



Doctoral Thesis

Beobachtungen von Phasenübergängen bei einigen organischen Verbindungen

Author(s):

Novotný-Bregger, Elisabeth

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001562742> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr.

10721

Beobachtungen von Phasenübergängen bei einigen polymorphen organischen Verbindungen

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich

vorgelegt von
Elisabeth Novotný -Bregger
Dipl. Chem. Uni Basel
geboren am 3. Oktober 1962

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. D. Dunitz, Referent
Prof. Dr. F. Diederich, Korreferent

Zürich 1994

8 Zusammenfassung

Polymorphismus ist ein relativ weit verbreitetes Phänomen, nur leider im Bewusstsein vieler Chemiker selten anzutreffen. Der Übergang von einer Form in die andere, Phasenübergang genannt, ist oft schwierig zu beobachten, da die benötigten Temperatur- und Druckverhältnisse selten im üblichen Untersuchungsbereich liegen.

Von den verschiedenen Untersuchungsmethoden wurden die Röntgenstrukturanalyse, die Thermomikroskopie und Festkörper-NMR gewählt. Mit der Röntgenstrukturanalyse wurden die Modifikationen vor und nach dem Übergang in Abhängigkeit der Temperatur erfasst. Das Thermomikroskop diente dazu, phänomenologische Effekte zu erfassen. Die NMR-Untersuchungen sollten Informationen über die Strukturänderungen während des Phasenüberganges liefern, bei dem von uns gewählten Beispiel haben wir nicht das erhoffte Ergebnis erhalten, wir vermuten jedoch, dass bei anderen Verbindungen bessere Resultate zu erzielen sind.

Die Untersuchungen an Dimethyl-3,6-dichlor-2,5-dihydroxyterephthalat, deren thermochromer Charakter bereits seit 100 Jahren bekannt ist, haben einen eindeutigen 'nucleation and growth' Mechanismus ergeben. Es können je nach Vorgeschichte des Kristalles vier der sechs möglichen Phasenübergänge zwischen den drei Modifikationen beobachtet werden. Die Röntgenuntersuchungen geben auch einen Einblick in die konformationellen Änderungen, die während des Phasenüberganges stattfinden.

Eine andere untersuchte Verbindung war Methyl-1-thia-5-azacycloctan-1-oxid perchlorat (TACO). Der Phasenübergang dieser Verbindung konnte nie mikroskopisch beobachtet werden. DSC-Messungen konnten nur die Übergangstemperatur und -enthalpie erfassen. Die Röntgenstrukturanalysen waren etwas erfolgreicher. Wegen der Trägheit des Überganges konnte in einem bestimmten Temperaturbereich das Auftreten beider Modifikationen je nach Vorzeichen der Heizrate beobachtet werden. Die gestrandete (unterkühlte) Hochtemperaturphase konnte

bei -80°C gemessen werden.

Die thermische Bewegungs-Analyse brachte leider keinen Einblick in die Bewegungen des Moleküls. Das Beobachten einzelner Reflexe während eines Überganges zeigte eindeutig, dass beide Formen im Kristall während des Überganges koexistieren und dass mindestens beim Abkühlen die verschwindende Hochtemperaturphase schneller verschwindet als die neue Phase geschaffen wird.

Die letzten beiden gewählten Beispiele, p'-Methylchalkon und p-Methylchalkon, wurden wegen der angeblich grossen Anzahl von Modifikationen gewählt. Dies hätte die Wahrscheinlichkeit, einige davon kristallisieren zu können, erhöhen sollen. Leider konnten nur zwei der 13 bzw. 4 Modifikationen kristallisiert werden. Nur jeweils eine davon konnte mit Röntgenstrukturanalysen untersucht werden. Das Auftreten verschiedener Phasen konnte nur durch Beobachtung des Schmelzpunktes erkannt werden, ein Phasenübergang konnte nur registriert, aber nicht beobachtet werden.

Sehr wahrscheinlich sind nur drei der angeblich dreizehn Modifikationen von p'-Methylchalkon tatsächlich existent.

Summary

Polymorphism is a relatively widespread phenomenon, but it is virtually ignored by most chemists. The transition from one modification to another, the phase transition, is often difficult to observe, since it may not occur in the normal temperature and pressure range.

Of all the possible methods of investigation we chose X-ray analysis, thermomicroscopy and solid state NMR. With X-ray analysis the structures of the different modifications in dependence of the temperature were measured. The thermomicroscope was used to make phenomenological observations of phase transitions. We had hoped that solid-state NMR should have delivered information on the structural changes during phase transitions, but unfortunately we were not able to obtain the desired result with our chosen example.

The examination of the three crystal modifications of dimethyl-3,6-dichlor-2,5-dihydroxyterephthalate, which is already known for about 100 years for its thermochromic character, has shown that the phase transitions follow a nucleation and growth mechanism. Depending on the thermal history of the crystal, four of the possible six phase transitions can be observed. X-ray analysis has shown that conformational changes occur during the transitions.

The phase transition of Methyl-1-thia-5-azacyclooctane-1-oxide perchlorate (TACO) could not be observed with thermomicroscope. Only the transition-temperature and -enthalpy could be measured by differential scanning calorimetry (DSC). Because of the sluggishness of the transition on X-ray analysis of the stranded (undercooled) high-temperature form could be made around 200 K below the transition temperature. Thermal motion analysis did not give any indication how the molecules move during the phase transition. Measurements of X-ray intensities during the transition showed that both modifications coexist during the process. On cooling, the high-temperature modification vanishes faster than the new modification is created.

Because of the abundance of reported modifications of p'-methylchalcone and p-

methylchalcone we hoped to crystallize two or more modifications of each, but we could only observe two modifications of each of the substances and only one crystal structure of each could be measured. We were unable to measure the phase transition between the two forms of each substance, We suspect that only three of the thirteen reported modifications of p'-methylchalcone actually exist.