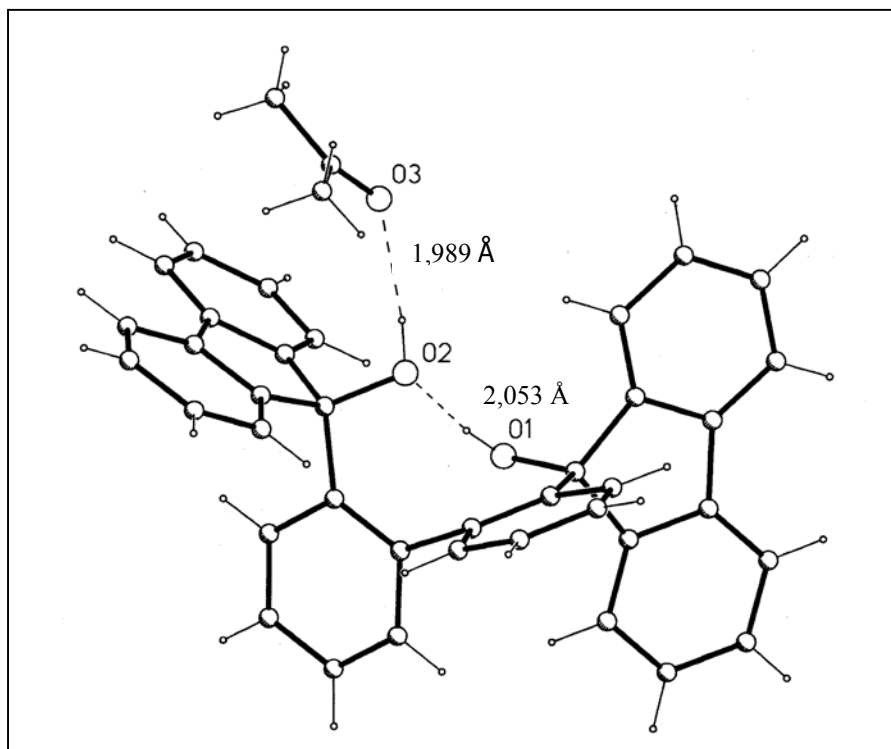


Abb. IV-3: Molekulare Struktur der asymmetrischen Einheit von BP/Aceton (1:1)[142]

Die Kristallpackung der γ -Form ist durch eine geschlossene, cryptat-typische Konformation charakterisiert. Das Wirtmolekül weist darin eine Konformation auf, die durch eine orthogonale Verdrillung der zentralen Biphenyleinheit (C19-C38), welche durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O(1)-H...O(2) dominiert wird, gekennzeichnet ist. Die Acetonmoleküle sind an der zweiten OH-Gruppe des Wirtmoleküls über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden O(2)-H...O(Aceton). Der Bindungslänge dieser Wasserstoffbrückenbindung beträgt 1,989 Å. Mit der verwendeten Methode wurde keine Fehlordnung des Gastmoleküls festgestellt. Die wesentlichen Ergebnisse bzw. Details der Strukturanalyse sind im Anhang (Tab.A-1-1) zusammengefasst.

Die Kristallisation unter gleichgewichtsnahen Bedingungen bei Temperaturen unterhalb -5°C führt zu einem kristallinen Einschluss mit einer Zusammensetzung von 1:2, der sogenannten α -Form. Diese prismenförmige α -Form wandelt sich bei Temperaturen höher als -5°C in der Lösung in die γ -Form (1:1) um. Der Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms dieser α -Form mit dem Diffraktogramm einer aus der Literatur bekannten Probe gleicher Zusammensetzung (s. Abb. IV-4, β -Form), welche aus der Gasphase durch Sorption von Acetondampf präpariert wurde (s. 4.3.1.), zeigte keine Übereinstimmung. Dies bedeutete, dass eine zweite polymorphe Form der 1:2 Einschlussverbindung existieren sollte. Aus diesem Grund wurden

die Ko-Kristallisationsexperimente im BP/Aceton System auf Versuche unter Nichtgleichgewichtsbedingungen ausgedehnt. Bei schnellem Abkühlen (z.B. auf -10°C) einer bei Raumtemperatur gesättigten Acetonlösung trat sofort oder nach relativ kurzer Zeit eine Abscheidung von langen nadelförmigen Kristallen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung 1:2 ein. Das stöchiometrische Wirt-Gast-Verhältnis von 1:2 wurde mittels TG-DSC-Messung nachgewiesen. Die gute Übereinstimmung der Pulverdiffraktogramme zwischen der aus der Gasphase und der unter Nichtgleichgewichtsbedingungen kristallisierten Probe beweist, dass es sich um identische Kristallstrukturen handelt und tatsächlich eine zweite polymorphe Phase der Zusammensetzung 1:2 existiert.

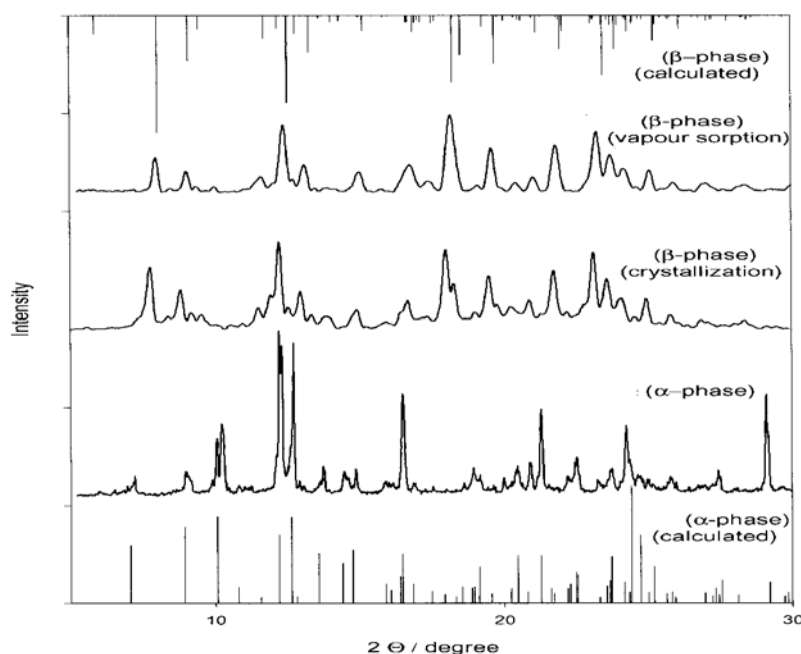


Abb. IV-4 : Röntgenpulverdiffraktogramme der existierenden Phasen im System BP/Aceton

In Kontakt mit der Mutterlauge sind diese Kristalle jedoch nicht stabil und wandeln sich langsam in die 1:1 γ -Form um. Aus diesem Grund wurden die nadelförmigen Kristalle der 1:2 β -Form sofort von der Mutterlauge getrennt, auf Filterpapier getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt. Im getrockneten Zustand kann die β -Form dort mehrere Wochen aufbewahrt werden. Dies ist ein Hinweis, dass die β -Form eine thermodynamisch instabile Phase ist.

Die Kristallstrukturen sowohl der α - als auch der β -Form wurden mittels Einkristall-XRD gelöst [109] und sind in Abb. IV-5 dargestellt. Um eine Zersetzung der Proben im Verlauf der Messung zu verhindern, wurden die Proben auf -90°C gekühlt. Mit temperaturabhängigen

pulverdiffraktometrischen Messungen bis -120°C wurde sichergestellt, dass keine Strukturänderungen bis zur Messtemperatur auftraten (s. 4.5).

Die berechneten Pulverdiffraktogramme aus Einkristalldaten sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Diffraktogrammen der hergestellten Proben und können zur späteren Identifizierung der Phasen bzw. Chargen herangezogen werden (Abb. IV-4).

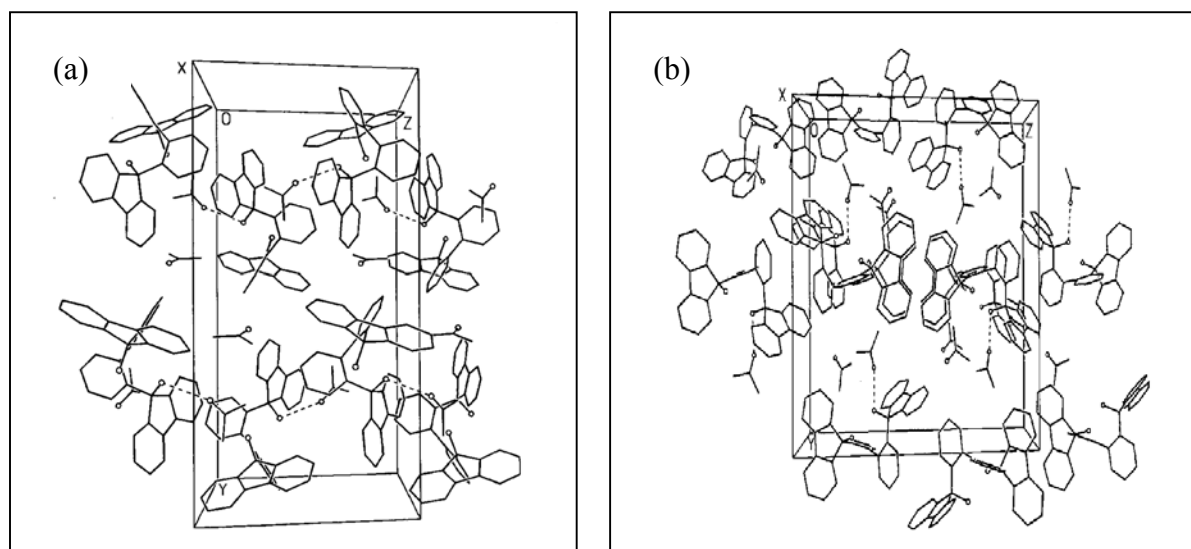


Abb. IV-5 : Packungsstrukturen der BP/Aceton-Clathrate mit der Zusammensetzung von 1:2 (a) α -Form (b) β -Form

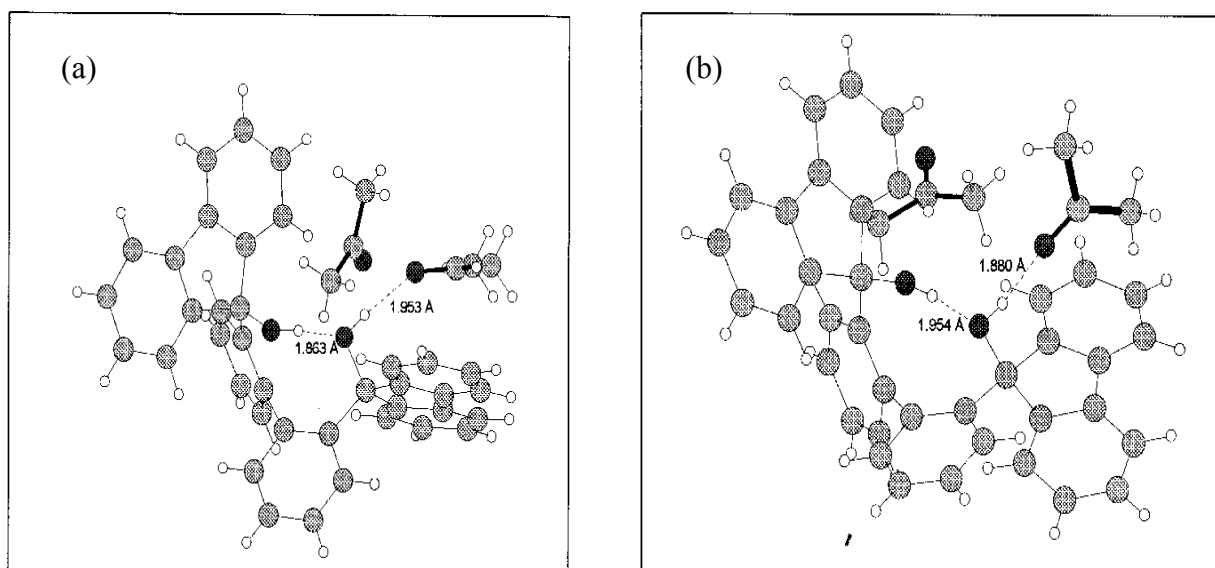


Abb. IV-6: Molekulare Strukturen (asymmetrische Einheit) des Kristalleinschlusses von BP/Aceton 1:2, (a) α -Form (b) β -Form

Die molekulare Konformation des Wirtes in allen drei Phasen der Einschlussverbindungen ist sehr ähnlich, weil sie durch die gleiche intramolekulare Wasserstoffbrücke O(1)-H...O(2) dominiert wird. Im Gegensatz zur 1:1 γ -Form sind die Kristallpackungen der 1:2 Clathrate vom „tubularen“ Typ, das heißt, es existieren Kanäle in der Packungsstruktur. Jeweils ein Acetonmolekül ist über eine H-Brücke, O(2)-H...O(Aceton) an eine der beiden Hydroxyl-Gruppen des Wirtes gebunden. Das andere Acetonmolekül ist ohne spezifische Kontakte zum Wirt in die relativ engen Kanäle eingelagert und zeigt hohe thermische Beweglichkeit obwohl das Experiment bei -90°C durchgeführt wurde. In der α -Form sind nur die Acetonmoleküle, die ohne spezifische Wechselwirkung mit den Wirtmolekülen eingebaut sind, in den Kanälen parallel zur kristallographischen a -Achse lokalisiert, während im Fall der β -Form beide Acetonmoleküle in Kanälen lokalisiert sind, die in Richtung der a -Achse zeigen. Daher ist die Kristallstruktur der α -Form viel ähnlicher zur γ -Form als zur β -Form. Außerdem sind in der β -Form beide Acetonmoleküle fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 0,562/0,438 (über H-Brücken gebundenes Aceton) und 0,604/0,396 (nicht gebundenes Aceton).

4.1.2. BP/Chloroform System

Die Erfahrungen der Kristallisationsuntersuchungen am BP/Aceton-System haben gezeigt, dass Kristallisationsexperimente sowohl unter gleichgewichtsnahen als auch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen notwendig sind, um alle existierenden Phasen zu präparieren. Die Kristallisationsversuche im System BP/Chloroform im Temperaturbereich von -20°C bis 45°C unter gleichgewichtsnahen Bedingungen (langsames Verdampfen) sowie durch schnelle Abkühlung von bei 50°C gesättigten Lösungen führten zu einer identischen Clathratphase der Zusammensetzung 1:2. Bei Kristallisation von 50°C warmen gesättigten Lösungen durch schnelles Verdampfen des Lösungsmittels entstanden gleichzeitig zwei verschiedene Kristallformen. Bei den zwei Formen handelte es sich um große Kristalle mit der bekannten Zusammensetzung von 1:2 und identischer Struktur zu den vorangegangenen Untersuchungen sowie um lange Nadelkristalle mit einem Wirt:Gast Verhältnis von 1:1. In dieser Arbeit wurde die 1:1-Form stets zusammen mit der 1:2-Form gefunden.

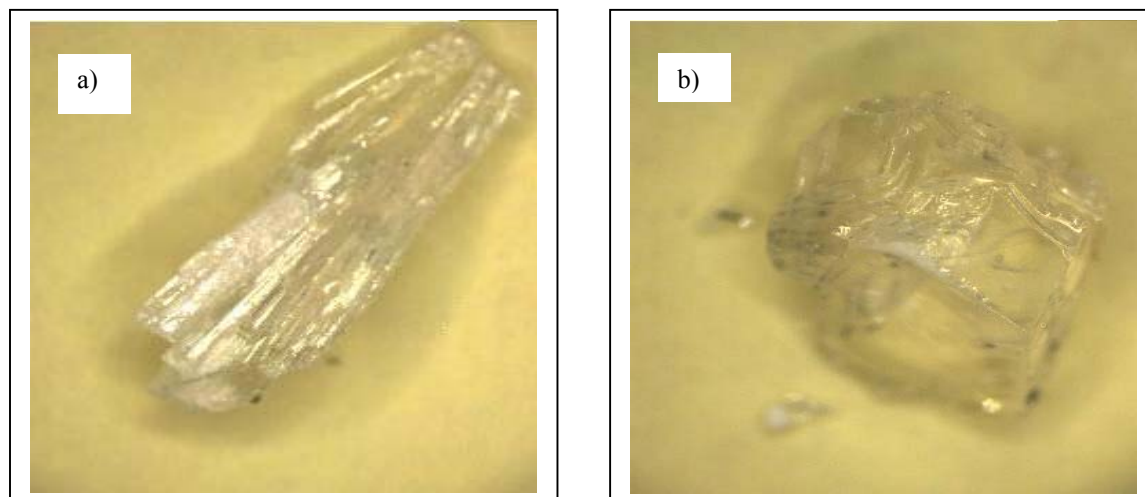


Abb. IV-7: Kristall-Habitus der Chloroform-Clathrate a) 1:1 b) 1:2

Die Strukturen der beiden Kristalleinschlüsse im System BP/Chloroform konnten ebenfalls mittels Einkristalluntersuchungen aufgeklärt werden und sind in Abb. IV-8 dargestellt. Die molekulare Konformation der Wirtmoleküle ist in gleicher Weise wie bei den Aceton-Einschlüssen durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den beiden OH-Gruppen des Wirtes determiniert.

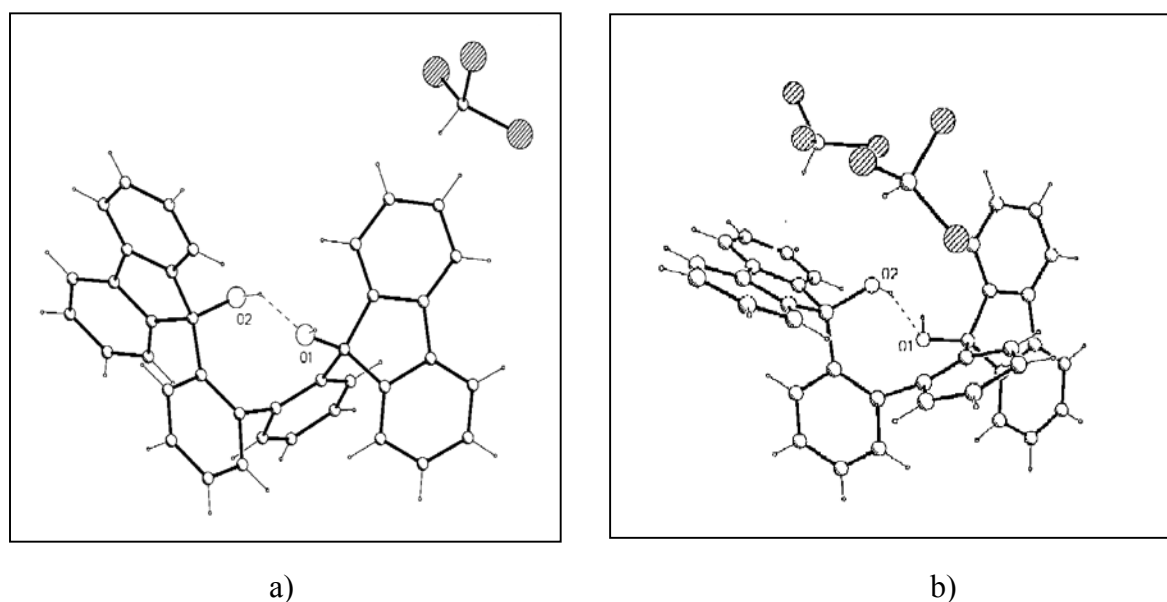


Abb. IV-8: Molekulare Strukturen (asymmetrische Einheit) des Kristalleinschlusses von BP/ CHCl_3 1:1 (a) und 1:2 (b)

Im Chloroform-Clathrat mit einer Stöchiometrie von 1:1 bilden die Wirtmoleküle eine gemischt tubulate-cryptate Packungsstruktur (Abb.IV-9).

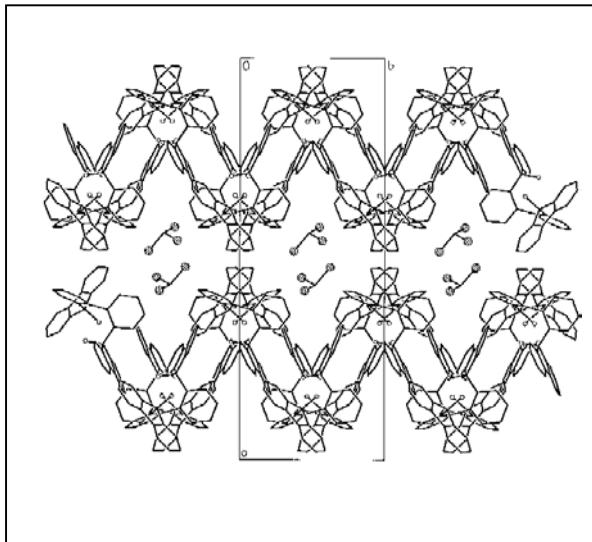


Abb. IV-9: Packungsstruktur der BP/Chloroform-1:1 Einschlussverbindung

Die Wirtmoleküle bilden auf der Basis von van-der-Waals Wechselwirkungen zick-zack-förmige Schichten aus, die im Kristall „Tal zu Tal“ und „Berg zu Berg“ parallel zur yz-Ebene gepackt sind. Dadurch werden Kanäle in Richtung der x-Achse ausgebildet, in denen sich die Gastmoleküle befinden. Diese Kanäle sind jedoch immer wieder verengt (nicht durchgehend offen), wobei die Dimension des breiten Querschnitts $7 \times 4 \text{ \AA}^2$ ist während die enge Stelle eine Größe von nur $2 \times 4 \text{ \AA}^2$ besitzt. Die Gastmoleküle befinden sich jeweils zu zweit im breiten Teil des Kanals. Die beiden Chloroformmoleküle sind stark fehlgeordnet in zwei Positionen A und B mit einem Besetzungsverhältnis von 0,618/0,382 (5). Die Gastmoleküle bilden sehr schwache Wasserstoffbrücken zum π -Elektronensystem der Fluorenylbausteine des Wirtes aus, $\text{Cl}_3\text{C-H} \dots \pi(\text{fluorenyl})$ ($\text{H} \dots \pi$ 2,85 \AA) für Position A und $\text{Ar-H} \dots \text{Cl}$ ($\text{H} \dots \text{Cl}$ 2,82 \AA) für Position B.

Im Vergleich mit dem BP/ CHCl_3 1:1 Clathrat zeichnet sich das BP/ CHCl_3 1:2 Clathrat durch eine völlig andere Kristallpackung aus, wie in Abb. IV-10 dargestellt.

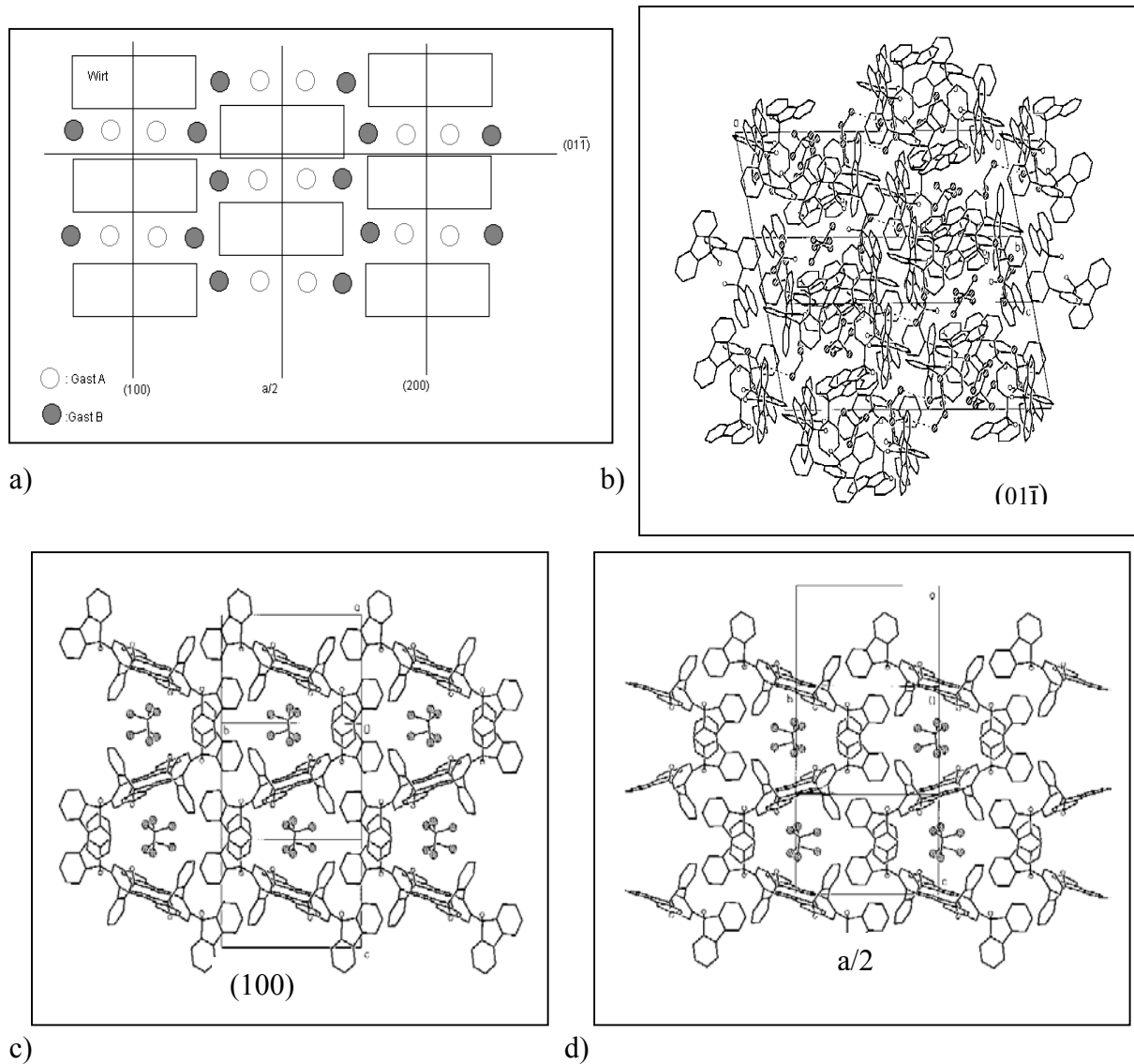


Abb. IV-10: a) Schematische Darstellung der Kanäle in der Kristallpackung der Einschlussverbindung BP/Chloroform 1:2
 b) Blick in die kristallographische (011) Richtung, Gastmoleküle Typ B innerhalb der Kanäle
 c) Blick in die kristallographische (100) Richtung, Gastmoleküle Typ A innerhalb der Kanäle
 d) Blick in Richtung der kristallographischen (a/2) Achse, Gastmoleküle Typ A innerhalb der Kanäle

Die Packung der Wirtmoleküle gibt Raum für relativ große kanalförmige Hohlräume mit den Dimensionen von $22 \times 5,6 \times 4,3 \text{ \AA}^3$, in die jeweils vier Chloroformmoleküle eingelagert sind. Zwei (unabhängige) Gastmoleküle, bezeichnet als Typ A sind jeweils über eine zweizählige Symmetrieachse mit einem Gastmolekül vom Typ B korreliert (Abb.IV-10-a). Diese kanalförmigen Hohlräume sind in Richtung der x-Achse über sehr enge Kanäle entlang [011] und [011̄] verbunden. Die Dimensionen des engen Teils der Kanäle sind ähnlich wie die der

Verengungen im 1:1-Clathrat. Demzufolge bilden die Kanäle eine „Zickzack“-Form in Richtung der x-Achse aus. Die Chloroformmoleküle vom Typ A sind schwach fehlgeordnet in drei Positionen (0,70; 0,20; 0,10), während die Chloroformmoleküle vom Typ B fehlgeordnet in zwei Positionen (0,86; 0,14) sind. Insgesamt sind auch in dieser Kristallstruktur die Gastmoleküle relativ dicht in der Packung eingeschlossen. Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast konnten in dieser Struktur nicht nachgewiesen werden.

Die wesentlichen Ergebnisse bzw. Details der Strukturanalyse von Clathrat BP/CHCl₃ 1:1 und 1:2 sind im Anhang (Tab.A-1-2) aufgeführt.

4.1.3. Reiner Wirt BP

Vom reinen Wirt BP konnten trotz intensiver Bemühungen keine Einkristalle und damit auch keine exakten Kristallstrukturdaten erhalten werden. Qualitativ gute Kristalle waren grundsätzlich Clathrat-Einschlüsse. Gemeinsam mit Prof. B.T. Ibragimov vom Institut für Bioorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften Uzbekistans durchgeführten Ko-Kristallisationsexperimente in Lösungen nahe der Siedetemperatur führten jedoch zu Hinweisen auf die Existenz zweier verschiedener Kristallmodifikation P1 und P2 des gastfreien Wirtes. Obwohl die Qualität der Kristalle unbefriedigend war, konnten die nachfolgend gegebenen Parameter für die beiden Modifikationen des BP-Wirtes ermittelt werden:

Modifikation P1: $a = 8,808(7)$, $b = 27,500(8)$, $c = 22,556$; $\beta = 98,42(2)$, $V = 5404(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/C$;

Modifikation P2: $a = 11,04(2)$, $b = 16,85(4)$, $c = 14,22(4)$, $\beta = 101,85(2)$, $V = 2589(4) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/C$ [109].

Beide Modifikationen konnten später (s. 4.3.) auch pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden, wobei die verwendeten Ausgangsproben des reinen Wirtes stets die P1 Form aufwiesen. Die Indizierung der Pulverdiffraktogramme bestätigte im wesentlichen die obigen Parameter.

4.2. Löslichkeitsgleichgewichte

Von grundlegender Bedeutung für die physikalisch-chemische Betrachtung der gefundenen Clathratphasen ist die Unterscheidung in unter gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabile (Gleichgewichtsphasen) und instabile Phasen (Nichtgleichgewichtsphasen bzw. kinetisch stabilisierte Phasen). Zur Beurteilung der thermodynamischen Stabilität im für Kristallisationsprozesse wichtigen heterogenen System fest (Clathratkristall)-flüssig (Lösung) kann die Löslichkeit herangezogen werden [143]. Es ist immer die Phase bei gegebenem Druck und Temperatur thermodynamisch stabil, welche die geringste Löslichkeit besitzt (niedrigste freie Enthalpie der festen Phase) [144-146]. Das Löslichkeitsgleichgewicht kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$K_s = a_s = f_s \cdot c_s$$

K_s – thermodynamische Löslichkeitskonstante, a_s – Aktivität der gelösten Stoffe

f_s – Aktivitätskoeffizient des gelösten Stoffes bei Sättigung, c_s - Sättigungskonzentration

Bei Kenntnis des Aktivitätskoeffizienten sind daher sowohl die Gleichgewichtskonstante als auch die molare freie Standardlösungsenthalpie $\Delta_L G^\circ$ für den Auflösungsprozess bestimmbar. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich Sättigungskonzentrationen ermittelt werden konnten und bei den vorliegenden relativ hohen Löslichkeiten der Clathrate nicht von Aktivitätskoeffizienten nahe 1 (Wechselwirkungen wie in einer unendlich verdünnten Lösung) ausgegangen werden kann, musste auf eine Berechnung der thermodynamischen Größen K_s und $\Delta_L G^\circ$ vorerst verzichtet werden. Die Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten sollte Gegenstand weiterführender Arbeiten sein, um eine detailliertere thermodynamische Analyse bis hin zur Quantifizierung entropischer Beiträge durchführen zu können.

Die Löslichkeitswerte von BP/Ac (α - und γ -Form) und BP/CHCl₃ 1:2 in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. IV-11 und IV-12 sowie in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle IV-1: Die Löslichkeit von Clathrat BPac 1:1 und 1:2 in Aceton (a), Clathrat BP/CHCl₃ 1:2 in Chloroform (b)

a)	T (K)	Cs (mol/l)		b)	T (K)	Cs (mol/l)
		1:1(γ-Form)	1:2 (α-Form)			1:2
	258,15	0,0394	0,0340		263,15	0,2170
	263,15	0,0404	0,0387		268,15	0,2287
	268,15	0,0424	0,0441		273,15	0,2441
	273,15	0,0437	0,0515		278,15	0,2584
	278,15	0,0489	0,0600		283,15	0,2780
	283,15	0,0535			288,15	0,2977
	293,15	0,0655			293,15	0,3240
	303,15	0,0785			298,15	0,3492
	308,15	0,0869			299,15	0,3546
	310,15	0,0903			302,15	0,3700
	313,15	0,0968			305,15	0,3910
	323,15	0,1267			306,15	0,3952

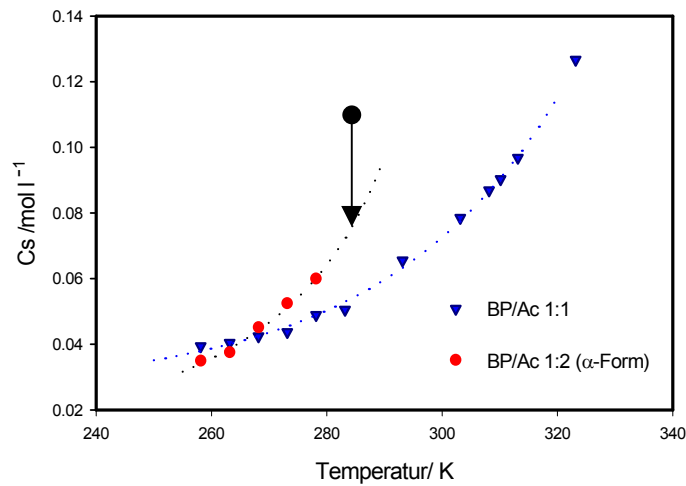


Abb. IV-11: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit im System BP/Aceton mit einem hypothetischen Kristallisationsweg bei konstanter Temperatur

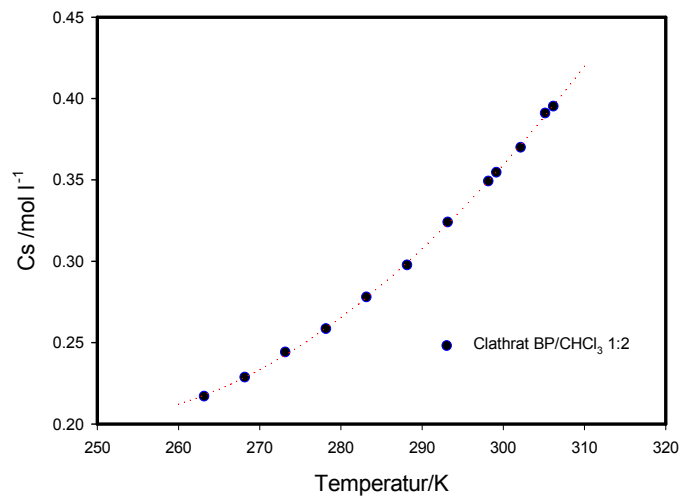


Abb. IV-12: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit im System BP/CHCl₃

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen zeigen, dass im System BP/Aceton im untersuchten Temperaturbereich zwei Gleichgewichtsphasen auftreten, bei tiefer Temperatur bis max. -5°C die α -Form (1:2) und oberhalb -5°C bis 50°C die 1:1 γ -Form. Die beiden Clathratphasen (γ - und α -Form) sind zueinander enantiotrop mit einem Übergangspunkt von -5°C (Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven). Die Abfolge entspricht auch den bisherigen Erfahrungen, dass in der Regel mit zunehmender Temperatur Einschlüsse mit niedrigerer Stöchiometrie entstehen [44]. Die 1:2 β -Form ist offensichtlich thermodynamisch instabil, denn sie wandelt sich in der Lösung je nach Temperatur entweder in die γ -Form oder die α -Form um.

Die Löslichkeitsmessungen im BP/Chloroform System sind in Abb. IV-12 dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich von -15°C bis zu 35°C trat nur die 1:2 Form als stabile Gleichgewichtsphase auf. Die 1:1 Kristalle waren in der Lösung instabil und wandelten schnell in die stabile 1:2 Form um.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen entsprechen voll den Erfahrungen aus den Kristallisationsexperimenten. Bei langsamer Kristallisation (gleichgewichtsnah) wurden die stabilen Phasen, BP/Aceton α - bzw. γ -Form und im BP/Chloroform System die 1:2 Form, erhalten. Die instabilen Phasen entstanden unter extremen Bedingungen, die eine kinetische Kontrolle der Kristallbildung nahe legten. Dies kann durch eine kinetisch bevorzugte Keimbildung der instabilen Phase verstanden werden, die bei hoher Übersättigung zur Bildung der „instabilen“ Kristalle oder gleichzeitiger Kristallisation mehrerer Phasen führt. Dies wurde auch tatsächlich beobachtet und soll im folgenden etwas detaillierter dargestellt werden.

Abbildung IV-11 zeigt ein typisches Löslichkeitsdiagramm eines zweiphasigen enantiotropen Systems mit metastabilen Bereichen [145]. Unter Bedingungen, die durch die Lösungszusammensetzungen und die Temperaturen gegeben sind, sollte nur eine Form auskristallisieren. Jedoch gibt es Situationen, in denen kinetische Faktoren zeitweilig die Thermodynamik „außer Kraft setzen“ können [144]. Das Ergebnis einer isothermen Kristallisation, die dem durch den Pfeil in (Abb. IV-11) angegebenen Kristallisationsweg folgt, ist keineswegs klar. Die anfängliche Lösung ist bezüglich beider polymorpher Formen übersättigt, wobei die γ -Form thermodynamisch und die α -Form kinetisch begünstigt sein sollte. Die primäre Entstehung der α -Form konnte bei der Kristallisation jedoch nicht direkt beobachtet werden. Die Kristallisation aus übersättigter Lösung bei Temperaturen oberhalb -5°C lieferte immer die γ -Form (außer bei extrem hoher Übersättigung, wo die β -Phase

entstand). Die Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Löslichkeit bei Temperaturen oberhalb -5°C beweist jedoch die relativ hohe kinetische Stabilität der α -Phase in diesem Bereich. Bemerkenswert ist allerdings die Kristallisation bei Temperaturen unterhalb -5°C , bei der eigentlich die α -Form entstehen sollte. Offensichtlich ist hier jedoch die Keimbildung der γ -Form gegenüber der α -Form kinetisch bevorzugt, da häufig zu Beginn der Kristallisation die γ -Phase entstand. Der Übergang von dieser Form zur stabilen α -Form kann bis zu 3-5 Tage dauern.

Das Zusammenspiel von Thermodynamik und Kinetik ermöglicht auch die gleichzeitige Kristallisation verschiedener Phasen [21]. Bei Raumtemperatur führt z.B. eine schnelle Verdampfung des Lösungsmittels Aceton zur gleichzeitigen Kristallisation von γ - und β -Form (Abb. IV-13). Nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels lassen sich die Kristalle der beiden Formen anhand ihrer Morphologie unterscheiden und trennen.

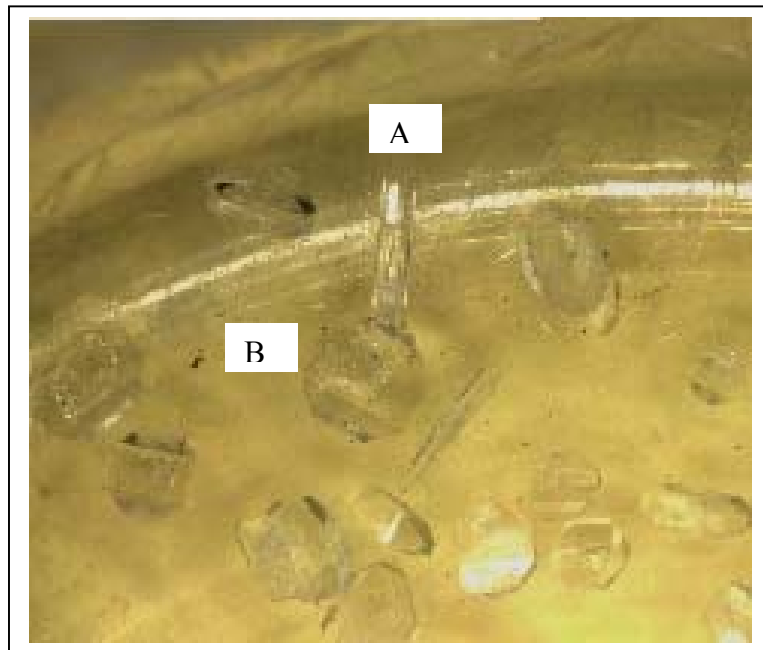


Abb.IV-13 : Zwei gleichzeitig auftretende Clathratphasen des BP/Aceton-Systems bei sehr schneller Verdampfung des Lösungsmittels (*A = nadelförmiger Kristall der β -Form, B = prismenförmiger Kristall der γ -Form*)

Bleiben die Kristalle beider Phasen in der Lösung, dann wandelt sich die β -Phase in die stabile γ -Phase um. Das deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen die β -Form gegenüber der γ -Form kinetisch leicht bevorzugt ist. Abbildung IV-14 zeigt ein Experiment, das diesen Vorgang verdeutlicht. Sie zeigt nadelförmige Kristalle (β -Form) in Kontakt mit einer gesättigten Lösung von BP in Aceton und deren Umwandlung in die stabilere, prismenförmige Phase der γ -Form über Auflösung und erneute Kristallisation.

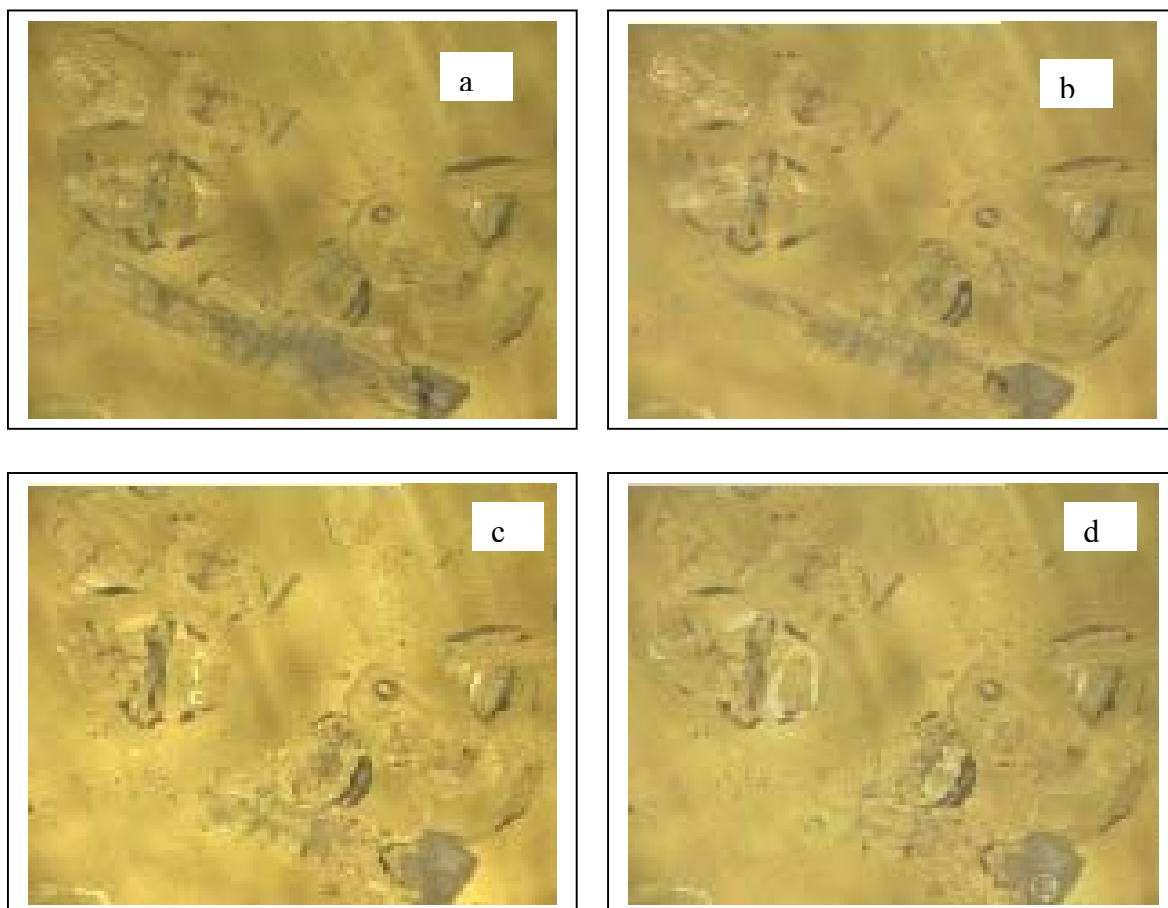


Abb.IV-14: *Photografische Momentaufnahmen der Umwandlung von BP/Aceton-Clathraten bei Raumtemperatur. a) Nach 3 min.; gut ausgebildete Nadelkristalle(β -Phase) und einzelne Prismen (γ -Phase), b) nach 15 min.: die Kanten der Nadel sind infolge der Auflösung abgerundet und die Prismen vergrößert, c) und d) nach 25 min. bzw. 30 min.: die Nadel haben sich aufgelöst und die Prismen sind weiter gewachsen.*

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit, so lässt sich daraus eine weitere thermodynamische Größe berechnen, die partielle molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H_{Cs}$ bei Sättigungskonzentration. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bei konstantem Druck kann folgendermassen berechnet werden [147,148]:

$$\left\{ \frac{\partial \ln C_s}{\partial (1/T)} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln C_s} \right) \right\}_p = - \frac{\Delta_L H_{Cs}}{R} \quad (4.1)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Clathrate unbekannt sind, kann lediglich eine scheinbare partielle molare Lösungsenthalpie $\Delta_L H'_{Cs}$ bei gesättigter Lösung durch Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (4.1) berechnet werden.

Die experimentellen Löslichkeitswerte von BP/Ac α - und γ -Form und BP/CHCl₃ 1:2 wurden in Abhängigkeit von der Temperatur an die allgemeinen Gleichung [147,148]

$$\ln C_s = f(1/T) = A + B*(T/K)^{-1} + C*\ln (T/K)^{-1} \quad (4.2)$$

angepasst.

Der Fit der experimentellen Daten an die Funktion (4.2) ergibt im gemessenen Temperaturbereich folgende Gleichungen :

$$\ln C_s (\text{BP/Ac } \alpha\text{-Form}) = -288,404 + 9865,44 (T/K)^{-1} - 44,44 \ln (T/K)^{-1} \quad (4.3)$$

$$\ln C_s (\text{BP/Ac } \gamma\text{-Form}) = -147,87 + 5044,16 (T/K)^{-1} - 22,52 \ln (T/K)^{-1} \quad (4.4)$$

$$\ln C_s (\text{BP/CHCl}_3 \text{ 1:2}) = -128,50 + 4462,85 (T/K)^{-1} - 19,74 \ln (T/K)^{-1} \quad (4.5)$$

Der Anstieg der Funktion (4.2) bei der gewünschten Temperatur ergibt nach (4.1) und $f = 1$:

$$\frac{\partial \ln C_s}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta_L H'_{Cs}}{R} \quad (4.5)$$

Die Ergebnisse des Fit-Prozesses sind in Abb. IV-15 dargestellt und die nach (4.5) berechneten scheinbaren partiellen molaren Lösungsenthalpien sind in Tabelle IV-2 zusammengefasst.

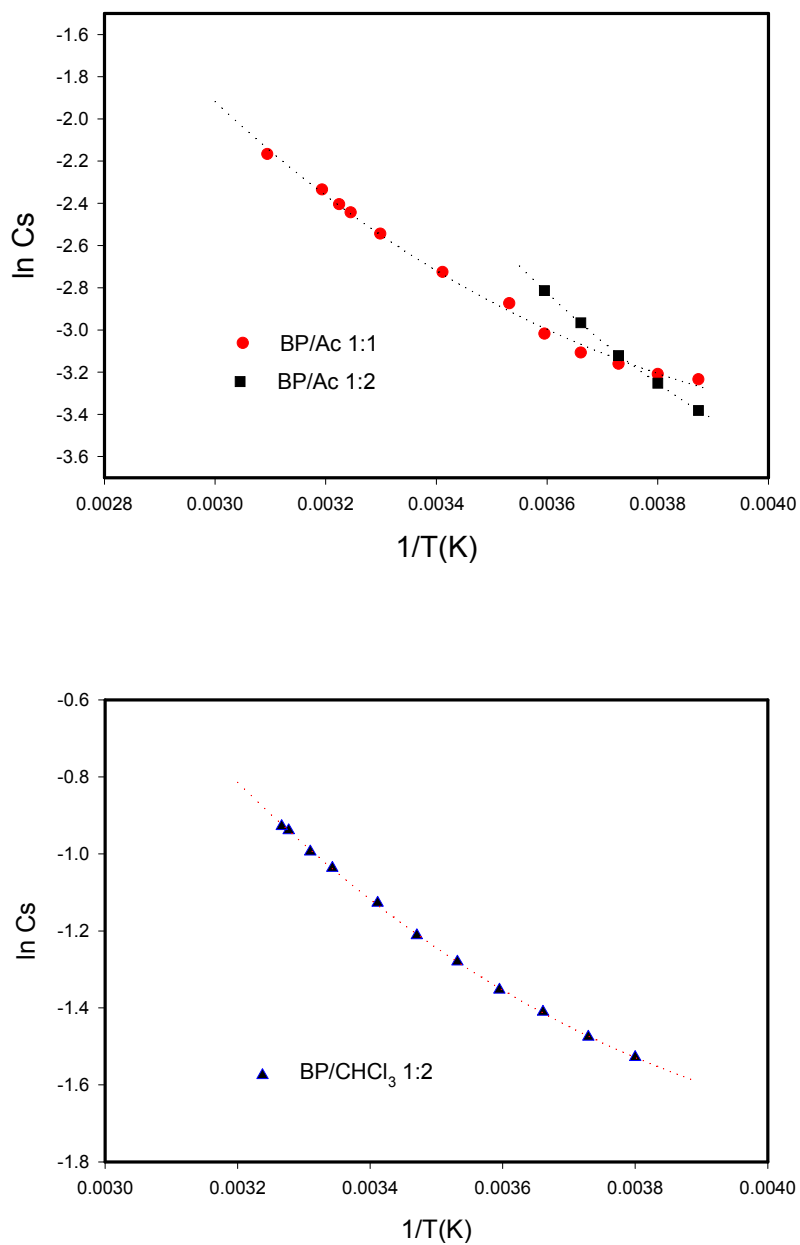


Abb. IV-15: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von BP-Clathrate

Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur bedingt einen negativen Anstieg, d.h. die Auflösung der Clathrate muss endotherm sein. Die Resultate werden später noch mit kalorimetrisch gemessenen Lösungsenthalpien verglichen und diskutiert (s. 4.3.2).

Tabelle IV-2: *Berechnete scheinbare partielle molare Lösungsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit*

Clathrat	Cs bei 298,15 K (mol l⁻¹)	$\Delta_L H'_{Cs}$ (kJ mol⁻¹)
BP/Ac γ -Form	0,0694	13,9
BP/CHCl ₃ 1:2	0,3492	11,8
BP/Ac α -Form*	0,1562*	28,1*

* Extrapolation auf die Tabellierungstemperatur von 298.15 K und relativ wenige Messpunkte. Es muss daher von einem relativ großen Fehler ausgegangen werden.

4.3. Thermochemische Untersuchungen der Clathratphasen sowie der Bildungs- und Zersetzungsprozesse

Eine weitere wichtige Fragestellung der Arbeit betrifft die quantitative Ermittlung des Energieaustausches in Korrelation zur Struktur bei der Herstellung und Zersetzung der Clathrate sowie bei auftretenden Phasenumwandlungen. Dazu wurden kalorimetrische Untersuchungen in fest-flüssig und fest-gasförmigen Systemen durchgeführt.

Ein interessantes Ergebnis der Präparationsexperimente (s. 4.1.) war, dass Clathratphasen auch durch sorptiven Einschluss aus der Gasphase hergestellt werden konnten. Für das Verständnis der sorptiven Clathratbildung war wichtig, ob die so gebildeten Einschlussverbindungen wirklich strukturgleich mit den aus Lösungen kristallisierten Clathraten sind. Der Identitätsnachweis wurde erstmals am Beispiel der BP/Acetonclathrate mittels Röntgendiffraktometrie erbracht (s. 4.1.1.). Damit konnte der interessanten Fragestellung nachgegangen werden, inwieweit auch die unterschiedlichen Herstellungsprozesse energetisch vergleichbar sind.

Für die kalorimetrische Untersuchung der sorptiven Clathratbildung im heterogenen System Feststoff-Gas wurde die simultane Thermogravimetrie-dynamische Differenzkalorimetrie (TG-DSC) eingesetzt. Diese Methode hat den großen Vorteil, dass sie sowohl die eingeschlossene Menge des Gastes als auch die dabei ausgetauschte Wärme liefert und damit die verlässliche Bestimmung der molaren (intensiven) Einschlusenthalpie ermöglicht. Die Ergebnisse bezüglich des Einschlusses von Aceton- bzw. Chloroformdampf in den Wirt BP werden im folgenden diskutiert.

4.3.1. TG-DSC-Messungen des Einschlussprozesses (heterogenes System fest-gas)

Die Abb. IV-16 zeigt ein typisches Resultat des Einschlusses von Aceton bei 25°C nahe dem Sättigungsdampfdruck (gesättigt bei 23°C). Bei Verwendung verschiedener Chargen der reinen Wirtverbindung BP (P1 Phase) entstand unter diesen Bedingungen immer die β -Phase mit einer Zusammensetzung von 1:2. Die hohe Acetonkonzentration wurde auf der Basis vorliegender Erfahrungen [42, 54] gewählt, um eine schnelle und vollständige Umsetzung zu erzielen. Die 1:1 γ -Phase konnte unter diesen Bedingungen nicht erhalten werden, bzw. nur mit speziell vorbereitetem Wirt (bei tiefer Temperatur zersetzte 1:1 Kristalle). Nutzt man jedoch die Erfahrung aus der Ko-Kristallisation (langsameres Kristallisieren führt zur stabilen γ -Phase) und führt den sorptiven Einschluss bei niedrigerem Acetondampfdruck durch

(Acetondampf bei 18°C gesättigt), so entsteht auch sorptiv die 1:1 γ -Phase, wie in Abb. IV-17 dargestellt.

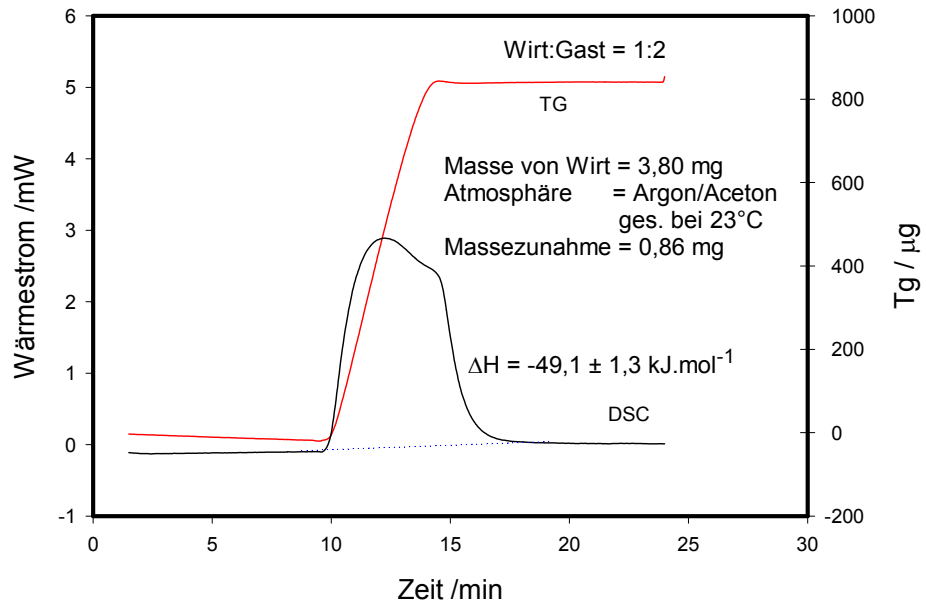


Abb. IV-16: Isotherme TG-DSC Messung des Einschusses von Aceton in BP bei 25°C (Dampf bei 23°C gesättigt)

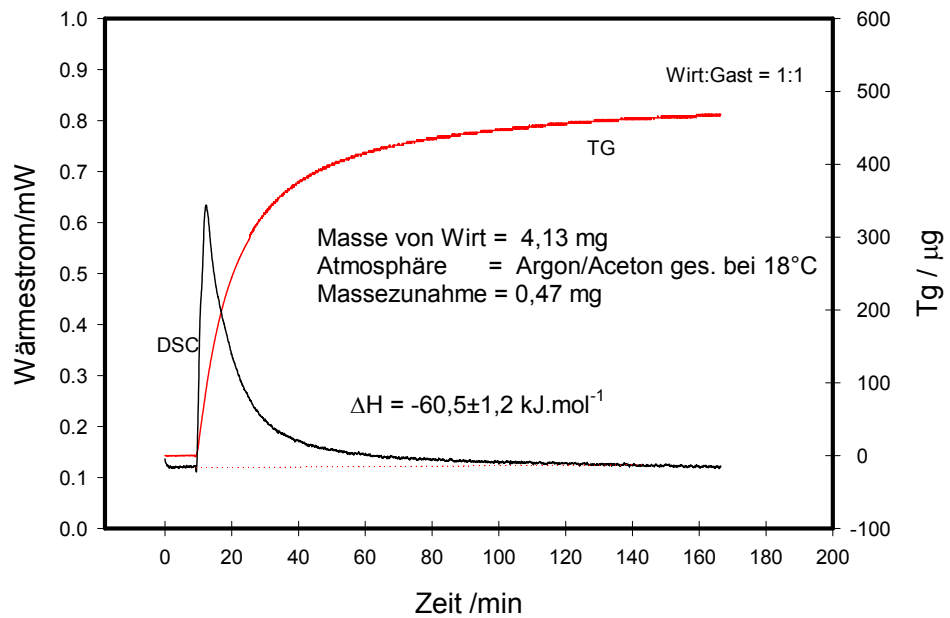


Abb. IV-17: Isotherme TG-DSC Messung des Einschusses von Aceton in BP bei 25°C

Durch Analyse der simultan gemessenen TG- und DSC Signale wurden die Einschlussstöchiometrien sowie –enthalpien der verschiedenen Phasen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV-3 dargestellt.

Tabelle IV-3: *Einschlussstöchiometrie und –enthalpie von sorptiv hergestellten BP/Aceton-Clathraten*

Bedingungen	Wirt:Gast	Enthalpie (kJ/mol Aceton)
<ul style="list-style-type: none"> • Wirt P1-Phase, bei 18°C gesättigter Acetondampf • bei 150°C zersetzte 1:1 Kristalle aus Ko-Kristallisation als Wirt, bei 23°C gesättigter Acetondampf 	1 : 1	-60,5 ± 1,2
<ul style="list-style-type: none"> • Wirt P1-Phase, bei 23°C gesättigter Acetondampf 	1 : 2	-49,1 ± 1,3 -47,8 ± 0,7 [42]

Die gemessenen Enthalpien in Tabelle IV-3 stellen die Summe aus der eigentlichen Reaktionsenthalpie und der Kondensationsenthalpie des gasförmigen Gastes dar. Korrigiert man zur Ermittlung der Reaktionsenthalpien für die Clathratbildung aus reinem Wirt den Anteil der Kondensationsenthalpie von Aceton (-31,27 kJ/mol) [149] und bezieht auf ein Mol Clathrat, so verbleibt eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_{RH} = -29,2 \pm 1,2$ kJ/mol für BP/Ac 1:1 und $\Delta_{RH} = -33,5 \pm 1,3$ kJ/mol für BP/Ac 1:2. Dieses Resultat zeigt, dass die Clathrate gegenüber dem reinem Wirt energetisch stark begünstigt sind. Dafür sollten die spezifischen Wirt-Gast Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Aceton) sowie vor allem Energiebeiträge aus der Bildung der Kristallgitter verantwortlich sein. Vergleicht man die 1:1 γ -Phase mit der 1:2 β -Phase, so wird deutlich, dass zwischen beiden Clathratphasen nur ein geringer Energieunterschied von etwa 5 kJ/mol besteht. Der Einbau eines zweiten Acetonmoleküls bewirkt also nur einen geringen Energievorteil.

Wird die kristalline Wirtverbindung BP in der vorliegenden Form einer bei 23°C gesättigten Chloroformatmosphäre (Messstemperatur 25°C) ausgesetzt, so bildet sich das Clathrat der stöchiometrischen Zusammensetzung 1:2 über einen Zeitraum von ca. 100 Minuten. Die dabei auftretende gesamte Einschlussenthalpie beträgt $-45,9 \pm 0,4$ kJ/mol (s. Abb IV-18a). Behandelt man eine Wirtprobe durch intensive Zerkleinerung in einem Mörser vor, und setzt diese einem bei 18°C gesättigten Chloroformdampf aus, dann erhält man sehr schnell einen Einschluss der Zusammensetzung 1:1. Bei diesem Einschlussprozess tritt ein exothermer Effekt von $-56,5 \pm 1,2$ kJ/mol auf (s. Abb. IV-18b).

4. Ergebnisse und Diskussion

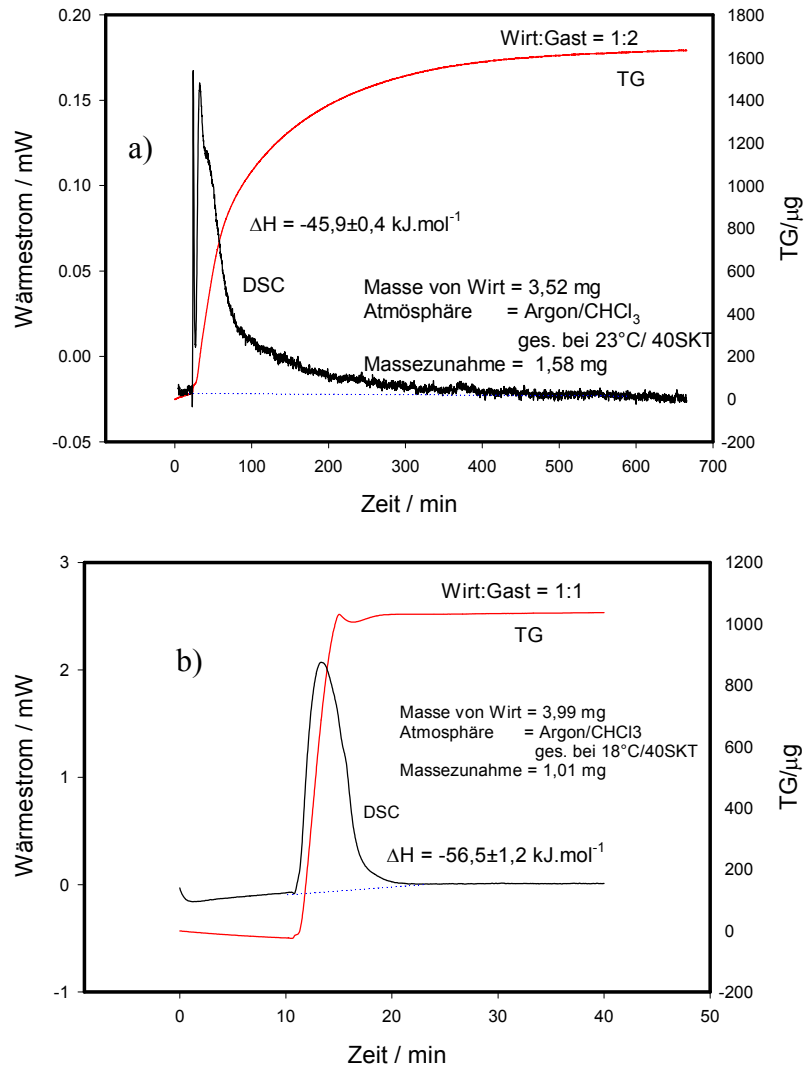


Abb. IV-18: Isotherme TG-DSC Messungen des Einschlusses von Chloroform in BP bei 25°C; a) un behandelter reiner Wirt, b) im Mörser zerkleinerter Wirt

Die Messergebnisse bezüglich der Einschlussstöchiometrie sowie –enthalpie von BP/Chloroform-Clathraten sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengefasst.

Tabelle IV-4: Einschlussstöchiometrien und –enthalpien des sorptiven Einschlusses von Chloroform in BP

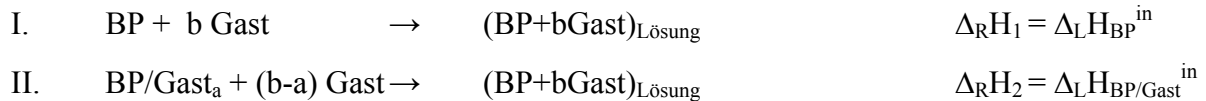
Bedingungen	Wirt:Gast	Enthalpie (kJ/mol Chloroform)
<ul style="list-style-type: none"> Wirtprobe durch Zerkleinerung vorbehandelt, bei 18°C gesättigter Chloroformdampf 	1 : 1	$-56,5 \pm 1,2$
<ul style="list-style-type: none"> Original des Wirtes, gesättigter Chloroformdampf bei 23°C. 	1 : 2	$-45,9 \pm 0,4$

Subtrahiert man von diesen Werten wiederum die Kondensationsenthalpie von Chloroform (-31,29 kJ/mol) [149] und bezieht auf ein Mol Clathrat, ergeben sich für die reinen Reaktionsenthalpien der Clathratbildung aus dem Wirt BP $\Delta_{\text{RH}} = -25,2 \pm 1,2$ kJ/mol für BP/CHCl₃ 1:1 und $\Delta_{\text{RH}} = -30,3 \pm 0,4$ kJ/mol für BP/CHCl₃ 1:2. Auch im System BP/Chloroform ist somit die Clathratbildung mit einem deutlichen Energievorteil verbunden. Im Vergleich mit dem BP/Aceton System sind die Reaktionsenthalpien für Chloroform um etwa 3 kJ/mol kleiner. Dies sollte auf das Fehlen spezifischer Wirt-Gast Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Ähnlich wie im BP/Aceton System beträgt auch die Energiedifferenz zwischen dem 1:1 und dem 1:2 Clathrat lediglich 5 kJ/mol.

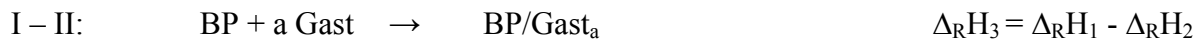
Beide Modellsysteme zeigen demnach ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich des Energieaustausches bei der Clathratbildung. Der Einfluss der nur im System BP/Aceton vorhandenen starken spezifischen Wirt-Gast Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindung) erscheint relativ gering. Offenbar wird der Energievorteil bei der Einschlussbildung im wesentlichen von der freigesetzten Gitterenergie bei der Kristallisation der Clathratphasen dominiert.

4.3.2. Ermittlung der Einschlussenthalpie auf der Basis der integralen molaren Lösungsenthalpie

Eine andere, indirekte Möglichkeit zur kalorimetrischen Bestimmung der Einschlussenthalpien besteht in der Messung der integralen molaren Lösungsenthalpien von Wirt sowie Clathrat und anschließender Anwendung des Satzes von Hess:



Die Differenz aus I und II liefert die gesuchte Reaktions(Einschluss)-Enthalpie der Clathratbildung:



Sofern die Endkonzentrationen der Lösungen von Wirt und Clathrat gleich sind, entspricht die Differenz der integralen molaren Lösungsenthalpien von Wirt und Clathrat der molaren Reaktionsenthalpie von Wirt plus Gast (flüssig) zu Clathrat.

Um einen Vergleich mit den direkt gemessenen Reaktionsenthalpien beim sorptiven Einschluss zu ermöglichen, wurden lösungskalorimetrische Untersuchungen sowohl im Metallblockkalorimeter MBK als auch im Wärmeflusskalorimeter C-80 durchgeführt. Da die integralen Lösungsenthalpien auch für die Ermittlung der Kristallisationsenthalpien benötigt wurden, erfolgten systematische Messungen über einen breiten Konzentrationsbereich der Lösung. Die Messungen mit reinem Wirt wurden ausschließlich mit dem MBK durchgeführt, da nur dort jeglicher Kontakt des Wirtes mit dem Gast (auch nicht über Gasphase) durch Einschmelzen in eine Ampulle verhindert werden konnte. Allerdings traten beim MBK Schwierigkeiten bei hohen Konzentrationen ($Z=n_A/n_B < 600$ für BP/Aceton-System und $Z < 2000$ für BP/Chloroform-System) auf. Aufgrund der langsamen Lösekinetik des Wirtes bzw. der Clathrate bei hohen Konzentrationen, waren die erhaltenen Messkurven nur schwer auswertbar bzw. die Lösung unvollständig. Außerdem stand wegen der extrem hohen Löslichkeiten im BP/Chloroform System nicht genug Probematerial für das MBK zur Verfügung. In diesen Fällen war das Kalorimeter C-80 eine gute Alternative.

Die nächste Abbildung zeigt typische Messkurven, wie sie im Kalorimeter C-80 (a) und im MBK-90 (b und c) erhalten wurden.

4. Ergebnisse und Diskussion

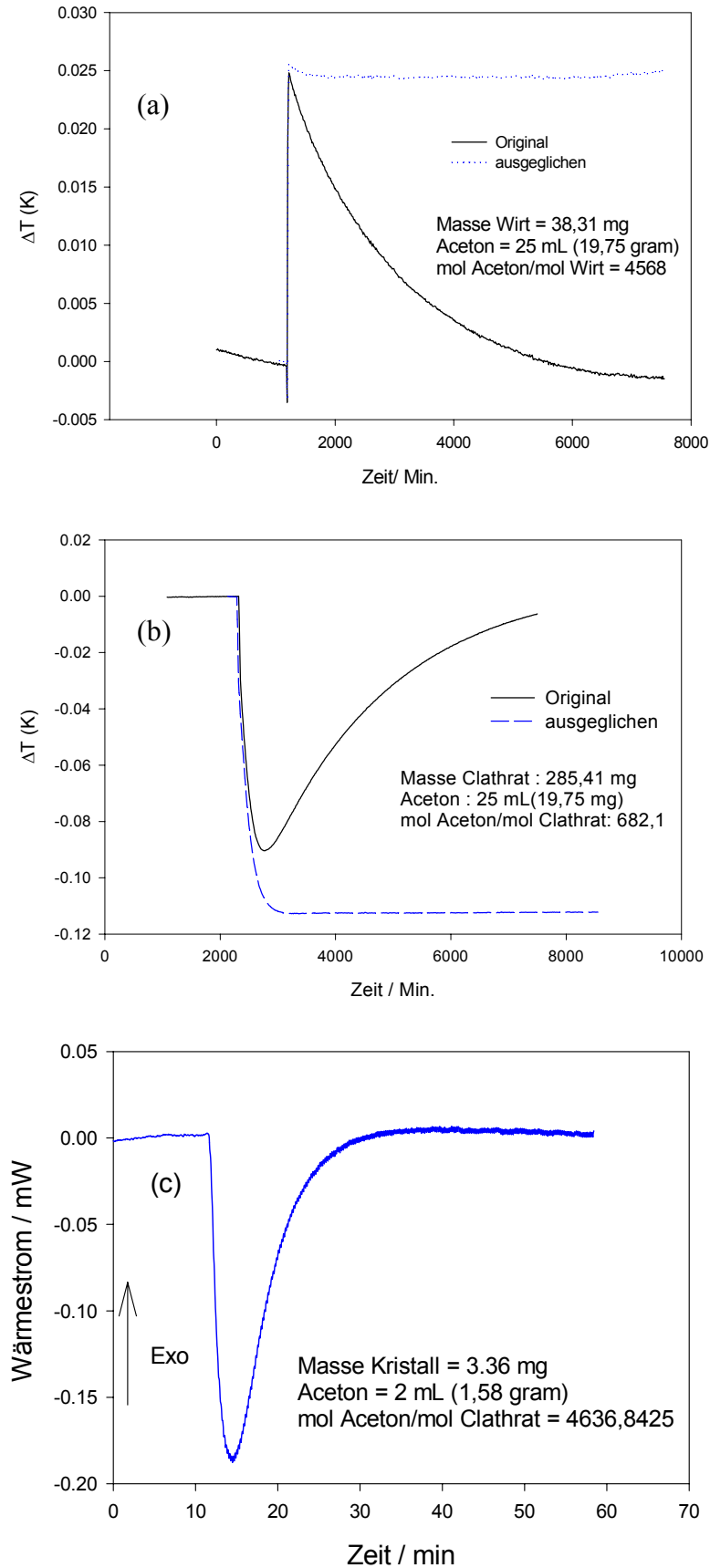


Abb. IV-19: Auflösungskurve von (a) Wirt (MBK-90), (b) Clathrat BP/Ac 1:1 (MBK-90) und (c) Clathrat BP/Ac 1:1 (C-80) in Aceton bei 25°C

Aus Abb.IV-19 geht hervor, dass der Auflösungsprozess von Clathraten endotherm verläuft, während sich der reine Wirt im Lösungsmittel stark exotherm löst. Gleiche Ergebnisse wurden auch im BP/Chloroform-System gefunden. Der wesentliche Unterschied der Auflösungsprozesse zwischen Wirt und Clathrat ist darin zu sehen, dass Clathrate in ihrem Gitter bereits Lösungsmittelmoleküle eingebaut haben. Dadurch wird der exotherme Solvatationseffekt beim Lösen verringert und der endotherme Anteil der Gitterauflösung überwiegt. Bei gastfreiem Wirt gewinnt der Solvatationseffekt stärker an Bedeutung, die Auflösung ist deshalb exotherm.

Die Ergebnisse für $\Delta_L H^{in}$ bei unterschiedlichen Molverhältnissen, $Z=n_A/n_B$, sind in folgenden Tabellen zusammengefasst und in Abb.IV-20 und Abb. IV-21 graphisch dargestellt.

Die Werte in den Tabellen sind Mittelwerte aus mindestens drei (C-80) bzw. vier (MBK-90) Messungen.

Tabelle IV-5: $\Delta_L H^{in}$ (in kJ/mol) für a) BP/Aceton System und b) BP/Chloroform-System bei 25°C

(a)

Exp.	Wirt		Clathrat 1:1		Clathrat 1:2	
	Z	$\Delta_L H^{in}$	Z	$\Delta_L H^{in}$	Z	$\Delta_L H^{in}$
1.	1699	-17,43	678	13,17	2016	18,04
2.	3086	-14,28	682	13,40	2229	19,53
3.	3110	-14,33	1003	13,41	2481	18,40
4.	3122	-14,44	1365	14,17	3188	20,57
5.	3150	-13,44	1901	16,09	3594	21,03
6.	4007	-12,13	2045	16,66	3935	21,56
7.	4029	-11,67	3442	19,00	4283	21,80
8.	5019	-11,11	3779	18,86	5075	21,92
9.	5041	-10,69	4037	19,88	6317	22,36
10.	5225	-10,44	5168	21,09		
11.	6835	-9,3	5730	20,65		
12.			6259	21,54		
13.			9479	21,82		
14.			9970	21,87		

(b)

Exp.	Wirt		Clathrat 1:1		Clathrat 1:2	
	Z	$\Delta_L H^{in}$	Z	$\Delta_L H^{in}$	Z	$\Delta_L H^{in}$
1.	2556	-15,52	2051	14,64	2051	14,64
2.	3135	-16,04	2859	15,23	2859	15,23
3.	3797	-15,54	3635	14,56	3635	14,56
4.	3873	-15,06	5741	13,88	5741	13,88
5.	3897	-15,62	5655	13,85	5655	13,85
6.	3997	-14,80	5734	14,64	5734	14,64
7.	4750	-14,00	5432	15,25	5432	15,25
8.	4936	-14,64				
9.	5200	-14,26				
10.	5252	-14,76				
11.	5830	-14,04				
12.	3135	-16,04				
13.	3075	-14,53				

4. Ergebnisse und Diskussion

Für die Ermittlung der Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ für die Clathratbildung nach

$$\Delta_R H = \Delta_L H^{\text{in}}_{(\text{Wirt})} - \Delta_L H^{\text{in}}_{(\text{Clathrat})} \quad Z = \text{const.}$$

wurden die Daten des BP/Aceton-Systems als Funktion $\Delta_L H^{\text{in}} = f(Z)$ auf der Basis der folgenden empirischen Gleichung gefittet [150]:

$$\Delta_L H^{\text{in}} = A + B \cdot Z^{1/2} + C \cdot Z + D \cdot Z^{3/2} + E \cdot Z^2$$

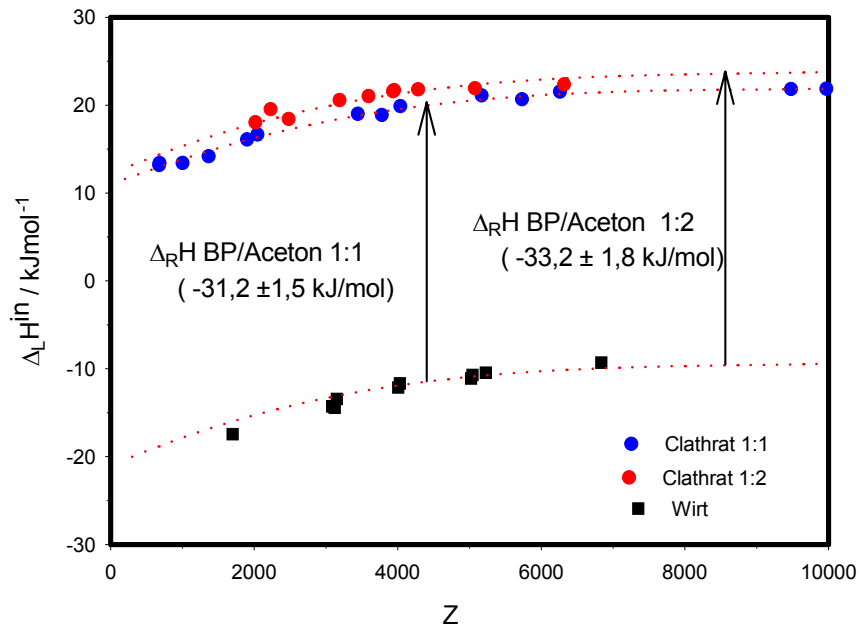


Abb. IV-20: $\Delta_L H^{\text{in}}$ in Abhängigkeit von Z für BP/Aceton System bei 25°C

Die Koeffizienten und Regressionskoeffizienten (r^2) sind für alle Anpassungen in Tabelle IV-6 gegeben:

Tabelle IV-6 : Koeffizienten und Regressionskoeffizienten (r^2) für die Anpassung der Messergebnisse der Abb. IV-20

System	A	B	C	D	E	r^2
Wirt	-21,2	-0,0838	0,0047	-3,0009e-12	-2,6941e-7	0,98
BP/Ac 1:1	10,0	0,0506	0,0025	1,6987e-11	-2,6821e-7	0,98
BP/Ac 1:2	12,0	-0,0719	0,0061	7,4482e-11	-8,0610e-7	0,93

Da die integralen molare Lösungsenthalpien des BP/CHCl₃- Systems nur wenig von der Konzentration abhängen, wurden die Daten im Rahmen der Messunsicherheit als konstant angenommen.

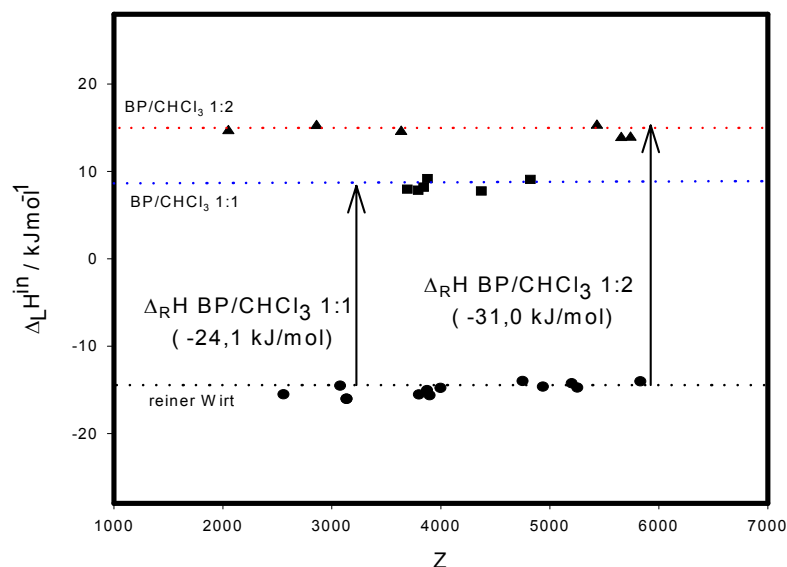


Abb. IV-21 : $\Delta_L H^{in}$ in Abhängigkeit von Z für BP/CHCl₃-System bei 25°C

Die aus der Differenz der Lösungsenthalpien ermittelten Reaktionsenthalpien für die Clathratbildung sind in der Tabelle IV-7 zusammengestellt im Vergleich mit den direkt gemessenen Werten (TG-DSC). Die Werte stimmen im Rahmen der Messunsicherheit gut überein. Somit kann man davon ausgehen, dass die Clathratbildungsreaktionen in den heterogenen Systemen fest-gasförmig und fest-flüssig einheitliche Prozesse darstellen und thermodynamisch äquivalent behandelt werden können.

Tabelle IV-7: Vergleich von direkt (sorptiv mit TG-DSC) gemessenen und indirekt über Lösungsenthalpien ermittelten Reaktionsenthalpien der Clathratbildung in den Systemen BP/Aceton und BP/Chloroform bei 25°C

Methode	$\Delta_R H$ (kJ/mol) BP/Ac 1:1	$\Delta_R H$ (kJ/mol) BP/Ac 1:2 (β -Form)
Lösungskalorimetrie	-31,2 ± 1,5	-33,2 ± 1,8
TG-DSC (Gas-Reaktion)	-29,2 ± 1,2	-33,5 ± 1,3

Methode	$\Delta_R H$ (kJ/mol) BP/CHCl ₃ 1:1	$\Delta_R H$ (kJ/mol) BP/CHCl ₃ 1:2
Lösungskalorimetrie	-24,1 ± 1,6	-31,0 ± 1,3
TG-DSC (Gas-Reaktion)	-25,2 ± 1,2	-30,3 ± 0,4

4.3.3 Zersetzung der Clathrate

Die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens der verschiedenen Clathratphasen unter isothermen und nichtisothermen Bedingungen sollte Aufschluss über den Einfluss der Kristallstruktur und der Wirt-Gast Wechselwirkungen auf die Geschwindigkeit (qualitativ) der Zersetzung, die Zersetzungstemperaturen sowie dabei ablaufende Phasenumwandlungen geben.

4.3.3.1. Zersetzung der Clathrate in Abhängigkeit von der Temperatur

Die thermischen Zersetzungsexperimente wurden mit aus Ko-Kristallisation gewonnenen Proben in der TG-DSC 111 unter identischen Bedingungen (s. 3.3.2.) durchgeführt. In Abb.IV-22 und Tabelle IV-8 sind TG-DSC-Messkurven bzw. charakteristische Daten der thermischen Zersetzung aller BP/Aceton-Clathrate zusammengestellt.

Tabelle IV-8: Thermische Analyse von BP/Aceton-Clathraten

Clathrat		1:1	1:2	1:2
		(γ -Form)	(β -Form)	(α -Form)
Zersetzung				
T _{onset} (°C)	(1. Stufe)	130	50	40
	(2. Stufe)		110-130	120-140
ΔH (kJ/mol)	(1. Stufe)	47,3 ± 1,2	29,5 ± 1,2	34,5 ± 2,1
	(2. Stufe)		47,5 ± 1,3	48,1 ± 2,4
Masseverlust (%)		10,14 (exp.)	18,31(exp.)	18,29(exp.)
		11,40(theo)	18,39(theo.)	18,39(theo.)

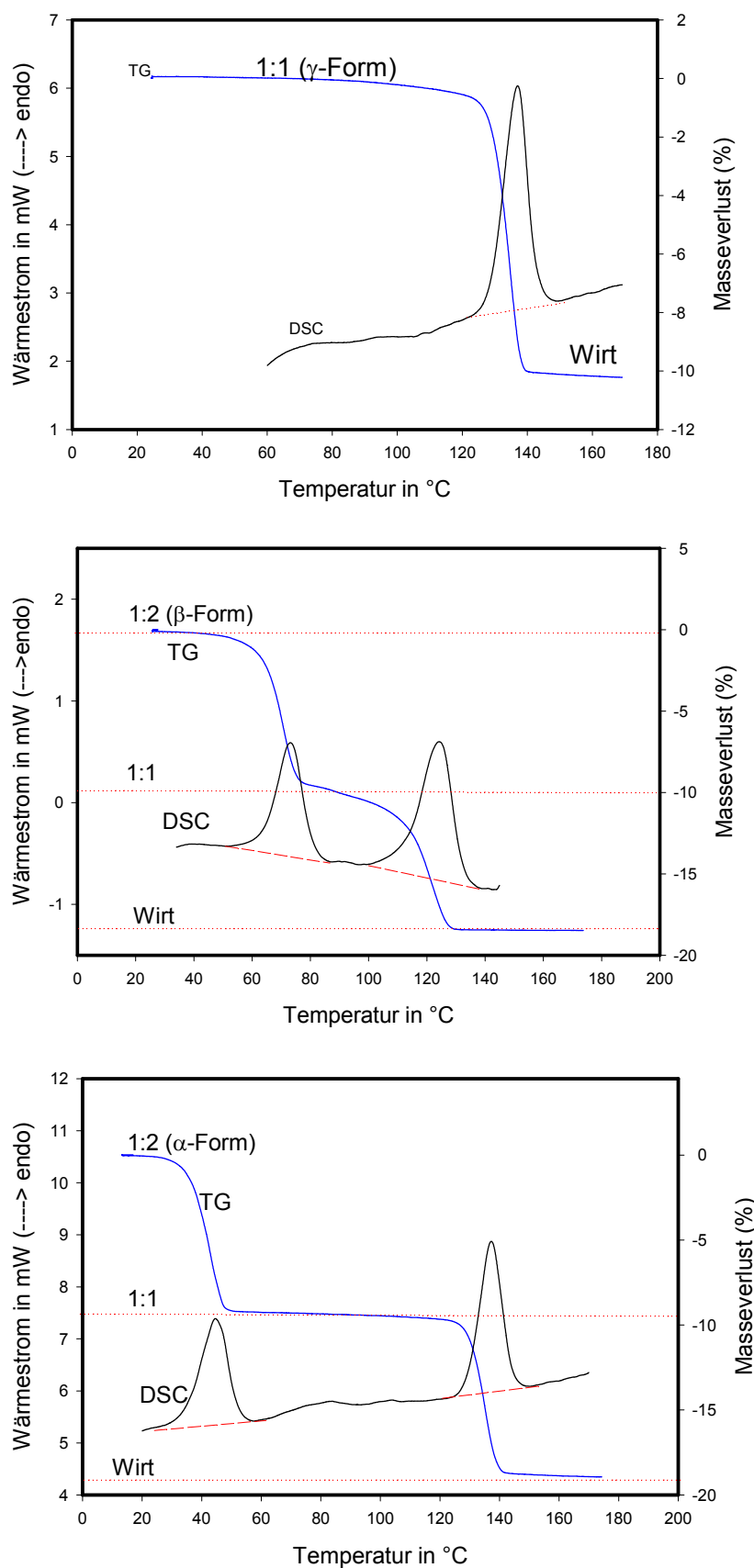


Abb. IV-22: TG-DSC-Zersetzungskurven von BP/Aceton-Clathraten

Die Zersetzung des BP/Aceton 1:1 Clathrates erfolgt in einem Schritt bei einer Onset-Temperatur von 130°C. Die Zersetzungsenthalpie wurde zu $47,3 \pm 1,2 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmt. Die Struktur dieser Clathratphase (Abb. IV-2) verdeutlicht, dass die kompakte Kristallstruktur und die spezifische Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmoleküle die hohe thermische Zersetzung verursachen sollten. Aceton ist in freiem Zustand leichtflüchtig und hat einen Siedepunkt von 56°C [149]. Die im Vergleich zur Einschlussenthalpie deutlich niedrigere Zersetzungsenthalpie ist zum einen auf den Temperatureinfluss (z.B. ist die Verdampfungsenthalpie des Acetons bei 130°C wesentlich kleiner als bei 25°C) auf die Enthalpie und zum anderen auf die Unsicherheit der Festlegung der Integrationsgrenzen (Zersetzungsprozess beginnt schon langsam bei tieferen Temperaturen) zurückzuführen.

Die aus den Strukturuntersuchungen hervorgehende unterschiedliche Anordnung bzw. Bindungsart der Acetonmoleküle in den beiden 1:2 Clathraten spiegelt sich auch in den Zersetzungskurven wider. Die beiden polymorphen 1:2 Clathrate zeigen zwei klar getrennte Zersetzungsstufen bei einer Onsettemperatur von 40°C (α -Form) bzw. 50°C (β -Form) sowie 120°C (α -Form) und 110°C (β -Form). Der Masseverlust jeder Stufe entspricht jeweils der Abgabe von einem Acetonmolekül. Die ungebundenen, auf den Zwischengitterplätzen lokalisierten Acetonmoleküle, verlassen das Kristallgitter bei niedrigeren Temperaturen. Die zweite Stufe repräsentiert die Abgabe des über Wasserstoffbrücken gebundenen Acetonmoleküls. Dies konnte auch durch temperaturabhängige XRD-Untersuchungen untermauert werden (Abb. IV-23).

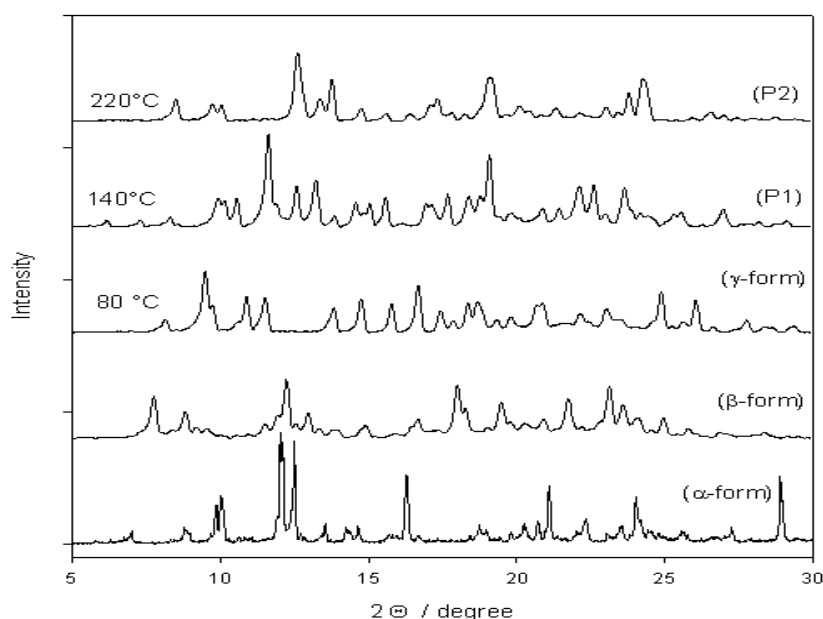


Abb. IV-23: Temperaturabhängige XRD-Messungen an BP/Aceton Clathraten 1:2

Die Messungen zeigten, dass sowohl die 1:2 α - als auch die 1:2 β -Form die 1:1 γ -Phase als Zwischenprodukt bilden. Die anschließende Zersetzung der 1:1 γ -Phase liefert den reinen Wirt in der Modifikation P1. Das erscheint insbesondere im Zusammenhang mit der in dieser Arbeit erstmals beobachteten Phasenumwandlung bei ca. 220°C der P1 Phase in die Modifikation P2, auf die nachfolgend näher eingegangen wird, interessant.

Dementsprechend zeigen die DSC-Ergebnisse sehr ähnliche Wärmeeffekte für die zweite Zersetzungsstufe der α - und β -Form (47-48 kJmol⁻¹) zu gastfreiem Wirt im Vergleich zur 1:1 γ -Phase. Die Onset-Temperatur dieser Phasenumwandlung für die β -Form ist niedriger als bei der α -Form. Die Ursache dafür sollte die schlechtere Kristallinität der 1:1 Zwischenstufe sein, die sich aus dem erforderlichen stärkeren Gitterumbau ableitet. Dies äußert sich auch in breiteren Peaks der entsprechenden Pulverdiffraktogramme. Die Wärmeeffekte der 1. Umwandlungsstufe beider 1:2 Clathrate sind viel kleiner als bei der 2. Stufe und nahe der Verdampfungsenthalpie von Aceton (31,27 kJmol⁻¹)[149]. Dies illustriert ebenfalls den Austritt des ohne Bindung im Gitter eingelagerten Acetonmoleküls.

Der wichtigste Unterschied zwischen beiden Polymorphen der 1:2-Clathrate ist der Temperaturbereich für die Phasenumwandlung zur 1:1 γ -Form. Die α -Form wandelt zur γ -Form im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 40°C um, während sich die β -Form bei höherer Temperatur, im Temperaturbereich 50-80°C, umwandelt. Diese scheinbare hohe thermische Stabilität korreliert mit den isothermen Zersetzungsergebnissen und kann mit der behinderten Diffusion der Acetonmoleküle in den Kanälen der Kristalle und einer hohen Aktivierungsenergie für die Umwandlung in die γ -Form wegen des relativ großen Packungsunterschieds erklärt werden.

Obwohl die Konformation des Wirtmoleküls in allen bekannten BP-Clathrate sehr ähnlich ist, gibt es große Unterschiede in der Kristallpackung. Dies spiegelt sich auch in den thermischen Zersetzungsprozessen der BP/Chloroform-Clathrate wider. Abb.IV-24 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen für den thermischen Abbau der Chloroform-Clathrate. Die thermische Zersetzung der BP/Chloroform-Clathrate 1:1 und 1:2 verläuft jeweils in einer Stufe.

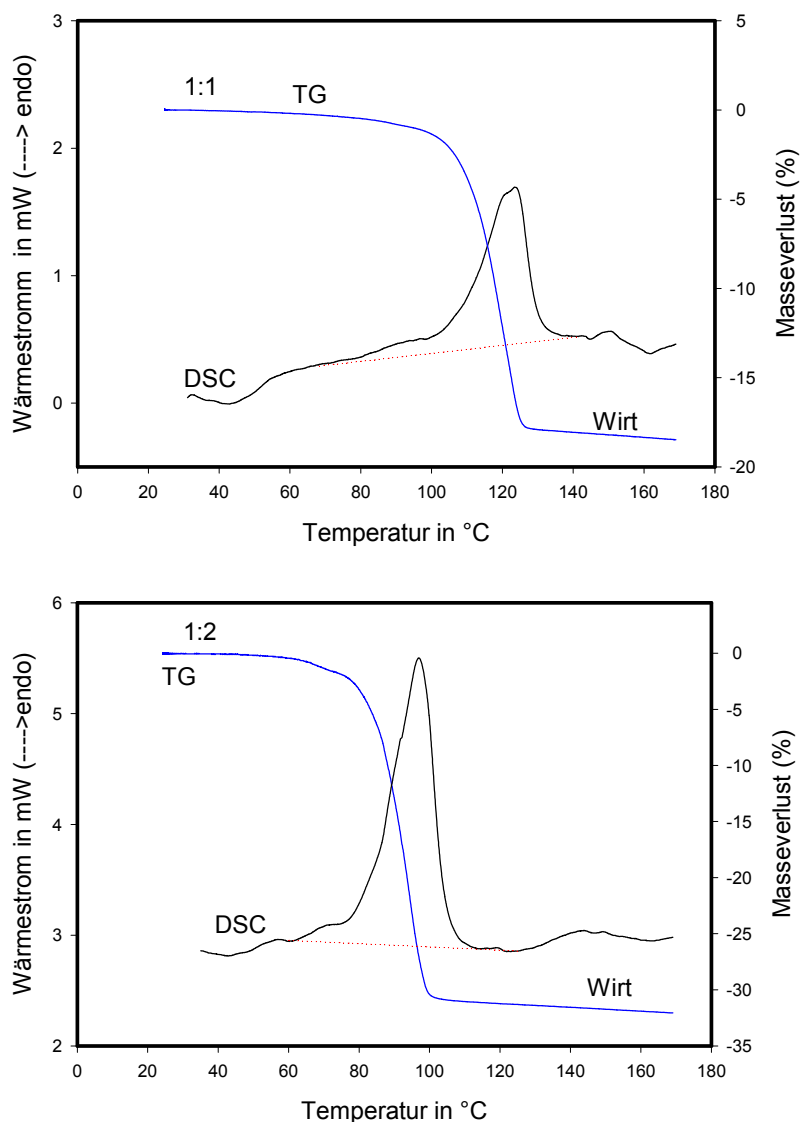


Abb. IV-24: TG-DSC Kurven für die thermische Zersetzung der BP/CHCl₃-Clathrate

Aus den DSC-Kurven wurden die Zersetzungstemperaturen (T_{onset}) und -enthalpien ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle IV-9 zusammengefasst.

Tabelle IV-9 : Thermische Analyse von BP/Chloroform-Clathraten

<i>Clathrat</i> <i>Zersetzung</i>	BP/CHCl₃	
	1:1	1:2
T_{onset} (°C)	93	81
ΔH (kJmol ⁻¹ CHCl ₃)	38,6 ± 1,8	35,1 ± 2,5
Masseverlust (%)	17,28 (Exp.) 18,83 (theo.)	31,49 (Exp.) 31,69 (theo.)

Die bei der thermischen Zersetzung gemessenen Zersetzungsenthalpien sind ebenfalls kleiner als die Einschlussenthalpien auf grund der bereits oben diskutierten Einflüsse. In der Tendenz werden die Verhältnisse jedoch richtig wiedergegeben, die pro Mol Chloroform benötigte Zersetzungsenergie ist für das 1:1 Clathrat etwas höher als für das 1:2 Clathrat. Bemerkenswert sind vor allem die im Vergleich zur Siedetemperatur von Chloroform (61,27°C) hohen Zersetzungstemperaturen, die nur mit der sehr dichten, geschlossenen Kristallpackung erklärt werden können, da spezifische Wirt-Gast Wechselwirkungen nur sehr schwach vorhanden sind. Die höhere thermische Stabilität der 1:1 Verbindung gegenüber dem 1:2 Einschluss folgt aus der besonders kompakten und geschlossenen Packung sowie zusätzlich aus den schwachen Wirt-Gast Wechselwirkungen.

Genauso wie bei der isothermen Zersetzung ist auch bei der thermischen Zersetzung des 1:2 Clathrates ist kein Hinweis auf eine 1:1 Zwischenstufe erkennbar. Temperaturabhängige XRD-Messungen haben dies bestätigt. Die Kristallstrukturen beider Clathrate sind offenbar zu unterschiedlich. Letztlich entsteht aus beiden Clathraten der reine Wirt BP in der P1 Form, die ebenfalls bei höherer Temperatur in die P2 Form umwandelt (Abb. IV-25).

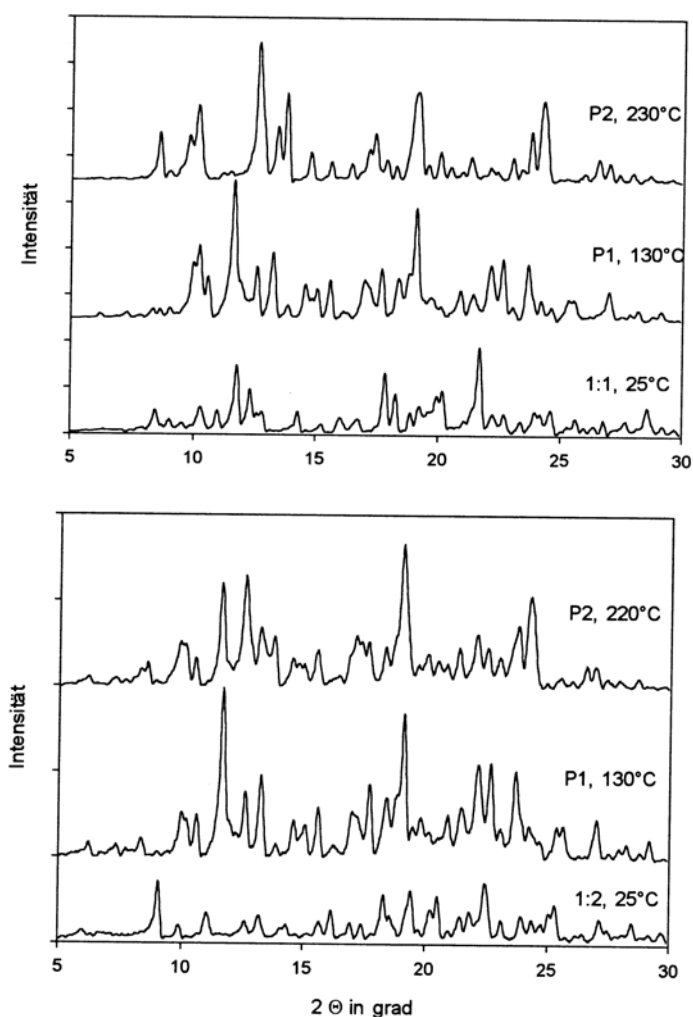


Abb. IV-25 : Röntgenpulverdiffraktogramme von BP-Chloroform

Die interessante Phasenumwandlung des Wirtes BP von P1 zu P2 bei ca. 220°C sollte auch mit einer Phasenumwandlungsenthalpie verbunden sein. Deshalb wurde der reine Wirt in der P1 Modifikation zusätzlich thermochemisch mittels DSC-Messungen im Temperaturbereich von 25-300°C untersucht. Die Phasenumwandlung von P1 zu P2 spiegelt sich in der DSC-Messung (Abb. IV-26) durch einen endothermen Peak bei $T_{\text{on}} = 212^{\circ}\text{C}$ wider. Die Phasenumwandlungsenthalpie beträgt $2,2 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Phasenumwandlung war nicht umkehrbar beim Abkühlen. Dies sollte bei einer Festkörperstrukturänderung aus kinetischen Gründen auch nicht sein.

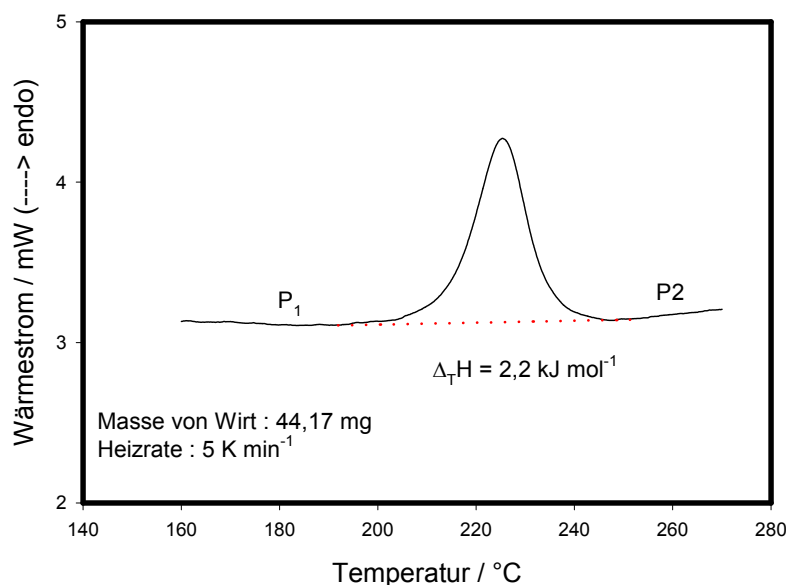


Abb. IV-26: DSC-Kurve für die Phasenumwandlung von reinem Wirt BP ($P_1 \rightarrow P_2$)

Das Einschussverhalten beider Modifikationen konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht untersucht werden, sollte aber Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

4.3.3.2. Zeitabhängiges Zersetzungsverhalten nahe Raumtemperatur

Die isotherme Zersetzung bei 25°C wurde sowohl an sorptiv hergestellten Proben (mittels TG-DSC durch Umschalten von gesättigter Gasatmosphäre auf reines Inertgas) als auch an kristallisierten Proben untersucht. Da die Zersetzungsgeschwindigkeiten sehr schlecht reproduzierbar waren und vor allem von der Kristallinität bzw. Kristallgrößenverteilung der Proben abhingen, war eine quantitative Auswertung der Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es werden daher die wesentlichen Ergebnisse im folgenden qualitativ wiedergegeben und diskutiert.

In allen Fällen verlief die Abgabe der Gastmoleküle aus den sorptiv hergestellten Proben wesentlich schneller als bei den entsprechenden Phasen, die durch Ko-Kristallisation hergestellt wurden. Dies wurde bereits von Seidel u.a. [42, 54] beschrieben und kann mit dem

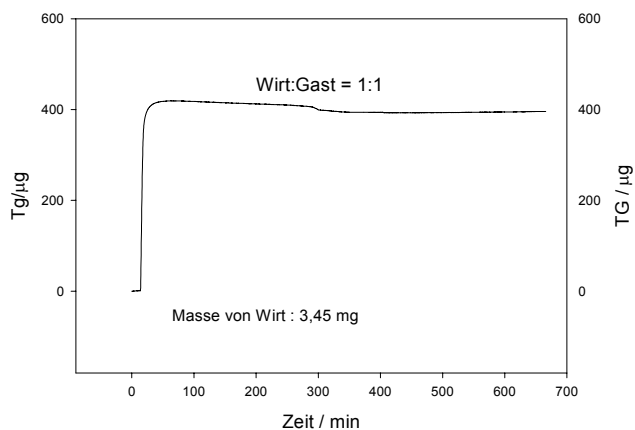
wesentlich stärker gestörten Kristallgitter (schlechtere Kristallinität, breitere Linien in den Röntgendiffraktogrammen) der sorptiv hergestellten Phasen erklärt werden.

Die sorptiv hergestellte BP/Aceton 1:2 β -Form wandelte sich innerhalb von etwa 10 Stunden in die 1:1 γ -Form um. Diese konnte dann nur sehr langsam weiter zu reinem Wirt (P1 Phase) zersetzt werden, wobei nach einem endlichen Zeitraum (2 Tage) noch etwa 10-20% des Gastes in der Probe verblieben. Das gleiche Verhalten zeigte auch die direkt sorptiv hergestellte 1:1 γ -Phase. Dagegen benötigte die kristallisierte 1:2 β -Form etwa 1 Woche zur Umwandlung in die 1:1 γ -Phase. Die 1:2 α -Form wandelte sich jedoch innerhalb von etwa 2-3 Stunden vollständig in die 1:1 γ -Phase um. Die kristallisierte 1:1 γ -Form blieb dann über sehr lange Zeit (Monate) im wesentlichen unverändert. Dieses Verhalten der BP/Aceton Clathrate korreliert mit den Aussagen der Strukturanalyse. In der 1:2 α -Form befinden sich die ungebundenen Acetonmoleküle in separaten Kanälen des Kristallgitters und können deshalb leicht aus dem Kristall entfernt werden. Dagegen befinden sich in der 1:2 β -Form sowohl gebundene als auch ungebundene Acetonmoleküle in den Kanälen, wodurch die Diffusion der ungebundenen Gastmoleküle behindert wird. Wegen der relativ engen Verwandtschaft der beiden 1:2 Strukturen zur 1:1 Struktur wandeln beide letztlich zur stabileren 1:1 γ -Form um. Die vergleichsweise kompakte, cryptate-Typ Struktur der 1:1 Phase erklärt deren extrem langsame Umwandlung bzw. Zersetzung zum reinen Wirt.

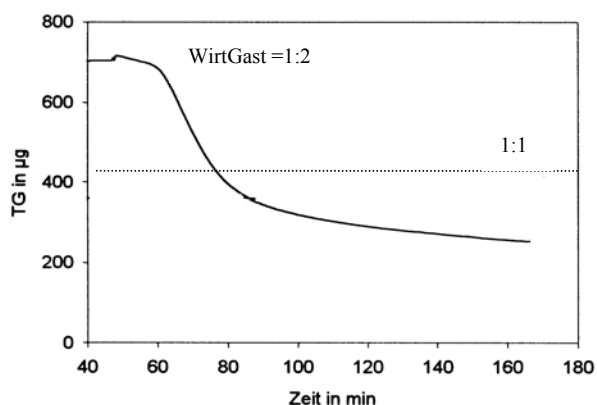
Im System BP/Chloroform wandelten beide sorptiv hergestellten Clathrate innerhalb von ca. 2-3 Stunden in reinen Wirt BP (P1) um. Das 1:2 Clathrat zeigte dabei keine Anzeichen für eine 1:1 Umwandlung als Zwischenstufe. Dies sollte auch nicht auftreten, da sich beide Kristallstruktur motive zu deutlich unterscheiden (s. 4.1.2.). Demgegenüber zeigten sich die kristallisierten Proben als zeitlich sehr stabil. Das 1:1 Clathrat blieb über 3 Monate nahezu unverändert. Das 1:2 Clathrat zersetzte sich nach 3 Tagen in den reinen Wirt. Dieses Verhalten korreliert mit den Packungsstrukturen, die eine geschlossene cryptate Struktur für das 1:1 Clathrat ausweisen, während das 1:2 Clathrat eine stärker verzweigte Kanalstruktur und sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wirt und Gast aufweist.

Die schnelle Zersetzung der sorptiv hergestellten Clathrate kann nur mit einem stark gestörten Kristallgitter und sehr kleinen Kristallitgrößen erklärt werden, die die Diffusion des Gastes aus dem Kristall heraus begünstigen.

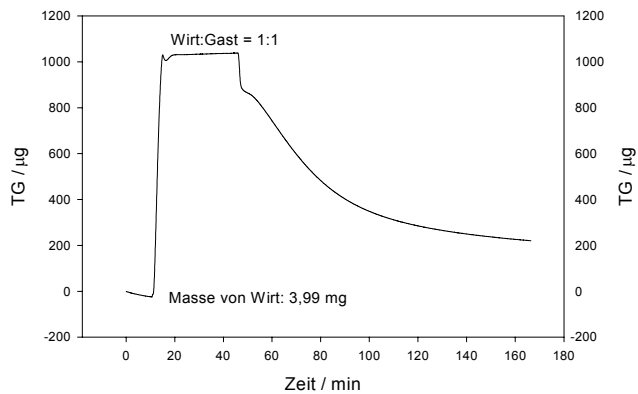
BP/Aceton 1:1



BP/Aceton 1:2 [54]



BP/CHCl₃ 1:1



BP/CHCl₃ 1:2

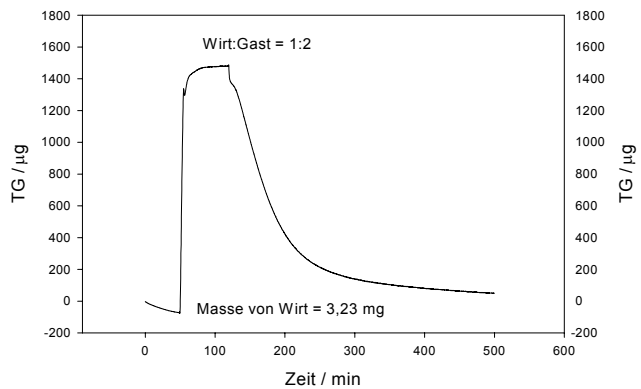


Abb. IV-27: Isothermes Zersetzungsverhalten von BP/Chloroform- Clathrate bei 25°C

4.4. Kristallisationsenthalpien von Clathratphasen

Wegen der ausgeprägten Tendenz der Kristalleinschlussverbindungen zur Bildung von verschiedenen polymorphen bzw. pseudopolymorphen kristallinen Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften, kommt der Steuerung des Kristallisationsvorganges eine Schlüsselrolle zu. Eine gezielte Steuerung ist nur auf der Basis möglichst umfassender Informationen zu strukturellen Veränderungen und physikalisch-chemischen Eigenschaften bzw. Daten möglich. Eine wichtige thermodynamische Größe, die den Energieaustausch beim Übergang eines Stoffes aus der gesättigten Lösung in den kristallinen Zustand beschreibt, ist die Kristallisationsenthalpie Δ_{KH} . Die Kristallisationsenthalpie beinhaltet Informationen über den Zustand des gelösten Stoffes in der gesättigten Lösung sowie über die damit im Gleichgewicht befindliche kristalline Phase [128]. Im Kontext dieser Arbeit waren Kristallisationsenthalpien interessant, um energetische Unterschiede bei der Bildung der kristallinen Einschlussverbindungen bei Verwendung verschiedener Gastmoleküle zu studieren. Da für solche Einschlussverbindungen bisher noch keine Kristallisationsenthalpien bekannt sind, bestand das Ziel dieser Teilaufgabe vor allem darin, verschiedene experimentelle (kalorimetrische) Methoden zu erproben und zu vergleichen sowie erste Ergebnisse zu erarbeiten und zu diskutieren. Damit soll die Basis für weiterführende derartige Untersuchungen geschaffen werden.

In dieser Arbeit wurden entsprechende Untersuchungen an den Clathraten BP/Aceton 1:1 (γ -Form) und BP/Chloroform 1:2 durchgeführt. Dies sind die jeweils thermodynamisch stabilen Phasen bei Raumtemperatur, sie können unter im Kalorimeter realisierbaren Bedingungen kristallisiert werden und die Sättigungskonzentrationen waren bekannt. Die Kristallisationsenthalpien dieser Clathrate wurden experimentell sowohl mittels indirekter Bestimmung durch Ermittlung der partiellen molaren Lösungsenthalpie als auch mittels direkter Ermittlung des Wärmeaustausches bei der Kristallisation gemessen. Außerdem werden die kalorimetrisch ermittelten partiellen molaren Lösungsenthalpien mit den aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit berechneten scheinbaren partiellen molaren Lösungsenthalpien verglichen.

4.4.1. Indirekte Messung der Kristallisationsenthalpie über $\Delta_K H = -\Delta_L H_{b,sa}$

Wie bereits im Kap. 2.2.2.4. beschrieben, wurde die molare Kristallisationsenthalpie der vorliegenden Clathrate indirekt nach zwei Methoden ermittelt:

- Bestimmung der partiellen molaren Lösungsenthalpie über die Messung der integralen molaren Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration.
- Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration

4.4.1.1. Messung der integralen molaren Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration

Für die Ermittlung der Kristallisationsenthalpien des BP/Aceton 1:1 - bzw. BP/Chloroform 1:2- Clathrats erfolgten systematische Messungen über einen breiten Konzentrationsbereich der Lösung (s. 4.3.2.). In Abb. IV-28 ist die Abhängigkeit der integralen molaren Lösungsenthalpie, $\Delta_L H^{in}$ vom Molverhältnis $Z = n_{\text{Lösungsmittel}}/n_{\text{Clathrat}}$, für BP/Aceton 1:1 graphisch dargestellt. Die experimentellen integralen molaren Lösungsenthalpien wurden an die Gleichung 3.11 angepasst. Die Koeffizienten und Regressionskoeffizienten (r^2) sind für die Anpassung in Tabelle IV-6 (s. 4.3.2.) gegeben

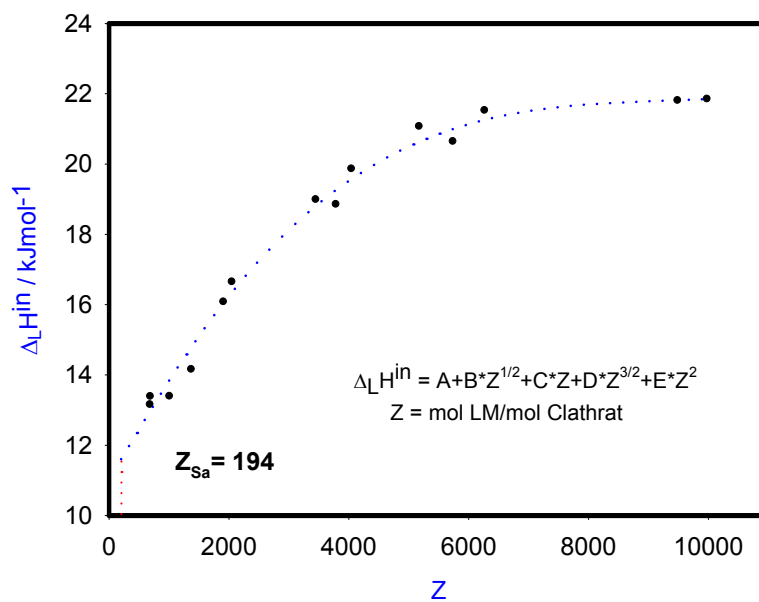


Abb. IV-28: Integrale molare Lösungsenthalpie des Clathrats BP/Aceton 1:1 in Aceton bei 25°C (MBK)

Aus dem Zusammenhang

$$\Delta_L H^{in} = Z\Delta_V H_A + \Delta_L H_B$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta_L H^{in}}{\partial Z} \right)_{n_B} = \Delta_V H_A$$

ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (3.11)

$$\Delta_L H_B = A + \frac{B}{2} Z^{1/2} - \frac{1}{2} DZ^{3/2} - EZ^2 .$$

Bei bekannter Sättigungskonzentration , $Z=Z_S=194$ für BP/Aceton 1:1, kann nun die partielle molare Lösungsenthalpie bei Sättigung berechnet werden, die wiederum der negativen molaren Kristallisationsenthalpie des gelösten Stoffes (Clathrat) entspricht.

Für das BP/Aceton 1:1 Clathrat als B resultiert eine Kristallisationsenthalpie von $\Delta_K H_B = -11,5$ kJ/mol ($\Delta_L H_{B,sa} = 11,5$ kJ/mol).

Die integrale molare Lösungsenthalpie von BP/Chloroform 1:2 ist, wie aus Abb. IV-29 ersichtlich, im gemessenen Konzentrationsbereich nur sehr wenig von Z abhängig.

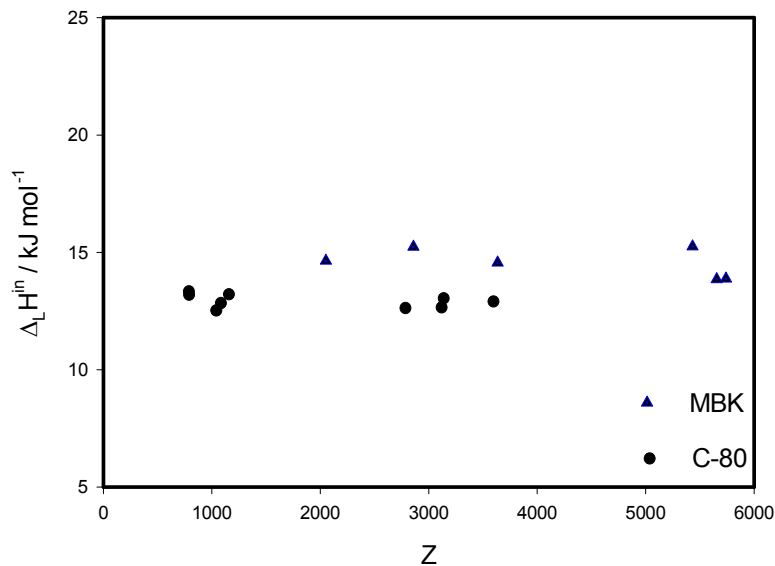


Abb. IV-29: *Integrale molare Lösungsenthalpie des Clathrats BP/CHCl₃ 1:2 in Chloroform bei 25°C*

Die experimentellen Unsicherheiten sind, insbesondere bei sehr hohen Endkonzentrationen, aus den bereits erwähnten Gründen (s. 4.3.) relativ groß. Deshalb wurde hier auf die oben beschriebene Auswertung verzichtet und die Werte linear mit dem Anstieg Null bis zur Sättigung extrapoliert. Die partielle molare Lösungsenthalpie bei Sättigung entspricht daher

in diesem Fall in etwa der integralen molaren Lösungsenthalpie bei der Sättigungskonzentration ($Z_s=35$). Um dieses Vorgehen abzusichern, wurden zusätzlich einige Messungen der partiellen molaren Verdünnungsenthalpie (Anstieg von $\Delta_L H^{in} = f(Z)$) in unmittelbarer Nähe zur Sättigung mittels Titrationskalorimetrie (Thermal Activity Monitor, Thermometric AB Schweden) durchgeführt. Dabei wurden jeweils 8 μ l reines Chloroform in hochkonzentrierte Lösungen titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV-10 zusammengefasst.

Tabelle IV-10: *Titrationsskalorimetrisch ermittelte partielle molare Verdünnungsenthalpien $\Delta_V H_A$ für Chloroform im System BP/Chloroform bei 25°C*

Z in mol CHCl ₃ /mol Clathrat	$\Delta_V H_{CHCl_3}$ in J/mol
40	-45
100	-4,9
250	-0,73

Die partiellen molaren Verdünnungsenthalpien sind sehr klein und rechtfertigen damit die Vorgehensweise (das Produkt aus Z und $\Delta_V H_{CHCl_3}$ ist im Bereich der experimentellen Fehler). Die über die Konzentrationsabhängigkeit der integralen molaren Lösungsenthalpien ermittelten molaren Kristallisationsenthalpien, $\Delta_K H$ sind in den untenstehenden Tabellen IV-11 und IV-12 zusammengefasst.

Tabelle IV-11: *Kristallisationsenthalpien sowie integrale und partielle molare Lösungsenthalpien bei Sättigung und 25°C für das Clathrat BP/Aceton 1:1*

Gerät	$\Delta_L H_{sa}^{in}$ (kJ/mol)	$\Delta_L H_{b,sa}$ (kJ/mol)	$\Delta_K H$ (kJ/mol)
C-80	12,4 ± 0,1	12,2 ± 0,2	-12,2 ± 0,2
MBK-90	11,9 ± 0,3	11,5 ± 0,6	-11,5 ± 0,6

Tabelle IV-12: *Kristallisationsenthalpien sowie integrale und partielle molare Lösungsenthalpien bei Sättigung und 25°C für das Clathrat BP/Chloroform 1:2*

Gerät	$\Delta_L H_{sa}^{in}$ (kJ/mol)	$\Delta_L H_{b,sa}$ (kJ/mol)	$\Delta_K H$ (kJ/mol)
C-80	12,9 ± 0,3	12,9 ± 0,7	-12,9 ± 0,7
MBK-90	14,3 ± 1,3	14,3 ± 1,3	-14,3 ± 1,3

4.4.1.2. Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration

Grundlage dieser Methode zur Ermittlung der Kristallisationsenthalpie ist die Tatsache, dass die molare Kristallisationsenthalpie $\Delta_K H$ der negativen molaren Lösungsenthalpie $\Delta_L H_b$ des Clathrates b für den Grenzfall der gesättigten Lösung entspricht:

$$\Delta_K H = - \Delta_L H_b (c=c_s) = - \Delta_L H_{b,sa}$$

In Anwendung dieser Methode wurde $\Delta_L H_b$ nahe der Sättigung durch die Auflösung sehr kleiner Mengen der Clathrate (4-8 mg) in einer nahezu gesättigten Lösung mit Molaritätsänderungen kleiner 10% bestimmt. Derartig große Molaritätsänderungen waren aus messtechnischen Gründen notwendig, obwohl $\Delta_V H_A$ nach Abb. IV-28 klar ist, dass insbesondere nahe c_{sa} dann nicht auszuschließen ist.

Als Beispiel für die näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie ist in Abb. IV-30 der Verlauf des Auflösungsprozesses von BP/CHCl₃ 1:2 bei nahezu Sättigungskonzentration im Kalorimeter C-80 gezeigt.

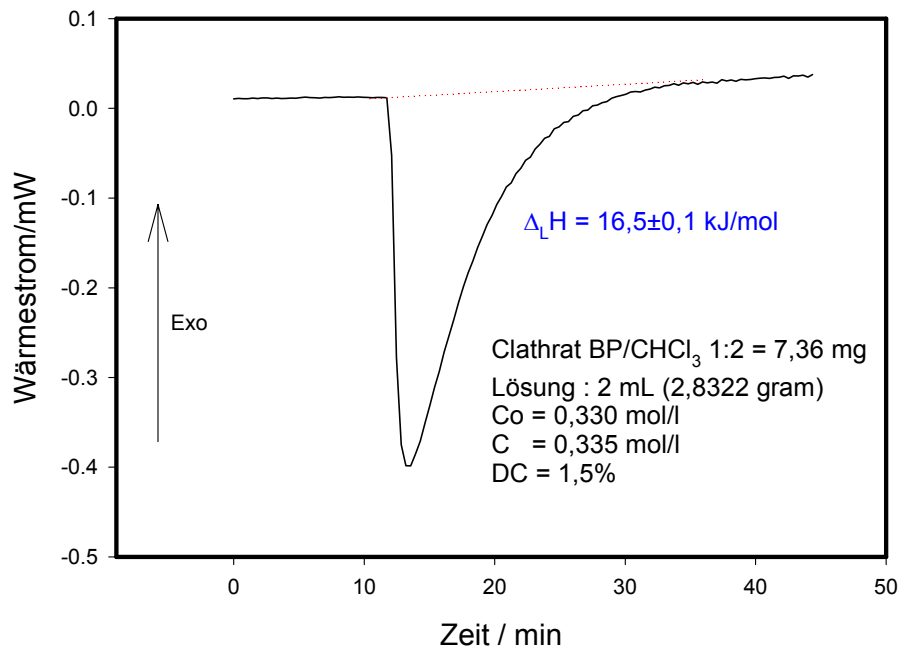


Abb. IV-30: Auflösungskurve von 1:2 BP/CHCl₃ in BP/CHCl₃-Lösung bei 25°C (C-80)

Die Ergebnisse für die direkt ermittelten partiellen molaren Lösungsenthalpien bei hohen Konzentrationen nahe der Sättigung, $\Delta_L H_{b,sa}$ sind in Tabelle IV-13 und IV-14 zusammengefasst.

Tabelle IV-13: *Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie nahe Sättigungskonzentration des Clathrates BP/Aceton 1:1 bei 25°C (C-80)*

Konzentration (mol/liter)		ΔC (%)	$\Delta_L H_b$ (kJ/mol)
C_o	C		
0,0581	0,0623	7,4	13,0
0,0630	0,0662	5,0	13,0
0,0581	0,0636	9,7	13,1
		Mittelwert	13,0 ± 0,1

C_o = Ausgangskonzentration C = Endkonzentration

Tabelle IV-14: *Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie nahe Sättigungskonzentration des Clathrates BP/CHCl₃ 1:2 bei 25°C (C-80)*

Konzentration (mol/liter)		ΔC (%)	$\Delta_L H_b$ (kJ/mol)
C_o	C		
0,3391	0,3422	0,9	16,4
0,3302	0,3352	1,5	16,6
0,3302	0,3352	1,5	16,6
0,3302	0,3361	1,8	16,5
		Mittelwert	16,5 ± 0,1

C_o = Ausgangskonzentration C = Endkonzentration

Die so näherungsweise ermittelten partiellen molaren Lösungsenthalpien entsprechen der negativen Kristallisationsenthalpie der untersuchten Einschlussverbindungen.

4.4.2. Direkte Messung des Wärmeaustausches bei der Kristallisation

Für die experimentellen Untersuchungen zur direkten Messung der Kristallisationsenthalpie wurden die bei 30°C und 32°C gesättigten Lösungen des BP-Aceton- bzw. BP/Chloroform-Systems genutzt. Bei diesen übersättigten Lösungen tritt nach Abkühlung auf 25°C innerhalb von 4 Stunden keine spontane Kristallisation auf. Aufgrund der hohen Stabilität dieser übersättigten Lösungen waren kalorimetrische Kristallisationsuntersuchungen im C-80 möglich. Es ist gewährleistet, dass sich in dieser Lösung innerhalb von 2 - 3 Stunden Temperierzeit im Kalorimeter keine Kristalle bilden.

In Abbildung IV-31 sind zwei typische Ergebnisse der kalorimetrischen Kristallisationsuntersuchungen dargestellt.

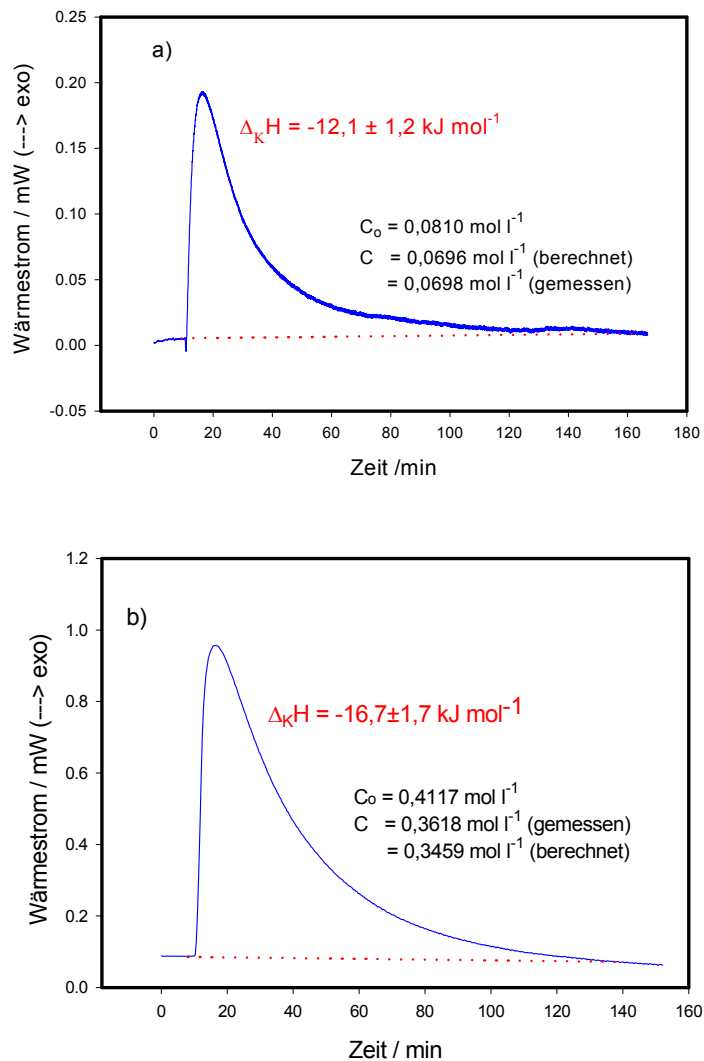


Abb. IV-31: Kristallisation der BP-Clathrate bei 25°C im Kalorimeter C-80, a) BP/Ac 1:1 b) BP/CHCl₃ 1:2

Nach der Zugabe von Impfkristallen zur kontrollierten Initiierung der Kristallisation (durch Kippen des Kalorimeters), läuft der Kristallisationsvorgang des Clathrates BP/Aceton 1:1 bzw. BP/CHCl₃ 1:2 innerhalb von ca. 2 Stunden vollständig ab. Aufgrund der extrem hohen Löslichkeit des BP/CHCl₃ Clathrates in Chloroform und der daraus folgenden langsamen Kristallisationskinetik, musste zum Starten der Kristallisation eine relativ große Impfkristallmenge (ca. 17-20 mg) zugegeben werden.

Die beim Kristallisationsvorgang in der Lösung auftretende Wärme wurde durch Integration der Fläche bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war für beide Clathrate überraschend gut. Die Berechnung der molaren Kristallisationsenthalpie erfordert die Kenntnis der auskristallisierten Menge. Dazu wurde unmittelbar nach der Messung die Endkonzentration gravimetrisch bestimmt. Aus der Differenz der bekannten Ausgangs- und Endkonzentration konnte die entstandene Kristallmenge bestimmt werden. Die Übereinstimmung mit der Berechnung aus Löslichkeitsdaten war sehr gut (Abb. IV-31a).

Die Ergebnisse für die Kristallisationsenthalpie, $\Delta_K H$, des Clathrates BP/Aceton 1:1 und BP/CHCl₃ 1:2 sind in Tabelle IV-15 zusammengefasst.

Tabelle IV-15: Kristallisationsenthalpien der Clathrate BP/Aceton 1:1 und BP/Chloroform 1:2 ; direkte Messung bei 25°C im C-80

Nu.	Clathrat	C ₀ (mol/l)	C (mol/l)	m (mg)	$\Delta_K H$ (kJ/mol)
1.	BP/Ac 1:1	0,0809 (C _{S32°C})	0,0708	11,6±1,0	-12,1±1,2
		0,0785(C _{S30°C})	0,0696	10,1±1,0	-12,3±1,2
2.	BP/CHCl ₃ 1:2	0,3985	0,3626	54,1±0,6	-16,8±1,5
		0,3952	0,3492	69,3±1,2	-16,6±1,6
		0,4117	0,3618	75,2±1,4	-16,8±1,8

C₀ = Ausgangskonzentration (mol/l)
C = Endkonzentration (gemessen)

m = Masse des entstandenen Clathrates
= (C₀-C)*V*M (V = 2 mL)

4.4.3 Vergleich und Diskussion

Im folgenden sollen die mittels verschiedener Methoden ermittelten molaren Kristallisationsenthalpien verglichen und diskutiert werden. Die mit allen kalorimetrischen Methoden ermittelten Kristallisationsenthalpien sowie die berechneten scheinbaren partiellen molaren Lösungsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sind in Tabelle IV-16 zusammengefasst.

Tabelle IV-16: *Kristallisationsenthalpie von BP-Clathraten bei 25°C*

Methode	Gerät	$\Delta_{\text{K}}H$ (kJ/mol)	
		BP/Ac 1:1	BP/CHCl ₃ 1:2
1. Integrale Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration	C-80	-12,2 ± 0,5	-12,9 ± 0,7
	MBK	-11,5 ± 0,6	-14,3 ± 1,3
2. Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration	C-80	-13,0 ± 0,5	-16,5 ± 0,5
3. Direkte Messung der $\Delta_{\text{K}}H$	C-80	-12,2 ± 1,2	-16,7 ± 1,5
4. scheinbare partielle molare Lösungsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit		-13,9	-11,8

Die Wertung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Ermittlung der molaren Kristallisationsenthalpie von organischen Einschlussverbindungen ist nur durch einen Vergleich der zufälligen Fehler von Wiederholungsmessungen sowie auf der Basis der bei den Messungen gemachten Erfahrungen möglich, da Standard- oder Vergleichswerte bisher nicht bekannt sind.

Im Fall des BP/Aceton-Einschlusses lieferten alle Methoden im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden im System BP/Chloroform zeigen eine größere Streuung, sind aber in Anbetracht der experimentellen Probleme auch in guter Übereinstimmung. Die experimentellen Schwierigkeiten sind vor allem auf die sehr hohe Löslichkeit in Chloroform sowie auf die hohe Verdampfungsrate des Chloroforms wegen des hohen Dampfdruckes zurückzuführen.

Als Methode mit dem geringsten Zeitaufwand und der vergleichsweise größten Verlässlichkeit hat sich in dieser Arbeit die direkte Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie erwiesen. Aber auch diese Methode hatte im BP/Chloroform System einige Tücken wegen langer Messzeiten, verursacht durch die sehr niedrige Lösungsgeschwindigkeit bei Sättigung.

Die Ermittlung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei Sättigung über die Konzentrationsabhängigkeit der integralen Lösungsenthalpie ist sehr zeitaufwendig und beinhaltet zusätzlich die Unsicherheit bei der Extrapolation auf die Sättigung sowie bei der Ermittlung des Anstiegs (partielle molare Verdünnungsenthalpie) am Sättigungspunkt.

Am stärksten abhängig von den konkreten experimentellen Bedingungen und deshalb mit der größten Unsicherheit behaftet, ist die direkte Messung der Kristallisationsenthalpie. Hier muss vor allem die Stabilität der übersättigten Lösungen über die Zeit bis zur Erreichung des thermischen Gleichgewichts im Kalorimeter gewährleistet sein, eine ausreichend genaue Methode zur Ermittlung der auskristallisierten Masse zur Verfügung stehen und der Kristallisationsvorgang reproduzierbar sowie vollständig ablaufen.

Eine kritische Einschätzung der Methoden zur Bestimmung der Kristallisationsenthalpie von Salzen bzw. Salzhydraten durch Kolářik, Pekárek, Vacek [2/ in 128] führte zu ähnlichen Aussagen: Die direkte Messung der Kristallisationsenthalpien durch spontan oder künstlich ausgelöste Kristallisation aus der übersättigten Lösung liefert derzeit wahrscheinlich die mit dem größten zufälligen Fehler belasteten Untersuchungsergebnisse (bis zu $\pm 15\%$). Werden experimentelle Untersuchungen der integralen Lösungsenthalpie zur Bestimmung von Δ_{KH} genutzt, ist eine Unsicherheit der Resultate von 2 bis 10% zu erwarten. Die besten Ergebnisse liefern in der Regel quasi-differentielle direkte Messungen der partiellen molaren Lösungsenthalpie (ca. 1-5% rel. Fehler). Dies stimmt mit den Erfahrungen dieser Arbeit überein.

Fasst man die Ergebnisse zu den Kristallisationsenthalpien zusammen, so wurde für das 1:1 BP/Aceton-Clathrat eine Kristallisationsenthalpie von $-12,5 \pm 0,5$ kJ/mol ermittelt, während für das 1:2 BP/Chloroform-Clathrat ein Wert von $-16,5 \pm 2$ kJ/mol resultiert. Beide Werte sind exotherm und belegen, gleichermaßen wie die Einschlussenthalpien (s. 4.3.), dass die Kristallisation der Clathrate energetisch stark begünstigt ist. Der Unterschied zwischen beiden Clathraten ist nur gering. Dies zeigt, dass der Einfluss der (relativ schwachen) Wirt-Gast Wechselwirkungen die Einschlussbildung in diesem Fall nicht dominiert. Auch der

unterschiedliche Charakter der Wechselwirkungen zwischen BP und einem polaren (Aceton) bzw. einem unpolaren (Chloroform) Gast scheint die Kristallisationsenergie nur wenig zu beeinflussen. Im Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der integralen molaren Lösungsenthalpien sind jedoch prinzipielle Unterschiede erkennbar (Abb. 28 u. 29). So zeigt das Clathrat BP/Aceton 1:1 eine deutliche Abhängigkeit der integralen Lösungsenthalpie von der Konzentration mit endothermer partieller molarer Verdünnungsenthalpie, während die integrale Lösungsenthalpie des Chloroform-Clathrates nahezu konzentrationsunabhängig ist, mit einer Tendenz zu exothermen partiellen molaren Verdünnungsenthalpien bei hohen Konzentrationen (Tab. IV-10).

Betrachtet man die relativ geringen Unterschiede von etwa 3-5 kJ/mol in den integralen Lösungsenthalpien der verschiedenen polymorphen bzw. pseudopolymorphen Clathratphasen (s. 4.3.2.), so sollten sich auch deren Kristallisationsenthalpien nicht wesentlich unterscheiden. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Aussagen aus der Literatur, dass im allgemeinen die Enthalpieunterschiede zwischen polymorphen Phasen organischer Kristalle nur wenige kJ/mol betragen [151]. Das sollte auch eine der Ursachen für das häufige Auftreten mehrerer Phasen unter nahezu gleichen äußeren Bedingungen sein.

Analysiert man demgegenüber den Konzentrationsverlauf der integralen molaren Lösungsenthalpien des reinen Wirtes BP (s. 4.3.2.), so müsste dieser hypothetisch eine endotherme Kristallisationsenthalpie besitzen. Das heißt, die Kristallisation des reinen Wirtes aus den entsprechenden gesättigten Lösungen wäre energetisch extrem unvorteilhaft. Dies entspricht auch den praktischen Beobachtungen, denn es ist unter keinen Bedingungen gelungen, den reinen Wirt zu kristallisieren.

4.5. Strukturelle und thermochemische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen

Ausgehend von den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen und Hinweisen aus der Literatur, resultierte die begründete Vermutung, dass die fehlgeordneten Gastmoleküle im Kristallgitter bei tiefen Temperaturen Phasenübergänge (order-disorder Übergänge) zeigen sollten. Entsprechende Untersuchungen wurden mittels DSC-, pulverdiffraktometrischen und ^2H -NMR-spektroskopischen Methoden durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen im Temperaturbereich von -150°C bis 25°C vorgenommen, für den experimentelle Voraussetzungen bestanden. Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen bei tiefen Temperaturen vorgestellt und zusammen mit den Strukturergebnissen diskutiert.

4.5.1. DSC Untersuchungen

Die existierenden kristallinen Clathratphasen wurden zunächst mittels kalorimetrischer Messungen mit dem Gerät DSC-141 untersucht. Die Abb. IV-32 zeigt die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen für die Aceton- und Chloroformclathrate. Die quantitative Auswertung der Umwandlungsenthalpien ist in Tabelle IV-17 zusammengefasst.

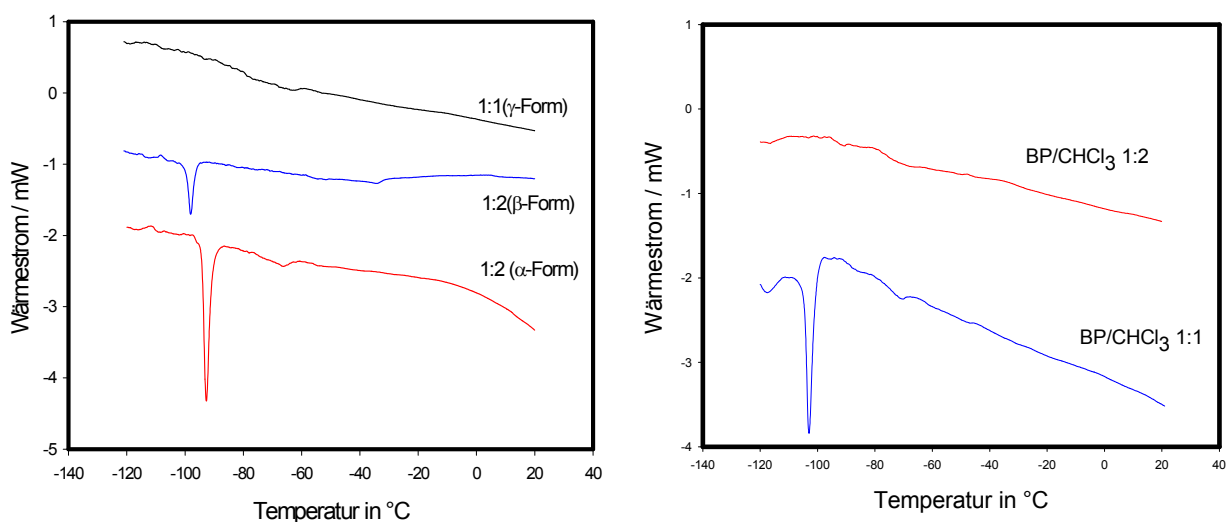


Abb. IV-32 : Tieftemperatur DSC-Untersuchungen an BP-Clathrate (DSC 141)

Die thermochemischen Untersuchungen ergaben, dass bei den beiden Acetonclathraten der Wirtverbindung BP mit einer Zusammensetzung von 1:2 jeweils ein deutlich erkennbarer

endothermer Peak im Temperaturbereich von -94°C bis -100°C detektiert wurde, während bei dem 1:1-Clathrat (γ -Form) ein solcher Effekt nicht gefunden wurde.

Tabelle IV-17 : Untersuchungen mit DSC 141 (Temperaturscan von -150°C bis 25°C , Heizrate: 5 K/min, Einwaage: 30-60 mg)

Nu.	Clathrate	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/mol Clathrat)
1.	BP/Ac 1:1 (γ)	-	-
2.	BP/Ac 1:2 (β)	$-99,8 \pm 0,5$	462 ± 10
3.	BP/Ac 1:2 (α)	$-94,2 \pm 0,4$	115 ± 3
4.	BP/ CHCl_3 1:1	$-104,4 \pm 0,8$	458 ± 3
5.	BP/ CHCl_3 1:2	-	-

- = kein Signal

Dabei war der thermische Effekt bei der 1:2 β -Form deutlich kleiner als bei der 1:2 α -Form. Bemerkenswert ist, dass sich die Umwandlungstemperaturen relativ nahe der Schmelztemperatur von reinem Aceton ($-95,35^{\circ}\text{C}$ [149]) befinden.

Demgegenüber tritt ein ähnlicher thermischer Effekt im System BP/Chloroform beim Clathrat der Zusammensetzung 1:1 auf, während der 1:2 Einschluss keinen Umwandlungspeak zeigt. Die Umwandlungstemperatur von -104°C liegt dabei etwa 40°C tiefer als die Schmelztemperatur von reinem Chloroform ($-63,5^{\circ}\text{C}$ [149]).

Beim gegenwärtigen Stand der Arbeit kommen zwei Ursachen für die Erklärung der beobachteten Effekte in Frage:

- Die Strukturuntersuchungen ergaben (siehe 4.1.), dass die ohne spezifische Wechselwirkung im Gitter eingebauten Gastmoleküle auf Grund hoher thermischer Beweglichkeit eine starke Fehlordnung zeigen. Dies trifft insbesondere auf die ungebundenen Gastmoleküle der 1:2 BP/Aceton Phasen sowie der 1:1 BP/Chloroform Phase zu. Es kann deshalb angenommen werden, dass bei den gefundenen Umwandlungstemperaturen ein order-disorder Übergang stattfindet, der die gemessenen Wärmeeffekte verursacht. Der kleinere Effekt bei der BP/Aceton 1:2 β -Form im Vergleich zur 1:2 α -Form könnte mit der behinderten Beweglichkeit der ungebundenen Acetonmoleküle in den Kanälen und der damit verbundenen kleineren Veränderung des Ordnungsgrades erklärt werden. Etwas überraschend ist das Fehlen einer entsprechenden Umwandlung beim BP/Chloroform 1:2 Clathrat. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass wegen des relativ großen Hohlraumes und nicht vorhandener intermolekularer Wechselwirkungen der order-disorder Übergang wahrscheinlich bei noch tieferen Temperaturen stattfindet und damit außerhalb des zur Verfügung stehenden Messbereiches liegt.

- Da trotz sorgfältiger Trocknung der Kristalle und zusätzlicher Untersuchungen an teilzersetzten Proben, die analoge Resultate zeigten, anhaftendes Lösungsmittel oder reine Lösungsmittelschlüsse im Kristall nicht 100% auszuschließen sind, könnten die thermischen Effekte Schmelzenthalpien von Lösungsmittel bzw. von eutektischen Mischungen sein.

Um auszuschließen, dass die thermischen Effekte durch Gitterumwandlungen verursacht werden, wurden im gleichen Temperaturbereich XRD-Untersuchungen durchgeführt.

4.5.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit Hilfe der DSC-Untersuchungen konnten Umwandlungen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Eine Diskussion dieser Umwandlungen bezüglich einer möglichen Strukturänderung der Einschlussverbindungen wurde bisher noch nicht betrachtet. Wenn im betreffenden Temperaturbereich eine Umwandlung der Kristallstrukturen dieser Clathrate auftreten würde, dann sollten sich die Pulverdiffraktogramme dieser Clathrate im Temperaturbereich von ca. -90°C bis -120°C verändern. Demzufolge wurden diese Einschlussverbindungen mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie untersucht.

Abb. IV-33 zeigt temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der betreffenden Clathratphasen.

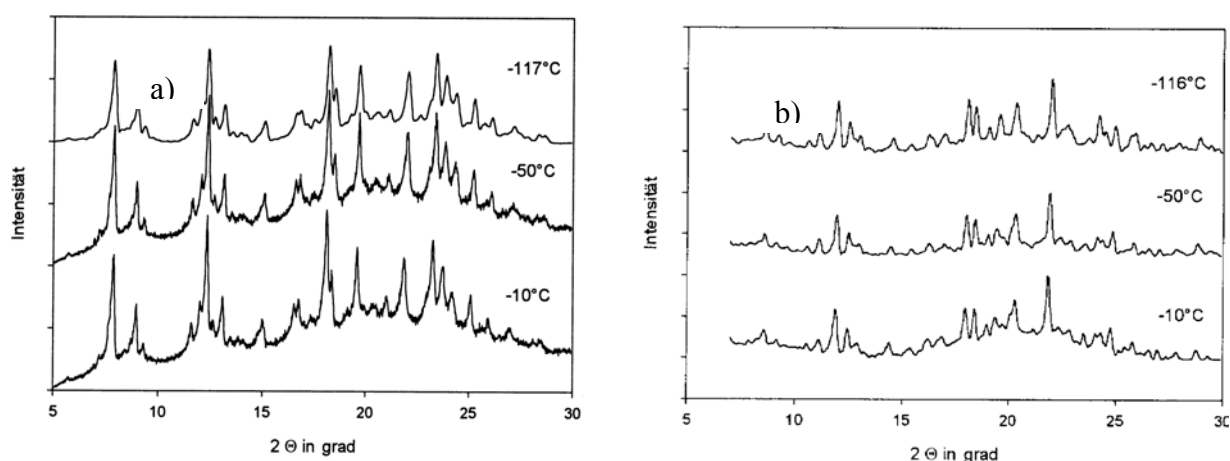


Abb. IV-33: Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme von BP-Clathraten bei tiefen Temperaturen a) BP/Aceton 1:2 β -Form, b) BP/ CHCl_3 1:1

Für beide Clathratphasen konnten keine Kristallstrukturänderungen im interessierenden Temperaturbereich beobachtet werden. Alle Beugungsreflexe blieben unverändert bis auf eine

leichte, temperaturbedingte Verschiebung der Winkel. Die Bildung einer neuen Kristallphase ist daher als Ursache für die gefundenen thermischen Effekte auszuschließen.

4.5.3. Festkörper ^2H -NMR-Untersuchungen

Um die oben beschriebenen Schlussfolgerungen zu den Ursachen der beobachteten Umwandlungseffekte bei tiefen Temperaturen zu erhärten, wurden in Kooperation mit den Instituten für Analytische Chemie und Organische Chemie zusätzliche Untersuchungen zum Gastverhalten im Kristall mit Hilfe der Festkörper ^2H -NMR durchgeführt. Die Festkörper NMR-Spektrometrie ist besonders zur Untersuchung dynamischer Prozesse im Festkörper geeignet. Die Untersuchungen wurden an den Aceton-Clathraten (γ - und β -Form) des Wirtes BP durchgeführt. Die Abb. IV-34 zeigt die Ergebnisse der ^2H -NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen.

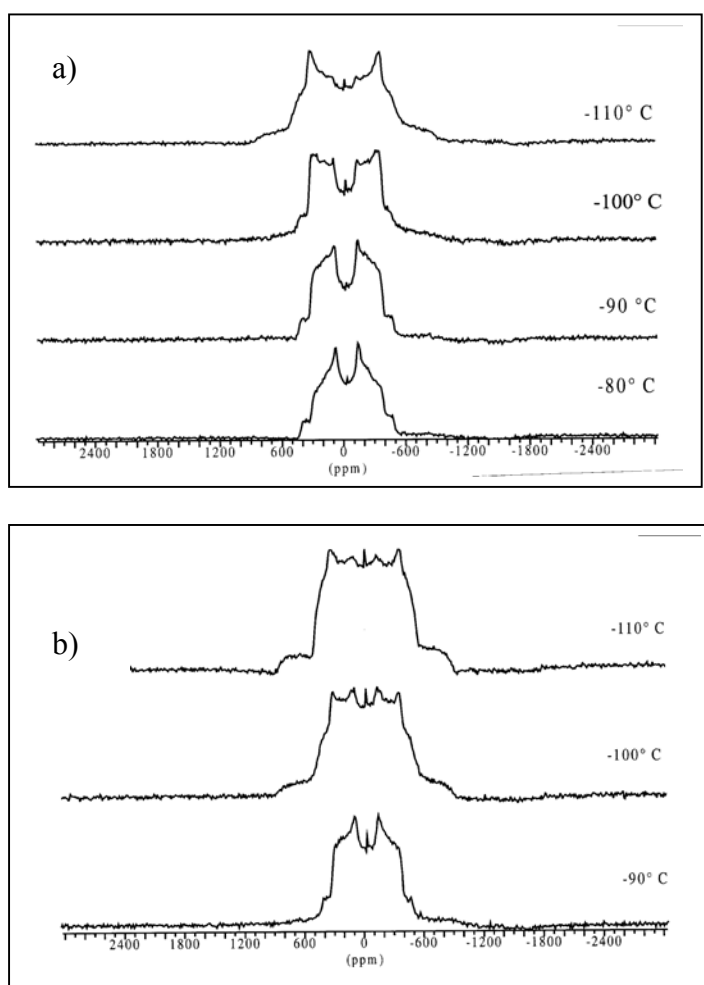


Abb. IV-34: Temperaturabhängige ^2H -NMR-Spektren der Aceton-Clathrate, a) γ -Form, b) β -Form

Die Ergebnisse der ^2H -NMR-Untersuchung zeigen, dass im Acetonclathrat (β -Form) bei Temperaturen oberhalb von ca. -100°C das spezifisch gebundene Acetonmolekül neben einer Rotation der Gastmethylgruppen zusätzlich eine Drehbewegung um die molekulare C_2 -Achse zeigt (Quadrupolkonstante $\text{QCC} = 28,4 \text{ kHz}$, Assymetriefaktor $\eta = 0,5$). Unterhalb dieser Temperatur ist letztgenannte Bewegung eingefroren und es findet sich nur noch ein Dublett für die Methylgruppenrotation ($\text{QCC} = 52,2 \text{ kHz}$; $\eta = 0,14$). Das zweite, nichtgebundene Gastmolekül ist noch beweglich in dem beobachteten Temperaturintervall (keine Aufspaltung des Signals).

Das Acetonmolekül im 1:1 Einschluss zeigt im gleichen Temperaturbereich sehr ähnliche Bewegungszustände. Auch hier friert die Rotation des Acetonmoleküls um die C_2 -Achse bei etwa -100°C ein. Die Werte für die Quadrupolkonstante und den Assymetriefaktor für die Rotation um die C_2 -Achse sind identisch, die Werte für die Methylgruppenrotation weichen nur geringfügig ab ($\text{QCC} = 50,0 \text{ kHz}$; $\eta = 0,11$). Alle Werte stimmen mit den aus der Literatur bekannten Daten für diese Bewegungen gut überein.

Im Ergebnis dieser ersten NMR-Untersuchungen kann festgestellt werden, dass im Temperaturbereich der mittels DSC gefundenen order-disorder Umwandlungen Beweglichkeiten von Gastmolekülen vorhanden sowie Änderungen von Bewegungszuständen sichtbar sind. Die Beweglichkeit der Gastmoleküle ist Voraussetzung für order-disorder Übergänge, die gefundenen Rotationsbewegungen um Molekülachsen können jedoch nicht allein die beobachteten thermischen Effekte erklären. Dies zeigt sich auch darin, dass keine direkte Korrelation mit den Ergebnissen der DSC Untersuchungen besteht. Insbesondere ist kein Unterschied zwischen der 1:1 und der 1:2 Phase ersichtlich. Dies könnte darin begründet sein, dass die NMR-Messungen bisher noch kein auswertbares Ergebnis bezüglich des ungebundenen, beweglichen (fehlgeordneten) Acetonmoleküls in der 1:2 Phase lieferten. Es erscheint jedoch aussichtsreich, dass weiterführende systematische Messungen am Festkörper-NMR-Spektrometer zur zweifelsfreien Klärung der erstmals auf der Basis von DSC-Messungen vermuteten order-disorder Effekte in diesen Einschlussverbindungen beitragen können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden erstmals systematische Untersuchungen zur physikalisch chemischen Charakterisierung von ausgewählten supramolekularen Kristalleinschluss-Verbindungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wirtverbindung 2,2-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl (BP) und Aceton als polarer sowie Chloroform als unpolarer Gast eingesetzt. Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einen Beitrag zur Vertiefung des Verständnisses des Kristallisationsverhaltens von supramolekularen Kristalleinschluss-Verbindungen durch die Kombination von Strukturuntersuchungen mit systematischen Untersuchungen ausgewählter thermodynamischer Größen wie Einschluss-, Zersetzungs-, Lösungs- und Kristallisationsenthalpien in den Systemen BP/Aceton und BP/Chloroform zu leisten.

Um alle existierenden Clathratphasen zu präparieren und zu identifizieren, wurde zunächst die Herstellung der Clathrate durch Ko-Kristallisation sowohl unter gleichgewichtsnahen Bedingungen im Temperaturintervall zwischen -20°C und 45°C als auch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen aus Lösungen durchgeführt. Es wurden im System BP/Aceton drei unterschiedliche Clathrate gefunden: zwei Modifikationen mit einem Molverhältnis Wirt:Gast von 1:2 (α - und β -Form) sowie ein Einschluss mit der Stöchiometrie 1:1 (γ -Form). Durch Ko-Kristallisation der Wirtverbindung BP aus Chloroformlösungen wurden zwei verschiedene Clathratphasen der stöchiometrischen Zusammensetzung Wirt:Gast 1:1 und 1:2 gefunden.

Von allen aus Ko-Kristallisation gewonnenen Clathraten wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, um die Konformation und Packung von Wirt und Gast in den Einschlüssen sowie die Lokalisierung von Wirt-Gast-Wechselwirkung im Kristallgitter zu ermitteln. Die Strukturanalysen zeigten, dass die molekulare Konformation des Wirtes in allen untersuchten Phasen der Einschlussverbindungen sehr ähnlich ist, da sie durch die gleiche intramolekulare Wasserstoffbrücke O(1)-H...O(2) zwischen den beiden Hydroxyl-Gruppen des Wirtes BP dominiert wird. Der Wirt ist spiralförmig verdrillt. In allen drei Clathratphasen des BP/Aceton Systems wird eine relativ starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Acetonmolekül und einer der beiden Hydroxyl-Gruppen des Wirtes ausgebildet. Das andere Acetonmolekül der 1:2 Clathratphasen ist ohne spezifische Kontakte zum Wirt in Kanälen des Gitters lokalisiert. Die aus den Strukturuntersuchungen hervorgehende unterschiedliche Kristallpackung von 1:1 und 1:2 Einschlüssen sowie Anordnung bzw. Bindungsart der

Acetonmoleküle in den beiden 1:2 Clathraten spiegelt sich auch im thermischen Zersetzungsverhalten wider. Im Gegensatz zu den BP/Aceton-Clathratphasen sind die Chloroformmoleküle in den Clathraten des Systems BP/Chloroform nur über sehr schwache (1:1-Einschluss) bzw. ohne (1:2-Einschluss) Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallgitter eingelagert. Charakteristisch für beide Chloroform-Clathrate ist eine dichte Kristallpackung, wobei vorhandene Kanäle immer wieder verengt sind und nicht durchgehend nach außen offen sind.

Vom reinen Wirt wurden keine Einkristalle und damit keine genaue Struktur erhalten. Die Analyse von qualitativ schlechten gastfreien Wirtkristallen, die bei Ko-Kristallisationsexperimenten in Acetonlösungen nahe der Siedetemperatur gefunden wurden, ergab Hinweise auf zwei verschiedene Kristallmodifikationen des gastfreien Wirtes. Die kristallographischen Parameter der beiden Modifikationen des BP-Wirtes konnten bestimmt werden. Die Existenz beider Phasen konnte außerdem mittels temperaturabhängiger XRD-Messungen sowie DSC-Messungen bestätigt werden.

Aus den Löslichkeitsuntersuchungen ergab sich, dass im System BP/Aceton im untersuchten Temperaturbereich zwei Gleichgewichtsphasen auftreten, bei tiefer Temperatur bis max. -5°C die α -Form (1:2) und oberhalb -5°C bis 50°C die γ -Form. Die beiden Clathratphasen (α - und γ -Form) sind zueinander enantiotrop mit einem Übergangspunkt von -5°C . Die 1:2 β -Form ist offensichtlich thermodynamisch instabil und kann nur aus kinetischen Gründen beobachtet werden. Sie wandelt sich in der Lösung in kurzer Zeit je nach Temperatur entweder in die γ -Form oder die α -Form um. Im System BP/ CHCl_3 trat im untersuchten Temperaturbereich von -15°C bis zu 35°C nur die 1:2 Form als stabile Gleichgewichtsphase auf. Die Clathratkristalle mit der Zusammensetzung 1:1 waren in der Lösung instabil und wandelten schnell in die stabile 1:2 Form um. Aus den Löslichkeitsuntersuchungen und den Kristallisationsexperimenten ergab sich, dass bei langsamer Kristallisation (gleichgewichtsnah) die stabilen Phasen erhalten wurden. Die instabilen Clathratphasen entstanden nur unter extremen Bedingungen, die eine kinetische Kontrolle der Kristallbildung nahe legten.

Ein interessantes Ergebnis der Präparationsexperimente war, dass Clathratphasen auch durch sorptiven Einschluss aus der Gasphase herstellbar sind. Es wurden deshalb vergleichende kalorimetrische Untersuchungen zur Ermittlung der Einschlussenthalpien unter verschiedenen Herstellungsbedingungen (fest-gas und fest-flüssig) durchgeführt. Für die kalorimetrische Untersuchung der sorptiven Clathratbildung im heterogenen System Feststoff-Gas wurde die simultane Thermogravimetrie-dynamische Differenzkalorimetrie (TG-DSC) eingesetzt. Für

Messungen der Einschlussenthalpien im heterogenen System Feststoff-Lösung kam eine indirekte, lösungskalorimetrische Methode zum Einsatz. Zur Bestimmung der integralen molaren Lösungsenthalpie wurde sowohl ein Wärmeleitungs-Kalorimeter (C-80) als auch ein isoperiboles Kalorimeter (MBK-90) verwendet. Mit Ausnahme von BP/Aceton 1:2 (α -Form) wurden die Einschlussenthalpien nach beiden Methoden ermittelt. Die direkte Messung im heterogenen System fest-gasförmig und die indirekte Messung im System fest-flüssig lieferten gut übereinstimmende Ergebnisse bezüglich der Einschlussenthalpien. Der Einschlussvorgang verläuft für alle untersuchten Reaktionen exotherm (ca. -30 kJ/mol Clathrat). Dieses Resultat ermöglicht die Aussage, dass die Clathrate gegenüber dem reinen Wirt energetisch stark begünstigt sind. Dafür sollten spezifischen Wirt-Gast Wechselwirkungen sowie vor allem Energiebeiträge aus der Bildung der Kristallgitter verantwortlich sein. Bezüglich des Energieaustausches bei der Clathratbildung zeigen beide Modellsysteme ein sehr ähnliches Verhalten. Der Einfluss der nur im System BP/Aceton vorhandenen relevanten spezifischen Wirt-Gast Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindung) erscheint relativ gering. Offenbar wird der Energievorteil bei der Einschlussbildung im wesentlichen von der freigesetzten Gitterenergie bei der Kristallisation der Clathratphasen dominiert.

Um Einblicke in das Zersetzungsverhalten der vorliegenden Clathratphasen zu erhalten, wurden TG-DSC-Messungen unter isothermen und nichtisothermen Bedingungen durchgeführt. In allen Fällen verlief die Abgabe der Gastmoleküle aus den sorptiv hergestellten Proben wesentlich schneller als bei den entsprechenden Phasen, die durch Ko-Kristallisation hergestellt wurden. Dies kann mit dem wesentlich stärker gestörten Kristallgitter (schlechtere Kristallinität, breitere Linien in den Röntgendiffraktogrammen) der sorptiv hergestellten Phasen erklärt werden. Aus temperaturabhängigen TG-DSC bzw. XRD-Untersuchungen ergab sich, dass die beiden 1:2 BP/Aceton Clathrate über die 1:1 γ -Phase als Zwischenstufe in reinen Wirt zersetzt werden. Wegen der unterschiedlichen Kristallstrukturmotive der beiden BP/Chloroform-Clathrate verlief die thermische Zersetzung des 1:2 BP/Chloroform-Clathrates in nur einem Schritt direkt zum reinen Wirt. Die hohe thermische Stabilität dieser Einschlussverbindungen wird durch die sehr dichte Kristallpackung mit geschlossenen Kanälen, die eine Diffusion nach außen erschwert, verursacht.

Erstmals wurden Kristallisationsenthalpien für organische Kristalleinschlussverbindungen am Beispiel der vorliegenden Clathrate kalorimetrisch gemessen. Dabei wurden verschiedene kalorimetrische Methoden eingesetzt und verglichen. Die Ermittlung der molaren Kristallisationsenthalpien erfolgte durch direkte Messung des Wärmeaustausches bei der

Kristallabscheidung, indirekt durch Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bzw. der Konzentrationsabhängigkeit der integralen molaren Lösungsenthalpie sowie rechnerisch aus temperaturabhängigen Löslichkeitsdaten. Die wesentlichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus diesen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die direkte differentielle Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie bei

Sättigungskonzentration lieferte verlässliche Werte mit relativ geringem Zeitaufwand. Bei sehr hoher Löslichkeit und damit verbundener langsamer Lösegeschwindigkeit, z.B. im BP/Chloroform System, beinhaltet diese Methode jedoch auch experimentelle Schwierigkeiten.

- Messungen über die Konzentrationsabhängigkeit der integralen molaren Lösungsenthalpie funktionieren zwar meist sind aber sehr zeit- und materialaufwendig. Sie beinhalten zusätzlich die Unsicherheit bei der Extrapolation auf die Sättigung sowie bei der Ermittlung des Anstiegs (partielle molare Verdünnungsenthalpie) am Sättigungspunkt.
- Am stärksten abhängig von den konkreten experimentellen Bedingungen und deshalb mit der größten Unsicherheit behaftet, ist die direkte Messung der Kristallisationsenthalpie. Hier muss vor allem die Stabilität der übersättigten Lösungen über die Zeit bis zur Erreichung des thermischen Gleichgewichts im Kalorimeter gewährleistet sein, eine ausreichend genaue Methode zur Ermittlung der auskristallisierten Masse zur Verfügung stehen und der Kristallisationsvorgang reproduzierbar sowie vollständig ablaufen.
- Alle verwendeten Methoden lieferten für die beiden untersuchten, bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen, Clathrate BP/Aceton 1:1 und BP/Chloroform 1:2 im Rahmen der Messgenauigkeit gut übereinstimmende Ergebnisse. Die molare Kristallisationsenthalpie für beide Clathrate ist exotherm, was ebenfalls den Energievorteil der Clathratbildung unterstreicht. Bezüglich des Energieaustausches bei der Kristallabscheidung zeigen beide Modellsysteme ein sehr ähnliches Verhalten, da sich die Kristallisationsenthalpien nur wenig unterscheiden. Die Wirt-Gast Wechselwirkungen scheinen nur eine untergeordnete Rolle für die Kristallisation zu spielen.
- Da die Auflösungs Vorgänge von reinem Wirt im Lösungsmittel (Aceton bzw. Chloroform) exotherm verlaufen, ist hypothetisch $\Delta_{\text{K}}H$ von reinem Wirt endotherm. Dies zeigt ebenfalls, dass die Clathrate gegenüber dem reinem Wirt energetisch stark begünstigt sind und erklärt, warum der reine Wirt nicht kristallisiert werden konnte.

Bei den beiden BP/Aceton 1:2 (α - und β -Form) Clathraten sowie beim BP/Chloroform 1:1 Clathrat wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit eine „order-disorder“ Umwandlung von Gastmolekülen im Temperaturbereich von -90°C bis zu -105°C mittels DSC-Untersuchungen beobachtet, während bei den BP/Aceton 1:1 bzw. BP/Chloroform 1:2 Phasen solch ein Übergang nicht gefunden wurde. Dies korreliert mit der röntgenographisch festgestellten Fehlordnung von bestimmten Gastmolekülen in den Clathraten, die diesen Effekt zeigen. Mittels temperaturabhängiger Pulverdiffraktometrie konnte ausgeschlossen werden, dass Kristallstrukturänderungen im entsprechenden Temperaturbereich für die thermischen Effekte verantwortlich waren. Im Temperaturbereich der mittels DSC gefundenen Umwandlungseffekte sind auch in Festkörper-NMR Spektren Änderungen von Bewegungszuständen sichtbar. Diese korrelieren aber nicht direkt mit den Ergebnissen der DSC Untersuchungen, insbesondere ist kein signifikanter Unterschied zwischen der 1:1 und der 1:2 Phase der BP/Aceton-Clathrate ersichtlich. Dies könnte darin begründet sein, dass die NMR-Messungen bisher noch kein auswertbares Ergebnis bezüglich des ungebundenen Acetonmoleküls in der 1:2 Phase lieferten.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass durch die Kombination von Strukturuntersuchungen und physikalisch-chemischen Untersuchungen neue Beiträge zum Verständnis supramolekularer Erkennungsprozesse gewonnen werden konnten und Antworten auf die eingangs gestellten Fragen erarbeitet wurden. Wie in jeder wissenschaftlichen Arbeit werden aber nicht nur Fragen beantwortet sondern auch neue Fragen aufgeworfen und nicht jedes Problem zufriedenstellend gelöst. Für weiterführende Untersuchungen sollten folgende Aufgaben in Angriff genommen bzw. fortgeführt werden:

- Für die Ermittlung von freien Reaktionsenthalpien und vor allem Entropiebeiträgen sind Kenntnisse über die Aktivitätskoeffizienten in solchen organischen Systemen notwendig
- Begonnene Messungen von Verbrennungsenthalpien zur Ermittlung der Standard-Bildungsenthalpie der Wirtverbindung sollten weiter verfolgt werden
- Durchführung von Einschlussexperimenten in Gegenwart von verschiedenen Gastmolekülen, um Selektivitäten zu studieren
- Durchführung von Einschlussexperimente beider Modifikationen des BP Wirtes, um gravierende Unterschiede im Einschlussverhalten zu studieren
- Erweiterung der Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (DSC, NMR, Einkristall-XRD), um die Natur der gefundenen Übergänge genauer zu erkunden.

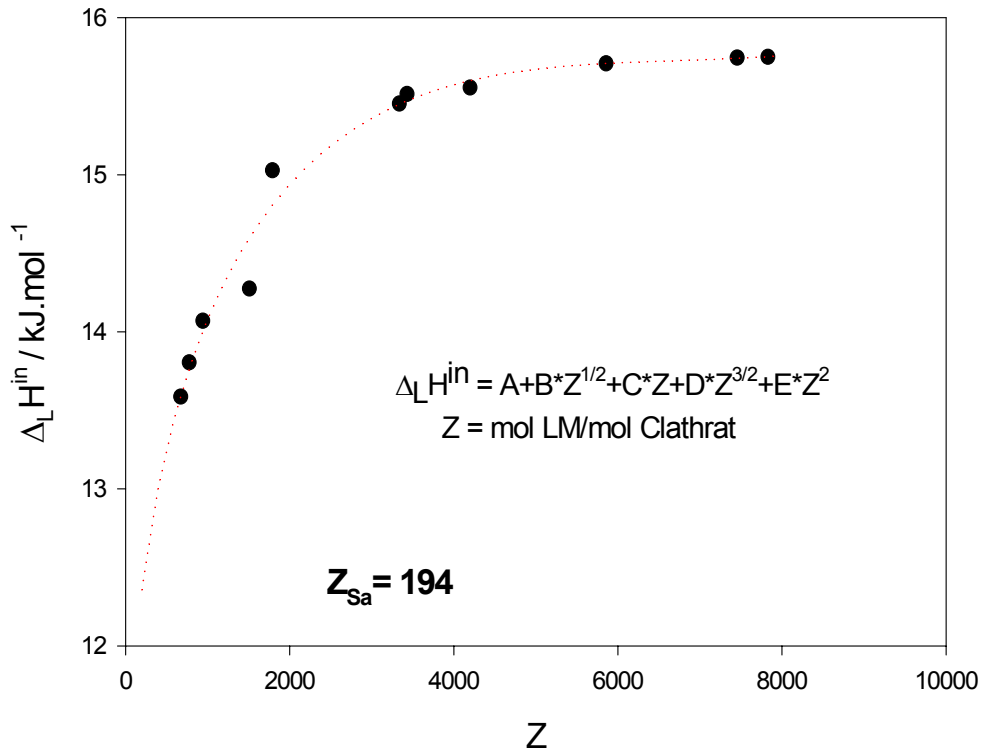
A-1. Kristallographische Daten der Kristalleinschlüsse des Wirtes BP**A-1-1. BP/Aceton-Clathrate**

	γ -Phase	α -Phase	β -Phase
Empirische Formel	C ₄₁ H ₃₂ O ₃	C ₄₄ H ₃₈ O ₄	C ₄₄ H ₃₈ O ₄
Molekulargewicht	572.70	630.74	630.74
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P12 ₁ /c1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
T, (°C)	-90	-90	-90
a, (Å)	10,530	10.855(2)	7.6970(10)
b, (Å)	16,164	25.032(5)	21.849(8)
c, (Å)	18,135	12.404(2)	20.603(4)
α , (°)	90	90	90
β , (°)	99.9280	97.20(3)	95.720(10)
γ , (°)	90	90	90
V, (Å ³)	3040.48	3343.9(11)	3447.6(15)
Z	*	4	4
Dichte _{calc.} , (g cm ⁻³)	*	1.253	1.215
Strahlung	*	Mo-K α	Cu- K α
F(000)	*	1336	1336
Adsorptionskoeff., (mm ⁻¹)	*	0.079	0.603
Kristallgröße, (mm)	*	0.40 x 0.30 x 0.10	0.50 x 0.20 x 0.20
θ -range, (°)	*	1.63 to 25.00	2.96 to 64.93
Index bereich	*	h(0-12), k(0-29), l(-14+14)	h(0-8), k(0-25), l(-24+24)
Reflektionen, gemessen	*	6187	6096
Unabhängige Reflektionen	*	5860	5619
Data/restraints/parameters	*	2789/0/442	2527/19/431
Goodness-of-fit on F ²	*	0.943	0.990
R	*	0.076, 0.197	0.0934, 0.2049
R _w	*	0.1653, 0.1929	0.2565, 0.2965
Largest diff.peak and hole (e Å ⁻³)	*	0.455/-0.435	0.536/-0.325

* siehe N. Sardone, Cambridge Crystallographic Data Center, Code NABNIN.

A-1-2. BP/Chloroform-Clathrate

	1:1-phase	1:2-phase
Empirische Formel	C ₃₉ H ₂₇ Cl ₃ O ₂	C ₄₀ H ₂₈ Cl ₆ O ₂
Molekulargewicht	633.96	753.32
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c	C2/c
T, (°C)	-90	-90
a, (Å)	29.977(7)	29.741(6)
b, (Å)	10.782(1)	13.620(2)
c, (Å)	19.184(3)	18.123(3)
α, (°)	90	90
β, (°)	92.81(2)	107.05(1)
γ, (°)	90	90
V, (Å ³)	6193(2)	7019(2)
Z	8	8
Dichte _{calc.} , (g cm ⁻³)	1.360	1.426
Strahlung	Cu- K _α	Cu- K _α
F(000)	2624	3088
Adsorptionskoeff., (mm ⁻¹)	2.952	4.749
Kristallgröße, (mm)	0.5 x 0.3 x 0.2	0.4 x 0.3 x 0.1
θ-range, (°)	2.95 to 64.95	3.11 to 66.95
Index bereich	0 ≤ h ≤ 35, 0 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 22	- 0 ≤ h ≤ 35, 0 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 20
Reflektionen, gemessen	5151	6366
Unabhängige Reflektionen	5049 [R(int) = 0.0590]	6238 [R(int) = 0.0944]
Data/restraints/parameters	4273 / 0 / 442	5376 / 1 / 480
Goodness-of-fit on F ²	1.029	1.064
R	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1830	R1 = 0.0730, wR2 = 0.1765
R _w	R1 = 0.1319, wR2 = 0.2296	R1 = 0.1291, wR2 = 0.2295
Largest diff.peak and hole (e Å ⁻³)	0.392 / -0.360	0.444 / -0.521

A-2. Integrale molare Lösungsenthalpie des Clathrats BP/Aceton 1:1 in Aceton bei 25°C (C-80)

A-3. Literaturverzeichnis

- [1] G. Wulff, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 1958.
- [2] M.I. Page, *The Chemistry of Enzyme Action*, Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [3] D.J. Cram, *Von molekularen Wirten und Gästen sowie ihren Komplexen (Nobel-Vortrag)*. *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1041.
- [4] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize und A. V. Dorsselaer, *Angew. Chem.*, 110 23 (1998) 3458.
- [5] S. Mecozzi and J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.*, 4 6 (1998) 1016.
- [6] J. -M. Lehn, *Supramolekulare Chemie-Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten (Nobel-Vortrag)*. *Angew. Chem.*, 100 (1988) 91.
- [7] E. Weber, *J. Mol. Graphics*, 7, March (1989).
- [8] E. Weber, J. Ahrendt, M. Czugler, I. Csöreg, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 719.
- [9] F. Toda in *Inclusion Compounds*, Vol. 4 (Hrsg: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol), Oxford University, Press, Oxford, (1991) 126.
- [10] J. Hartmann, E. Dalcanale, *Sensoren*, GIT Labor-Fachzeitschrift, (12/1997) 1168.
- [11] H. –J. Schneider, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1419.
- [12] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 30 (1991) 516.
- [13] F. L. Dickert, *Chem. Uns. Zeit*, 3 (1992) 138.
- [14] B. König, *J. prakt. Chem.*, 337 (1995) 339.
- [15] A. Ehlen, C. Wimmer, E. Weber, et. al. *Angew. Chem.*, 105 (1993) 116.
- [16] *Molecular Inclusion and Molecular Recognition-Clathrates I and II*, *Top. Curre. Chem.*, Vol. 140 and 149, E. Weber Ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1987) und (1988).
- [17] E. Weber in *Comprehensive Supramolecular Chemistry* , Vol. 6 (Eds: D.D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop), Elsevier Science, Oxford, (1996) 535.
- [18] E. Weber, C. Wimmer, A.L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 733.
- [19] J. Seidel, persönliche Mitteilung.
- [20] K. Beketov, E. Weber, BT Ibragimov, J. Seidel, K. Köhnke, *Ad. Mater.*, 12 9 (2000).
- [21] J. Bernstein, R.J. Davey, Jan-Olav Henck, *Angew. Chem.* , 111 (1999) 3646.

- [22] E. Weber, K. Skobridis, A. Wierig, S. Stathi, L.R. Nassimbeni, M. L. Niven, *Angewandte Chemie, Sonderdruck*, (1993) 616.
- [23] A. Wierig, „Carbinole und Bis-Carbinole mit Triarylmethyl- und Fluorenyl-Einheiten als Clathratbildner“, (Dissertation, Bonn), (1993).
- [24] E. Weber, I. Czöreggh, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3297.
- [25] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Ang. Chem.*, 107 (1995) 2505.
- [26] D.D. Dischhino, E.J. Delaney, J.E. Emswiler, G.T. Gaughan, J.S. Prasad, S.K. Srivastava, M.F. Tweedle, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1265.
- [27] [55-58, 96] in H. –J. Schneider, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1419.
- [28] W. Göpel, K.-D. Schierbaum in *Sensor – A Comprehensive Survey*, Vol. 2 (Hrsg.: W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel), VCH, Weinheim, (1991).
- [29] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 2541.
- [30] E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.*, 1 (1983) 79.
- [31] E. Weber and F. Vögtle, *Top Curr. Chem.*, 1 (1981) 98.
- [32] H. Davy, *Philos. Roy. Soc. (London)*, 30 (1811) 101.
- [33] H. Beugen, *Angew. Chem.*, 63 (1951) 207.
- [34] F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.*, 69 (1849) 297.
- [35] A.P. Dianin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 46 (1914) 1310.
- [36] E. Weber, *Topics in Current Chemistry*, 140 (1987) 3.
- [37] E. Weber, *Inclusion Compounds*, aus *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Ed., Vol. 14, Wiley and Sons, (1995) 122.
- [38] J. E. Baldwin, D. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.*, 121 (1984) 181.
- [39] F. Toda and K. Akagi, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3695.
- [40] D.S. Meinhold, „Neue atropomere Bisfluorene mit Clathrateigenschaften“, (Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg), (1995).
- [41] J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 33 (1994) 151.
- [42] J. Seidel, G. Wolf, E. Weber, *Thermochimica Acta*, 271 (1996) 141.
- [43] M. Schröpfer, „Charakterisierung der Rezeptoreigenschaften ausgewählter Clathratbildner für die Detektion flüchtiger organischer Verbindungen in einem thermochemischen Sensor“, (Dissertation, TU Bergakademie Freiberg), (1999).
- [44] B. T. Ibragimov, *J. Incl. Phenom.* 34 (1999) 345.
- [45] M.R. Caira, in *Design of Organic Solids*, edited by E. Weber (*Topics in Current Chemistry* Vol. 198), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1998) 163.
- [46] J. D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 193.

- [47] E. Weber, *New Materials*, Japan, (1990) 305.
- [48] S. A. Bourne, L.R. Nassimbeni, M.L. Niven, E. Weber, A. Wierig, *J. Chem Soc.*, (1994) 1215.
- [49] S.A. Bourne, B.M. Oom and F. Toda, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, (1997) 585.
- [50] L.J. Barbour, M.R. Caira, L.R. Nassimbeni, *J. of Chemical Crystallography*, 24 8 (1994) 539.
- [51] M.R. Caira, A. Horne, L.R. Nassimbeni, and F. Toda, *J. Mater. Chem.* , 7 (10) (1997) 2145.
- [52] M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, N. Winder, E. Weber, A. Wierig, *Supramol. Chemistry*, (1994) 135.
- [53] L.R. Nassimbeni, *Supramol. Chem.*, Vol. 12 (2000) 161.
- [54] J. Seidel, *Forschungsbericht*, unbekannt.
- [55] P. Hauptmann, *Sensoren-Prinzipien und Anwendungen* (Carl Hauser Verlag München), (1991).
- [56] M.R. Caira, L.R. Nassimbeni, *Phase Transformation in Inclusion Compounds, Kinetics and Thermodynamics of Entclathration*, Ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davis, and D.D. MacNicol, Vol. 6, Academic Press, New York, (1996) 825.
- [57] L. J. Barbour, M.R. Caira and L.R. Nassimbeni, E. Weber, A. Wierig, *Supramol. Chemistry*, 5 (1995) 153.
- [58] L.J. Barbour, K. Achleitner and J. Greene, *A System for studying gas-solid reaction kinetics in controlled atmosphere*, *Thermochimica Acta*, 205 (1992) 171.
- [59] M.R. Caira, A. Coetzee, L.R. Nassimbeni, E. Weber, A. Wierig, *J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2*, (1995) 281.
- [60] A. Coetzee, L.R. Nassimbeni, K. Achleitner, *Thermochimica Acta*, 298 (1997) 81.
- [61] L.J. Barbour, M.R. Caira and L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Perkins Trans 2*, (1993) 2321.
- [62] A. Coetzee, L.R. Nassimbeni, H. Su, *J. Chem. Res. (s)*, (1998) 740.
- [63] A. Coetzee, *Supramol. Chemistry*, 9 (1998)109.
- [64] L.J. Barbour, M.R. Caira, A. Coetzee, and L.R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1995) 1345.
- [65] S.R. Byrn, *Solid –state Chemistry of Drugs*, Academic Press, New York, (1982).
- [66] P. Müller, „Probleme der modernen hochauflösenden Einkristall-Röntgenstrukturanalyse“, (Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen), (2001).

- [67] T. Maris, M.J. Henson, S.J. Heyes, and Keith Prout, *Chem. Mater.*, (2001), ASAP Article.
- [68] K. Prout, S.J. Heyes, C.M. Dobson, A. McDaid, T. Maris, M. Müller, and M. J. Seaman, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3561.
- [69] I. Hatta, H. Takashi, S. Matuoka, and Y. Amemiya, *Thermochimica Acta*, 253 (1995) 149.
- [70] Lily Yeo, B.M. Kariuki, H.S. Gonzales and K.D.M. Harris, *J. Phys Chem. B*, 101 (1997) 9926.
- [71] N. Kuratomi, O. Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Thermodyn.*, 73 (1991) 485.
- [72] K. Ishida, T. Matsuo, H. Suga, W. Zielenkiewicz, and J. Lipkowski: *J. Chem. Thermodynamics*, 30 (1998) 1289.
- [73] G. Gawalek, (ed.): *Einschlußverbindungen, Additionsverbindungen, Clathrate*, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, (1969).
- [74] G.R. Desiraju (Ed.), *The Crystal as a Supramolecular Entity (Perspectives in Supramolecular Chemistry, vol. 2)*, Wiley, Chichester, (1995).
- [75] L.R. MacGillivray und J.L. Atwood, *Angew. Chem.*, 111 (1999) 1080.
- [76] K. Buhlmann, J. Reinbold, K. Cammann, *Entwicklung von Lösungsmitteldampfsensoren auf der Basis von Clathrat-Einschlußverbindungen*, unbekannt.
- [77] J. Reinbold, K. Buhlmann, K. Cammann, C Wimmer, A. Wierig, E. Weber, A. Ehlen, J. Bargon, *Funktionalisierte Clathratbildner als massensensitive Rezeptoren zur Detektion von Lösungsmitteldämpfen*, DFG-Sensor-Kolloquium, Braunschweig, 13/14.4.(1994).
- [78] M. Schröpfer, J. Lerchner, G. Wolf, D. Meinhold, S. Nitsche, E. Weber, *Thermochimica Acta*, 310 (1998) 199.
- [79] J. Lechner, J. Seidel, G. Wolf, and E. Weber, *Sensors and Actuators B* 32 (1996) 71.
- [80] D. Meinhold, „Supramolekularer Kristalleinschluß und Porenbildung durch neue organische Molekülstrukturen- Synthese, Strukturanalyse und sensorisches Anwendungspotential“, (Dissertation, TU-Freiberg), (1999).
- [81] J. Reinbold, K. Buhlmann, K. Cammann, A. A. Shul'ga, C. Sundermeier, M. Knoll, A. Wierig, E. Weber, *Clathrates as coating material for dielectric transducers with regard to organic solvent vapour sensors*, unbekannt.
- [82] S.I. Nitsche, „Kristallgitter-Wirte mit exo-orientierten Hydroxygruppen als supramolekulare Porenbildner“, (Diplomarbeit, TU-Freiberg), (1996).

- [83] K. Buhlmann, J. Reinbold, K. Cammann, A. A. Shul'ga, C. Sundermeier, M. Knoll, A. Wierig, E. Weber, *Sensor and Actuators*, B 26-27 (1995) 158.
- [84] K. Buhlmann, J. Reinbold, K. Cammann, K. Skobridis, A. Wierig, E. Weber, *J. Anal. Chem.*, 348 (1994) 549.
- [85] D. Worsch and F. Vögtle, in *Separation of Enantiomers by Clathrate Formation*, (Topics in Current Chemistry Vol. 140), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1987) 23.
- [86] P.P. Korkas, E. Weber, M. Czugler, G. Naray-Szabo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2229.
- [87] P.P. Korkas „Terpen-Analoge Clathratwirte mit chiroselektiver Erkennungseigenschaft“, (Dissertation, Bonn), (1996).
- [88] D.F. Eaton, *Science*, 253 (1991) 281.
- [89] D.S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.) : *Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, Academic Press, New York (1987).
- [90] G.H. Wagnière, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VHC, Weinheim, New York, (1993).
- [91] T. Müller, „Neue supramolekulare Kanalstrukturen für die nichtlineare Optik- Crystal Engineering und chemische Synthese“, (Dissertation, TU Bergakademie Freiberg), (1999).
- [92] Für einen aktuellen Überblick: C. Bosshard, K. Sutter, P. Pretre, J. Hulliger, M. Flörscheimer, P. Kaatz, P. Günther, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach, Amsterdam, (1995).
- [93] V. Ramamurthy, D.F. Eaton, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1128.
- [94] S. Tomaru, S. Zembutzu, M. Kawachi, M. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1207.
- [95] R. Hoss, O. König, V. Kramer-Hoss, U. Berger, P. Rogin, J. Hulliger, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 1774.
- [96] S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky, J.D. Bierlein, *J. Am Chem. Soc.* (1998) 110 2986; I. Girnus, M.-M. Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, D. Venzke, J. Caro, *Adv. Mater.* 7 (1995) 711.
- [97] O.R. Evans, R.-G. Xiong, Z. Wang, G.K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem.*, 111 (1999) 557.
- [98] M.S. Wong, F. Pan, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Grüner, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 554.

- [99] L. J. Barbour, S. A. Bourne, M.R. Caira, L.R. Nassimbeni, M.L. Niven, E. Weber, K. Skobridis, A. Wierig, *Supramol. Chemistry*, (1993) 331.
- [100] E. Weber, A. Wierig, K. Skobridis, *J. prakt. Chem.*, 338 (1996) 553.
- [101] L.R. Nassimbeni, *Crys. Sup. Com.*, (1996) 285.
- [102] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [103] J.P. Glusker, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH, Weinheim, (1994) 81.
- [104] Sylke Apel, „Neue Hohlraumoleküle mit potentieller Schalfunktion – Synthese und Kristalleinschluß“, (Dissertation TU-Freiberg), (1999).
- [105] K.D.M. Harris, M. Tremayne und B. M. Karinki, *Angew. Chem.*, 113 (2001) 1674.
- [106] J.D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, VHCA, Basel, (1995).
- [107] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.
- [108] *The Rietveld Method* (HRSG: R.A. Young), International Union of Crystallography and Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [109] B. T. Ibragimov, K. M. Beketov, E. Weber, J. Seidel, O. Sumarna, K. K. Makhkamov and K. Köhnke, *J. Phys.Org. Chem.*, 14 (2001) 697.
- [110] G.L. Hoatson, R.L. Vold in *Solid-State NMR III Organic Matter* (Hrsg: B. Blümich), Springer Verlag, Berlin, (1995) 1.
- [111] J.A. Ripmesster and C.I. Ratcliffe, *Solid-state NMR Spectroscopy*, Ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davis, and D.D. MacNicol, Vol. 8, Academic Press, New York, (1996) 323.
- [112] R. Haase, „Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Koordinatoclatrathaten“, (Dissertation, TU Bergakademie Freiberg), (2001).
- [113] DIN51006, *Thermische Analyse (TA), Thermogravimetrie (TG)*.
- [114] *User Com*, 1, (1999).
- [115] *User Com*, 2, (1998) 5.
- [116] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, „*Methoden der Thermal Analyse*“, (1989).
- [117] Linseis, *TA DSC L63/45*.
- [118] DIN51005, *Thermische Analyse (TA), Begriffe*.
- [119] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis- Techniques and Applications*, Chapman and Hall, London, (1988).
- [120] K.J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, (1965).
- [121] P.J. Heines, *Thermal Methods of Analysis*, Chapman and Hall, London, (1995).

- [122] T. Matsuo, O. Yamamuro, *Supramol. Chem.*, Vol. 6 (1995) 103.
- [123] M. Sekii, T. Matsuo, H. Suga, *J. Thermal Anal.*, 38 (1992) 1861.
- [124] G. Wolf, *Thermodynamische Grundlagen für den Vergleich der Kristallisationsenthalpie von Salzen und Salzhydraten*, unbekannt.
- [125] A. Dallos, E. Hajos-Szikszay, J. Liszi, *J. Chem. Thermodynamic*, 30 (1998) 263.
- [126] A. Dallos, E. Hajos-Szikszay, J. Liszi, J. Barczynska, A. Bald, *J. Chem. Thermodynamic*, 32 (2000) 587.
- [127] P. Marliacy, R. Solimando, M. Bouroukba, L. Schuffenecker, *Thermochimica Acta*, 344 (2000) 85.
- [128] C. Kropp, „Ein Beitrag zur Untersuchung der Auflösung und Zersetzung von halogenidischen Doppelsalzen“, (Dissertation TU Bergakademie Freiberg), (1985).
- [129] M.R. Caira, L.R. Nassimbeni, W.-D Schubert and F. Toda, *Thermodynamic Acta*, 206 (1992) 265.
- [130] D. Meinhold, W. Seichter, K. Köhnke, J. Seidel, E. Weber, *Ad. Mater.*, 12 (1997) 958.
- [131] G.M. Sheldrick. SHELX-86: Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany (1986).
- [132] G.M. Sheldrick. SHELXL-93: Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany (1993).
- [133] MBK-90 Metallblockkalorimeter zur Ermittlung von Energiebilanzen, TU Bergakademie Freiberg.
- [134] V. Regnault, *Ann. Chim. Phys.*, 63 (1861) 5.
- [135] Calorimeter C 80, Mixing and reaction calorimeter, Setaram, Groupe sfim France.
- [136] User Manual, C 80 II, Setaram Groupe sfim, France.
- [137] R. Rychlý, V. Pekarék, *J. Chem. Thermodynamics*, 9 (1977) 391.
- [138] Rudolf Brdicka, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, DVW, Berlin, (1990).
- [139] *Physikalisch-chemische Praktikumsaufgabe*, TU-Freiberg.
- [140] G. Körtum, H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, (1981).
- [141] G. Wolf, „Chemische Thermodynamik“ Arbeitsbuch 4, (1988).
- [142] N. Sardone, Cambridge Crystallographic Data Centre, Code NABNIN, persönliche Mitteilung, (1996).
- [143] K. Meyer, „Physikalisch-chemische Kristallographie“, (1977).

- [144] H.G. Brittain (ed), Polymorphism in Pharmaceutical Solids. Drugs and the Pharmaceutical Sciences, vol. 95, New York : Marcel Dekker, (1999).
- [145] M. Kitamura, S. Ueno, K. Sato, „Molecular Aspects of the Polymorphic Crystallization of Amino Acids and Lipids“ in Crystallization Prozesses, Chapter 5, (1998).
- [146] W.C. McCrone in Physics and Chemistry of the Organic Solid State, FOX D, Labes M.M. Interscience, (1965).
- [147] A. Apelblat, E. Manzurola, J. Chem. thermodynamic, 31 (1999) 85.
- [148] A. Apelblat, E. Manzurola, J. Chem. thermodynamic, 29 (1997)1527.
- [149] V. Majer and V. Svoboda, Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1985).
- [150] G. Wolf, V. Vacek, and V. Pekarek, J. of Solution Chem. , 19 No. 10 1990 1029.
- [151] S. Laschat, „Organische Festkörperchemie, Teil I“ in Chemie in unserer Zeit, 31.Jahrg. 2 (1977).

A-4. Abbildungsverzeichnis

Abb. II-1:	<i>Klassifizierung von Wirt-Gast-Verbindungen nach Art der Wirt-Gast- Wechselwirkung</i>	5
Abb. II-2:	<i>Klassifizierung der Einschlussverbindungen nach topologischen Kriterien</i>	6
Abb. II-3:	<i>Wechselwirkung zwischen Wirt- und Gastmolekülen in einem Clathratgitter</i>	7
Abb. II-4:	<i>Wirtmoleküldesign nach „wheel-and axle-Konzept“</i>	8
Abb. II-5:	<i>Isotherme Kinetik der Clathratbildung von trans-9,10-hydroxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracene (Wirt) und Acetondampf (Gast)</i>	13
Abb. II-6:	<i>1,8-Bis(1-adamantyl)octa-1,3,5,7-tetraen (TM3)</i>	17
Abb. II-7:	<i>Wirt 2,2'-bis(9-hydroxy-9-fluorenyl)biphenyl</i>	18
Abb. II-8:	<i>Molekülkonformation des Wirtes in Clathraten</i>	19
Abb. III-1:	<i>Kalorimereinbau MBK-90, Eigenbau Freiberg</i>	34
Abb. III-2:	<i>Kalorimetrische Meßkurve</i>	35
Abb. III-3:	<i>Setaram C-80 mit Kipp-Zellen</i>	36
Abb. III-4:	<i>DSC-Kurve der isothermen Auflösung eines Salzes im Wasser</i>	37
Abb. III-5:	<i>Darstellung der integralen molaren Lösungsenthalpie, $\Delta_L H_b^{in}$ in Abhängigkeit vom Molverhältnis n_A/n_B</i>	40
Abb. IV-1:	<i>Clathratkristalle des Systems BP/Aceton a) 1:1 (γ-Form) b) 1:2 (β-Form) c) 1:2(α-Form)</i>	45
Abb. IV-2:	<i>Packungsstruktur von Wirt- und Gastmolekülen in der BP/Aceton Einschlussverbindung 1:1 (γ-Form)</i>	45
Abb. IV-3:	<i>Molekulare Struktur des Kristalleinschlusses von BP/Aceton (1:1)</i>	46
Abb. IV-4:	<i>Röntgenpulverdiffraktogramme der existierenden Phasen im System BP/Aceton</i>	47
Abb. IV-5:	<i>Packungsstrukturen der BP/Aceton-Clathrate mit der Zusammensetzung von 1:2 (a) α-Form b) β-Form</i>	48
Abb. IV-6:	<i>Molekulare Strukturen (asymmetrische Einheit) des Kristalleinschlusses von BP/Aceton 1:2, (a) α-Form b) β-Form</i>	48
Abb. IV-7:	<i>Kristall-Habitus der Chloroform-Clathrate a) 1:1 b) 1:2</i>	50
Abb. IV-8:	<i>Molekulare Strukturen (asymmetrische Einheit) des Kristalleinschlusses von BP/CHCl₃ 1:1 (a), 1:2 (b)</i>	50

Abb. IV-9:	<i>Packungsstruktur der BP/Chloroform-Einschlußverbindung der Zusammensetzung 1:1</i>	51
Abb. IV-10:	<i>a) Schematische Darstellung der kanalförmigen Kristall verbindung BP/Chloroform 1:2 b) Blick in Richtung der kristallographischen (01$\bar{1}$), Gastmoleküle B innerhalb der Kanäle c) Blick in Richtung der kristallographischen (100), Gastmoleküle A innerhalb der Kanäle d) Blick in Richtung der kristallographischen (a/2), Gastmoleküle A innerhalb der Kanäle</i>	52
Abb. IV-11:	<i>Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit im System BP/Aceton mit einem hypothetischen Kristallisationsweg bei konstanter Temperatur</i>	55
Abb. IV-12:	<i>Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit im System BP/CHCl₃</i>	55
Abb. IV-13:	<i>Zwei gleichzeitig auftretende Clathratphasen des BP/Aceton-Systems bei sehr schneller Verdampfung des Lösungsmittels (A = nadelförmiger Kristall der β-Form, B = prismenförmiger Kristall der γ-Form)</i>	57
Abb. IV-14:	<i>Photografische Momentaufnahmen der Umwandlung von BP/Aceton- Clathraten bei Raumtemperatur. a) Nach 3 min; gut ausgebildete Nadelkristalle(β-Phase) und einzelne Prismen (γ-Phase), b) nach 15 min.: die Kanten der Nadel sind infolge der Auflösung abgerundet und die Prismen vergrößert, c) und d) nach 25 min. bzw. 30 min.: die Nadel haben sich aufgelöst und die Prismen sind weiter gewachsen.</i>	58
Abb. IV-15:	<i>Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von BP-Clathrate</i>	60
Abb. IV-16:	<i>Isotherme TG-DSC Messung des Einschusses von Aceton in BP bei 25°C (Dampf bei 23°C gesättigt)</i>	63
Abb. IV-17:	<i>Isotherme TG-DSC Messung des Einschusses von Aceton in BP bei 25°C</i>	63
Abb. IV-18:	<i>Isotherme TG-DSC Messungen des Einschusses von Chloroform in BP bei 25°C; a) unbehandelter reiner Wirt, b) im Mörser zerkleinerter Wirt</i>	65
Abb. IV-19:	<i>Auflösungskurve von (a) Wirt (MBK-90), (b) Clathrat BP/Ac 1:1 (MBK-90) und (c) Clathrat BP/Ac 1:1(C-80) in Aceton bei 25°C</i>	68
Abb. IV-20:	<i>$\Delta_L H^{in}$ in Abhängigkeit von Z für BP/Aceton System bei 25°C</i>	70
Abb. IV-21:	<i>$\Delta_L H^{in}$ in Abhängigkeit von Z für BP/CHCl₃-System bei 25°C</i>	71

Abb. IV-22:	<i>TG-DSC-Zersetzungskurven von BP/Aceton-Clathraten.....</i>	73
Abb. IV-23:	<i>Temperaturabhängige XRD-Messungen an BP/Aceton Clathraten 1:2.....</i>	74
Abb. IV-24:	<i>TG-DSC Kurven für die thermische Zersetzung der BP/CHCl₃-Clathrate</i>	76
Abb. IV-25:	<i>Röntgenpulverdiffraktogramme von BP-Chloroform</i>	78
Abb. IV-26:	<i>DSC-Kurve für die Phasenumwandlung von reinem Wirt BP (P1 → P2)</i>	79
Abb. IV-27:	<i>Isothermes Zersetzungsverhalten von BP/Chloroform- Clathrate bei 25°C....</i>	81
Abb. IV-28:	<i>Integrale molare Lösungsenthalpie des Clathrats BP/Aceton 1:1 in.....</i>	83
	<i>Aceton bei 25°C (MBK)</i>	
Abb. IV-29:	<i>Integrale molare Lösungsenthalpie des Clathrats BP/CHCl₃ 1:2 in</i>	84
	<i>Chloroform bei 25°C</i>	
Abb. IV-30:	<i>Auflösungskurve von 1:2 BP/CHCl₃ in BP/CHCl₃-Lösung bei 25°C (C-80) ..</i>	86
Abb. IV-31:	<i>Kristallisation der BP-Clathrate bei 25°C im Kalorimeter C-80,</i>	88
	<i>a) BP/Ac 1:1 b) BP/CHCl₃ 1:2</i>	
Abb. IV-32:	<i>Tieftemperatur DSC-Untersuchungen an BP-Clathrate (DSC 141)</i>	93
Abb. IV-33:	<i>Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme von BP-Clathraten</i>	95
	<i>bei tiefen Temperaturen a) BP/Aceton 1:2 β-Form, b) BP/CHCl₃ 1:1</i>	
Abb. IV-34:	<i>Temperaturabhängige ²H-NMR-Spektren der Aceton-Clathrate,</i>	96
	<i>a) γ-Form , b) β-Form</i>	

A-5. Tabellenverzeichnis

Tabelle II-1: *Einschlußstöchiometrien von Clathraten des Wirtes BP mit ausgewählten....19*
Gastverbindungen

Tabelle IV-1: *Die Löslichkeit von Clathrat BP/CHCl₃ 1:1 und 1:2 in Aceton (a), und55*
Clathrat BP/CHCl₃ 1:2 in Chloroform (b)

Tabelle IV-2: *Berechnete scheinbare partielle molare Lösungsenthalpien aus der.....61*
Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit

Tabelle IV-3: *Einschlußstöchiometrie und –enthalpie von sorptiv hergestellten64*
BP/Aceton-Clathraten

Tabelle IV-4: *Einschlußstöchiometrien und –enthalpien des sorptiven Einschlusses65*
von Chloroform in BP

Tabelle IV-5: *$\Delta_L H^n$ (in kJ/mol) für a) BP/Aceton System und b)69*
BP/Chloroform-System bei 25°C

Tabelle IV-6: *Regressionskoeffizienten (r^2) für die Anpassung der Messergebnisse.....70*
der Abb. IV-20

Tabelle IV-7: *Vergleich von direkt (sorptiv mit TG-DSC) gemessenen und indirekt.....71*
über Lösungsenthalpien ermittelten Reaktionsenthalpien der
Clathratbildung in den Systemen BP/Aceton und BP/Chloroform bei 25°C

Tabelle IV-8: *Thermische Analyse von BP/Aceton-Clathraten.....72*

Tabelle IV-9: *Thermische Analyse von BP/Chloroform-Clathraten.....76*

Tabelle IV-10: *Titrationsskalorimetrisch ermittelte partielle molare85*
Verdünnungsenthalpien $\Delta_V H_A$ für Chloroform im System
BP/Chloroform bei 25°C

Tabelle IV-11: *Kristallisationsenthalpien sowie integrale und partielle molare.....85*
Lösungsenthalpien bei Sättigung und 25°C für das Clathrat BP/Aceton 1:1

Tabelle IV-12: *Kristallisationsenthalpien sowie integrale und partielle molare.....85*
Lösungsenthalpien bei Sättigung und 25°C für das Clathrat BP/Chloroform
1:2

Tabelle IV-13: *Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren.....87*
Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration des Clathrates BP/Aceton
1:1 bei 25°C (C-80)

Tabelle IV-14:	<i>Näherungsweise direkte Messung der partiellen molaren.....</i>	87
	<i>Lösungsenthalpie bei Sättigungskonzentration des Clathrates</i>	
	<i>BP/CHCl₃ 1:2 bei 25°C (C-80)</i>	
Tabelle IV-15:	<i>Kristallisationsenthalpie des Clathrates BP/Aceton 1:1; und</i>	89
	<i>BP/Chloroform 1:2, direkte Messung bei 25°C im C-80</i>	
Tabelle IV-16:	<i>Kristallisationsenthalpie von BP-Clathraten bei 25°C.....</i>	90
Tabelle IV-17:	<i>Untersuchungen mit DSC 141 (Temperaturscan von -150°C bis 25°C,</i>	94
	<i>Heizrate: 5 K/min, Einwaage: 30-60 mg)</i>	

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Gert Wolf möchte ich für sein Vertrauen, seine Unterstützung, fachliche Führung, die Ermöglichung eines angenehmen Aufenthaltes in Deutschland und die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, danken.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. Jürgen Seidel verpflichtet für seine Betreuung, die konstruktiven Diskussionen, Korrekturen sowie die Diskussion der täglichen Probleme. Ohne seine grenzenlose Hilfe und Geduld, sein beständiges Interesse am Fortgang der Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft wäre die Anfertigung der Arbeit unmöglich gewesen.

Ich möchte mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. E. Weber und seiner Arbeitsgruppe für die Bereitstellung der untersuchten Wirtverbindung bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin den Herren Dr. K. Beketov, Dr. W. Seichter für die Röntgeneinkristallaufnahmen und die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalyse, Dr. K. Köhnke und Frau Seifert für die Anfertigung der Röntgenpulverdiffraktogramme sowie Dr. R. Haase für die Durchführung der Festkörper – NMR - Spektroskopie. Ich danke Herrn Prof. B. T. Ibragimov für die wertvolle Diskussion und Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalyse. Für die Durchführung der zusätzlichen TAM-Messungen und Unterstützung mit Rat und Tat bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Kirchner.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie: Prof. K. Bohmhammel, Dr. F. Baitalow, Frau Dr. R. Hüttl, Dr. J. Lerchner, Dr. C. Günther, Dr. C. Hohlfeld, A. Wolf, J. Baumann, C. Wagner, E. Henneberg und insbesondere den Laborantinnen Frau Dagmar Süßner, Frau J. Lange, Frau R. Härtel und Frau H. Hergott bedanken.

Dem DAAD und dem PGSM der indonesischen Regierung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Frau Erni Hudarsih, meinen Töchtern Meita Annisa Nurhutami und Audita Ilhami Rifdah für ihre Ermutigung, ihre Unterstützung und ihr Verständnis während des Verfassens dieser Arbeit bedanken.