

ABSTRACT IN GERMAN

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die strukturelle Ursache für die abnehmende Löslichkeit von methylierten Cyclodextrinen (CD) in Wasser mit steigender Temperatur untersucht. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurden zwei aus kaltem Wasser Kristallisierten, hydratisierte Formen und wäßrige Lösungen von Heptakis-(2,6-di-*O*-methyl)- β -CD (DIMEB), Octakis-(2,3,6-tri-*O*-methyl)- γ -CD (TRIMEG) und nicht methyliertem γ -CD mit Neutronenstreuung bei 287–323 K untersucht der beiden DIMEB und TRIMEG analysiert.

Im Fall zweier Kristallformen von DIMEB mit jeweils 2 und 15 Kristallwassern besitzt das CD eine „runde“ Konformation, die durch Wasserstoffbrücken $O3(n)-H \cdots O2(n+1)$ stabilisiert wird. Während in der ersten Kristallform sich eines der beiden Wassermoleküle im Kanal und das andere zwischen CD-Molekülen befindet, sind in der zweiten Kristallform alle 15 Wassermoleküle außerhalb des Kanals koordiniert und bilden eine Clathrat-Hydratstruktur, die jeweils ein DIMEB Molekül einschließt. Die große Anzahl an Wasserstoffbrücken innerhalb dieser Hydratstruktur bewirkt eine relativ hohe thermische Stabilität der DIMEB \cdot 15H₂O Kristalle. In den zwei untersuchten Kristallformen des voll methylierten TRIMEG, (4TRIMEG) \cdot 19,3H₂O und TRIMEG \cdot 4,5H₂O, können keine $O3(n)-H \cdots O2(n+1)$ Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, wodurch die CD flexibler sind und die TRIMEG Moleküle in einer anderen Konformation vorliegen können. Im Fall des (4TRIMEG) \cdot 19,3H₂O nehmen die vier CD eine „elliptische“ Konformation an und die diametral gegenüberliegenden Glukoseeinheiten 1 und 5 sind 180° verdreht (*anti* Orientierung). Die 19,3 Wassermoleküle befinden sich an 27 Positionen innerhalb und außerhalb der TRIMEG Kanäle und bilden in den vier TRIMEG Molekülen unterschiedliche Wasserstoffbrückenmuster. Im Gegensatz dazu zeigt das TRIMEG Molekül in der zweiten Kristallform eine „runde“ Konformation mit allen Glukosebausteinen in der *syn* Form. In dieser Kristallform sind alle 4,5 Wassermoleküle im TRIMEG-Kanal lokalisiert. Die mit einer großen Anzahl an Wassermolekülen erhaltenen Kristallformen DIMEB \cdot 15H₂O, (4TRIMEG) \cdot 19,3H₂O und TRIMEG \cdot 4,5H₂O wurden aus kaltem Wasser kristallisiert während DIMEB und TRIMEG bei 333 K nur als Di- oder Anhydrate kristallisieren. Die Hydratisierung ist damit eine Erklärung für die gute Löslichkeit der methylierten CD.

Der Einfluß der Hydratisierung der beiden CD DIMEB und TRIMEG auf ihre Kristallisation konnte mittels Neutronenstreuung bestätigt werden. So sind bei einer Temperatur von 287 K beide CD durch eine große Anzahl an Wassermolekülen koordiniert. Aufgrund dieser umfangreichen Hydratation ist die Diffusion der CD Moleküle gering. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Hydratation ab und die Diffusion zu. Die Hydratationsabnahme zeigt im Fall von DIMEB bei 323 K, der Kristallisationstemperatur, einen drastischen Verlauf. Bei dieser Temperatur ist die Diffusion sehr gering und entspricht der Bewegung kleiner Partikel (Mikrokristalle). Im Vergleich dazu besitzt das nicht methylierte γ -CD ein normales Löslichkeitsverhalten. Mit zunehmender Temperatur nehmen zwar auch die Mobilität zu und die Hydratation ab, aber letztere konvergiert bei hoher Temperatur zu einem Wert, der eine gute Löslichkeit gewährleistet.