

---

## 5 Diskussion

Die Wassermoleküle einer Lösung nehmen in der Umgebung des gelösten Stoffes (Solute) als Reaktion auf dessen Gegenwart eine Anordnung an, die von der Struktur reinen Wassers (Bulkwassers) abweichen und u. U. eine definierte Hydrathülle um die Solutmoleküle ergeben kann (Blokzijl und Engberts 1993b; Schmid 2001). Die Hydrathüllen können erhebliche Bedeutung für die Eigenschaften der Solute und ihrer wässrigen Lösungen haben.

Die vollständig methylierten Cyclodextrine TRIMEG und TRIMEB weisen ein inverses Löslichkeitsverhalten auf, sie sind in der Kälte besser als in der Wärme löslich. Diese Besonderheit lässt spezifische Eigenschaften der Hydrathülle vermuten. Wir nahmen daher FTIR-Spektren von wässrigen Lösungen dieser hydrophoben Moleküle auf und analysierten die Ergebnisse im Spektralbereich um rund  $3400\text{ cm}^{-1}$ , wo ausschließlich Wasserbanden auftraten. Da diese Banden von Wassermolekülen sowohl aus dem unbeeinflussten Bulkbereich wie aus der Umgebung der Solute stammen konnten, mussten diese unterschiedlichen spektralen Beiträge getrennt werden, um Informationen zum Einfluss der gelösten Teilchen auf die Wasserstruktur zu erhalten. In diesem Sinne wurde eine Messanordnung gewählt, bei der das FTIR-Spektrum einer wässrigen Lösung als Differenzspektrum gegen eine mit Wasser gefüllte Referenzzelle gemessen wurde. Es wurde eine komplette Kompensation des spektralen Bulkwassersignals angestrebt, so dass das resultierende korrigierte Wasserspektrum ausschließlich das OH-Schwingungsspektrum der Wassermoleküle aus der Hydrathülle repräsentierte.

Das starke Signal der Streckerschwingungsbande um  $3400\text{ cm}^{-1}$  eignete sich hervorragend für die Analyse der Wasserhüllen-Eigenschaften, da alle drei möglichen Schwingungen des Wassermoleküls dort differenzierbar waren und somit der Einfluss der strukturellen Unterschiede hervorgehoben werden konnten. Über die Kompensation des Bulkwasseranteils ließ sich auch die Größe der Hydrathülle abschätzen.

## **5.1 Das FTIR-Spektrum wässriger Lösungen**

### **5.1.1 Eliminierung des Bulkwasseranteils**

Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen der wässrigen Lösungen von Cyclodextrinen sollten Informationen über spektrale Charakteristika der Hydrathülle ergeben. Trotz der starken IR-Absorption erlaubten Zellen mit hinreichend geringer Schichtdicke die Messung von Wasserspektren über den gesamten zugänglichen Spektralbereich von  $1200\text{ cm}^{-1}$  bis  $4500\text{ cm}^{-1}$  ohne Übersättigung des Signals; die reinen *Bulkwasserspektren* entsprachen den in der Literatur angegebenen Spektren des reinen Wassers (Kapitel 4.1).

Die Spektren der wässrigen Lösungen von methylierten Cyclodextrinen und anderen untersuchten Verbindungen waren dominiert von der starken Absorption der Wassermoleküle. Für einen je nach Konzentration variablen Bulkwasseranteil der Wassermoleküle wurden unveränderte Eigenschaften angenommen, während bei dem Teil der Wassermoleküle, die sich in der Nähe der gelösten Cyclodextrine befinden, spektrale Unterschiede erwartet wurden. Zur Hervorhebung der spektroskopischen Abweichungen sollten durch Abzug eines reinen Wasserspektrums die unveränderten Wasserabsorptionen der Probenlösungen kompensiert werden.

Der vom gelösten Stoff unabhängige Anteil der Absorption des Wassers aus dem Bulkbereich der Lösung wurde mit einer Referenzzelle kompensiert. Dies wurde mittels (i) zeitnaher, identisch durchgeführte Messungen, (ii) einer Referenzzelle, die dünner als die Probenzelle und nur mit Wasser gefüllt war, und (iii) durch Variation der Stoffkonzentration in der Probe bei festen Zellschichtdicken erreicht. Als Kriterium für eine gelungene Kompensation des Bulkwasseranteils galten die Bedingungen, für die sich in den resultierenden FTIR-Lösungsspektren kein Hinweis auf eine Überkompensation durch Auftreten von negativen Banden zeigte. Für die so *korrigierten Spektren* folgte, dass sie im Wesentlichen spektrale Eigenschaften der Wassermoleküle in der Umgebung der gelösten Stoffe repräsentierten und damit als Spektren der Hydrathüllen anzusehen waren.

### **5.1.2 Das korrigierte Wasserspektrum der Lösungen**

Die korrigierten Spektren der wässrigen TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen wiesen deutliche Unterschiede zum reinen Wasserspektrum im Bereich der Streckschwingungsbande zwischen  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$  auf. Zu dieser Bande trugen beide Streckschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  und die Biegeschwingung als Oberton  $2\nu_2$ , also alle drei Schwingungsmoden des Wassermoleküls, bei. Der spektrale Abschnitt der Streckschwingungsbande wurde marginal unterhalb von  $3100\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{CH}_n$ -Absorptionsbanden beeinflusst, was bei der Auswertung vernachlässigt werden konnte.

Die Spektren der Cyclodextrin-Derivate im wasserfreien KBr bestätigten, dass bei nicht vollständig methylierten Verbindungen im spektralen Bereich der Streckschwingungsbande immer eine zusätzliche Bande der Schwingungen von OH-Gruppen erschien. Analog trat bei den wässrigen Lösungen der methylierten Amine eine NH-Bande auf (vergleiche 4.4.4). Die Gegenwart einer OH-Schwingungsbande durch Hydroxygruppen des gelösten Stoffes verhinderte eine unabhängige Interpretation der Wasserbanden in den entsprechenden Spektren.

Die spezifischen Charakteristika der korrigierten Wasserspektren wurden durch die besonderen strukturellen Eigenschaften der entsprechenden Wassermoleküle im Unterschied zu den Molekülen aus dem Bulkbereich der Lösung verursacht. Jeder in Wasser gelöste Stoff fügt sich in das durch H-Brücken verbundene Netzwerk der Wassermoleküle ein und die gelösten Moleküle treten in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen. Denkbar sind Wasserstoff-Brücken zwischen OH-Gruppen (u. a.) des Solut und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen (hydrophile Wechselwirkung), so wie im Beispiel von  $\gamma$ -Cyclodextrin (vergleiche 4.2) und  $\beta$ -Cyclodextrin (vergleiche 4.3). Ebenso ist es möglich, dass der gelöste Stoff den Donor einer H-Brücke mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen stellt, wie z.B. das Sauerstoff-Atom bei DMSO (vergleiche 4.4.2). Ein ionischer Lösungsvorgang, bei dem die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit ihrem starken Dipolmoment die Ladung der Ionen abschirmen, drängt die Wassermoleküle wegen der Abschirmung zu einem Zustand anderer Ordnung; dies kann in Form einer festen Hydratstruktur geschehen, wie im Fall des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (vergleiche 4.4.3). Derartige Wechselwirkungen sind bei den vollständig methylierten Cyclodextrinen TRIMEG und TRIMEB auszuschließen. Somit können die spektralen Änderungen der korrigierten Lösungsspektren von TRIMEG und TRIMEB als Resultat der hydrophoben Hydratation diskutiert werden.

## **5.2 Änderungen der Streckschwingungsbande**

### **5.2.1 Korrigierte Wasserspektren der TRIMEG-Lösungen**

#### **5.2.1.1 Die drei Einzelkomponenten**

Die spektrale Form des korrigierten Wasserspektrums der TRIMEG-Lösung im Streckschwingungsbereich um  $3400\text{ cm}^{-1}$  wich deutlich vom Verlauf des Wasserspektrums ab (vergleiche Kapitel 4.2); es traten mehrere systematische Unterschiede für einzelne spektrale Teilbereiche auf. Die Zerlegung der Streck-schwingungsbande in drei Einzelkomponenten mit Gauß-Profil in Zuordnung zu den drei Schwingungsmoden des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls erlaubte eine genauere Betrachtung der TRIMEG-Spektren für die entsprechenden Teilbereiche der  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  und  $2\nu_2$ -Schwingungen.

(1) Die symmetrische Streck-schwingung  $\nu_1$  in der Mitte der großen Gesamtbande besaß (für  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ) Peakmaxima bei  $3452\text{ cm}^{-1}$  beim Wasserspektrum und bei  $3430\text{ cm}^{-1}$  beim TRIMEG-Spektrum; der Flächenanteil der Schwingung an der Gesamtbande war beim TRIMEG-Spektrum etwas größer als beim Wasser. Die Differenzdarstellung von TRIMEG-Spektrum minus Wasserspektrum zeigte in diesem Bereich zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3560\text{ cm}^{-1}$  eine positive Differenzbande mit einer starken Bandenschulter an der Position der  $\nu_1$ -Bande von TRIMEG. Die Schwingungsabsorption zur symmetrischen Streck-schwingung  $\nu_1$  war im Spektrum der TRIMEG-Lösung etwas verstärkt im Vergleich zum Wasserspektrum.

(2) Die asymmetrische Streck-schwingungsbande  $\nu_3$  war beim TRIMEG-Spektrum ( $3533\text{ cm}^{-1}$ ) um fast  $60\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Wasserspektrum ( $3591\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben. Die Differenzdarstellung zeigte in diesem Bereich eine positive Bande ( $\sim 3520\text{ cm}^{-1}$ ) und eine negative Bande ( $\sim 3630\text{ cm}^{-1}$ ) mit einem Nulldurchgang bei  $3560\text{ cm}^{-1}$ , also genau in der Mitte der beiden Peaks aus der Zerlegung der TRIMEG- und Wasserspektren. Die Flächenanteile waren beim TRIMEG-Spektrum fünfmal so groß wie beim Wasserspektrum. Die asymmetrische Streck-schwingungsbande wurde also im TRIMEG-Spektrum gegenüber dem Wasserspektrum bedeutend verstärkt und zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

(3) Der größte Flächenanteil gehörte im TRIMEG- wie im Wasserspektrum zum Oberton der Biegeschwingung  $2\nu_2$ , er war aber wesentlich kleiner bei den TRIMEG-Lösungen. Das Differenzspektrum zeigte folglich im zugehörigen Bereich

3000  $\text{cm}^{-1}$  bis 3400  $\text{cm}^{-1}$  eine sehr negative Bande, die einen Trog an der Peakposition der  $2\nu_2$ -Schwingung des TRIMEG-Lösungsspektrums ( $\sim 3280 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) besaß. Der Biegeschwingungs-Oberton  $2\nu_2$  war im TRIMEG-Spektrum also deutlich schwächer zugunsten der Verstärkung der anderen beiden Komponenten der Streckschwingungsbande geworden.

### 5.2.1.2 Peakmaxima

Alle drei Einzelkomponenten der Streckschwingungsbande waren im TRIMEG-Lösungsspektrum zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zum Bulkwasserspektrum verschoben. Dies bedeutet für die Wassermoleküle, die Teil der Hydrathülle sind, dass sie mit höherer H-Brückenbindungsenergie untereinander koordiniert sind (Badger-Bauer-Regel, (Badger und Bauer 1937; Laenen *et al.* 1998; Luck und Fritzsche 1995)). Dazu passt, dass die Peakmaxima mit steigender Proben temperatur zu höheren Wellenzahlen verschoben waren, d.h. die H-Brückenbindungen schwächer wurden. Modellrechnungen, die vom Eisbergmodell ausgingen, hatten für die Streckschwingungen von Hydrathüllen-Wassermolekülen ebenfalls kleinere Schwingungszahlen, aber für die Biegeschwingungen höhere Werte vorhergesagt (Sharp *et al.* 2001). Eis-Spektren zeigen kleinere Werte für die Streckschwingungsbanden ( $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 3220 \text{ cm}^{-1}$ ) und höhere für den Biegeschwingungs-Oberton ( $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ ) (Buch und Devlin 1999) als in Wasserspektren. Verschiebungen der Raman-Banden bei  $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Peakpositionen wurden bei steigenden Konzentrationen des gelösten Stoffes beobachtet und mit der komplexer werdenden Hydratation von zunehmend größeren Molekülgruppen interpretiert (Goutev *et al.* 1997; Nickolov *et al.* 1999). Da die Frequenz der OH-Schwingung mit dem Abstand O...O zwischen den nächsten Nachbarn im H-Brücken gebundenen Wassernetzwerk korreliert (Novak 1974), scheinen die kleineren Wellenzahlen der Peakmaxima der TRIMEG-Lösungen (u. a.) gegenüber dem Wasserspektrum eine Annäherung der O-Atome der beteiligten, über H-Brücken gebundenen Wassermoleküle der Hydrathülle nahe zu legen.

Da diese negative Verschiebung für alle untersuchten Verbindungen auftrat, scheint sie ein Indiz für die Anpassung des Wassernetzwerkes an die Gegenwart der Solutmoleküle in der Lösung zu sein.

### 5.2.1.3 Flächenanteile der Einzelbanden

Die Flächen (Peakhöhe mal Halbwertsbreite) der Einzelkomponenten an der Streckschwingungsbande waren bei den korrigierten Wasserspektren der TRIMEG-Lösungen anders verteilt als bei den Bulkwasserspektren. Während die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  nur einen etwas größeren Anteil an der Gesamtbande hatte, reduzierte sich der Anteil der  $2\nu_2$ -Bande um rund 15 % (der Gesamtbande) zugunsten hauptsächlich der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$ , die entsprechend zunahm gegenüber der Verteilung im Wasserspektrum.

Bei den publizierten Interpretationen der Streckschwingungsbande werden überwiegend drei bis fünf Einzelkomponenten angenommen (Nickolov *et al.* 1999; Walrafen 1974), wobei

- (1) die Komponente mit der kleinsten Wellenzahl (um  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) Schwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen mit vollständiger (tetraedrischer) Koordinierung zugeordnet wird,
- (2) die Komponente mit der höchsten Wellenzahl (um  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) von Schwingungen freier, ungebundener OH-Gruppen stammen soll und
- (3) weitere Komponenten mit dazwischenliegenden Wellenzahlen Wassermolekülschwingungen zugeordnet werden, die je nach Modellvorstellung durch unvollständige bzw. gestörte H-Brücken gebunden sind (vergleiche Kapitel 2.3.1).

Dementsprechend wurde die Einzelkomponente  $2\nu_2$  zu fest gebundenen,  $\nu_3$  zu freien und  $\nu_1$  zu teilweise gebundenen Wassermolekülen innerhalb der Hydrathülle zugeordnet.

Aus dieser Zuordnung folgt, dass in der Hydrathülle der TRIMEG-Lösungen der relative Anteil der tetraedrisch, vollständig koordinierten Wassermoleküle (ausgedrückt durch den  $2\nu_2$ -Bandenanteil) geringer war als im Bulkwasser; allerdings stieg dadurch nicht der Anteil der Wassermoleküle mit gestörten H-Brücken ( $\nu_1$ -Anteil), vielmehr erhöhte sich der relative Anteil der freischwingenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ( $\nu_3$ -Komponente).

Möglicherweise reflektiert dieser Befund den hydrophoben Effekt, der von der hydrophoben Oberfläche des TRIMEG-Moleküls auf die umgebenden Wassermoleküle ausgeübt wird. Dem tetraedrisch koordinierten Netzwerk der Wassermoleküle, das sich im Bulkbereich der wässrigen Lösung in alle Richtungen des Raumes ausformt (vergleiche Kapitel 2.2), fehlen in der Nähe der hydrophoben Oberfläche der Solutmoleküle die Netzwerk bildenden Bindungspartner des Wassers. Dadurch können die Wassermoleküle an der hydrophoben Oberfläche der Solute freier schwingen als im Bulkwasserbereich.

Mit steigender Proben­temperatur verschoben sich die Flächenanteile der Banden­komponenten bei den korrigierten Wasserspektren von TRIMEG-Lösungen ähnlich wie bei den Wasserspektren, d. h. in beiden Fällen sank der Anteil der  $2\nu_2$ -Komponente stärker, gleichzeitig vergrößerten sich die Anteile der Schwingungsbanden  $\nu_1$  und  $\nu_3$ . Dies entspricht einer thermisch bedingten Lockerung der ‚festen‘ Struktur; diese Aussage unterstützt die Zuordnung der Einzel­komponenten zu den Teilchenarten bzw. zur Verteilung der Bindungsarten.

### **5.2.2 Korrigierte Wasserspektren der TRIMEB-Lösungen**

Die Unterschiede der korrigierten Lösungsspektren von TRIMEB zum Wasserspektrum entsprachen im Wesentlichen den Ergebnissen der TRIMEG-Lösungen. Alle drei Komponenten der Streckschwingungsbande besaßen bei 10 °C ähnliche Peakmaximapositionen ( $2\nu_2 : 3290 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_1 : 3434 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_3 : 3532 \text{ cm}^{-1}$ ) und auch die relativen Flächenanteile waren ähnlich verteilt.

Mit steigender Proben­temperatur zeigte sich bei den korrigierten Wasserspektren der TRIMEB-Lösungen, dass (1) der Anteil der  $\nu_1$ -Bande leicht abnahm, (2) der Anteil der  $\nu_3$ -Bande sich bei 50 °C verdoppelte und dabei den Anteil der  $\nu_1$ -Schwingung ab 40 °C überstieg sowie (3) die  $2\nu_2$ -Komponente abnahm.

Das korrigierte Lösungsspektrum von TRIMEB unterschied sich bei höherer Proben­temperatur noch deutlicher vom Bulkwasserspektrum als bei der TRIMEG-Lösung. Wenn die Zuordnung der  $\nu_3$ -Komponente zu frei schwingenden OH-Gruppen der Wassermoleküle zutrifft, folgt somit, dass ein noch größerer Anteil an Wassermolekülen in der Hydrathülle von TRIMEB ohne H-Brücken-Bindungspartner vorhanden war als bei TRIMEG.

### **5.2.3 Tetramethylglukose**

Die korrigierten Wasserspektren der Tetramethylglukose-Lösungen waren im Bereich um  $3400 \text{ cm}^{-1}$  deutlich verschieden vom Wasserspektrum. Die spektralen Unterschiede waren für die drei Banden­komponenten  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$  und  $\nu_3$  ähnlich wie bei den korrigierten Lösungsspektren der voll methylierten Cyclodextrinen: bei allen drei Einzel­banden waren die Peakmaxima zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, die Anteile der Schwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  wurden größer und für  $2\nu_2$  kleiner als bei den Wasserspektren.

Die Stärke der Unterschiede zum Wasserspektrum waren bei 10 °C Proben­temperatur für die wässrige Tetramethylglukose-Lösung sehr ähnlich zu den TRIMEG- und TRIMEB-Lösungsspektren, nur die Komponente  $\nu_1$  wies einen etwas schwächeren Anteil auf. Der  $2\nu_2$ -Anteil hatte im korrigierten

Lösungsspektrum von Tetramethylglukose eine sehr große Ähnlichkeit in Peakposition und Flächenanteil zu den korrigierten Wasserspektren der TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen. Mit zunehmender Proben temperatur ging der Anteil von  $2\nu_2$  wie bei der TRIMEG-Lösung zugunsten von  $\nu_1$  zurück; diese Beobachtung unterschied sich von dem Ergebnis, das für die TRIMEB-Lösung gefunden wurde, wo der  $2\nu_2$ -Anteil zugunsten von  $\nu_3$  abnahm. Vor allem bei hohen Proben temperaturen waren die korrigierten Wasserspektren der Tetramethylglukose-Lösungen eher den Wasserspektren ähnlich als den entsprechenden Spektren der TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen.

Die korrigierten Wasserspektren der Tetramethylglukose-Lösungen ähnelten bei tiefen Temperaturen denen von TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen, aber bei hohen Temperaturen überwogen die Ähnlichkeiten zu den Bulkwasserspektren.

### **5.2.4 DMSO und MgCl<sub>2</sub>**

Im Bereich der Streckschwingungsbande waren die korrigierten Wasserspektren von DMSO- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungen nur wenig vom Wasserspektrum verschieden. In beiden Fällen war der Anteil des Obertons der Biegeschwingung  $2\nu_2$  an der Gesamtbande um  $3400\text{ cm}^{-1}$  fast gleich stark und nur leicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Größere Unterschiede zeigten bei DMSO und MgCl<sub>2</sub> die Streck schwingungsbanden  $\nu_1$  und  $\nu_3$ , die im Vergleich zum Wasserspektrum stärker zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben waren als dies bei den methylierten Cyclodextrinen der Fall war. Allerdings blieb der relative Anteil an der Gesamtbande in beiden Fällen für  $\nu_1$  und  $\nu_3$  klein.

### **5.2.5 Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle**

Die korrigierten Wasserspektren reflektierten den spektralen Anteil der Wassermoleküle, die von den gelösten TRIMEG-Molekülen beeinflusst wurden. Die benötigte TRIMEG-Konzentration für eine vollständige Kompensation des Bulkwasseranteils nach den angewandten Kriterien betrug  $150\text{ mmol/L}$ , was einem Verhältnis von schätzungsweise 330 Wassermolekülen pro Cyclodextrin-Molekül entsprach. Im Fall von TRIMEB betrug bei der optimalen Konzentration von  $\sim 210\text{ mmol/L}$  das Verhältnis von Wasser- zu Cyclodextrin-Molekülen etwa  $230 : 1$  (vergleiche 4.5.2.2).



Durch den Abzug des Bulkwasseranteils (mittels der gemessenen Wasserabsorption in der Referenzzelle geeigneter Schichtdicke) repräsentierten die korrigierten Wasserspektren der TRIMEG- und TRIMEB-Lösungen eine Wasserabsorption, die in beiden Fällen einem Wasser-Cyclodextrin-Verhältnis von rund 70:1 entsprach (siehe ebenda). Aus diesen Abschätzungen folgt, dass ca. 70 Wassermoleküle die Hydrathülle eines Cyclodextrin-Moleküls bilden bzw. in dessen Kavität koordiniert sind. Aussagen zur lokalen Verteilung der Wassermoleküle können nicht von den korrigierten Wasserspektren abgeleitet werden.

In TRIMEG-Kristallen wurden entweder keine oder nicht mehr als fünf Wassermoleküle mit bestimmten Positionen in der Kavität gefunden, die vermutlich über H-Brücken an O-Atome gebunden waren (Aree *et al.* 2000a; Aree *et al.* 1999c). Es liegt daher nahe, dass es sich bei den meisten der 70 H<sub>2</sub>O-Moleküle, deren Anzahl sich aus den korrigierten Wasserspektren ergab, um oberflächlich lokalisierte Moleküle der Hydrathülle handelt.

Ausgehend von den publizierten Kristallstrukturen für TRIMEG·2H<sub>2</sub>O (Steiner und Saenger 1998a) und (4TRIMEG)·19.3H<sub>2</sub>O (Aree *et al.* 1999c) sowie einem Wassermolekülradius  $r = 1.4 \text{ \AA}$  konnte die Wasser zugängliche Kontaktfläche (Lee und Richards 1971) von TRIMEG mit ca.  $460 \text{ \AA}^2$  abgeschätzt werden (Berechnung mit CCP4 und der Routine „areaimol“ (Collaborative Computational Project 1994)). Nimmt man für die Wassermoleküle an der Oberfläche des Makromoleküls an, dass sie sich als Kugeln in hexagonal dichtester Packung anordnen, so bedeckt jedes einzelne Wassermolekül eine hexagonale Fläche von  $A = 2\sqrt{3} r^2$  (die etwas größer als die Projektionsfläche einer Kugel  $A_{\text{Kugel}} = \pi r^2$  ist). Für die H<sub>2</sub>O-Moleküle ergibt sich aus der Fläche  $A = 6,8 \text{ \AA}^2$ , dass maximal 68 Wassermoleküle die Kontaktfläche von TRIMEG ausfüllen können.

Die Abschätzung von 70 Wassermolekülen pro Cyclodextrin-Molekül anhand der korrigierten Wasserspektren von TRIMEG und TRIMEB bedeutet folglich trotz der zugrunde liegenden Annahmen eine überraschend gute Übereinstimmung mit den publizierten Kristallstrukturdaten. Die Ergebnisse sprechen für die Ausbildung einer monomolekularen Hydrathülle.

### **5.3 Abschluss und Ausblick**

Die Wassermoleküle der Hydrathülle, die sich durch besondere spektrale Eigenschaften auszeichnen, können in der Nähe der TRIMEG- und TRIMEB-Moleküle freier schwingen als dies im Bulkwasserbereich der Fall ist. Einen Hinweis für diese Schlussfolgerung bietet vor allem der Befund, dass der Anteil tetraedrisch koordinierter  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Vergleich zu den Lösungen von Substanzen mit ausgeprägt fester Hydratstruktur, wie der von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , abnimmt. Durch den hydrophoben Gegenüber haben die Wassermoleküle der Hydrathülle weniger H-Brücken-Bindungspartner, weswegen im Vergleich zur Situation im Bulkwasser vermehrt OH-Gruppen frei schwingen.

Durch die Präsenz hydrophober Moleküle ändert sich die Struktur des Wassernetzwerkes in unmittelbarer Umgebung des Soluts, wobei die neue Anordnung offenbar keine geordnetere, eisartige Struktur darstellt. Die Wassermoleküle, die in direktem Kontakt zum gelösten Teilchen stehen können ( $\sim 70$  bei TRIMEG und TRIMEB), ändern ihre spektralen Eigenschaften. Eine offene Frage bleibt die präzisere Beschreibung der Strukturunterschiede des Hydrathüllen-Wassernetzwerkes, die zu den spektralen Änderungen führen.