

Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen

Strukturelle Merkmale

und didaktisches Potenzial

vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)
der Bergischen Universität Wuppertal
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
- Doktors der Naturwissenschaften -
(Dr. rer. nat.)

von

Simone Krees
aus Viersen

Wuppertal, August 2009

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20100124

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20100124>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von Februar 2006 bis August 2009
im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, den 28. August 2009

Simone Krees

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Michael W. Tausch** für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die interessante Themenstellung sowie das stete Angebot zur Diskussion, die wertvollen Gespräche und die großzügige Unterstützung bei der Verbreitung meines Themas bei Tagungen und in Lehrerfortbildungen.

Herrn **Prof. Dr. Hans-Josef Altenbach** danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn **Prof. Dr. Christian Mayer** von der Universität Duisburg-Essen bedanke ich mich für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die in seinem Arbeitskreis durchgeführt wurden. Besonderer Dank gilt Herrn **Manfred Zähres** für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren, die Erklärungen zu NMR-Experimenten sowie der kreativen Suche nach Untersuchungsmöglichkeiten.

Der **Wacker Chemie AG**, insbesondere Herrn **Peter Hirschmann**, danke ich für das Interesse an der Bekanntmachung fachlicher Inhalte zu den Cyclodextrinen im Rahmen des Projekts „Wacker-Schulversuchskoffer“ und die damit verbundene finanzielle Unterstützung.

Für die schöne Zeit und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre im **Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik** möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern herzlich danken.

Ein besonderer Dank gilt Frau **Ingrid Reisewitz-Swertz** für ihre große Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in der Eingewöhnungsphase.

Frau **Dr. Claudia Bohrmann-Linde** danke ich für ihr Interesse an meinem Thema, für zahlreiche Anregungen sowie die Unterstützung in den aufregenden Momenten vor Vorträgen.

Herrn **Ralf-Peter Schmitz** gilt großer Dank für die Arbeit bei der Programmierung der Flash-Animation.

Für die stete Hilfsbereitschaft bei Hardware- und Softwarefragen bedanke ich mich bei Herrn **Nico Meuter**.

Frau **Anne Heinrich** danke ich für ihr offenes Ohr bei unseren Mittagsspaziergängen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner **Mutter** und meinem **Bruder** für ihre Liebe, ihre Unterstützung und den festen Glauben an mich und für viele Stunden, in denen sie mir die Daumen gedrückt und an mich gedacht haben.

Meinem Freund **Dominik** danke ich für die Vollverpflegung in stressigen Zeiten und die immerwährende Unterstützung im vergangenen Jahr.

Abstract

Based on the status quo of scientific findings host-guest-complexes with cyclodextrins were investigated in order to demonstrate the essential structural characteristics of cyclodextrins and their supramolecular compounds.

The results of the scientific research are as follows:

1. The iodine- β -cyclodextrin-complex demonstrates exemplarily that the formation of the complex is attended by modification and masking of some typical material properties of the guest. The newly developed experiment with the iodine- β -cyclodextrin-complex provides the opportunity to prove the major role of water for the formation and dissociation of cyclodextrin-complexes.
2. The phenomenologically and didactically fruitful experiment with the phenolphthalein- β -cyclodextrin-complex plays a decisive role for the comprehension of the bonding relationship between host- and guest-molecules. $^1\text{H-NMR}$ studies were carried out to understand the unambiguous observation of the decolouration of an alkaline phenolphthalein solution on the molecular level. By measuring diffusion constants, it was proven that phenolphthalein-dianions are complexed within the cavity of the β -cyclodextrin-molecules. The $^1\text{H-NMR}$ measurements with phenolphthalein-solutions at different pH-values in combination with the detection of Nuclear-Overhauser-Effects lead to the conclusion that phenolphthalein-dianions are existent as lactonic dianions and penetrate the cavity of β -cyclodextrin-molecules with the aromatic ring bearing the lacton group. The results of the investigation of the phenolphthalein- β -cyclodextrin-complex underline the hypothesis that complex formation can cause conformational modification and even valence isomerisation from the guest-molecule. The reversibility of change in the molecular structure of phenolphthalein-dianion in the host-guest-complex was proven in an experiment with the replacement of the guest phenolphthalein by benzyl alcohol.
3. The phenomenon of the enhancement of the fluorescence of solutions of 8-anilino-1-naphthalinsulfonic acid-ammonium salt and fluorescein disodium salt is shown and quantified in an experimental setup. The hydrophobic cavity of the β -cyclodextrin-molecule and the limited vibrations of the guest-molecule

through the formation of intermolecular interactions between host- and guest-molecules are discussed as reasons for the fluorescence enhancement.

4. For the complexation of spiropyran in γ -cyclodextrin the following reaction conditions turn out to be best: use of a solvent-mixture of ethanol with 5% water, ratio of the amount of substances of 1 : 1.

The spiropyran- γ -cyclodextrin-complex accumulates in powder form which is a smart material with the function of a molecular switch. The findings about the photochromic and thermochromic behaviour of this material are summarised in an energy diagram with energy profile curves of the ground state and the excited state of the host-guest-complex. Comparative investigations with the spiropyran- γ -cyclodextrin-complex and mixtures of spiropyran and β -cyclodextrin and titanium dioxide respectively demonstrate that spiropyran in mixtures degrades via photochemical reaction while spiropyran in the complex is more stable.

5. A convincing pearlescent is created in a shampoo formulation by addition of β -cyclodextrin. The pearlescent is attributed to the formation of crystalline domains of surfactant- β -cyclodextrin-complexes distributed in the solution which causes a selective reflexion and refraction of light.

The scientific investigations about the host-guest-complexes provide the basis for research in chemical education and the following aspects clarify the didactical capability of this topic:

1. The developed experiments are predicated on current scientific findings and perform the postulation of scientific consistency. With the selection and the didactical rework of the experiments great importance to distinctive observations and didactical conciseness is attached.
2. A further important criterion for the choice of experiments is the possibility for anchoring to topics from the curriculum. For the experiments there are multiple possibilities from the scientific point of view and also from the point of view of motivating contexts in different educational stages.
3. Due to the versatile applications of cyclodextrins and their host-guest-complexes the topic can be integrated in a meaningful context from the pupils' everyday life, which meets with the curricular requirements of context orientation. The implementation in chemical education based on experiments,

as well as the anchoring to the scientific chemical systematology and the pupils' prior knowledge assure the acquirement of expertise relating to basic concepts of chemistry.

4. The realised Flash-animation on the host-guest-complex of phenolphthalein with β -cyclodextrin enables the dynamic representation of the complex formation on the molecular level. This electronic medium is an important support for teaching.
5. Providing materials as download files with general information, instructions for experiments, videos, animations and worksheets for free is a considerable element of curriculum modernization.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
ADI	Acceptable Daily Intake
1,8-ANS	8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz
c	Stoffmengenkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
C	Gefahrenhinweis für ätzende Stoffe
¹³ C	Isotop des Kohlenstoff-Atoms mit der Masse 13 u
¹⁴ C	Isotop des Kohlenstoff-Atoms mit der Masse 14 u
CGTase	Cyclodextringlykosyltransferase
C-n	Bezeichnung der Kohlenstoff-Atome in einer Glucose-Einheit, $n = 1, \dots 6$
d	Aufspaltung eines NMR-Signals in ein Dublett
D	Diffusionskonstante [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D	Debye ($1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
D ₂ O	deuteriertes Wasser
d ₆	vollständige Deuterierung z. B. bei Ethanol und Dimethylsulfoxid
DIMEB	Dimethyl-β-Cyclodextrin
DMSO-d ₆	volldeuteriertes Dimethylsulfoxid
E	Energie
E _{a1}	Aktivierungsenergie für die thermische Reaktion von Spiropyran zu Merocyanin
E _{a2}	Aktivierungsenergie für die thermische Reaktion von Merocyanin zu Spiropyran
F	Gefahrenhinweis für leicht entzündliche Stoffe
Fluo-Dina	Fluoreszein-Dinatriumsalz
G/G	Massenverhältnis
GRAS	Generally Recognized As Safe
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
¹ H	Isotop des Kohlenstoff-Atoms mit der Masse 1 u
HDO	teildeuteriertes Wasser
H-n	Bezeichnung der Wasserstoff-Atome in einer Glucose-Einheit, $n = 1, \dots 6$
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
K	Gleichgewichtskonstante
k _→	Reaktionsrate für die Hinreaktion einer Gleichgewichtsreaktion
k _B	Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
K _{h-v}	Gleichgewichtskonstante für das photostationäre Gleichgewicht
K _Δ	Gleichgewichtskonstante für das thermische Gleichgewicht
m	Masse [g]
MC	Merocyanin
MC*	elektronisch angeregter Zustand des Merocyanins
MC-CD	Merocyanin-γ-Cyclodextrin-Komplex
MOLCAD	Molecular Computer Aided Design
n	Stoffmenge [mol]
N	Gefahrenhinweis für umweltgefährliche Stoffe

NaOD	Natriumdeuteroxid
NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer (1 nm = 10 ⁻⁹ m)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear-Overhauser-Effekt (Kern-Overhauser-Effekt)
NOESY	Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie
O-n	Bezeichnung der Sauerstoff-Atome in einer Glucose-Einheit, n = 1, ... 6
O/W	Öl in Wasser
pH	pondus hydrogenii (lat.), negativer, dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Konzentration der Oxonium-Ionen einer Lösung
pK _S	Säurestärke
pm	Pikometer (1 pm = 10 ⁻¹² m)
PP	Phenolphthalein
ppm	parts per million (10 ⁻⁶)
r	Radius [pm]
RAMEB	Randomly methylated β-Cyclodextrin
ROESY	Rotating-Frame-Overhauser-Effekt-Spektroskopie
s	Singulett-NMR-Signal
S ₀	elektronischer Grundzustand
S ₁	erster elektronisch angeregter Zustand
SP	Spiropyran
SP*	elektronisch angeregter Zustand des Spiropyrans
SP-CD	Spiropyran-γ-Cyclodextrin-Komplex
t	Aufspaltung eines NMR-Signals in ein Triplett
T	Temperatur [° C]
T ⁺	Gefahrenhinweis für sehr giftige Stoffe
TRIMEB	Trimethyl-β-Cyclodextrin
UV	Ultraviolett
V	Volumen [L, mL]
v/v	Volumenverhältnis
VIS	Sichtbar (visible)
w	Massenanteil [%]
WGK	Wassergefährdungsklasse
Xi	Gefahrenhinweis für reizende Stoffe
Xn	Gefahrenhinweis für gesundheitsschädliche Stoffe
[α] _D	spezifische Drehung [°]
β	Massenkonzentration [g · L ⁻¹]
β-CD	β-Cyclodextrin
γ-CD	γ-Cyclodextrin
δ	chemische Verschiebung der Lage eines NMR-Signals
Δ	Wärme
ΔG	freie Reaktionsenthalpie [kJ]
η	Viskosität einer Lösung [kg · m ⁻¹ · s ⁻¹]
λ	Wellenlänge der Strahlung [nm]
ν	Frequenz der Strahlung [s ⁻¹]

Inhalt

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Die Stoffklasse der Cyclodextrine	3
2.1.1	Historie und Herstellung der Cyclodextrine	3
2.1.2	Molekülstruktur der Cyclodextrine	10
2.1.3	Stoffeigenschaften der Cyclodextrine	16
2.1.4	Derivate der Cyclodextrine	19
2.2	Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen	24
2.2.1	Wirt-Moleküle in der supramolekularen Chemie	24
2.2.2	Cyclodextrine als Wirt-Moleküle für supramolekulare Einheiten	27
2.2.3	Treibende Kräfte und Bindungsverhältnisse bei Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen	30
2.2.4	Herstellung von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen	34
2.2.5	Eigenschaftsänderungen durch die Komplexbildung und Analytik der Wirt-Gast-Komplexe	36
2.2.6	Anwendungen der Cyclodextrine	38
2.3	Cyclodextrine in der fachdidaktischen Literatur und in Schulbüchern	42
3	Eigene Untersuchungen und Ergebnisse	44
3.1	Komplexierung von Iod	44
3.1.1	Herstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes	44
3.1.2	Maskierung des Iods im Iod- β -Cyclodextrin-Komplex	47
3.1.3	Rolle des Wassers bei der Bildung und Dissoziation von Iod- β -Cyclodextrin-Komplexen	49
3.1.4	Zusammenfassung	50
3.2	Komplexierung von Phenolphthalein	51
3.2.1	Bildung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes	51
3.2.2	$^1\text{H-NMR}$ -Studien zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex	56
3.2.2.1	Ermittlung von Diffusionskonstanten mittels NMR-Spektroskopie	56
3.2.2.2	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von β -Cyclodextrin-Lösungen	58
3.2.2.3	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der alkalischen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung	60
3.2.2.4	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Phenolphthalein-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten	63

3.2.2.5	Ermittlung von dipolaren Kopplungen mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effekts	67
3.2.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der ^1H -NMR-Studien	69
3.2.3	Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex	70
3.3	Fluoreszenzverstärkung durch Komplexbildung	72
3.3.1	Fluoreszenzverstärkung von 8-Anilino-1-naphthalin-sulfonsäure-Ammoniumsalzlösung durch Komplexbildung mit β -Cyclodextrin	72
3.3.1.1	Absorptionsspektrum und Fluoreszenz von 1,8-ANS	72
3.3.1.2	Das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung im Experiment	74
3.3.2	Aufnahme von Emissionsspektren	76
3.3.2.1	Versuchsaufbau zur Aufnahme von Emissionsspektren	76
3.3.2.2	Optimierung der Geräteeinstellungen	77
3.3.2.3	Quantifizierung der Fluoreszenzverstärkung durch β -Cyclodextrin	80
3.3.2.4	Kontrollversuch zur spezifischen Wirkung von β -Cyclodextrin	81
3.3.3	Fluoreszenzverstärkung von Fluoreszein-Dinatrium durch β -Cyclodextrin	83
3.3.3.1	Aufnahme des Absorptionsspektrums	83
3.3.3.2	Aufnahme der Emissionsspektren	84
3.3.4	Zusammenfassung	86
3.4	Komplexbildung von Spiropyran	87
3.4.1	Entwicklung der Idee zur Komplexbildung von Spiropyran	87
3.4.2	Herstellung des Komplexes	92
3.4.2.1	Synthese und Photochromie von Spiropyran	92
3.4.2.2	Erste Idee zur Herstellung des Komplexes	92
3.4.2.3	Versuchsreihe zur Komplexbildung aus verschiedenen Lösemitteln	93
3.4.2.4	Optimierung des Stoffmengenverhältnisses	93
3.4.2.5	Optimierung der Reaktionszeiten bei der Herstellung	94
3.4.2.6	Herstellung in Anlehnung an die Vorschrift in [123]	94
3.4.3	Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz	95
3.4.3.1	Photochromie und Thermochromie	95
3.4.3.2	Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen	101
3.4.3.3	Fluoreszenz des Feststoffes	104
3.4.3.4	Vergleich des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit Spiropyran in Toluol und Spiropyran-Kristallen	105
3.4.4	Untersuchungen zur Existenz eines Wirt-Gast-Komplexes Spiropyran- γ -Cyclodextrin	107
3.4.4.1	Austausch des γ -Cyclodextrins durch Titandioxid	108

3.4.4.2	Extraktion von Spiropyran aus dem Komplex mit Toluol	108
3.4.4.3	Verhalten eines Gemenges aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran	109
3.4.4.4	Versuch zur Komplexierung von Spiropyran in β -Cyclodextrin	109
3.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex	110
3.5	Erzeugung von Perlglanzeffekten	112
3.5.1	Erzeugen des Perlglanzes in <i>Hydriosul</i> ®-Tensid-Lösungen	113
3.5.2	Herstellung eines Perlglanzshampoos	116
3.6	Didaktisches Potenzial der Cyclodextrine und ihrer Wirt-Gast-Komplexe	118
3.6.1	Anforderungen an neue Inhalte für den Chemieunterricht	118
3.6.2	Experimente mit Cyclodextrinen	120
3.6.2.1	Stoffeigenschaften des β -Cyclodextrins	122
3.6.2.2	Komplexierung von Iod	123
3.6.2.3	Komplexierung von Phenolphthalein	124
3.6.2.4	Komplexierung eines Fluoreszenzfarbstoffes	126
3.6.2.5	β -Cyclodextrin im Textilerfrischer und in der Textilausrüstung	126
3.6.2.6	Herstellung eines Perlglanzshampoos	127
3.6.2.7	Emulgatorwirkung des β -Cyclodextrins	128
3.6.2.8	Komplexierung von Duft- und Aromastoffen	128
3.6.2.9	Komplexierung von Spiropyran	128
3.6.3	Materialien für den Einsatz in der Lehre	129
3.6.3.1	Flash-Animation zu Wirt-Gast-Komplexen mit β -Cyclodextrin	129
3.6.3.2	Material zu Cyclodextrinen im Wacker-Schulversuchskoffer	138
3.6.4	Einsatz ausgewählter Experimente in den Sekundarstufen	140
3.6.4.1	Cyclodextrine in der Sekundarstufe I	140
3.6.4.2	Cyclodextrine in der Jahrgangsstufe 10	142
3.6.4.3	Cyclodextrine in der Jahrgangsstufe 12	143
3.6.5	Curriculare Innovation durch Cyclodextrine	144
4	Experimenteller Teil	147
4.1	Allgemeines	147
4.1.1	Geräte	147
4.1.2	Chemikalien	147
4.2	Iod-β-Cyclodextrin-Komplex	149
4.2.1	Herstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes	149
4.2.2	Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex	149
4.3	Phenolphthalein-β-Cyclodextrin-Komplex	150
4.3.1	Basisexperiment	150

4.3.1.1	Basisexperiment mit β -Cyclodextrin-Lösung	150
4.3.1.2	Basisexperiment mit festem β -Cyclodextrin	150
4.3.1.3	Durchführung in alkalischer β -Cyclodextrin-Lösung	151
4.3.2	$^1\text{H-NMR}$ -Studien zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex	151
4.3.2.1	$^1\text{H-NMR}$ Spektren von β -Cyclodextrin-Lösungen	151
4.3.2.2	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Phenolphthalein-Lösungen und einer Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung	151
4.3.2.3	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Phenolphthaleins bei verschiedenen pH-Werten	152
4.3.2.4	Diffusionsmessungen	152
4.3.2.5	$^1\text{H-ROESY}$ der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung	153
4.3.3	Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex	153
4.4	Fluoreszenzverstärkung durch Komplexbildung	154
4.4.1	Fluoreszenzverstärkung von 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz durch β -Cyclodextrin	154
4.4.1.1	Aufnahme der Absorptionsspektren	154
4.4.1.2	Aufnahme der Emissionsspektren	155
4.4.2	Fluoreszenzverstärkung von Fluoreszein-Dinatrium durch β -Cyclodextrin	156
4.4.2.1	Aufnahme der Absorptionsspektren	156
4.4.2.2	Aufnahme der Emissionsspektren	157
4.5	Spiropyran-Cyclodextrin-Komplex	158
4.5.1	Synthese von Spiropyran	158
4.5.2	Herstellung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes	158
4.5.2.1	Komplexbildung in Anlehnung an [63]	158
4.5.2.2	Variation der Lösemittel bei der Herstellung	159
4.5.2.3	Variation des Stoffmengenverhältnisses bei der Herstellung	159
4.5.2.4	Optimierung der Reaktionszeiten bei der Herstellung	160
4.5.2.5	Optimierte Vorschrift zur Herstellung des Komplexes	161
4.5.2.6	Komplexbildung in Anlehnung an [123]	161
4.5.3	Untersuchungen zur Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz	161
4.5.3.1	Photochromie	161
4.5.3.2	Thermochromie	162
4.5.3.3	Fluoreszenz	162
4.5.3.4	Vergleich des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit Spiropyran in Toluol und festem Spiropyran	163
4.5.3.5	Untersuchungen bei tiefen Temperaturen	163
4.5.4	Untersuchungen zum Nachweis der Komplexbildung von Spiropyran	164

4.5.4.1	Extraktion von Spiropyran aus dem Komplex mit Toluol	164
4.5.4.2	Gemisch aus Spiropyran und Titandioxid	164
4.5.4.3	Gemisch aus Spiropyran und γ -Cyclodextrin	164
4.5.4.4	Spiropyran und β -Cyclodextrin	164
4.6	Komplexierung von Tensiden	165
4.6.1	Herstellen des Tensid- β -Cyclodextrin-Komplexes	165
4.6.2	Überprüfung der spezifischen Wirkung von β -Cyclodextrin	165
4.6.3	Erzeugen des Perlglanzeffektes in einer fertigen Shampoo-Formulierung	165
5	Zusammenfassung	166
6	Verzeichnisse	170
6.1	Abbildungen	170
6.2	Tabellen	173
6.3	Formeln	175
6.4	Literatur	176
Anhang		188

1 Einleitung und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit werden an ausgewählten Beispielen strukturelle Merkmale der Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen fachwissenschaftlich untersucht. Die Experimente zu Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen werden für den Einsatz in der Lehre aufbereitet und ihr didaktisches Potenzial für einen experimentorientierten und innovativen Chemieunterricht wird aufgezeigt.

Cyclodextrine wurden vor über hundert Jahren bei Untersuchungen zum enzymatischen Abbau von Stärke entdeckt. Bis heute findet eine intensive Beschäftigung mit den Cyclodextrinen in interdisziplinärer Forschung und Entwicklung statt. Dies belegen die Zahlen an Veröffentlichungen eindrucksvoll, die seit Entdeckung der Cyclodextrine Ende des 19. Jahrhunderts exponentiell angestiegen sind. So lagen Ende 2003 deutlich über 26.000 Publikationen vor [1]. In der Zeitschrift *Angewandte Chemie* sind im Jahr 2009 (bis Heft 35) bereits vier Artikel zu Cyclodextrinen erschienen [2]. Auch die Anzahl von 51 Artikeln zu Cyclodextrinen und ihren Wirt-Gast-Komplexen im *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* in den vergangenen zwölf Monaten verdeutlicht den aktuellen Forschungsbedarf zu den Cyclodextrinen [3]. Die Forschungsfelder entspringen den verschiedensten Disziplinen der Chemie und angrenzender Wissenschaften. Sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung an Instituten und Universitäten als auch aus anwendungsorientiertem Interesse in großen Unternehmen ergeben sich aus den Forschungsergebnissen neue Erkenntnisse zu strukturellen Merkmalen der Wirt-Gast-Komplexe und Ideen zu neuen Anwendungen der supramolekularen Einheiten aus Wirt und Gast.

Die Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe bergen ein didaktisches Potenzial, das zur Innovation des Chemieunterrichts beitragen kann. Die Aufbereitung eines Themas aus Forschung und Anwendung für die Lehre an Schule und Hochschule ist Aufgabe fachwissenschaftlich und experimentell orientierter Fachdidaktiken in Zusammenarbeit mit Fachwissenschaftlerinnen und Schulen.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Innovation des Chemiecurriculums geleistet werden. Daraus ergeben sich folgende Zielsetzungen:

1. Aus der Vielzahl an Beispielen für Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen sind exemplarische Experimente auszuwählen bzw. zu entwickeln, mit denen sich wesentliche Merkmale der Cyclodextrine und ihrer Wirt-Gast-Komplexe zeigen lassen.

2. Für einen experimentell orientierten Chemieunterricht werden Versuche benötigt, die didaktisch prägnant und wissenschaftlich konsistent sind und an fachliche Inhalte im Chemieunterricht anknüpfen. Die Experimente zu Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen und ihre Erklärungen sind fachwissenschaftlich nach aktuellem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse zu erschließen.
3. Die Experimente zu den ausgewählten Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen sind didaktisch aufzubereiten. Das didaktische Potenzial des Themas für die Lehre ist aufzuzeigen, indem die Anknüpfungsmöglichkeiten zu fachlichen Kontexten und Themenfeldern des Chemieunterrichts beider Sekundarstufen dargestellt werden.
4. Zur Unterstützung der Lehrenden bei der Vermittlung der Inhalte sind geeignete Medien zu entwickeln.

Dazu wird die Arbeit wie folgt gegliedert:

Zunächst wird eine Übersicht über die Stoffklasse der Cyclodextrine und die Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen gegeben (Kapitel 2). In Kapitel 3 werden die fachwissenschaftlichen Erkenntnisse zu den strukturellen Merkmalen der untersuchten Wirt-Gast-Komplexe dargestellt. Wie das Thema zur Innovation des Curriculums für den Chemieunterricht beitragen kann, wird ebenfalls in Kapitel 3 dargelegt. Dazu werden die in der Schule vermittelbaren Kenntnisse aus den fachwissenschaftlichen Erkenntnissen extrahiert und Einsatzmöglichkeiten dieser und weiterer Experimente mit Cyclodextrinen sowie der entwickelten Medien im Curriculum aufgezeigt.

Ausführliche Versuchsvorschriften und Hinweise für die Experimente sind in Kapitel 4 dargestellt. Die Erkenntnisse aus den fachwissenschaftlichen Untersuchungen und der Analyse des didaktischen Potenzials werden in Kapitel 5 zusammengefasst.

Versuchsvorschriften, die sich für den Einsatz in der Schule eignen, befinden sich in Anhang D. Eine Flash-Animation zu Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen sowie eine didaktische Dokumentation zu den Cyclodextrinen befinden sich auf den beigelegten CDs.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Stoffklasse der Cyclodextrine

In dieser Arbeit sind unter Cyclodextrinen die drei Verbindungen α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin (vgl. Abb. 2.3, S. 10) zu verstehen.

2.1.1 Historie und Herstellung der Cyclodextrine

Die Geschichte der Cyclodextrine beginnt im Jahr 1891, als *A. Villiers* bei Untersuchungen zur Fermentation von Stärke durch den *Bacillus amylobacter* eine kleine Menge an Kristallen erhielt, die sich deutlich von bekannten Abbauprodukten der Stärke unterschieden. Einige Eigenschaften wie z. B. die schlechte Wasserlöslichkeit ähneln denen der Cellulose, so dass *A. Villiers* den Namen „cellulosine“ vorschlug. Er vermutete, dass es sich um ein Stoffgemisch zweier ähnlicher Stoffe handele, was allerdings noch näher zu untersuchen wäre [4].

Die nächsten Erkenntnisse zu den Cyclodextrinen finden sich 1903 bei *F. Schardinger* in einer Untersuchung über thermophile Bakterien und Umsetzungsprodukte in kohlenhydrathaltigen Nährlösungen. Der Mikrobiologe berichtet über zwei verschiedene, kristalline Substanzen, die in wässriger Lösung keine Iod-Stärke-Reaktion zeigen und Fehling-Lösung nicht reduzieren. Die Elementaranalyse ergab das korrekte Atomanzahlverhältnis $C_6H_{10}O_5$, doch *F. Schardinger* machte erst einige Jahre später Vorschläge zur Molekülstruktur der Substanzen, für die er die Bezeichnung von *A. Villiers* ablehnte und stattdessen die Bezeichnung „krystallisiertes Dextrin“ verwendete [5].

F. Schardinger unternahm weitere Untersuchungen, isolierte den Mikroorganismus, der die Bildung der „krystallisierten Dextrine“ enzymatisch katalysiert, und nannte ihn *Bacillus macerans*. Er fand auch eine Möglichkeit, die beiden „krystallisierten Dextrine“, „ α -Dextrin“ und „ β -Dextrin“, zu unterscheiden, da sich mit Iod-Iodid-Lösung zwei verschiedenfarbige Kristalle bildeten [6].

Nachdem *F. Schardinger* seine Forschungen zu den Dextrinen eingestellt hatte, vergingen noch 25 Jahre, bis 1936 die cyclische Struktur der „Schardinger Dextrine“ von *K. Freudenberg* postuliert wurde [7]. In den folgenden Veröffentlichungen von *K. Freudenberg* wurde die cyclische Struktur mit

α -glykosidischen Bindungen als die wahrscheinlichste angenommen [8]. Diese Hypothese wurde später durch Röntgenstrukturanalysen gestützt [8].

D. French ermittelte die genauen Molekularmassen und kam zu dem Ergebnis, dass „ α -Dextrin“, heute als α -Cyclodextrin bezeichnet, aus sechs Glucose-Einheiten besteht. Das heute als β -Cyclodextrin bezeichnete „ β -Dextrin“ ist aus sieben Glucose-Einheiten aufgebaut [9]. Über das γ -Cyclodextrin aus acht Glucose-Einheiten wurde erstmals 1935 von *K. Freudenberg* und *R. Jacobi* berichtet [10].

In den 1950er Jahren begannen die Arbeitsgruppen um *D. French* und *F. Cramer* Forschungen zur enzymatischen Produktion von Cyclodextrinen [11]. *F. Cramer* beschäftigte sich bald aber vor allem mit der Fähigkeit der Cyclodextrine, Einschlussverbindungen¹ zu bilden.

Schon damals wurde das Anwendungspotenzial der Einschlussverbindungen erkannt, wie in dem ersten Patent zu den Cyclodextrinen aus dem Jahr 1953 zu lesen ist. *K. Freudenberg*, *F. Cramer* und *H. Plieninger* ließen sich „Verfahren zur Herstellung von Einschlussverbindungen physiologisch wirksamer organischer Verbindungen“ patentieren [13]. An ausgewählten Beispielen zeigten sie, dass sich durch die Einschlussverbindungen die Beständigkeit der eingeschlossenen Substanzen gegenüber Körpersäften, eine Geschmacksverbesserung sowie eine höhere Lagerungsbeständigkeit leicht zersetzlicher Stoffe erreichen lässt [13].

Das durch die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Cyclodextrine geweckte Interesse wurde 1957 durch eine Meldung über die toxische Wirkung oral verabreichter Cyclodextrine gedämpft [11, 14]. Die Vermutung über die Toxizität ergab sich aus Tierversuchen, in denen Ratten nur kleine Mengen der mit β -Cyclodextrin versetzten Nahrung fraßen und dann die weitere Aufnahme verweigerten. Innerhalb einer Woche starben alle Versuchstiere. Durch Untersuchungen der Versuchstiere konnte kein Zusammenhang zwischen der Verabreichung des β -Cyclodextrins und dem Tod ermittelt werden [14].

Schon einige Jahre später, im Jahr 1963, konnte gezeigt werden, dass Cyclodextrine nur zu einem sehr geringen Anteil resorbiert werden und keine

¹ Der von *W. Schlenk* stammende Begriff „Einschlussverbindung“ wird von *F. Cramer* definiert als die „räumliche Verbindungsbildung zwischen den Partnern“, bei denen Moleküle ohne Ausbildung neuer kovalenter Bindungen in Hohlräumen anderer Moleküle eingeschlossen sind [12] (siehe dazu Kap. 2.2.1, S. 24).

toxische Wirkung bei oraler Verabreichung aufweisen² [15]. Die Ergebnisse der Tierversuche, die der unter den Cyclodextrin-Forschern angesehene *D. French* 1957 in seinem Review [14] veröffentlichte, werden im Nachhinein dadurch erklärt, dass die sensiblen Geruchs- und Geschmacksnerven der Ratten toxische, organische Verunreinigungen registrierten und deshalb die Aufnahme der Cyclodextrine verweigerten [16].

Nachdem die Nachricht über die Toxizität der Cyclodextrine revidiert war, wuchs das Interesse an den Cyclodextrinen, was sich durch die Zunahme von Veröffentlichungen und Patenten verfolgen lässt [11].

Gegen den vielfältigen Einsatz in Anwendungen sprach in den 1970er Jahren noch der hohe Preis der Cyclodextrine, der durch die stetige Weiterentwicklung des Herstellungsverfahrens der Cyclodextrine gesenkt werden konnte. Das preisgünstigste der Cyclodextrine, das β -Cyclodextrin, kostet mit drei bis vier US-Dollar pro Kilogramm heute mehr als hundert Mal weniger als noch 1970 [1, 17]. Die Preise für die anderen Cyclodextrine liegen mit 20 bis 25 US-Dollar pro Kilogramm für α -Cyclodextrin bzw. 80 bis 100 US-Dollar pro Kilogramm für γ -Cyclodextrin deutlich höher [17].

Die Herstellung der Cyclodextrine erfolgt in einem biotechnologischen Verfahren durch enzymatischen Abbau von Stärke. Als Rohstoff können verschiedene Stärkequellen (Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke) verwendet werden [17]. Die *Wacker Chemie AG*, ein Großproduzent von Cyclodextrinen, produziert die Cyclodextrine aus Maisstärke [18]. Das biotechnologische Herstellungsverfahren beruht auf der Biokatalyse durch Enzyme aus der Familie der Cyclodextringlykosyltransferasen (CGTasen, 1,4- α -D-glucan 4- α -D-(1,4- α -D-glucano)-transferase), die von verschiedenen Bakterienstämmen produziert werden. Der *Bacillus macerans*, den *F. Schardinger* isolierte und benannte, ist nur einer unter vielen CGTase produzierenden Bakterienstämmen [17].

Im Fließschema aus Abb. 2.1 sind die wesentlichen Produktionsschritte dargestellt.

² Informationen zum Metabolismus der Cyclodextrine im menschlichen Körper werden in Kap. 2.1.3 (S. 16) gegeben.

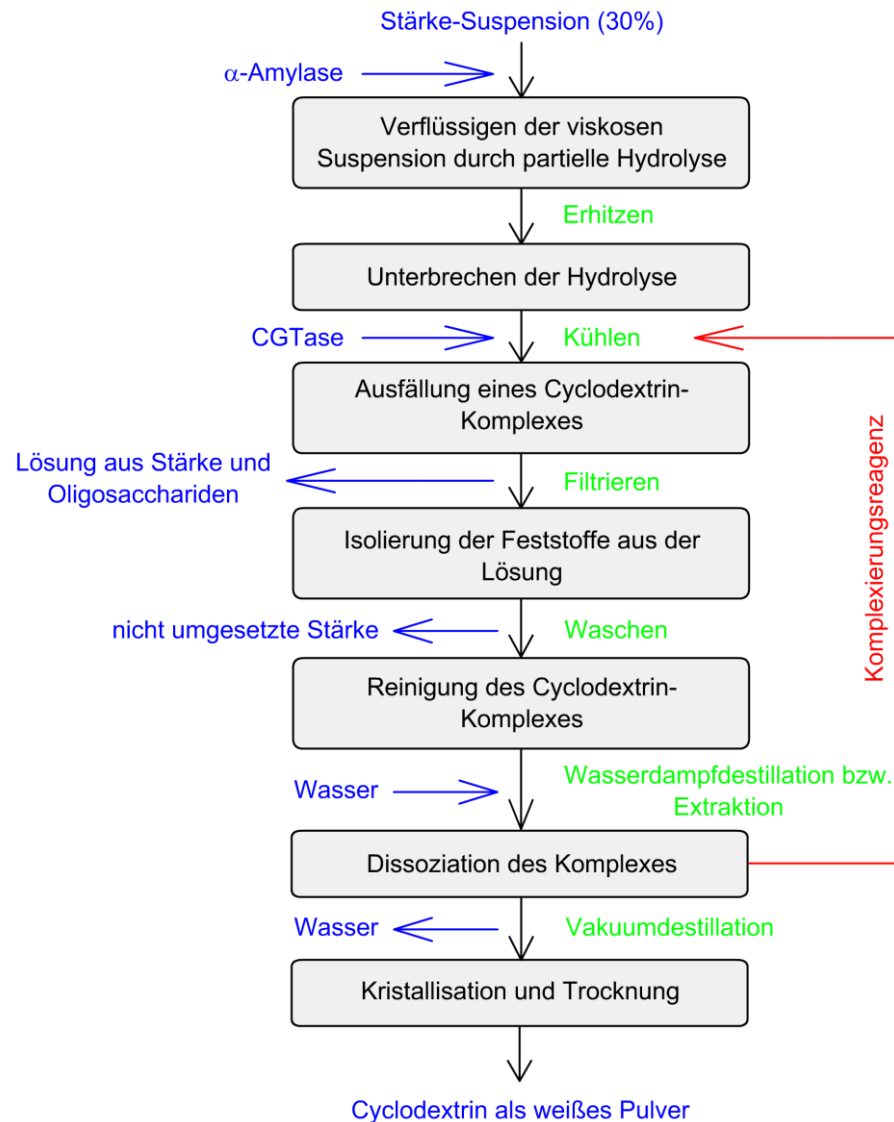


Abb. 2.1: Fließschema zur Produktion der Cyclodextrine (in Anlehnung an [20])

Mithilfe der α -Amylase werden die Stärke-Moleküle partiell zu linear verknüpften Glucose-Oligomeren hydrolysiert, so dass sich die viskose Stärke-Suspension verflüssigt. Ab einem bestimmten Hydrolysegrad erreicht man die erforderliche niedrige Viskosität der Suspension bei ausreichend hoher Konzentration von Edukten. Durch Erhitzen wird die Aktivität der thermisch sensiblen α -Amylase gestoppt. Bei Zugabe der CGTase werden Oligomere zu Cyclodextrinen umgesetzt und diese mithilfe von Komplexierungsreagenzien (vgl. S. 7) als Feststoffe ausgefällt. Nach Abtrennung der Einschlussverbindungen von den Dextrinen³ und kurzkettigen Sacchariden durch Filtration oder Zentrifugieren

³ Unter dem Begriff „Dextrine“ werden Zwischenprodukte bei der Stärkehydrolyse oder dem enzymatischen Abbau von Stärke zusammengefasst. Es handelt sich um Oligosaccharide mit unterschiedlichen Anzahlen an Glucose-Einheiten [19].

folgen Reinigungsschritte. Durch Wasserdampfdestillation oder Extraktionsverfahren werden die Komplexbildungsreagenzien aus den Einschlussverbindungen freigesetzt und dem Produktionsprozess wieder zugeführt. Nach Kristallisation und Trocknung fallen die Cyclodextrine als weiße Pulver an [20].

Ohne Einflussnahme auf den enzymkatalytischen Prozess bildet sich ein Produktgemisch aus α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin und geringen Mengen von Cyclodextrinen mit mehr als acht Glucose-Einheiten. Durch den Einsatz selektiver Komplexbildungsreagenzien kann das Verhältnis der drei Hauptprodukte zugunsten eines Produktes verschoben werden. Die Komplexbildungsreagenzien bilden nur mit einem der drei Cyclodextrine eine Einschlussverbindung, die als unlöslicher Feststoff anfällt. Durch das Entfernen eines Produktes wird das Gleichgewicht gestört und stellt sich durch Neubildung des entfernten Cyclodextrins wieder ein [20].

Gute Produktausbeuten erreicht man durch die Verwendung der Komplexbildungsreagenzien 1-Decanol bei der Herstellung von α -Cyclodextrin und Toluol bei der Herstellung von β -Cyclodextrin [20].

Bei der Suche nach selektiven Komplexbildungsreagenzien für γ -Cyclodextrin wurden cyclische Moleküle getestet [20]. In Tab. 2.1 ist der Einfluss des Komplexbildungsreagenzies auf die Produktverteilung abzulesen. Bei Erhöhung der Anzahl an Methylene-Gruppen in den Makrozyklen von zwölf auf dreizehn kehrt sich das Produktverhältnis zwischen β -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin um [20].

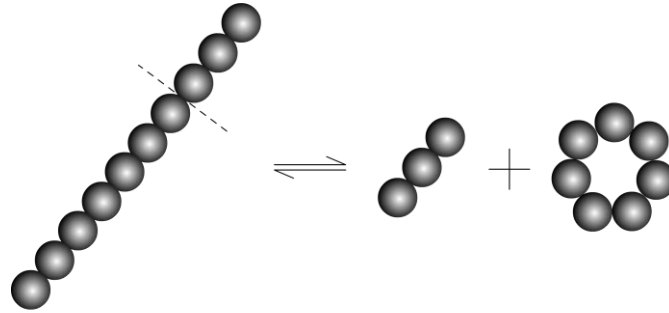
Tab. 2.1: Zusammensetzung des Produktgemisches in Abhängigkeit von der Größe des Makrozyklus der Komplexbildungsreagenzien [20]

Komplexbildungsreagenz	Massenkonzentration des ausgefällten Cyclodextrins ^a	Zusammensetzung des Gemisches	
		β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Cyclododecanon	5,8 g/100 mL	98,5 %	1,5 %
Cyclotridecanon	4,3 g/100 mL	2 %	98 %
Cyclotetradec-7-en-1-on	4,5 g/100 mL	1 %	99 %
Cyclohexadec-8-en-1-on	4,6 g/100 mL	1 %	99 %
Cyclohexadeca-1,9-dion	4,3 g/100 mL	1 %	99 %

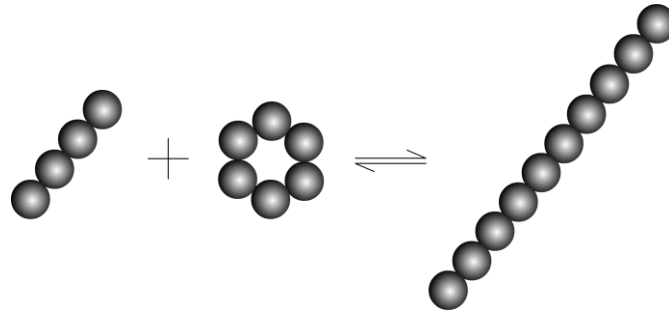
^a Ausgangskonzentration der Stärke: 10 g/100 mL

Neben der Wahl des Komplezierungsreagenzes kann der Herstellungsprozess über weitere Faktoren wie die Temperatur, den pH-Wert der Stärke-Suspension sowie die Reaktionsdauer optimiert werden.

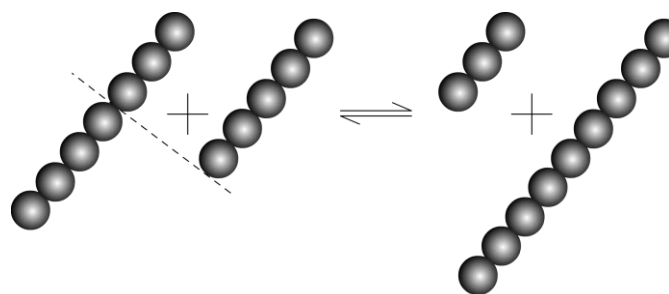
a) Cyclisierung: $G_m \rightleftharpoons G_{(m-n)} + \text{cyc}G_n$ mit $m \geq 8$ und $m > n \geq 6$



b) Kupplung: $G_{(m-n)} + \text{cyc}G_n \rightleftharpoons G_m$ mit $m \geq 8$ und $m > n \geq 6$



c) Disproportionierung: $G_m + G_n \rightleftharpoons G_{(m-x)} + G_{(n+x)}$ mit $m \geq 3$, $n \geq 1$ und $m > x \geq 1$



d) Hydrolyse: $G_m + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons G_{(m-n)} + G_n$ mit $m \geq 2$

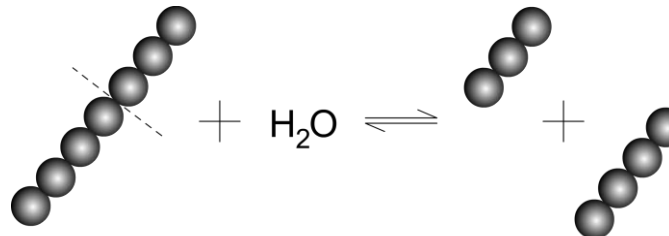


Abb. 2.2: Reaktionen, die von CGTasen katalysiert werden (in Anlehnung an [21, 22])

Mit G wird eine Glucose-Einheit bezeichnet. In den Zeichnungen wird eine Glucose-Einheit schematisch durch eine Kugel dargestellt.

Da die Enzyme neben der Cyclisierungsreaktion aus acyclischen Oligosacchariden weitere Transglykosylierungsreaktionen katalysieren (Abb. 2.2), die untereinander gekoppelt sind, ist die Reaktionsdauer ein wichtiger Faktor im Herstellungsprozess. Durch die Kupplungsreaktion (Abb. 2.2 b)) kann z. B. α -Cyclodextrin zu einem acyclischen Oligosaccharid aus neun Glucose-Einheiten reagieren, das dann in der Cyclisierungsreaktion (Abb. 2.2 a)) zu β -Cyclodextrin und einem acyclischen Trisaccharid umgesetzt wird. Anfangs gebildetes α -Cyclodextrin wird so mit zunehmender Reaktionsdauer in das thermodynamisch günstigere β -Cyclodextrin umgewandelt [21].

Ein weiteres Potenzial für die Optimierung der Herstellung liegt in den verschiedenen CGTase produzierenden Bakterienstämmen. Bei der Suche nach Bakterienstämmen wurden solche gefunden, die zu Reaktionsbeginn vor allem zu α -Cyclodextrin bzw. β -Cyclodextrin führen [21]. Die aus diesen Bakterienstämmen isolierten Enzyme werden als α -CGTase bzw. β -CGTase bezeichnet. Später wurde in einer Veröffentlichung auch von einer γ -CGTase berichtet [21].

Noch erfolgversprechender als die Suche nach selektiven CGTasen ist die gezielte Konstruktion von Enzymen. Nachdem der Reaktionsmechanismus aufgeklärt und die am aktiven Zentrum des Enzyms beteiligten Aminosäuren identifiziert worden sind, kann durch gezieltes Austauschen einzelner oder mehrerer Aminosäuren das Enzym so verändert werden, dass die Produktion eines bestimmten Cyclodextrins verbessert werden kann [22, 23, 24]. Die Ringgröße des gebildeten Cyclodextrins ist davon abhängig, wie viele Glucose-Einheiten eines acyclischen Oligosaccharids im aktiven Zentrum des Enzyms gebunden werden, bevor die Spaltung der glykosidischen Bindung und die Cyclisierung stattfinden [22].

Weltweit werden mit dem biotechnologischen Verfahren mehr als 10.000 Tonnen Cyclodextrine pro Jahr hergestellt. Neben β -Cyclodextrin, das den größten Anteil der produzierten Cyclodextrine ausmacht, werden α -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin sowie einige Derivate (siehe Kap. 2.1.4, S. 19) nur in Größenordnungen von einer bis hundert Tonnen pro Jahr produziert [1].

2.1.2 Molekülstruktur der Cyclodextrine

Die Cyclodextrine sind Vertreter der Stoffklasse der cyclischen Oligosaccharide. Die wichtigsten und für die Anwendungen bedeutendsten cyclischen Oligosaccharide sind α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin (Abb. 2.3).

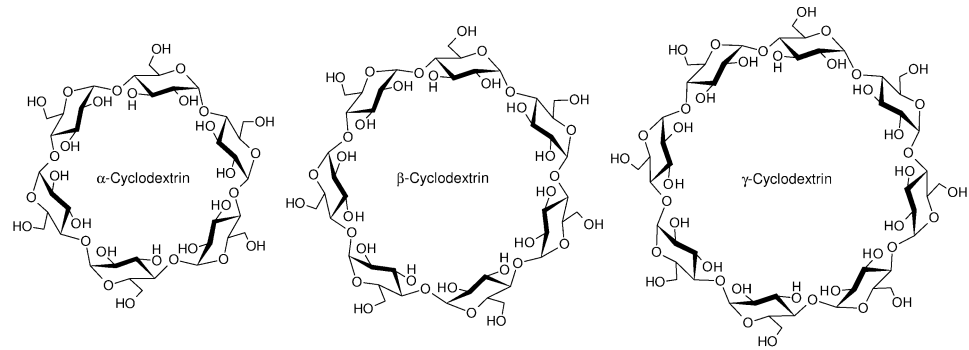


Abb. 2.3: Molekülstrukturen der Cyclodextrine

Zu der ringhomologen Reihe gehören auch das 1994 zum ersten Mal erwähnte Cyclodextrin aus fünf Glucose-Einheiten [25] sowie Cyclodextrine aus mehr als acht Glucose-Einheiten [16], die sich aber nicht zur Bildung von Einschlussverbindungen eignen.

Obwohl durch das Auffinden der Cyclopentaamylose die Nomenklatur mit griechischen Buchstaben als Präfixe, die auf die historische Bezeichnung durch *F. Schardinger* zurückgeht, nicht sinnvoll fortgeführt werden kann, hat die Bezeichnung α -, β - und γ -Cyclodextrin weiter Bestand.

Neben der hier verwendeten Bezeichnung mit griechischen Buchstaben findet man auch folgende Bezeichnungen der Cyclodextrine (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Möglichkeiten der Bezeichnung der Cyclodextrine

α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Schardingers α -Dextrin	Schardingers β -Dextrin	-
Cyclomaltohexose	Cyclomaltoheptose	Cyclomaltooctose
Cyclohexaglukan	Cycloheptaglukan	Cyclooctaglukan
Cyclohexaglucopyranose	Cycloheptaglucopyranose	Cyclooctaglucopyranose
Cyclohexaamylose	Cycloheptaamylose	Cyclooctaamylose

Die Cyclodextrin-Moleküle setzen sich aus sechs, sieben bzw. acht α -D-Glucose-Einheiten zusammen, die wie in den Stärke-Molekülen untereinander α -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Die Glucose-Einheiten liegen in der 4C_1 -Konformation vor [16].

Um die dreidimensionale Struktur sowie die Lage der Glucose-Einheiten näher beschreiben zu können, definiert man den Neigungswinkel der Glucose-Einheiten. Es ist der Winkel zwischen der Fläche, die durch die sechs, sieben bzw. acht Sauerstoff-Atome O-4 der glykosidischen Bindungen aufgespannt wird, und der Fläche, die durch die Atome C-1, C-4, O-4 und O-4' gebildet wird (Abb. 2.4). Dieser Neigungswinkel beträgt im α -Cyclodextrin-Hexahydrat 19° . Bei den größeren Cyclodextrinen ist er mit 13° beim β -Cyclodextrin-Undecahydrat und 14° beim γ -Cyclodextrin-Tridecahydrat kleiner [26].

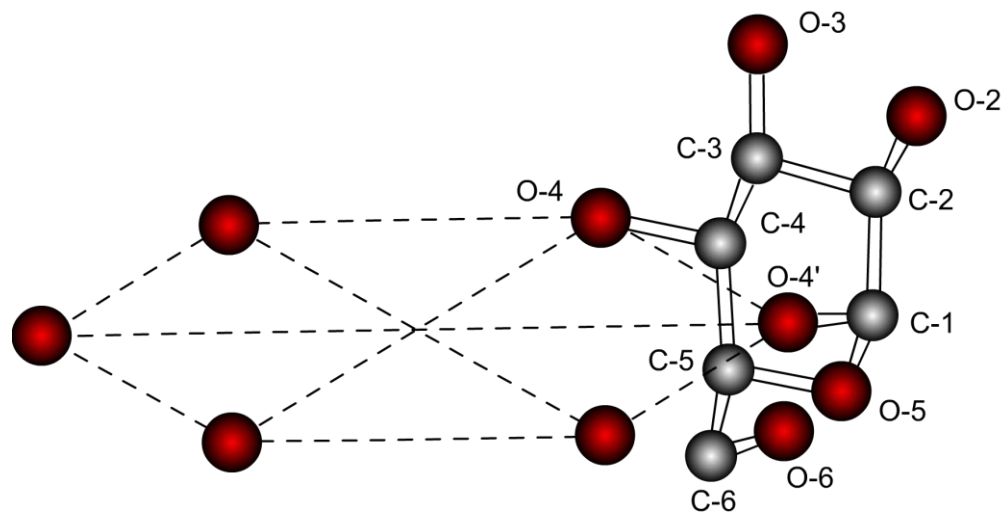


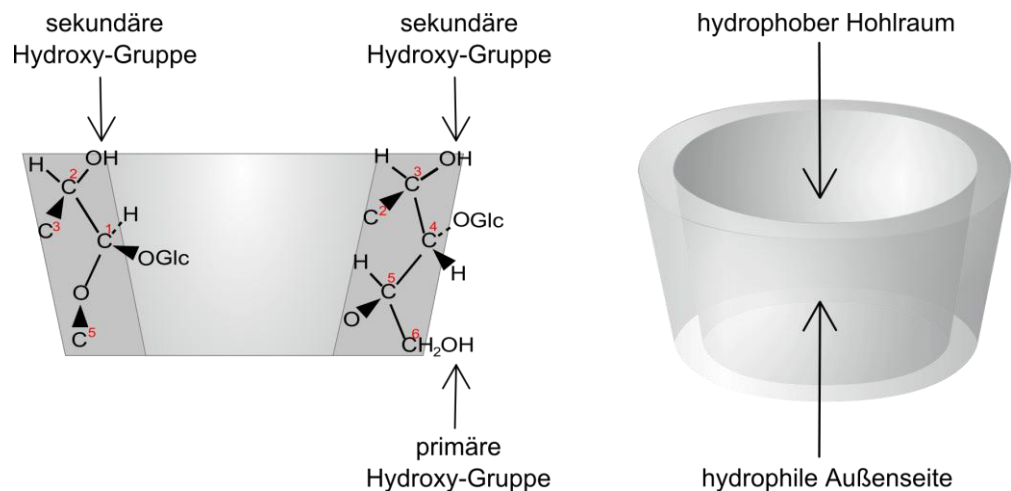
Abb. 2.4: Bezeichnung der Atome einer Glucose-Einheit und Veranschaulichung zum Neigungswinkel der Glucose-Einheiten (in Anlehnung an [27])
Die Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Durch die Neigung der Glucose-Einheiten ragen die CH_2OH -Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-6 in den Hohlraum hinein und bewirken so eine Verengung des Radius des Cyclodextrin-Moleküls am unteren Rand (Tab. 2.3).

Tab. 2.3: Daten zur Molekülstruktur der Cyclodextrine [16]

	α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	972	1135	1297
Innendurchmesser [μm]	470 – 530	600 – 650	750 – 850
Außendurchmesser [μm]	1460 ± 40	1540 ± 40	1750 ± 40
Höhe der Kavität [μm]	790 ± 10	790 ± 10	790 ± 10

Die dreidimensionale Struktur kann als offener Kegelstumpf bezeichnet werden (Abb. 2.5). Diese Beschreibung stellt nur eine grobe Näherung der exakten Molekülstruktur dar. Die Abweichungen zu dem symmetrischen Zyklus werden vor allem durch die Verdrehungen einzelner Glucose-Einheiten hervorgerufen.

**Abb. 2.5:** Schnitt durch ein Cyclodextrin-Molekül und schematische Darstellung der dreidimensionalen Molekülstruktur

So kommt es bei dem α -Cyclodextrin, das im kristallinen Zustand in verschiedenen Hydratformen (Tab. 2.4) vorliegen kann, zu Verdrehungen von ein bzw. zwei Glucose-Einheiten. Die primären Hydroxy-Gruppen dieser Glucose-Einheit bzw. der beiden Glucose-Einheiten bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser-Molekülen aus, die sich in der Kavität des α -Cyclodextrin-Moleküls befinden [29]. Auch bei den anderen Cyclodextrinen lassen sich zwei Arten von gebundenen Wasser-Molekülen unterscheiden. Ein Teil der am Hydrat beteiligten Wasser-Moleküle befindet sich in der Kavität, der Rest hält sich an den hydrophilen Rändern auf (Tab. 2.4). Etwas verwunderlich ist die geringe Anzahl an Wasser-

Molekülen in der Kavität des γ -Cyclodextrin-Moleküls. Im Feststoff sind die γ -Cyclodextrin-Moleküle untereinander so angeordnet, dass zwei Glucose-Einheiten eines benachbarten γ -Cyclodextrin-Moleküls in die Kavität des anderen hineinragen und das Volumen der Kavität deutlich verringern [28].

Tab. 2.4: Hydratbildung der Cyclodextrine (nach [26])

	Anzahl der Wasser-Moleküle	Anzahl der Wasser-Moleküle im Hohlraum
α -Cyclodextrin, Form I	6	2
α -Cyclodextrin, Form II	6	1
α -Cyclodextrin, Form III	7,57	2,57
β -Cyclodextrin, Form I	12	7,3
β -Cyclodextrin, Form II	11	6,3
γ -Cyclodextrin	14,1	7,1

In Einschlussverbindungen des α -Cyclodextrins mit Gästen, die die Kavität ausfüllen, wird die Verdrehung der Glucose-Einheiten aufgehoben, so dass das α -Cyclodextrin-Molekül dann nahezu symmetrisch ist [28].

Das β -Cyclodextrin-Molekül ist im kristallinen Zustand symmetrischer als das α -Cyclodextrin-Molekül, ebenso verhält es sich bei dem γ -Cyclodextrin-Molekül [28]. Dies lässt sich mit der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen erklären. In den Cyclodextrin-Molekülen liegen alle primären Hydroxy-Gruppen an der schmalen Öffnung des Moleküls. Alle sekundären Hydroxy-Gruppen liegen an der weiteren Öffnung des Cyclodextrin-Moleküls (Abb. 2.5).

In dieser Anordnung sind die Abstände zwischen den Sauerstoff-Atomen an den Kohlenstoff-Atomen C-2 und C-3', also von benachbarten Glucose-Einheiten, so gering, dass sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Abb. 2.6) [26].

Bei den Wasserstoffbrückenbindungen am oberen, weiteren Rand des β -Cyclodextrin-Moleküls handelt es sich um besondere zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Im β -Cyclodextrin-Undecahydrat bilden sich am oberen Rand durchgängig Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxy-Gruppen an C-2 und C-3' aus. Dabei kann man zwischen Wasserstoffbrückenbindungen der Art O-2...H-O-3' und der Art O-2-H...O-3' unterscheiden [30]. Es liegt keine

statistische Verteilung der zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen vor, sondern entweder die eine oder die andere Art. Rotiert eine sekundäre Hydroxy-Gruppe und geht dann in die andere Art der Wasserstoffbrücke über, so geschieht das kooperativ auch mit den anderen Wasserstoffbrückenbindungen (Flip-Flop-Bindungen) [31].

Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind im γ -Cyclodextrin am stärksten [26], obwohl man eigentlich annehmen müsste, dass sich bei einer Vergrößerung des Makrozyklus auch die Abstände der Hydroxy-Gruppen benachbarter Glucose-Einheiten vergrößern. Doch da im γ -Cyclodextrin-Molekül der Neigungswinkel sehr ähnlich zu dem Neigungswinkel im β -Cyclodextrin-Molekül ist, sind die Abstände von O-2 zu O-3' in dem größeren Makrozyklus kleiner und die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen stärker [26].

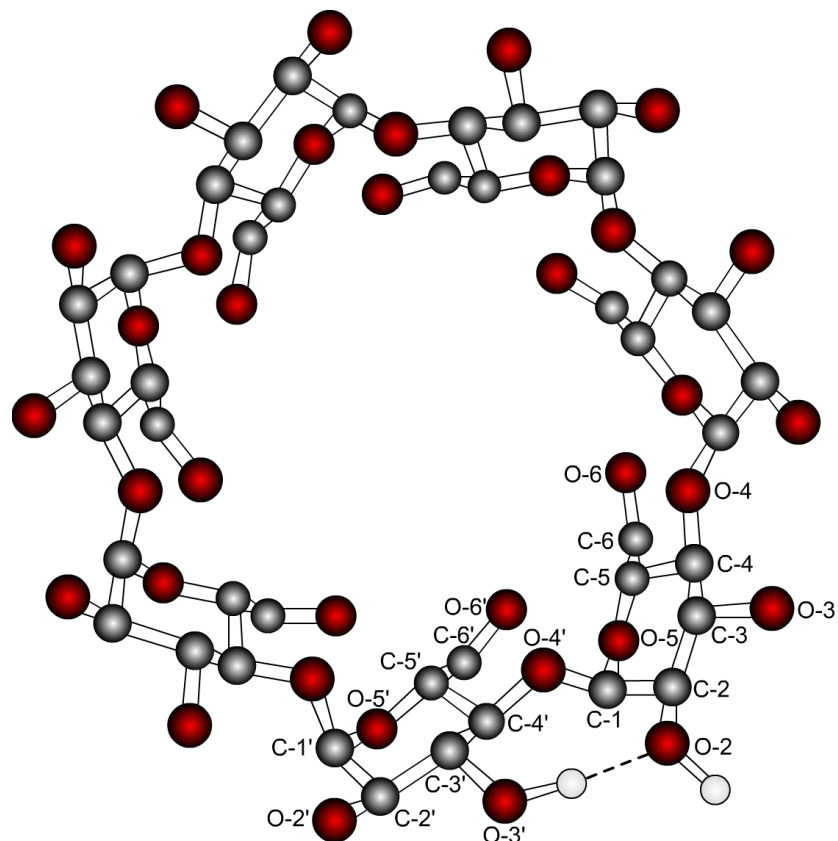


Abb. 2.6: Molekülstruktur des β -Cyclodextrins im Kugel-Stäbchen-Modell mit Bezeichnung der Atome in benachbarten Glucose-Einheiten

Die meisten Wasserstoff-Atome werden zwecks einer besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Beispielhaft ist eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den sekundären Hydroxy-Gruppen benachbarter Glucose-Einheiten dargestellt (gestrichelte Linie).

Dieses System von Wasserstoffbrückenbindungen wurde lange Zeit als Begründung für die Behauptung angeführt, Cyclodextrin-Moleküle seien sehr starre Moleküle [16]. Diese Meinung scheint sich zu wandeln [32]. *H. Dodziuk* stützt ihre Behauptung über die Flexibilität der Cyclodextrin-Moleküle auf NMR-Experimente, die durch Modellrechnungen unterstützt werden [25]. Die Flexibilität ist allerdings nicht so ausgeprägt, dass es zu Rotationen einzelner Glucose-Einheiten um die α -1,4-glykosidische Bindung kommt [25].

Die Molekülstruktur weist aufgrund der Anordnung der Hydroxy-Gruppen an den Rändern des Moleküls eine Besonderheit auf, die man sich bei vielen Anwendungen zunutze macht (siehe Kap. 2.2.6, S. 38). In das Innere eines Cyclodextrin-Moleküls ragen nur die Wasserstoff-Atome an den Kohlenstoff-Atomen C-3 und C-5 jeder Glucose-Einheit sowie die Sauerstoff-Atome der glykosidischen Bindungen. Die Innenseite und die Kavität eines Cyclodextrin-Moleküls stellen demzufolge eine eher hydrophobe Umgebung dar, während die Ränder der Cyclodextrin-Moleküle eher hydrophilen Charakter haben.

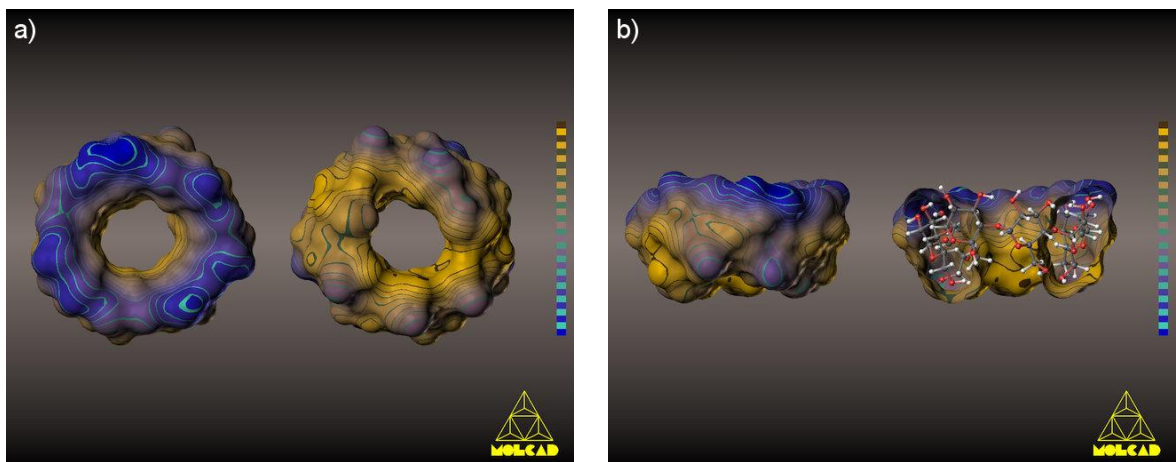


Abb. 2.7: Visualisierung hydrophiler und hydrophober Bereiche^a im β -Cyclodextrin-Molekül [33, 34, 35]

- a) links: Blick auf die sekundären Hydroxy-Gruppen des β -Cyclodextrin-Moleküls, rechts: Blick auf die primären Hydroxy-Gruppen des β -Cyclodextrin-Moleküls;
- b) links: Seitenansicht des β -Cyclodextrin-Moleküls mit den sekundären Hydroxy-Gruppen am oberen Rand, rechts: Schnitt durch das β -Cyclodextrin-Molekül mit eingeblendetem Kugel-Stäbchen-Modell

^a Hydrophile Umgebungen sind blau eingefärbt, lipophile Umgebungen werden gelb angezeigt. MOLCAD = Molecular Computer Aided Design

Die hydrophilen Ränder unterscheiden sich voneinander, wie die computer-gestützte Visualisierung am Beispiel des β -Cyclodextrins zeigt (Abb. 2.7) [33]. Durch die vierzehn sekundären Hydroxy-Gruppen des β -Cyclodextrin-Moleküls ist der obere Rand durchgängig hydrophil, während am unteren Rand nur die sieben primären Hydroxy-Gruppen hydrophile Umgebungen schaffen.

2.1.3 Stoffeigenschaften der Cyclodextrine

Die Cyclodextrine sind weiße, kristalline, nicht-hygroscopische Pulver. Sie haben keine definierten Schmelztemperaturen. Ohne zu schmelzen zersetzen sie sich oberhalb von 200° C zu Kohlenstoff und Wasser [16].

Die Löslichkeiten der Cyclodextrine in Wasser unterscheiden sich stark. Das β -Cyclodextrin ist ungefähr zehn Mal schlechter löslich als α -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin (Tab. 2.5).

Tab. 2.5: Einige Stoffeigenschaften der Cyclodextrine [16]

	α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Löslichkeit [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] bei 25° C	145	18,5	232
Kristallform ^a	sechseckige Plättchen	monokline Parallelelogramme	quadratische Prismen
pK _S bei 25° C	12,332	12,202	12,081
[α] _D bei 25° C	150° ± 0,5°	162,5° ± 0,5°	177,4° ± 0,5°

^a bei der Kristallisation aus Wasser

Die unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten können mit dem Wissen über die Molekülstruktur der drei Cyclodextrine und die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Die vergleichsweise gute Wasserlöslichkeit des α -Cyclodextrins kann damit begründen werden, dass die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im α -Cyclodextrin-Molekül am schwächsten sind, so dass sich genügend Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser-Molekülen in der Umgebung ergeben. Die Flip-Flop-Bindungen am Rand mit den sekundären Hydroxy-Gruppen im β -Cyclodextrin-Molekül (vgl. S. 14) können als Argument für die geringe Wasserlöslichkeit herangezogen werden. Im γ -Cyclodextrin-Molekül liegen zwar die stärksten

intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vor, so dass man auch für das γ -Cyclodextrin eine ähnlich schlechte Wasserlöslichkeit wie beim β -Cyclodextrin erwarten würde. Die deutlich bessere Wasserlöslichkeit wird mit einer flexibleren Struktur des γ -Cyclodextrin-Moleküls erklärt [16].

Die Argumentation über die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich durch die Beobachtung unterstützen, dass durch Methylierung der Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-2 und C-6 (vgl. Abb. 2.8, S. 20) die Wasserlöslichkeit des β -Cyclodextrins bei 25° C von 18,5 g · L⁻¹ auf 570 g · L⁻¹ ansteigt [36]. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxy-Gruppen an C-2 und C-3' sind nun nicht mehr möglich, so dass die Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-3 zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit den Wasser-Molekülen eingehen können.

Eine weitere Stoffeigenschaft betrifft das Reduktionsvermögen der Cyclodextrine. In den cyclischen Molekülen sind aufgrund der α -1,4-glykosidischen Bindungen keine freien Aldehyd-Gruppen vorhanden, die zu Carbonsäuren oxidieren können. Die Cyclodextrine gehören also zu den nichtreduzierenden Zuckern. Sie zeigen deshalb eine negative Fehling-Probe. Eine positive Fehling-Probe erhält man erst nach Hydrolyse der Cyclodextrine, bei der acyclische Oligosaccharide entstehen, die dann reduzierende Gruppen aufweisen. Die Hydrolyse der Cyclodextrine erfolgt mit Enzymen z. B. der α -Amylase, die α -1,4-glykosidische Bindungen spalten, nur sehr langsam. Auch gegenüber der Hydrolyse im sauren Medium sind die Cyclodextrine wesentlich stabiler als die acyclischen Saccharide, da die Spaltung einer glykosidischen Bindung in Nachbarschaft zu einer terminalen Glucose-Einheit schneller erfolgt als die Spaltung einer glykosidischen Bindung in der Kette [16]. Die Stabilitäten gegenüber der sauren Hydrolyse nehmen mit zunehmender Größe des Makrozyklus ab. Folgende Halbwertszeiten sind bei der Hydrolyse mit Salzsäure zu beobachten: 25 Stunden bei α -Cyclodextrin in $c(\text{Salzsäure}) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 15 Stunden bei β -Cyclodextrin und sieben Stunden bei γ -Cyclodextrin unter gleichen Bedingungen [16]. Abbauprodukte der sauren Hydrolyse sind acyclische Oligosaccharide mit unterschiedlichen Kettenlängen. Die Hydrolyse endet bei dem Monosaccharid Glucose. Unter alkalischen Bedingungen erfolgt keine Hydrolyse [37], da die in dem Oligosaccharid vorliegenden Acetale im Alkalischen sehr stabil sind.

Der metabolische Abbau im menschlichen Körper beginnt mit der Hydrolyse durch Enzyme im Speichel und unter sauren Bedingungen im Magen [37]. Radioaktivitätsstudien an Ratten, die mit ^{14}C -angereichertem Cyclodextrin gefüttert wurden, zeigen, dass der Metabolismus vor allem im Darm stattfindet und im Vergleich zur Stärke langsamer verläuft [15, 38]. Eine tödliche Dosis für die orale Verabreichung von Cyclodextrin konnte nicht festgestellt werden, da sie über der Menge an zu verabreichender Nahrung liegt [39]. Metabolische Produkte sind wie bei der Hydrolyse zunächst acyclische Oligosaccharide, die bis zu Kohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut werden [37]. Eine Absorption von β -Cyclodextrin konnte nur in unbedeutend geringer Menge festgestellt werden [37].

Während β -Cyclodextrin bei oraler Verabreichung keine Toxizität aufweist, zeigt sich eine toxische Wirkung bei parenteraler Verabreichung, da es zu Einschlussverbindungen mit Cholesterin und Phospholipiden kommt [16]. Folge ist eine Hämolyse der Erythrocyten und die damit einhergehende Zellschädigung [16]. Die toxische Wirkung der anderen Cyclodextrine fällt geringer aus, da sie aufgrund der kleineren bzw. der größeren Kavität im Vergleich zu β -Cyclodextrin keine stabilen Einschlussverbindungen mit Cholesterin eingehen [16].

Alle Cyclodextrine haben den sogenannten GRAS-Status⁴ und sind in Japan und den USA als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen (Tab. 2.6).

Tab. 2.6: Zulassung der Cyclodextrine als Lebensmittelzusatzstoffe (nach [18])

	USA	Japan	Europa
α -Cyclodextrin	zugelassen, ADI-Wert ⁵ nicht spezifiziert	zugelassen, ADI-Wert nicht spezifiziert	zugelassen, nicht spezifiziert
β -Cyclodextrin	zugelassen, ADI-Wert 5 mg/kg Körpergewicht	zugelassen, ADI-Wert nicht spezifiziert	zugelassen, ADI-Wert 5 mg/kg Körpergewicht
γ -Cyclodextrin	zugelassen, ADI-Wert nicht spezifiziert	zugelassen, ADI-Wert nicht spezifiziert	nicht zugelassen

⁴ GRAS = Generally Recognized As Safe. Der GRAS-Status wird von der Zulassungsbehörde für Food and Drug Administration vergeben [43].

⁵ ADI = Aceptable Daily Intake. Der ADI-Wert gibt die tägliche Aufnahmemenge an, die ein Mensch lebenslänglich täglich verzehren kann, ohne gesundheitliche Schäden davonzutragen [41].

In der Europäischen Union haben α -Cyclodextrin und β -Cyclodextrin die Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff erhalten [40, 41].

Die Unbedenklichkeit der Cyclodextrine beruht auch darauf, dass sie reaktionsträge Verbindungen sind. Die Hydroxy-Gruppen können als schwache Protonendonatoren reagieren ($pK_S \approx 12$). Bei der Säuredissoziation sind die sekundären Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-2 beteiligt [42]. Reaktionen mit Cyclodextrinen finden vor allem mit elektrophilen Spezies an den nucleophilen Hydroxy-Gruppen statt und führen zu verschiedenen Derivaten (siehe Kap. 2.1.4).

Eine weitere Stoffeigenschaft ist im Hinblick auf Anwendungen der Cyclodextrine interessant. Die Cyclodextrin-Moleküle zeigen molekulare Asymmetrie, die durch den Aufbau aus chiralen Glucose-Einheiten begründet ist. Die Chiralität der Cyclodextrine und die Fähigkeit, Einschlussverbindungen zu bilden, können bei der Trennung von Enantiomeren genutzt werden. Dabei werden allerdings Alkylderivate der Cyclodextrine eingesetzt [44] (siehe Kap. 2.1.4).

2.1.4 Derivate der Cyclodextrine

Schon das erste Patent von *K. Freudenberg*, *F. Cramer* und *H. Plieninger* aus dem Jahr 1949 lässt das Potenzial der Cyclodextrine für Anwendungen erahnen [13]. Das Anwendungsspektrum für Cyclodextrine lässt sich darüber hinaus noch deutlich erweitern, wenn bestimmte Eigenschaften der Cyclodextrine durch Derivatisierungen modifiziert werden.

Die schlechte Wasserlöslichkeit des β -Cyclodextrins kann z. B. durch chemische Modifizierung beeinflusst werden. Durch Einführung von Substituenten können außerdem die Größe der Kavität und das Komplexierungsvermögen der Cyclodextrine verändert werden [42].

Aufgrund der großen Anzahl an Hydroxy-Gruppen in den Cyclodextrin-Molekülen eröffnen sich viele Möglichkeiten für die Bildung von Derivaten. Schon im Jahr 2003 existierten Veröffentlichungen zu mehr als 1.500 Cyclodextrin-Derivaten [1].

Bei den vielfältigen Möglichkeiten, Derivate der Cyclodextrine auf dem Papier zu planen, steht man in der Realität der Herausforderung gegenüber, die gewünschte Selektivität bezüglich der Position der Substituenten bei der Synthese zu erreichen. Doch nicht nur durch die Schwierigkeit, selektiv nur eine Art der

Hydroxy-Gruppen, z. B. nur die Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-3, zu substituieren, sondern auch aufgrund von Komplexbildungen der Cyclodextrine mit Reagenzien kann der Syntheseweg zu einem gewünschten Cyclodextrin-Derivat erschwert werden [45]. Der überwiegende Teil der bekannten Cyclodextrin-Derivate entsteht durch Substitution an den Hydroxy-Gruppen. Dabei erfolgt ein elektrophiler Angriff an den nucleophilen Hydroxy-Gruppen [42].

Von wirtschaftlichem Interesse sind vor allem alkylierte Cyclodextrin-Derivate, die in der pharmazeutischen Industrie Verwendung finden (siehe Kap. 2.2.6, S. 38) und daher in größeren Mengen hergestellt werden [1]. Für diese Ether-Derivate wird das Cyclodextrin mit einer starken Base und einem Alkylierungsmittel umgesetzt. Ohne Regulierung der Reaktionsbedingungen erhält man ein Produktgemisch mit verschiedenen Stellungsisomeren, in denen ein durchschnittlicher Grad der Alkylierung erreicht wird. Das auf diese Weise methylierte β -Cyclodextrin RAMEB⁶ (Abb. 2.8) besteht also aus einem Stoffgemisch und kann kostengünstig hergestellt werden. Es weist eine Wasserlöslichkeit von mehr als $750 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ auf und wird im pharmazeutischen Bereich verwendet (siehe Kap. 2.2.6, S. 38) [1, 46].

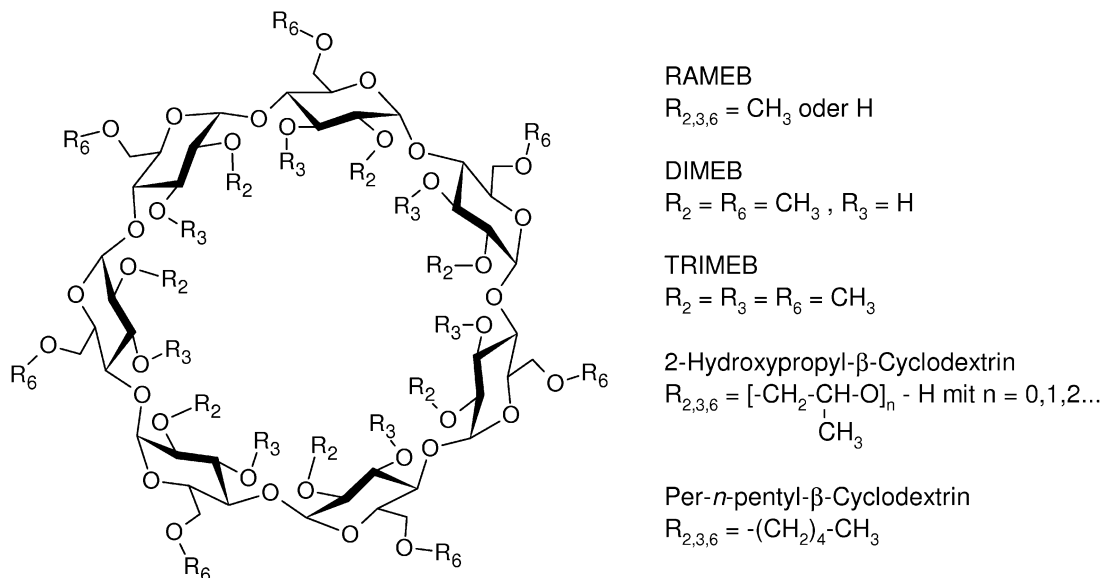


Abb. 2.8: Molekülstruktur verschiedener Derivate des β -Cyclodextrins

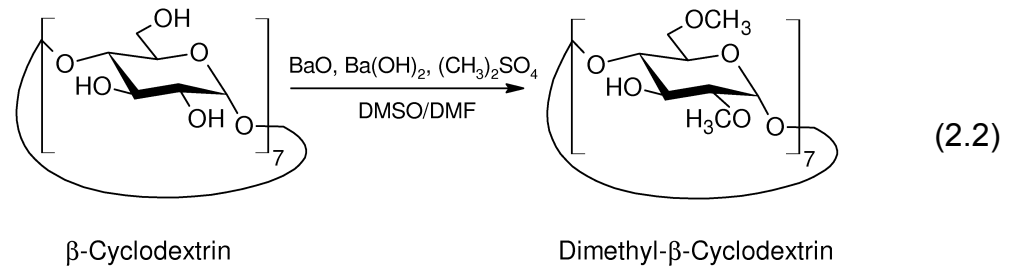
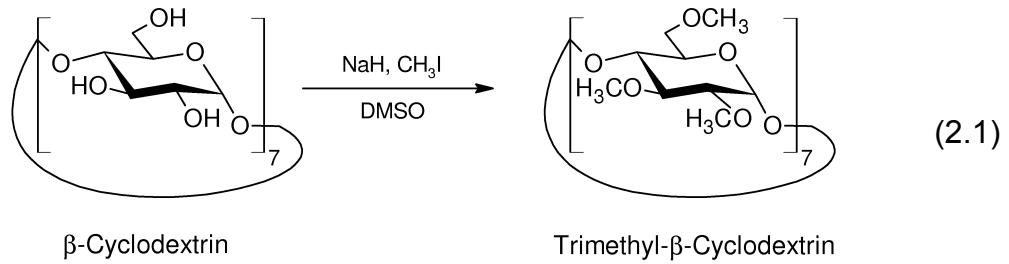
⁶ RAMEB = Randomly Methylated β -Cyclodextrin

Das 2-hydroxypropylierte β -Cyclodextrin (Abb. 2.8), das ebenfalls aufgrund der enormen Wasserlöslichkeit für pharmazeutische Zwecke eingesetzt wird, lässt sich in einer Reaktion des β -Cyclodextrins mit Propylenoxid in Anwesenheit einer Base synthetisieren. Dabei finden ab einem gewissen Grad der Substitution Reaktionen an den Hydroxypropyl-Substituenten statt, so dass man ein Stoffgemisch erhält, in dem die Länge der Propylenglykol-Kette variiert [47, 48].

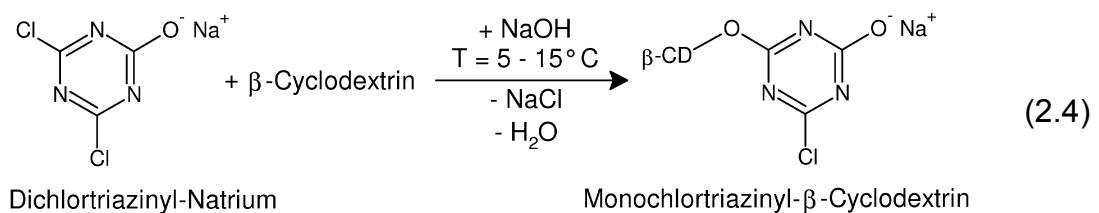
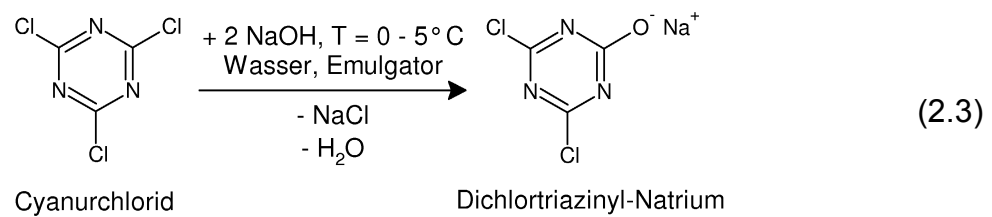
Ist eine regioselektive Modifizierung der Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-2, C-3 und C-6 jeder Glucose-Einheit erwünscht, so müssen die unterschiedlichen Reaktivitäten der Hydroxy-Gruppen bei der Synthese berücksichtigt werden. Die sekundären Hydroxy-Gruppen O-2-H haben die größte Säurestärke. Die ebenfalls sekundären Hydroxy-Gruppen O-3-H sind am wenigsten reaktiv, so dass diese erst durch Einführen von Schutzgruppen an den anderen Hydroxy-Gruppen selektiv substituiert werden können [42]. Die primären Hydroxy-Gruppen O-6-H sind am stärksten basisch und weisen die stärkste Nucleophilie der Hydroxy-Gruppen im Cyclodextrin-Molekül auf [49].

Da eine systematische Nomenklatur der Cyclodextrin-Derivate zu langen und unübersichtlichen Bezeichnungen führen würde, verwendet man folgende Notation: Die Bezeichnung heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -Cyclodextrin wird häufig zu Dimethyl- β -Cyclodextrin (auch DIMEB) verkürzt. In diesem Derivat des β -Cyclodextrins sind alle Hydroxy-Gruppen O-2-H und O-6-H jeder Glucose-Einheit methyliert (Abb. 2.8) [48]. Analog ist Trimethyl- β -Cyclodextrin (auch TRIMEB) das Derivat, in dem alle Hydroxy-Gruppen methyliert sind.

Beide Ether-Derivate lassen sich durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und Alkylierungsreagenzien herstellen (vgl. Formeln (2.1) und (2.2)) [50, 51]. Bei Einsatz der sehr starken Base Natriumhydrid und Methyljodid als Alkylierungsmittel bildet sich das trimethylierte Derivat, bei dem auch die reaktionsträgsten Hydroxy-Gruppen O-3-H alkyliert werden [51]. Mit Bariumoxid, Bariumhydroxid und Dimethylsulfat erhält man Dimethyl- β -Cyclodextrin [50].



Unter den Alkylderivaten sind das Per-*n*-pentyl- β -Cyclodextrin und ähnliche Derivate für die enantioselektive Chromatographie von Bedeutung (Abb. 2.8) [44]. Ein weiteres interessantes Cyclodextrin-Derivat ist das reaktive Monochlor-triazinyl- β -Cyclodextrin. Man stellt es in einer effektiven Eintopf-Synthese aus β -Cyclodextrin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) her (vgl. Formeln (2.3) und (2.4)). Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin wird zur Textilveredlung verwendet [52] (siehe Kap. 2.2.6, S. 38).



Eine Übersicht über weitere Cyclodextrin-Derivate gibt der Artikel von *L. Jicsinszky* [48], in dem außer den hier angesprochenen Derivaten organische und anorganische Ester, Silylether, Deoxy-Derivate, reaktive Cyclodextrin-Derivate, verbrückte Cyclodextrine, verzweigte Cyclodextrine sowie chromophor-modifizierte Cyclodextrine aufgeführt werden [48].

Moleküle, die mehr als zwei Cyclodextrin-Moleküle enthalten, werden nicht mehr zu den Cyclodextrin-Derivaten gezählt. Diese Cyclodextrin-Oligomere und Cyclodextrin-Polymere weisen unterschiedliche Verlinkungen auf, zu denen *L. Jicsinszky* ebenfalls eine Übersicht gibt [48]. Cyclodextrin-Polymere sollen hier nicht weiter thematisiert werden.

Von den über 1.500 bekannten Cyclodextrin-Derivaten sind etwa Hundert als Feinchemikalien im Handel erhältlich. In größeren Mengen werden vor allem die Methyl-Derivate und Hydroxypropyl-Derivate des β -Cyclodextrins und γ -Cyclodextrins und Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin hergestellt [1].

2.2 Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen

2.2.1 Wirt-Moleküle in der supramolekularen Chemie

Die Entwicklung der supramolekularen Chemie, der „Chemie jenseits des Moleküls“ [53], beruht vor allem auf den Forschungsergebnissen zu Wirt-Gast-Komplexen. Die supramolekulare Chemie wurde auf Basis der folgenden drei Konzepte aufgebaut:

1. In ersten Erklärungsversuchen zu Phänomenen, bei denen zwischen Molekülen ohne freie Valenzen anscheinend eine starke Wechselwirkung entsteht, wurde der Begriff der „Nebervalenz“ verwendet [12]. Die Bezeichnung „Nebervalenz“ ist auf die Koordinationslehre zurückzuführen, die *A. Werner* 1893 veröffentlichte. Danach kann ein Molekül oder ein Atom in einem Molekül oder ein Ion weitere Atome bzw. Atomgruppen um sich „koordinieren“ und geht dabei eine sogenannte koordinative Bindung ein [54].
2. Die Wirkungsweise bei der Bindung eines Substrats an einen Rezeptor in Enzymen umschrieb *E. Fischer* 1894 mit dem Schlüssel-Schloss-Prinzip, das die Selektivität der Bindung deutlich macht. Die Komplementarität der geometrischen Gestalt von Substrat und Rezeptor ist Grundlage für die molekulare Erkennung [54].
3. Dieses Prinzip wurde durch die Erkenntnis *P. Ehrlichs* von 1906 ergänzt, dass für eine wechselseitige Wirkung in einem biologischen System eine Bindung zwischen Substrat und Rezeptor erforderlich ist [54].

Bevor der Begriff „Wirt-Gast-Komplexe“ aufkam, sprach *F. Cramer* von Einschlussverbindungen, die er in drei Arten einteilte:

Zu den Gittereinschlussverbindungen gehören supramolekulare Gebilde, bei denen sich Hohlräume erst im Kristallgitter ausbilden, in denen Moleküle eingeschlossen werden können wie z. B. in Harnstoffaddukten [12].

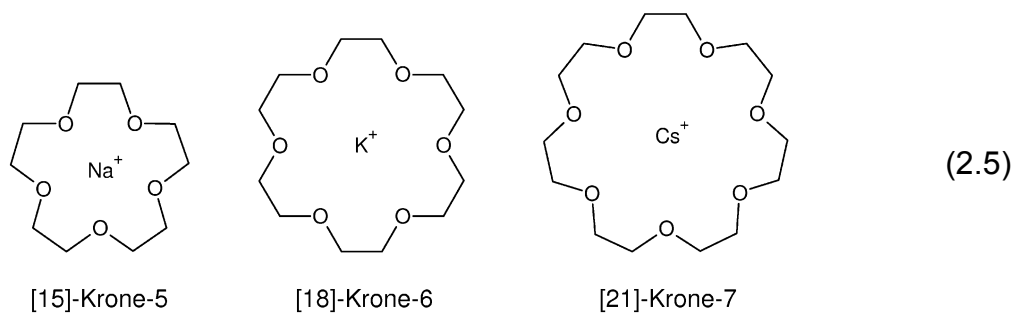
Bei sog. Moleküleinschlussverbindungen weist das Molekül in der Molekülstruktur schon einen Hohlraum auf [12]. Als *F. Cramer* in den 1950er Jahren diese Kategorisierung vornahm, waren als Moleküleinschlussverbindungen nur die Cyclodextrine bekannt.

Die dritte Kategorie fasst Inklusionsverbindungen makromolekularer Stoffe zusammen wie z. B. die Einschlussverbindungen von Stärke [12].

Die Unterteilung von *F. Cramer* spiegelt sich in der heute gebräuchlichen Unterscheidung in Kavitanen und Clathranden wider. Bei Kavitanen handelt es

sich um präorganisierte Wirt-Moleküle, die sowohl in Lösung als auch im kristallinen Zustand Hohlräume aufweisen. Clathranden können nur im kristallinen Zustand als Wirte fungieren, da sich die Hohlräume erst bei der Anordnung im Kristallgitter ergeben [54].

Eine eher zufällige Entdeckung von *C. J. Pedersen* löste eine bedeutende Entwicklung in der supramolekularen Chemie aus. *C. J. Pedersen* hatte 1967 ein Molekül mit einer intramolekularen Kavität hergestellt, in der Alkalimetall-Ionen komplexiert wurden. Die Komplexbildung von Alkalimetall-Ionen ist über klassische Komplexverbindungen nicht möglich. *Pedersens* Forschung brachte diverse makrobicyclische Polyether hervor, für die er den Namen Kronenether prägte [55]. In der Formel (2.5) sind die Kronenether dargestellt, die sich aufgrund der Größe des Hohlraumes für die Komplexbildung von Natrium-, Kalium- bzw. Cäsium-Ionen eignen.

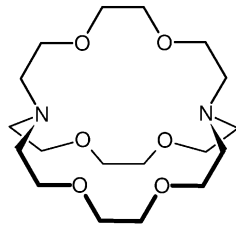


Die Komplexbildung der Alkalimetall-Ionen beruht auf den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetall-Kationen und den negativ polarisierten Sauerstoff-Atomen.

Die Entdeckung der Kronenether brachte *J.-M. Lehn* auf die Idee, dreidimensionale Analoga zu den Kronenethern zu synthetisieren. Sein Interesse galt den Transportprozessen von Natrium- und Kalium-Ionen im Nervensystem und der Steuerung des Konzentrationsverhältnisses von Natrium- und Kalium-Ionen [53].

Er hoffte, mit einem in drei Dimensionen begrenzten Hohlraum die Stabilität der Komplexe mit Alkalimetall-Ionen verbessern zu können. Tatsächlich bindet der in Formel (2.6) dargestellte Makrobizyklus ein Kalium-Ion zehntausend Mal stärker

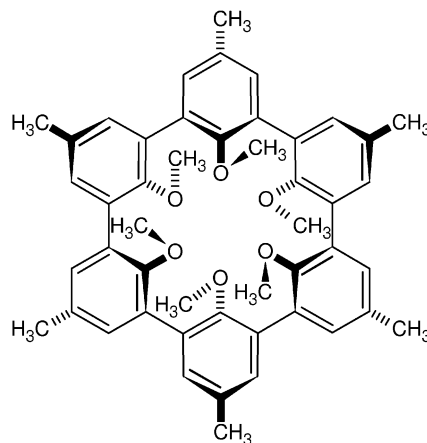
als in einem Kronenether [53]. Die Stoffklasse dieser makrobicyclischen Wirt-Moleküle wird als Cryptanden⁷ bezeichnet.



(2.6)

[2.2.2]-Cryptand

Die in den Formeln (2.5) und (2.6) dargestellten Molekülstrukturen der Kronenether und des Cryptanden existieren in diesen Konformationen nur, wenn ein Alkalimetall-Ion komplexiert ist. Der Hohlraum bildet sich erst mit der Komplexbildung vollständig aus. Die Bindungsstellen sind nicht konvergent ausgerichtet wie z. B. im β -Cyclodextrin-Molekül. *D. J. Cram* vermutete, dass eine Präorganisation des Wirt-Moleküls die Bindungsstärke beeinflusst [56]. Um diesen Einfluss untersuchen zu können, synthetisierte er einen vollständig präorganisierten Liganden (vgl. Formel (2.7)).



(2.7)

Dieses Wirt-Molekül ist ein Beispiel für einen sog. Sphäranden. Die Methoxy-Gruppen bilden eine oktaedrische Sphäre, in der das Lithium-Ion komplexiert wird [56]. *D. J. Cram* folgerte aus seinen Untersuchungen an Sphäranden und den acyclischen Analoga das „Prinzip der Präorganisation“: „Je besser Wirte und

⁷ von kryptos [griech.] = versteckt

Gäste zur Bindung [...] schon vor der Komplexierung ausgelegt sind, desto stabiler werden die Komplexe sein.“ [56].

Die Arbeiten von *C. J. Pedersen*, *J.-M. Lehn* und *D. J. Cram* gelten als richtungweisend in der supramolekularen Chemie und wurden im Jahr 1987 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die Ausführungen zu den bedeutendsten Vertretern der synthetischen supramolekularen Chemie zeigen, dass das Prinzip der Präorganisation eine Voraussetzung für hohe Bindungsstärken und damit gute Komplexbildungseigenschaften ist.

2.2.2 Cyclodextrine als Wirt-Moleküle für supramolekulare Einheiten

Die Cyclodextrine gehören der Gruppe der Kavitanden an, da ihre Molekülstruktur sowohl im kristallinen Zustand als auch in Lösung einen Hohlraum aufweist. Die Präorganisation der Kavität der Cyclodextrin-Moleküle ist im Vergleich zu den Kronenethern deutlich stärker ausgeprägt, so dass sie gemäß dem Prinzip der Präorganisation von *D. J. Cram* gute Komplexbildungsfähigkeiten aufweisen müssen. Diese Behauptung wird durch die zahlreichen Wirt-Gast-Komplexe der Cyclodextrine bestätigt. Während die Kronenether, Cryptanden und Sphäranden vor allem für Alkalimetall-Ionen als Komplexbildner eingesetzt werden, ist das Spektrum der Gast-Moleküle für supramolekulare Einheiten mit Cyclodextrinen sehr groß. Ein Vorteil gegenüber den in Kap. 2.2.1 genannten Wirt-Molekülen stellt die Möglichkeit dar, die Cyclodextrine als Produkte eines biotechnologischen Prozesses aus dem nachwachsenden Rohstoff Stärke zu gewinnen.

Weiterhin eröffnen die Wege zu Derivaten der Cyclodextrine, in denen sich Stoffeigenschaften wie die Wasserlöslichkeit, Reaktivität und die Höhe der Kavität variieren lassen, die Erweiterung der Komplexbildungsfähigkeiten der Cyclodextrine⁸.

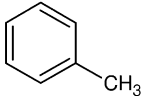
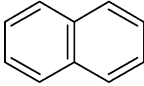
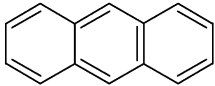
Bei den nicht derivatisierten Cyclodextrinen handelt es sich um endolipophile und exohydrophile Wirt-Moleküle. Dies ergibt sich aus der Anordnung der Glucose-

⁸ Die Ausführungen in den Kap. 2.2.2 bis 2.2.6 konzentrieren sich auf die Wirt-Gast-Komplexe mit den drei Wirt-Molekülen α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin.

Einheiten und der Lage der Hydroxy-Gruppen am oberen und unteren Rand der Cyclodextrin-Moleküle (vgl. Abb. 2.5, S. 12).

Als ein wesentlicher Faktor bei der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen stellt sich die Größe des Gast-Moleküls heraus [57]. Dies wird am Beispiel der Komplexbildungsfähigkeit der Cyclodextrine mit Toluol, Naphthalin und Anthracen besonders deutlich (Tab. 2.7).

Tab. 2.7: Komplexbildungsfähigkeit der Cyclodextrine mit Toluol und kondensierten Aromaten

		α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Toluol		+	+	-
Naphthalin		-	+	+
Anthracen		-	-	+

Diese Unterschiede der Komplexbildungsfähigkeit werden beim biotechnologischen Herstellungsverfahren genutzt, indem ein Cyclodextrin durch Zugabe eines selektiven Komplexbildungsreagenzes als nicht löslicher Wirt-Gast-Komplex ausgefällt wird (vgl. Kap. 2.1.1, S. 7). Das Prinzip der molekularen Erkennung, das bei der Herstellung zur Anwendung kommt, basiert allerdings nicht nur auf der Größe des Gast-Moleküls. Für alle supramolekularen Strukturen gilt die Aussage von *J.-M. Lehn*: „Was für Moleküle Atome und kovalente Bindungen sind, sind für Übermoleküle Moleküle und zwischenmolekulare Kräfte.“ [53]. Da die intermolekularen Wechselwirkungen nur auf kurze Distanzen wirken, ist die Komplementarität von Wirt und Gast entscheidend für die Bildung eines stabilen Komplexes.

Die Einflussfaktoren Größe des Gast-Moleküls und die Komplementarität von Kavität und Gast sind allerdings keine absoluten Voraussetzungen für die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes, da sich supramolekulare Einheiten mit Cyclodextrinen verschiedenster Topologien bilden können (Abb. 2.9) [42].

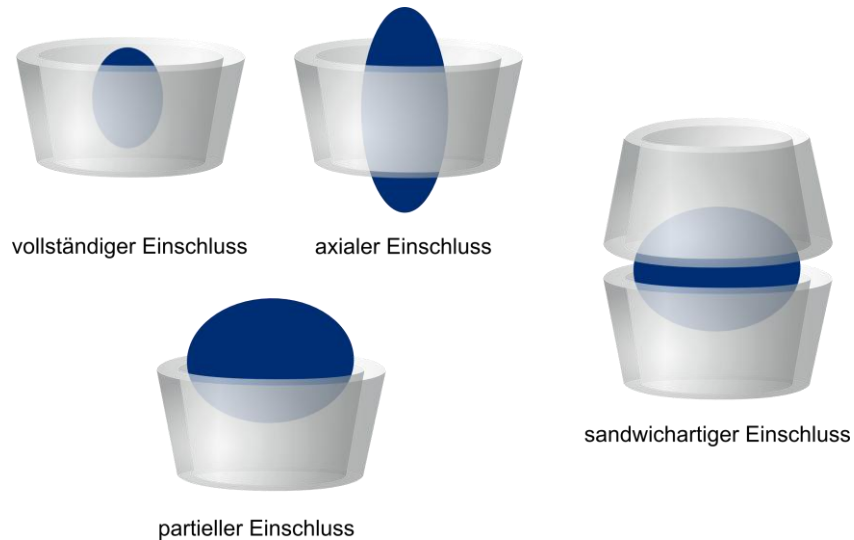


Abb. 2.9: Topologien von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen im Querschnitt (in Anlehnung an [42])

Bei der Angabe der Stöchiometrie im Komplex wird das Verhältnis von Gast zu Wirt angegeben. Im γ -Cyclodextrin-Komplex mit Retinol (siehe Abb. 2.13, S. 39) wird ein Retinol-Molekül sandwichartig von zwei γ -Cyclodextrin-Molekülen umschlossen. Es handelt sich also um einen 2 : 1 - Komplex.

Bei den kristallinen Cyclodextrin-Komplexen unterscheidet man Käfig-Typ, Kanal-Typ und Schicht-Typ (Abb. 2.10). Die Kanal-Typen werden nochmals unterschieden, je nachdem ob sich die Ränder mit den sekundären Hydroxy-Gruppen (Kopf-an-Kopf) oder ob sich unterschiedliche Ränder zweier Cyclodextrin-Moleküle (Kopf-an-Ende) gegenüberliegen (Abb. 2.10).

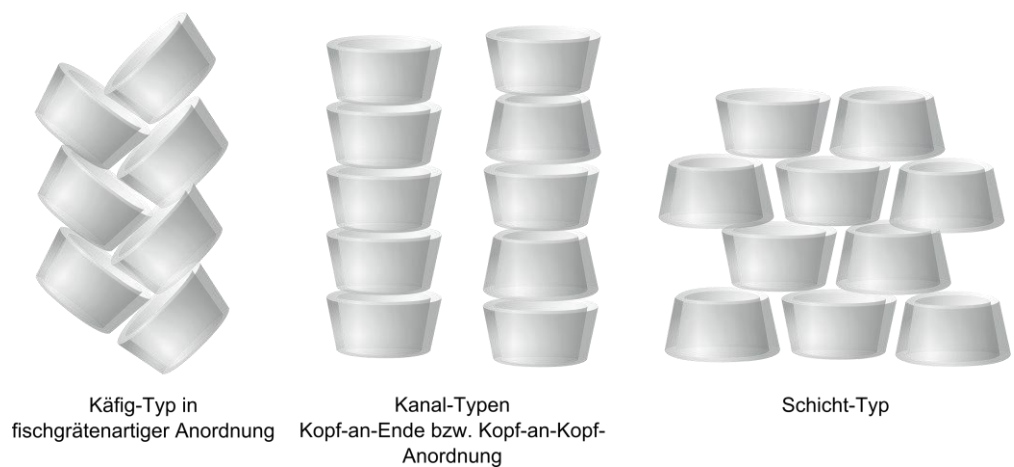
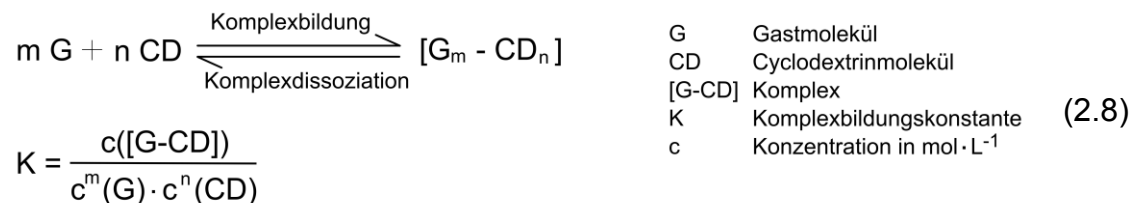


Abb. 2.10: Anordnung von Cyclodextrin-Molekülen in Kristallstrukturen (in Anlehnung an [27])

In Komplexen von α -Cyclodextrin mit kleinen Molekülen wie Nitromethan liegt der Käfig-Typ vor [27]. Ragt ein Molekülteil aus der Kavität heraus wie beispielsweise beim p-Nitrophenol- α -Cyclodextrin-Komplex, bildet sich eine Schicht-Struktur in der kristallinen Verbindung aus [27]. Der Komplex des α -Cyclodextrins mit Polyiodid-Ketten stellt ein Beispiel für den Kanal-Typ im Kristall dar [58].

2.2.3 Treibende Kräfte und Bindungsverhältnisse bei Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen

Bei der Komplexbildung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion (Formel (2.8)), deren Gleichgewichtskonstante ein Maß für die Stabilität des Wirt-Gast-Komplexes darstellt. Die Reaktionsrate für die Komplexbildung bei 1 : 1 - Komplexen kann zwischen 1 und $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ variieren [59].



Die Gleichgewichtskonstanten bewegen sich von 0 bis $10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei die meisten Wirt-Gast-Komplexe eine Komplexbildungskonstante von 10^2 bis $10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweisen⁹ [32].

Um die Bildung der Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen und die treibenden Kräfte der Reaktion verstehen zu können, ist eine Betrachtung der einzelnen Schritte hilfreich:

1. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen in der Cyclodextrin-Kavität werden aufgebrochen und die Wasser-Moleküle verlassen das Wirt-Molekül [60].
2. Die Hydrathülle um das Gast-Molekül wird aufgebrochen¹⁰ [60].

⁹ Die Werte beziehen sich auf die am häufigsten auftretenden 1 : 1 - Komplexe.

¹⁰ Die Komplexbildung erfolgt in den allermeisten Fällen aus wässrigen Lösungen (siehe folgende Seiten und Kap. 2.2.4, S. 34). Bei unpolaren Molekülen handelt es sich eher um einen Clathrat-Käfig aus Wasser-Molekülen als um eine Hydrathülle. *F. Cramer* spricht in diesen Fällen von „Eisberg“-Wasser [60].

3. Das Gast-Molekül taucht in die Kavität des Wirt-Moleküls ein und bildet zwischenmolekulare Wechselwirkungen zum Cyclodextrin-Molekül aus [60].
4. Die Hydrathülle um den Komplex und die aus der Kavität herausragenden Molekülteile des Gastes restrukturiert sich [60].

In den unterschiedlichen Schritten kommen verschiedene Faktoren zum Tragen, die die Komplexbildung mit einem speziellen Gast-Molekül unterschiedlich stark beeinflussen [59].

Auf den ersten Blick handelt es sich bei der Komplexbildung um eine Reaktion, die aufgrund der Entropieabnahme nicht favorisiert erscheint. Bei der Komplexbildung müssen jedoch die Wasser-Moleküle in die Betrachtung einbezogen werden, so dass man die Komplexbildungsreaktion als Substitution der interkavitären Wasser-Moleküle durch ein Gast-Molekül auffassen kann [59]. Die damit verbundene Änderung der Entropie ist bei α -Cyclodextrin aufgrund der geringen Anzahl an Wasser-Molekülen in der Kavität (vgl. Tab. 2.4, S. 13) weniger stark ausgeprägt als bei β -Cyclodextrin und γ -Cyclodextrin, bei denen durch die Komplexbildung sechs bzw. sieben Wasser-Moleküle gegen ein Gast-Molekül ausgetauscht werden (vgl. Tab. 2.4, S. 13).

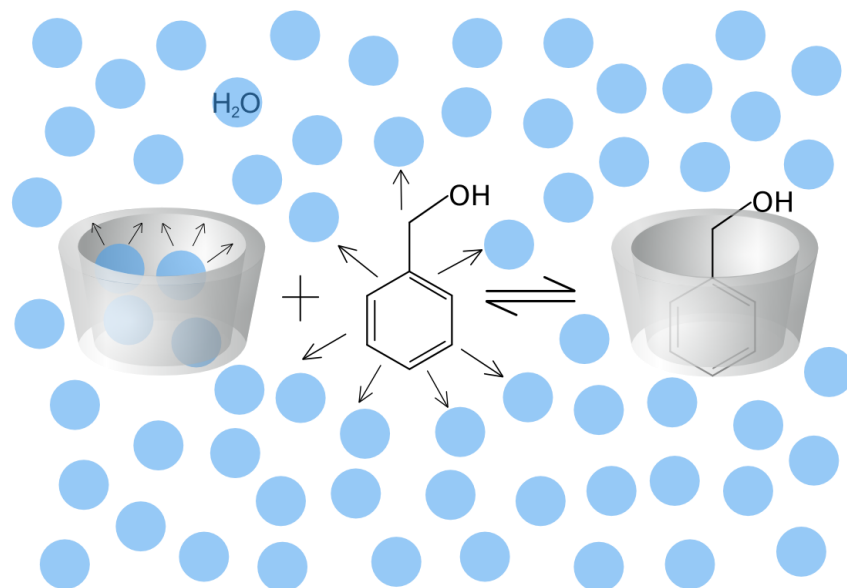


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Komplexbildung mit Benzylalkohol

Das System unterliegt bei der Verdrängung der Wasser-Moleküle aus der Kavität allerdings auch einer Enthalpieänderung. In der Kavität sind die Wasser-Moleküle im Vergleich zu Wasser-Molekülen in einer wässrigen Phase enthalpiereicher, da

sie sich in der hydrophoben Kavität aufgrund der geringen Anzahl benachbarter Wasser-Moleküle nicht tetraedrisch mit Wasserstoffbrückenbindungen umgeben können [59]. Dadurch ist allerdings ihre Schwingungs- und Rotationsfreiheit nicht eingeschränkt wie bei einem vollständigen System von Wasserstoffbrückenbindungen [59]. Der Enthalpie- und Entropiegewinn bei der Freisetzung der Wasser-Moleküle aus der Kavität wird insgesamt kompensiert, zumal mit der Ausbildung eines vollständigen Netzwerks von Wasserstoffbrückenbindungen in dem umgebenden Wasser wiederum ein Entropieverlust verbunden ist. Die Verdrängung der Wasser-Moleküle aus der Kavität stellt also keine treibende Kraft für die Komplexbildung dar [61].

Das Abstreifen der Hydrathülle um das Gast-Molekül ist hingegen mit einem energetischen Effekt verbunden. Die Wechselwirkung zwischen unpolaren Gast-Molekülen in der wässrigen Phase, aus der die meisten Komplexe hergestellt werden (siehe Kap. 2.2.4), bezeichnet man als hydrophobe Wechselwirkungen. In der wässrigen Phase bildet sich um hydrophobe Gast-Moleküle ein Clathrat-Käfig aus Wasser-Molekülen aus [62]. Da die Wasser-Moleküle in diesem Clathrat-Käfig strukturiert sind, ist mit dem Auflösen des Clathrat-Käfigs ein Entropiegewinn verbunden. Wenn das Gast-Molekül dann in die im Vergleich zu Wasser hydrophobere Kavität eintaucht, ist dieser Vorgang insgesamt exergonisch [62].

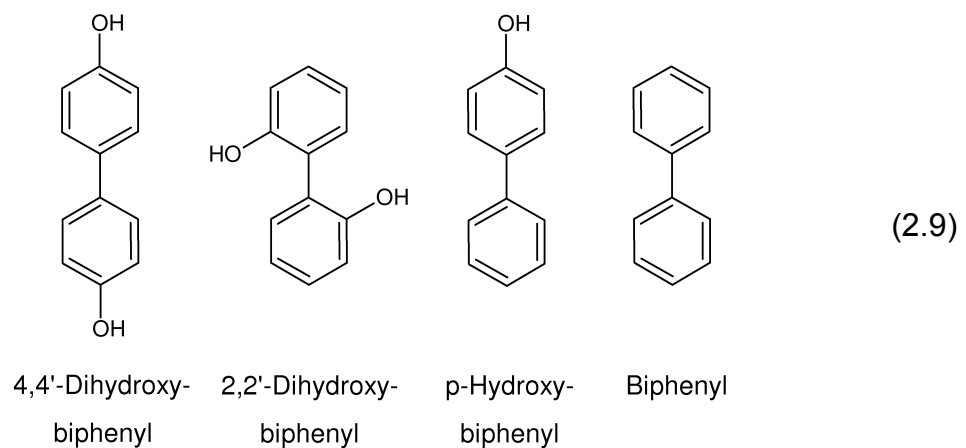
Die bedeutendsten Kräfte, die die Komplexbildung zu einer exergonischen Reaktion machen, sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die sich zwischen Wirt- und Gast-Molekül ausbilden [61]. Als zwischenmolekulare Kräfte sind Kräfte durch elektrostatische Wechselwirkungen (Dipol-Dipol, Dipol-induzierter Dipol, Ion-Dipol), van-der-Waals-Kräfte und Kräfte durch Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen zu nennen. Je nach Molekülstruktur des Gast-Moleküls und der Komplementarität von Wirt-Kavität und Gast-Molekül fällt der Energiegewinn unterschiedlich groß aus.

An einigen Beispielen lässt sich die Beeinflussung der unterschiedlichen Wechselwirkungen auf die Bindungsverhältnisse in Wirt-Gast-Komplexen und die Stabilität von Komplexen zeigen.

Die relativ schwachen van-der-Waals-Kräfte machen sich z. B. bei den Komplexen von α -Cyclodextrin mit Alkylketten in Fettsäuren oder Alkoholen bemerkbar. Da die Kräfte stark vom Abstand abhängen, bilden Fettsäuren mit α -Cyclodextrin, das einen geringeren Innendurchmesser aufweist (vgl. Tab. 2.3, S. 12), stabilere

Komplexe als mit β -Cyclodextrin [59]. Speziell bei α -Cyclodextrin bewirkt eine Konformationsänderung des Wirt-Moleküls einen Energiegewinn. Die Verdrehung einer Glucose-Einheit in dem Makrozyklus des α -Cyclodextrin-Moleküls (vgl. Kap. 2.1.2, S. 12) wird bei der Komplexbildung von Gast-Molekülen aufgehoben [59].

Der Einfluss auf die Stabilität eines Wirt-Gast-Komplexes durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zeigt sich bei strukturell verwandten Molekülen. So nimmt die Gleichgewichtskonstante K für die β -Cyclodextrin-Komplexe mit substituierten Biphenylen in folgender Reihenfolge ab: 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, p-Hydroxybiphenyl, Biphenyl (vgl. Formel (2.9)) [61]. Das 4,4'-Dihydroxybiphenyl kann sowohl zu den primären Hydroxy-Gruppen des β -Cyclodextrin-Moleküls als auch zu den sekundären Hydroxy-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen bilden [61].



Die Erhöhung der elektrostatischen Wechselwirkungen auf der Basis von Wechselwirkungen zwischen Dipol und induziertem Dipol wirken sich ebenfalls auf die Stabilität aus, wie der Vergleich der α -Cyclodextrin-Komplexe mit p-Nitrophenol und p-Nitrophenolat zeigt. Das Molekül-Ion p-Nitrophenolat bildet einen stabileren Komplex ($K = 2130 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) als das ungeladene p-Nitrophenol ($K = 190 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) [32]. Das Dipolmoment des Molekül-Ions ist höher als im neutralen p-Nitrophenol und induziert ein größeres Dipolmoment der α -Cyclodextrin-Kavität.

Die unterschiedlichen Möglichkeiten der Stabilisierung durch intermolekulare Wechselwirkungen in Verbindung mit den möglichen Topologien (vgl. Abb. 2.9,

S. 29) machen die Cyclodextrine zu Wirt-Molekülen, deren Komplexbildungsfähigkeiten in vielfältigen Zusammenhängen genutzt werden können (siehe Kap. 2.2.6).

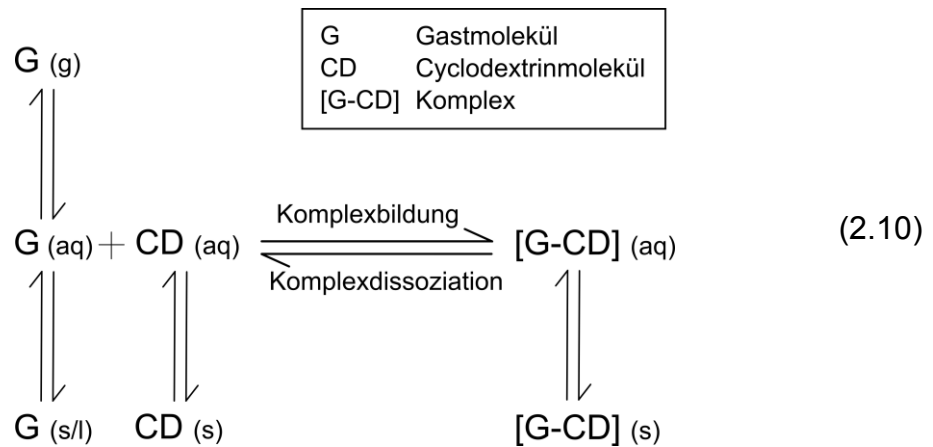
Die Fähigkeit der Cyclodextrine, mit vielen Gast-Molekülen bzw. Gast-Molekülonen Wirt-Gast-Komplexe zu bilden, zeigt keine stark spezifische molekulare Erkennung, wie es bei den Komplexen der Kronenether mit den Alkalimetall-Ionen zu beobachten ist (vgl. Kap. 2.2.1, S. 2424).

Die Cyclodextrine zeigen allerdings gegenüber Enantiomerenpaaren eine spezifische molekulare Erkennung [44]. Da die Cyclodextrine aus Stärke hergestellt werden, liegen nur die dextrorotatorischen Enantiomere vor. Cyclodextrin-Moleküle sind also chirale Moleküle und verhalten sich bei der Komplexbildung mit chiralen Gästen enantioselektiv. Sie werden vor allem in der enantioselektiven Hochdruckflüssigkeitschromatographie eingesetzt [44]. Durch viele Komplexbildungs- und Komplexdissoziationsprozesse mit Cyclodextrinen auf der stationären Phase ist die Wirkung der Enantiomerentrennung effektiv. In der Gaschromatographie werden stark hydrophobe Cyclodextrin-Derivate wie das Per-n-pentyl- β -Cyclodextrin eingesetzt (vgl. Abb. 2.8, S. 20) [44].

2.2.4 Herstellung von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen

Je nach Polarität der Gast-Komponente erfolgt die Herstellung von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen aus wässriger Lösung oder unter Zusatz eines organischen Lösemittels. In seltenen Fällen kann auch die Präparation aus einem organischen Lösemittel erfolgreich sein [63].

Im einfachsten Fall werden Cyclodextrin und Gast in äquimolaren Mengen in Wasser gelöst und für mehrere Stunden bis zu einigen Tagen gerührt (vgl. Formel (2.10)). Es kann auch bei erhöhter Temperatur unter Rückfluss gerührt werden. Beim Abkühlen der Lösung oder beim Verdampfen des Lösemittels bilden sich Kristalle des Wirt-Gast-Komplexes. Der Niederschlag wird von dem Lösemittel abgetrennt und getrocknet. Dabei sollte vor allem bei leichtflüchtigen Substanzen nicht bei erhöhter Temperatur und unter Vakuum getrocknet werden [57].



Bei schlecht wasserlöslichen Gast-Komponenten kann der Komplex aus einer wässrigen Cyclodextrin-Lösung und einer Lösung der Gast-Komponenten in einem organischen Lösemittel z. B. Ethanol, Methanol oder Aceton hergestellt werden, indem die Lösungen durch kräftiges Rühren emulgiert werden. Bei diesem Herstellungsverfahren tauchen zwei Probleme auf [57]. Zum einen kann der Zusatz eines organischen Lösemittels die Komplexbildung beeinträchtigen, da sich auch Wirt-Gast-Komplexe mit dem Lösemittel bilden können. Zum anderen lässt sich ein geringer Anteil des Lösemittels aus dem Komplex nicht mehr entfernen, ohne dabei auch den gewünschten Wirt-Gast-Komplex wieder zu zerstören [57].

Da vor allem das β -Cyclodextrin schlecht wasserlöslich ist, kann bei der Herstellung aus Cyclodextrin-Lösungen nur eine geringe Menge Komplex gebildet werden [64]. Die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen mit β -Cyclodextrin erfolgt deshalb oftmals aus einer Suspension oder in industriellen Produktionsprozessen aus einer knetbaren Masse aus β -Cyclodextrin mit wenig Wasser.

Bei allen Herstellungsverfahren ist allerdings eine geringe Menge an Wasser erforderlich, wobei das Hydratwasser schon ausreichen kann [57]. Bei der Komplexbildung aus einem organischen Lösemittel werden 2 - 5 % Wasser hinzugegeben. Die Herstellung erfolgt analog zu der Herstellung aus wässriger Lösung. Der Komplex fällt nach Abdampfen des Lösemittels als Pulver an [63].

2.2.5 Eigenschaftsänderungen durch die Komplexbildung und Analytik der Wirt-Gast-Komplexe

Mit der Komplexbildung von Gast-Molekülen in Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen gehen Änderungen verschiedener Eigenschaften des Gastes einher. Der Dampfdruck flüchtiger Substanzen wird z. B. durch die Komplexbildung deutlich abgesenkt [1]. Diese Veränderung kann auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Wirt-Molekül und Gast-Molekül zurückgeführt werden und wird in Anwendungen zur Maskierung von Gerüchen genutzt (vgl. Kap. 2.2.6, S. 38). Bei Cyclodextrin-Komplexen mit schlecht wasserlöslichen Gast-Molekülen kann die Konzentration des Gastes in der wässrigen Phase deutlich erhöht werden [1]. Eine Auswirkung der Komplexbildung, die für viele Anwendungen der Cyclodextrine von großer Bedeutung ist, ist der Schutz des Gastes vor chemischen Reaktionen wie z. B. der Oxidation durch den Luftsauerstoff [59]. Die veränderte Reaktivität des Gastes wird besonders deutlich, wenn das Gast-Molekül mit dem oxidationsempfindlichen Molekülteil vollständig in die Kavität eindringt wie z. B. beim Komplex aus Naphthol und β -Cyclodextrin, in dem die Phenol-Gruppe des Naphthol-Moleküls vor der Oxidation geschützt ist [65].

Die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes kann sich auch aktivierend auf die Reaktivität eines eingeschlossenen Gastes auswirken. So wird die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat zu p-Nitrophenolat und Ethansäure durch die Komplexbildung des Esters in α -Cyclodextrin katalysiert. Die Katalyse verläuft über kovalent gebundene Zwischenstufen unter Beteiligung der sekundären Hydroxy-Gruppen im α -Cyclodextrin-Molekül [66]. Solche katalytischen Wirkungen auf Reaktionen wurden intensiv studiert und trugen zum tieferen Verständnis der Enzymkatalyse bei [67]. Die Cyclodextrine eignen sich als Enzymmodelle, auch wenn die Katalysierung der Cyclodextrine weniger spezifisch ist als die von Enzymen [67].

Ein weiterer Effekt bei Reaktionen, denen komplexierte Gast-Moleküle unterliegen, ist die Bildung optisch aktiver Reaktionsgemische, da die chiralen Cyclodextrin-Moleküle Einfluss auf die Enantioselektivität einer Reaktion des eingeschlossenen Gastes nehmen. Das Auftreten optischer Aktivität wird z. B. bei der Hydrolyse eines racemischen Mandelsäureester-Gemisches beobachtet [66].

Das Absorptionsspektrum eines Gast-Moleküls kann sich durch die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen ändern. Häufig werden geringe bathochrome Verschiebungen des Absorptionsmaximums sowie Verbreiterungen von Absorptionsbanden im UV-VIS-Spektrum des Gastes beobachtet [59].

Die verschiedensten Eigenschaftsänderungen bieten viele Möglichkeiten zur Analyse von Wirt-Gast-Komplexen. Mit den analytischen Untersuchungen werden die Aufklärung der geometrischen Verhältnisse im Wirt-Gast-Komplex sowie die Ermittlung der Komplexbildungskonstanten verfolgt. Zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten kann grundsätzlich jede physikalische Eigenschaft der Gast-Komponente genutzt werden, die konzentrationsabhängig ist und sich durch die Komplexbildung ändert [42].

Eine universelle analytische Methode ist die Bestimmung der freien Reaktionsenergie durch kalorimetrische Messungen, da dieses Verfahren unabhängig von den Stoffeigenschaften des Gastes ist [42]. Andere analytische Methoden erfordern spezielle Eigenschaften des Gastes wie z. B. die Farbigkeit. So kann die Komplexbildungskonstante ermittelt werden, wenn die Verschiebung des Absorptionsmaximums im Spektrum des Gastes mit der Konzentration des Cyclodextrins in der Lösung korreliert [68].

Bei Gast-Molekülen, die im UV-VIS-Bereich keine Absorptionsbanden aufweisen, erlauben Sensor-Moleküle, die bei der Komplexbildung eine Änderung der spektroskopischen Eigenschaften zeigen, die Anwendung photometrischer Messungen als Analysemethode [69]. Die Sensor-Moleküle bilden einen Wirt-Gast-Komplex mit Cyclodextrinen, der bei Zugabe des zu untersuchenden Gastes aus der Kavität des Cyclodextrin-Moleküls verdrängt wird. Die freigesetzten Sensor-Moleküle führen zu einer Farbänderung, die im UV-VIS-Spektrum detektierbar ist.

Die Aufnahme von Circular dichroismus-Spektren bietet eine weitere Analysemethode für Gast-Moleküle, die Licht absorbieren. Durch die Komplexierung der achiralen Gast-Moleküle in den chiralen Cyclodextrin-Molekülen wird ein Cotton-Effekt induziert [68]. Diese Methode kann sogar zur Aufklärung der Lage des Gast-Moleküls in der Kavität beitragen, da sich das Vorzeichen des induzierten Cotton-Effekts mit der Ausrichtung des Dipolmoments des Gast-Moleküls in der Cyclodextrin-Kavität ändert [59].

Auch die NMR-Spektroskopie eignet sich zur Aufklärung topographischer Verhältnisse in einem Wirt-Gast-Komplex. Die im Cyclodextrin-Molekül innenliegenden Wasserstoff-Atome H-3 und H-5 (vgl. Abb. 2.5, S. 12) unterliegen bei der Komplexbildung eines Gast-Moleküls in der Kavität einer chemischen Verschiebung. Die räumliche Nähe von Protonen des Cyclodextrin-Moleküls und des Gast-Moleküls, die einen Kern-Overhauser-Effekt erzeugen, kann in der NMR-Spektroskopie ermittelt werden [68].

2.2.6 Anwendungen der Cyclodextrine

In vielen Anwendungen werden die in Kap. 2.2.5 zusammengetragenen Eigenschaftsänderungen durch die Komplexbildung genutzt. An ausgewählten Beispielen soll der Effekt der Komplexbildung näher erläutert werden. Dabei beschränken sich die Beispiele auf die Verwendung der nicht derivatisierten Cyclodextrine.

Mit flüssigen Textilerfrischern (Abb. 2.12) sollen bei der Behandlung von Kleidungsstücken, Gardinen und Polstermöbeln unangenehme Gerüche maskiert werden. Die Textilerfrischer enthalten Cyclodextrine, die Duftstoffe von Essensgerüchen, Rauch und Schweiß komplexieren [70].



Abb. 2.12: Flüssige Textilerfrischer

Die Cyclodextrin-Komplexe werden bei der nächsten Wäsche mit der Waschflotte entfernt. Eine länger anhaltende Wirkung der Geruchsmaskierung erreicht man mit

Cyclodextrinen, die wie das reaktive Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin (vgl. Formel (2.4), S. 22) kovalent an Textilfasern gebunden werden können [71]. Dort können die β -Cyclodextrin-Moleküle unangenehme Gerüche durch Komplexierung der Duftstoffe maskieren oder mit Duftstoffen bzw. mit hautpflegenden Substanzen und Medikamenten z. B. zur Linderung von Neurodermitis beladen werden, die beim Tragen des Kleidungsstückes auf der Haut freigesetzt werden [70, 71].

Bei der Verwendung von Wirt-Gast-Komplexen in Kosmetik-Produkten werden weitere wesentliche Merkmale der Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen genutzt. Von besonders großer Bedeutung ist der effektive Schutz vor der Reaktion mit dem Luftsauerstoff. Viele Wirkstoffe wie z. B. Retinol, das in Produkten der Anti-Aging-Kosmetik verwendet wird und die Zellerneuerung auf der Haut anregt, sind stark oxidationsempfindlich. Durch die Komplexierung des Retinol kann der Abbau durch oxidative Prozesse deutlich abgesenkt werden [72].

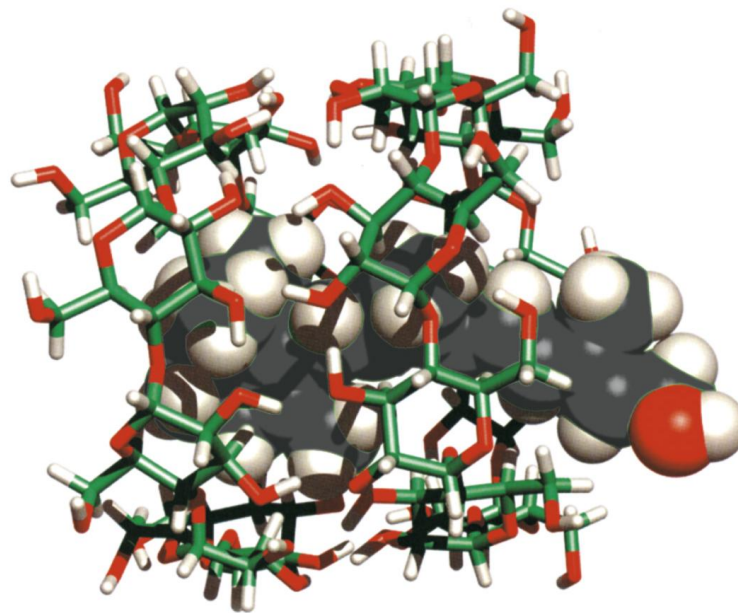


Abb. 2.13: Struktur des 2 : 1 - Komplexes von γ -Cyclodextrin mit Retinol [73]

Das Retinol-Molekül, im Kalottenmodell dargestellt, wird durch zwei γ -Cyclodextrin-Moleküle, Darstellung im Stäbchenmodell, komplexiert.

Neben dem Schutz oxidationsempfindlicher Wirkstoffe vor der Oxidation durch den Luftsauerstoff können durch die Komplexbildung Nebenwirkungen der Gast-Moleküle reduziert werden [73]. In dem γ -Cyclodextrin-Komplex mit Vitamin A-Alkohol (Retinol) (Abb. 2.13) werden die bei erhöhter Dosierung beobachteten Hautirritationen unterdrückt, da die Wirkstoff- γ -Cyclodextrin-

Komplexe erst allmählich durch die natürliche Hautfeuchte dissoziieren. So wird eine kontrollierte Freisetzung des Wirkstoffes und eine Wirkung über einen längeren Zeitraum erreicht [73]. Ähnliche Wirkungen erzielt man durch Komplexierung von Vitamin E und Coenzym Q10, die ebenfalls bedeutende Wirkstoffe der Anti-Aging-Kosmetik sind [74].

Ein weiteres Merkmal neben dem Schutz vor Oxidationen und der kontrollierten Freisetzung kommt bei dem β -Cyclodextrin-Komplex zum Tragen, wenn der Hauptbestandteil Terpinen-4-ol aus dem Teebaumöl in β -Cyclodextrin komplexiert wird [75]. Durch die Komplexierung wird die Flüchtigkeit des Monoterpens deutlich abgesenkt.

Mit der Stabilisierung des Wirkstoffes gegenüber Oxidationen ist eine weitere Verbesserung des Produktes verbunden, da keine Oxidationsprodukte des Terpinen-4-ols gebildet werden, die starke Nebenwirkungen z. B. allergiefördernde Wirkung aufweisen [75]. Solche gegenüber Sauerstoff, Licht und Wärme stabilen Duftstoff-Komplexe könnten auch in der Bauindustrie zum Einsatz kommen. Dabei reicht die Wirkung der eingeschlossenen Duftstoffe von der antimikrobiellen Wirkung bis hin zur Wirkung als Repellens gegen Mücken und andere Insekten [76].

In Anwendungen von Cyclodextrin-Komplexen mit pharmazeutischen Wirkstoffen ist die Erhöhung der Bioverfügbarkeit ein vielgenutzter Effekt der Komplexierung von Wirkstoffen. Schlecht wasserlösliche Wirkstoffe wie z. B. Vitamin D₃ werden so zu wasserlöslichen Komplexen verarbeitet [77]. In vielen Fällen wird das besser wasserlösliche Derivat Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin eingesetzt [1].

Auch die Maskierung von Gerüchen oder vom Geschmack eingeschlossener Substanzen wird in manchen pharmazeutischen Anwendungen genutzt. Der Wirkstoff Allicin, der für den typischen Knoblauchgeruch verantwortlich ist und in Medikamenten wegen seiner positiven Wirkung auf den Cholesterinspiegel und die Blutfettwerte eingesetzt wird, bildet mit β -Cyclodextrin einen geruch- und geschmacklosen Komplex.

In Lebensmitteln werden die durch die Komplexierung veränderten Stoffeigenschaften von Gast-Molekülen genutzt. Die Komplexierung von ungesättigten Fettsäuren führt z. B. zu einem farblosen und geruchlosen Komplex in Pulverform. Diese leicht handhabbaren Pulver kommen in Backwaren zum

Einsatz [18]. Hinzu kommt hier auch der Effekt der Geruchsmaskierung, da die Öle aus stark riechenden Fischölen gewonnen werden

Beim Einsatz der Cyclodextrine in der Lebensmittelverarbeitung ist die molekulare Erkennung von Bedeutung, um unerwünschte Bestandteile aus Lebensmitteln zu entfernen. Bei der Verarbeitung von Pampelmusensaft lässt man den Saft über ein mit β -Cyclodextrin-Molekülen ausgestattetes Polymer laufen, wobei die Bitterstoffe Naringin und Limonin komplexiert werden. Um die gesetzlichen Grenzwerte für die Bitterstoffe einzuhalten, kann so vom Verschneiden mit anderen Säften abgesehen werden [78]. Bei der Herstellung von cholesterinfreien Lebensmitteln wird die Fähigkeit der Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes mit Cholesterin genutzt [57].

Bei der Verwendung der Cyclodextrine in chromatographischen Trennverfahren wie der Hochdruckflüssigkeitschromatographie wird die sehr spezifische molekulare Erkennung gegenüber Enantiomeren genutzt (vgl. S. 34).

In Tab. 2.8 sind die wichtigsten Anwendungsbereiche und die durch die Cyclodextrine erzielten Effekte zusammengefasst.

Tab. 2.8: Übersicht zu Anwendungsbereichen der Cyclodextrine

Anwendung	Effekt der Komplexbildung	Beispiele
Textilien	Geruchsmaskierung	Duftstoff- β -CD
Kosmetika	Stabilisierung gegenüber Sauerstoff kontrollierte Freisetzung unterdrückte Nebenwirkungen	Retinol- γ -CD Retinol- γ -CD Terpinen-4-ol- β -CD
Pharmazie	erhöhte Bioverfügbarkeit Geschmacksmaskierung	Vitamin D ₃ - β -CD Allicin- β -CD
Lebensmittel	Stabilisierung gegenüber Sauerstoff Geruchsmaskierung molekulare Erkennung	Fettsäure- α -CD Fettsäure- α -CD Naringin/Limonin- β -CD Cholesterin- β -CD

2.3 Cyclodextrine in der fachdidaktischen Literatur und in Schulbüchern

Die Stoffklasse der Cyclodextrine und die Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen wurden bisher in fachdidaktischen Zeitschriften wenig berücksichtigt [79 bis 86]. Die erste Veröffentlichung stammt von *B. Lutz* und *V. Müller*, die neben grundlegenden Informationen zu den Cyclodextrinen und Wirt-Gast-Komplexen sieben Experimente präsentieren [79]. Aus didaktischer Sicht machen sie als Schwerpunkt das Entdecken von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aus. Die Experimente zeigen Beispiele für die Anwendung der Cyclodextrine.

In einer weiteren Veröffentlichung verdeutlichen die beiden Autoren anhand von Experimenten, dass sich die Cyclodextrine als stark vereinfachtes Enzym-Modell zur Veranschaulichung des Schlüssel-Schloss-Prinzips eignen [80].

Die dritte Publikation von *B. Lutz* zu Cyclodextrinen widmet sich dem bekanntesten Anwendungsbeispiel der Cyclodextrine. Anhand von Experimenten wird die Wirkungsweise des Textilerfrischers z. B. *Febreze* untersucht [81]. Dabei werden in Experimenten auch Stoffeigenschaften der Cyclodextrine ermittelt.

M. Gröger, *A. Woyke*, *E. K. Kretzer* stellen ihre Publikationen unter dem Schlagwort „Molekulare Zuckertüten“ vor [82]. Sie konzipierten ein Experimentalpraktikum für Schülerinnen und Schüler der Jahrgangsstufe 13 [83] und sammelten Hintergrundinformationen, die in einem Reader zusammengefasst wurden [84]. Die Experimente werden im Science Forum der Didaktik der Chemie an der Universität Siegen angeboten [85].

A. König beschreibt in seinem Artikel das elektroanalytische Verfahren der Cyclovoltammetrie, mit der die Komplexbildung eines Gastes in verschiedenen Oxidationsstufen verfolgt werden kann [86].

In wenigen Schulbüchern für die gymnasiale Oberstufe findet man einen Eintrag im Stichwortverzeichnis [87 bis 90]. Die Cyclodextrine tauchen dabei in unterschiedlichen fachlichen Zusammenhängen auf.

In dem Schulbuch „Chemie SII Stoff-Formel-Umwelt“ [87] aus dem Jahr 1993 wird die Molekülstruktur eines perpentylierten Cyclodextrin-Moleküls (vgl. Abb. 2.8, S. 20) im Zusammenhang mit der Verwendung als stationäre Phase in der enantioselektiven Gaschromatographie abgebildet.

Als Exkurs im Kapitel „Komplexreaktionen“ in „Chemie heute Sekundarbereich II“ [88] werden die Cyclodextrine innerhalb eines historischen Abrisses über die Forschung an Molekülen mit konkaven Hohlräumen erwähnt.

In dem Buch „Chemie im Kontext“ [89] wird im Kontextausschnitt „Clevere Fasern“ der Aspekt der Geruchsabsorption durch Cyclodextrine an der Textiloberfläche angesprochen. Informationen zur Molekülstruktur der Cyclodextrine sind nur auf der dem Buch beigelegten CD-ROM vorhanden.

Ebenfalls im Zusammenhang mit Textilien, jedoch auf Experimenten basierend, kommen die Cyclodextrine in „Chemie 2000+ Gesamtband“ [90] zum Einsatz. Die Wirt-Gast-Komplexe der Cyclodextrine wurden zuvor schon im Zusammenhang mit Kohlenhydraten thematisiert. Dabei steht der Slogan „kleinste Kosmetikkoffer der Welt“ und somit die Komplexierung von Wirkstoffen wie Retinol, Vitamin E und Coenzym Q10 im Mittelpunkt.

In den meisten Publikationen wird vor allem der Anwendungsbezug der Cyclodextrine betont. Um die in den Experimenten zu beobachtenden Phänomene erklären und Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften entdecken zu können, fehlen in vielen Fällen gute Veranschaulichungen der Molekülstruktur der Cyclodextrine. Unter den Schulbüchern bieten nur [87, 90] vollständige Abbildungen der Molekülstrukturen.

3 Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

Die fachwissenschaftlichen Untersuchungen konzentrieren sich auf β -Cyclodextrin-Komplexe mit Iod (Kap. 3.1), Phenolphthalein (Kap. 3.2), 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz (Kap. 3.3) und Natriumlaurylethersulfaten bzw. Cocosamidopropylbetain (Kap. 3.5) sowie dem γ -Cyclodextrin-Komplex mit Spiropyran (Kap. 3.4).

Die Darstellung der didaktischen Überlegungen zu diesen Komplexen und weiteren Experimenten mit Cyclodextrinen sowie zusätzlichen Materialien erfolgt in Kap. 3.6.

3.1 Komplexierung von Iod

Die Fähigkeit der Cyclodextrine zur Komplexierung von Iod hat zur Entdeckung der „Schardinger Dextrine“ (vgl. Kap. 2.1.1, S. 3) beigetragen. Ein Ergebnis der Experimente, die *F. Schardinger* zur Hypothese von neuartigen Produkten des enzymatischen Abbaus von Stärke bewogen hatten, war das Auftreten zwei verschiedener Addukte der später als α -Cyclodextrin und β -Cyclodextrin bezeichneten Stärke-Abbauprodukte mit Iod [6]. Heute ist bekannt, dass es sich bei den dunkelblauen Kristallen, die der Mikrobiologe erhielt, um den Iod- α -Cyclodextrin-Komplex gehandelt haben muss. Der Iod-Komplex mit β -Cyclodextrin bildet dunkelbraune, nadelförmige Kristalle [58] (vgl. Abb. 3.2, S. 47).

Anhand des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes lässt sich ein wichtiges strukturelles Merkmal der Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen zeigen. Die komplexierte Gast-Komponente besitzt im Komplex andere Stoffeigenschaften, was beim Iod- β -Cyclodextrin-Komplex auf starke Wechselwirkungen zwischen Iod und β -Cyclodextrin schließen lässt.

3.1.1 Herstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes

Eine erste Versuchsvorschrift findet sich bei *F. Cramer*, der die Wirt-Gast-Komplexe aus einer warmen, wässrigen Lösung aus Kaliumiodid, Iod und α -Cyclodextrin bzw. β -Cyclodextrin als Niederschläge gewann. Die dunkelblaue

Farbe des Iod- α -Cyclodextrin-Komplexes ist mit dem Befund zu erklären, dass der Abstand zweier Iod-Atome bzw. der Abstand zwischen einem Iod-Atom und einem Iodid-Ion in diesem Komplex durchgängig 3,06 Å beträgt. Damit weicht der Abstand deutlich von dem Abstand in einem Iod-Molekül (2,66 Å) ab [58].

F. Cramer interpretierte dieses Ergebnis damit, dass die „Molekül Grenzen verwischt werden und die einzelnen Moleküle in einer langen Jod- (bzw. Polyjodid-)Kette aufgehen, in der formal jedes Jodatome mit seinen Nachbarn durch ein Elektron verbunden ist.“ [58]. Im α -Cyclodextrin-Komplex sind also Iod-Moleküle und Iodid-Ionen beteiligt¹¹. Diese als „blaues Iod“ bezeichnete Iodmodifikation ist im Iod- β -Cyclodextrin-Komplex nicht vorzufinden. Die Delokalisation von Elektronen erfolgt hier nicht wie im Komplex mit α -Cyclodextrin, so dass hier anstatt der blauen eine braune Farbe zu beobachten ist [58].

Für den aus einer mit β -Cyclodextrin versetzten Kaliumiodid-Iod-Lösung gewonnenen Komplex wird die stöchiometrische Zusammensetzung $(\beta\text{-CD})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ formuliert [91]. Das Heptaidodid-Ion I_7^- setzt sich aus $\text{I}_2 \cdot \text{I}_3^- \cdot \text{I}_2$ zusammen. Anders als im α -Cyclodextrin-Komplex liegt in der größeren Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls keine lineare Polyiodid-Kette vor (Abb. 3.1).

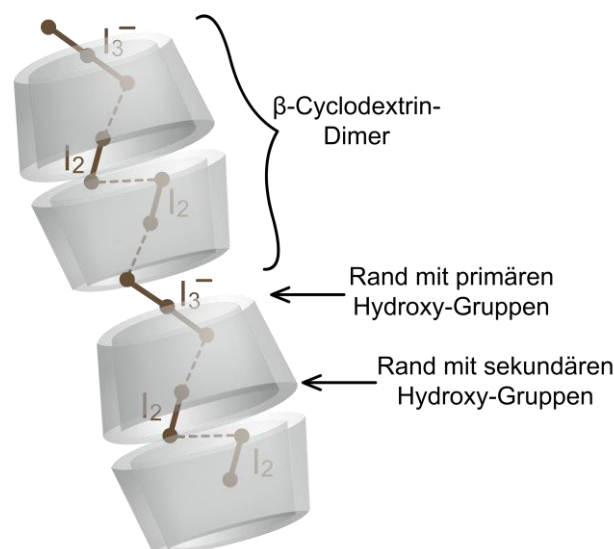


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes mit der Anordnung der Polyiodid-Ionen und Iod-Moleküle (in Anlehnung an [91])

¹¹ Der Einfachheit halber wird nicht der vollständige Name Iod-Kaliumiodid- α -Cyclodextrin-Komplex sondern vereinfacht Iod- α -Cyclodextrin-Komplex formuliert. Analoges gilt für den Komplex von Iod und Iodid mit β -Cyclodextrin.

Die Bindungslängen in den Triiodid-Ionen und in den Iod-Molekülen sind im β -Cyclodextrin-Komplex zwar größer als die Bindungslängen der nicht komplexierten Spezies, aber sie unterscheiden sich von der Iod-Polyiodid-Kette im Iod- α -Cyclodextrin-Komplex. Im Iod- β -Cyclodextrin-Komplex lassen sich Triiodid-Ionen und Iod-Moleküle erkennen. Da die Abstände zwischen den Triiodid-Ionen und den Iod-Molekülen aber kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, kommt es zu geringfügigen Wechselwirkungen der Ionen und Moleküle. Zwischen zwei Iod-Molekülen ist der Abstand größer als die Summe der van-der-Waals-Radien, so dass von $I_2 \cdot I_3^- \cdot I_2$ -Einheiten gesprochen werden kann. Diese Tatsache erklärt auch den farblichen Unterschied der Komplexe mit α -Cyclodextrin bzw. β -Cyclodextrin. Im β -Cyclodextrin-Komplex kommt es nicht zur Delokalisation der Ladungen und zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums [91].

Die β -Cyclodextrin-Moleküle bilden Dimere mit einer Kopf-an-Kopf-Anordnung, bei der sich die Molekülränder mit den sekundären Hydroxy-Gruppen gegenüberliegen (Abb. 3.1). Zu den benachbarten β -Cyclodextrin-Dimeren bestehen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen über die primären Hydroxy-Gruppen an den Kohlenstoffatomen C-6 der Glucose-Einheiten. Die Kalium-Ionen befinden sich umgeben von Hydratwasser zwischen den β -Cyclodextrin-Dimeren oder außerhalb des Komplexes [91].

Die Vorschrift zur Herstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes aus [58] dient als Experimentiergrundlage in der frühesten Publikation in einer fachdidaktischen Zeitschrift im Jahr 1990 [79]. Ebenfalls mit Bezug auf die Vorschrift aus [58] nehmen auch andere Autoren den Versuch zur Herstellung des Iod-Cyclodextrin-Komplexes in fachdidaktische Artikel auf [82, 86].

Der Iod-Cyclodextrin-Komplex wurde dann insofern untersucht, als dass er im Reagenzglas erhitzt wurde. Dabei entwickelte sich nach kurzer Zeit ein violetter Dampf oberhalb des Feststoffes. Dieses Ergebnis führte bei [82] in Verbindung mit der Beobachtung, dass sich die Kristallformen von β -Cyclodextrin und dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex deutlich unterscheiden, zu der Schlussfolgerung, dass durch das Erwärmen gebundenes Iod freigesetzt wird.

Um das Beispiel des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes nicht nur auf das historische Ergebnis zu beschränken, sondern auch zur Verdeutlichung eines strukturellen Merkmals von Wirt-Gast-Komplexen mit β -Cyclodextrin zu verwenden, wurde das Experiment erweitert. Die didaktischen Überlegungen sind im Folgenden nur

angedeutet. Eine ausführliche Darstellung des didaktischen Potenzials des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes beim Einsatz in der Lehre folgt in Kap. 3.6.2.2 (S. 123).

3.1.2 Maskierung des Iods im Iod- β -Cyclodextrin-Komplex

Die violetten Dämpfe, die sich aus dem Komplex bei Wärmeeinwirkung entwickeln lassen, können nicht allein als Nachweis für die Komplexbildung gelten, denn auch aus Iod-Kristallen steigen beim Erwärmen die typischen violetten Iod-Dämpfe auf. Die Betrachtung der Kristalle gibt hingegen einen Hinweis auf das Vorliegen eines Komplexes, da sich die Kristallform des Komplexes deutlich von der des β -Cyclodextrins unterscheidet. In Abb. 3.2 sind die Kristalle des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes im Vergleich zu β -Cyclodextrin-Kristallen zu sehen, die aus einer gesättigten Lösung auskristallisiert wurden.

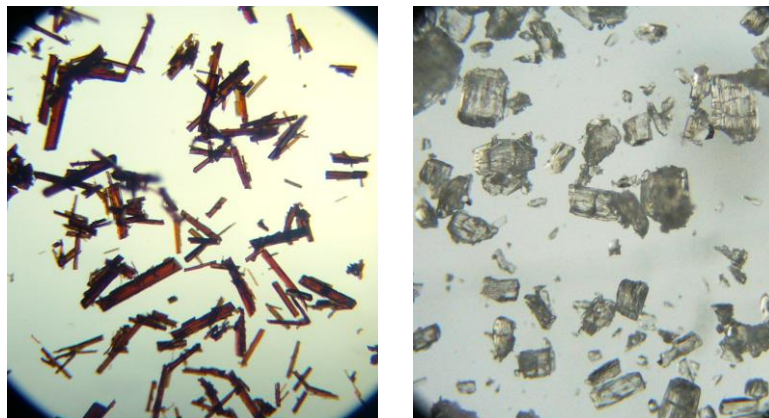


Abb. 3.2: Kristalle des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes (links) und β -Cyclodextrin-Kristalle (rechts)

Die Komplex-Kristalle werden nach der Vorschrift in Kap. 4.2.1 (S. 149) gewonnen, die [82] entlehnt ist. Beim Absaugen der Kristalle wird mit besonders viel Wasser gespült. Um die Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex erfolgreich durchführen zu können, muss solange mit Wasser gewaschen werden, bis sich im Waschwasser durch Zugabe von Stärke-Lösung kein Iod mehr nachweisen lässt. Anschließend werden die Kristalle in einem Exsikkator über Kieselgel in einem Wasserstrahlpumpen-Vakuum getrocknet.

Der Nachweis der Maskierung von Iod gründet auf der Überlegung, dass sich Iod im Wirt-Gast-Komplex nicht mehr über die Iod-Stärke-Reaktion erfassen lassen

sollte. Gibt man zu den getrockneten Kristallen eine Stärke-Lösung, so ist unmittelbar nach Zugabe der Lösung keine Blaufärbung zu beobachten (Bild 1a in Abb. 3.3). Erst wenn die Suspension aus den Iod- β -Cyclodextrin-Kristallen und der Stärke-Lösung einige Minuten lang kräftig geschüttelt wird, ist eine Blaufärbung zu beobachten (Bild 1b in Abb. 3.3). Die Blaufärbung wird mit der Zeit intensiver. Führt man den Versuch mit den Kristallen durch, die gerade abgesaugt und noch nicht getrocknet wurden, dann fällt die Iod-Stärke-Reaktion augenblicklich positiv aus. Diese Erkenntnisse lassen sich mit den Gleichgewichten erklären, die bei der Bildung und Dissoziation beteiligt sind (Formel (3.1)).

Bei der Bildung des Komplexes liegen die Iod- und Iodid-Ionen sowie die β -Cyclodextrin-Moleküle in Lösung vor, aus der bei Abkühlen der Lösung ein brauner Niederschlag ausfällt. Dabei bildet sich der Komplex mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\beta\text{-CD})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Die in Kap. 2.2.3 (S. 30) beschriebenen Schritte bei der Komplexbildung enden mit der Rekonstruktion der Hydrathülle um die Cyclodextrin-Moleküle und Teile des Wirt-Moleküls, die aus der Kavität herausragen [59, 60].



G := Gast, CD := Cyclodextrin, [G-CD] := Gast-Cyclodextrin-Komplex

Löst man den Komplex in Wasser, ändert sich die Hydrathülle um den Komplex. Dieser erste Schritt des Lösevorgangs führt zu Konformationsänderungen in den β -Cyclodextrin-Molekülen, wodurch sich auch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast verändern. Durch die Zugabe von Wasser kann sich also das Gleichgewicht zwischen Komplex, freiem Wirt und Gast einstellen. Die aus dem Komplex freigesetzten und in Wasser gelösten Iod-Moleküle können dann die Iod-Stärke-Einschlussverbindung bilden, die die Blaufärbung der Lösung hervorruft.

3.1.3 Rolle des Wassers bei der Bildung und Dissoziation von Iod- β -Cyclodextrin-Komplexen

Dass das Wasser eine entscheidende Rolle bei der Komplexdissoziation spielt, kann mit weiteren Nachweisen gezeigt werden. Dazu versetzt man in zwei Reagenzgläsern jeweils gleiche Mengen des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes mit Heptan bzw. Wasser und schüttelt einige Minuten lang (Bild 2a und 3a in Abb. 3.3). Die wässrige Phase wird mit Heptan überschichtet und dann leicht geschüttelt (Bild 3a in Abb. 3.3).

Während sich die Heptan-Phase im Reagenzglas mit dem Zwei-Phasen-System violett verfärbt, bleibt das Heptan im anderen Reagenzglas auch noch 24 Stunden nach der Zugabe farblos (Bild 2b in Abb. 3.3).

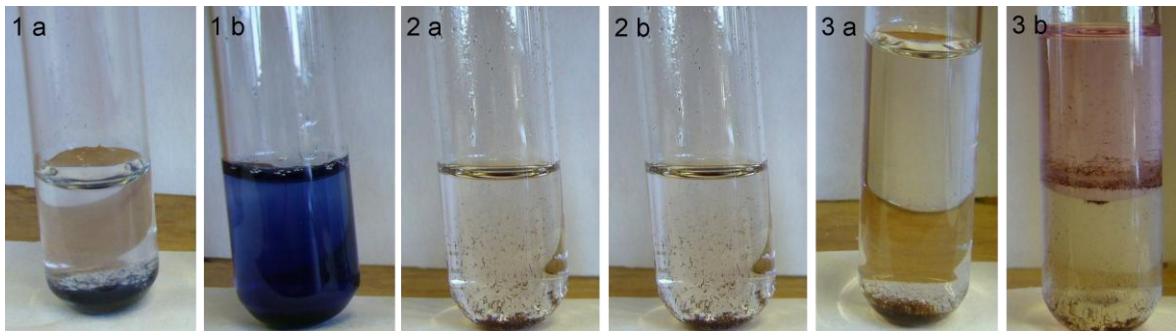


Abb. 3.3: Ergebnisse der Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex unmittelbar nach Zugabe des Lösemittels (jeweils Bild a) und acht Minuten später (jeweils Bild b)
(1) Komplex und Stärke-Lösung
(2) Komplex und Heptan
(3) Komplex, Wasser und Heptan

Diese Ergebnisse zeigen einmal mehr, dass im Komplex kein freies Iod vorliegt, denn dieses würde sich in Heptan lösen und zur Violett-färbung führen. Im Reagenzglas mit Wasser und Heptan (Bilder 3a und 3b in Abb. 3.3) erfolgt die Komplexdissoziation durch Zugabe des Wassers. Das freigesetzte Iod geht in die Heptan-Phase über. Es darf nur leicht geschüttelt werden, weil die Emulsion aus Wasser und Heptan durch β -Cyclodextrin stabilisiert wird und sich dann nur sehr langsam wieder entmischt.

3.1.4 Zusammenfassung

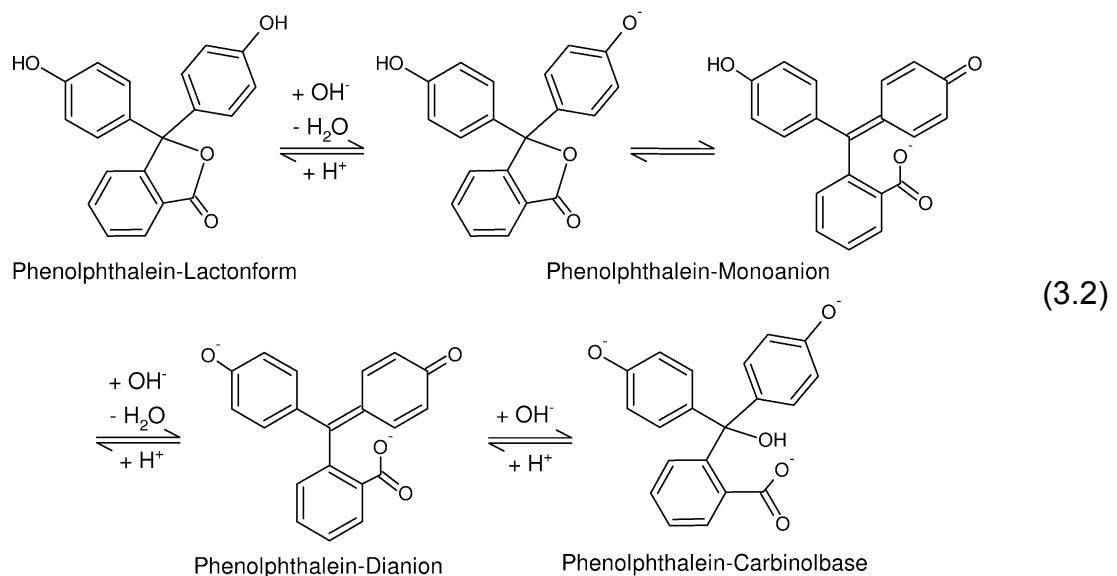
Mit diesen Experimenten wird die Komplexierung eines Gastes über das Ausbleiben typischer Nachweise für den Gast erbracht. Dabei gelangt man zusätzlich zu der Erkenntnis, dass das Wasser bei der Komplexbildung und Komplexdissoziation eine entscheidende Rolle spielt. Der seit hundert Jahren bekannte Iod- β -Cyclodextrin-Komplex kann in Verbindung mit den neu entwickelten Experimenten also zur Erschließung wesentlicher struktureller Merkmale von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen sowie der Reaktionsbedingungen für ihre Bildung und Dissoziation herangezogen werden.

Die veränderten Eigenschaften von Gast-Komponenten und die Beeinflussung der kontrollierten Freisetzung derselben durch Wasser können in Anwendungen zur Verbesserung von Produkten führen. So wird beispielsweise der Anti-Aging-Wirkstoff Retinol durch die Komplexierung vor Oxidation geschützt, bis der Wirkstoff bei der Applikation durch die Hautfeuchtigkeit freigesetzt wird (vgl. Kap. 2.2.6, S. 38).

3.2 Komplexierung von Phenolphthalein

3.2.1 Bildung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes

Lässt man eine alkalische und damit magentafarbene Phenolphthalein-Lösung in β -Cyclodextrin-Lösung tropfen, so verschwindet die Farbe unmittelbar beim Zutropfen. Die Entfärbung ähnelt der Beobachtung bei der Titration einer Säure mit einer Lauge unter dem Zusatz von Phenolphthalein als pH-Indikator. Dort bildet sich die Magentafärbung allerdings erst beim Eintritt der Lauge in die saure Lösung. Die Färbung verschwindet dann aber augenblicklich wieder, solange die Lösung sauer bis leicht alkalisch ist. Das Phenolphthalein-Molekül liegt in der Lactonform vor, die kein sichtbares Licht absorbiert (vgl. Formel (3.2)).



Durch Erhöhung des pH-Wertes bilden sich in wässriger Lösung zunächst das Phenolphthalein-Monoanion und dann das Phenolphthalein-Dianion, das aufgrund des Chromophors und der nahezu planaren Anordnung der Ringe um das zentrale sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-Atom Licht absorbiert. Die alkalische Phenolphthalein-Lösung ist stark magentafarben.

Die Entfärbung der alkalischen Phenolphthalein-Lösung in der β -Cyclodextrin-Lösung ist jedoch nicht auf die Bildung des Lactons in der zunächst nur schwach alkalischen Lösung zurückzuführen. Um dies überzeugend zeigen zu können, wird der Versuch nicht nur mit einer β -Cyclodextrin-Lösung, sondern auch mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers durchgeführt (Abb. 3.4). Zunächst wird

durch Kontrolle mit pH-Papier nachgewiesen, dass beide Lösungen neutral sind. Dann werden parallel gleiche Volumina der alkalischen Phenolphthalein-Lösung zur β -Cyclodextrin-Lösung bzw. zum destillierten Wasser gegeben. Schon nach einigen Tropfen ist eine leichte rosa Verfärbung im Becherglas mit dem destillierten Wasser zu beobachten, während die β -Cyclodextrin-Lösung farblos bleibt. Nach Zugabe von jeweils 5 mL alkalischer Phenolphthalein-Lösung zu 20 mL β -Cyclodextrin-Lösung bzw. destilliertem Wasser wird der pH-Wert erneut kontrolliert. Der pH-Wert beider Lösungen ist durch Zugabe von 5 mL der alkalischen Phenolphthalein-Lösung auf pH 12 angestiegen.

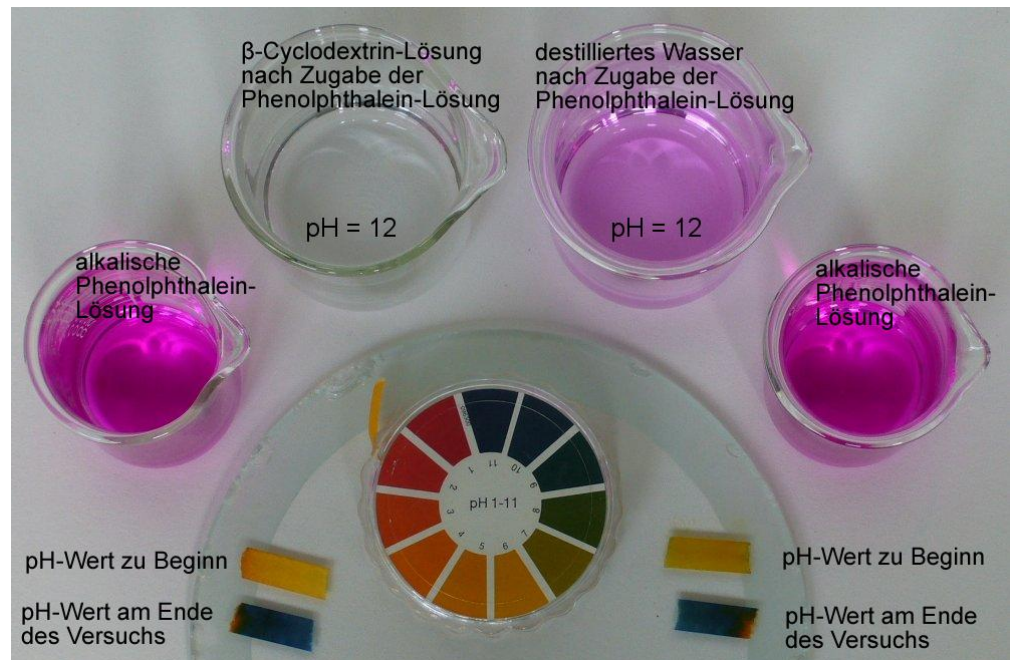


Abb. 3.4: Ergebnis des Basisexperiments zur Bildung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes

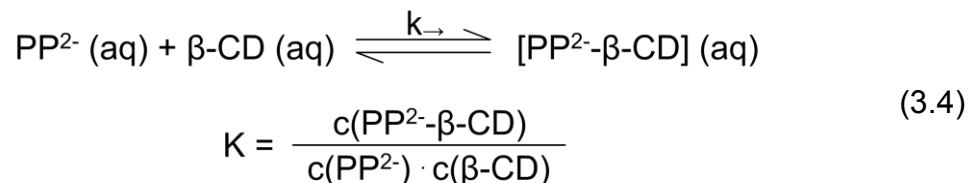
Bei dem pH-Wert ($\text{pH} \approx 12$) ist in der Vergleichsprobe mit Wasser die Farbe, die durch das Phenolphthalein-Dianion hervorgerufen wird, deutlich zu sehen. Die Färbung einer Indikator-Lösung wird für das menschliche Auge sichtbar, wenn die Konzentration der gefärbten Form das Zehnfache der Konzentration der farblosen Form beträgt [90]. Nach der *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung (Formel (3.3)) ist dies für $\text{pH} = \text{pK}_s + 1$ der Fall.

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \frac{c(\text{konjugierte Base})}{c(\text{Säure})} \quad (3.3)$$

Der pK_S -Wert für das Phenolphthalein-Dianion, die konjugierte Base zum Phenolphthalein in Lactonform, beträgt 9,5 [92], so dass eine deutliche Färbung ab einem pH-Wert von 10,5 zu sehen ist. Dieser pH-Wert ist in den 20 mL der jeweiligen Lösung schon durch Zugabe von zwei Tropfen der alkalischen Phenolphthalein-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, erreicht.

Die Beobachtungen zu dem in Abb. 3.4 dargestellten Versuch führen zu dem Schluss, dass β -Cyclodextrin an der Entfärbung des Phenolphthaleins beteiligt ist. Es ist zu vermuten, dass sich ein Wirt-Gast-Komplex von Phenolphthalein und β -Cyclodextrin gebildet hat.

K. Taguchi findet für den Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex die Stöchiometrie 1 : 1 und ermittelt für die Bildung des Komplexes (vgl. Formel (3.4)) eine sehr hohe Reaktionsrate von $k_{\rightarrow} = 3,7 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [93].



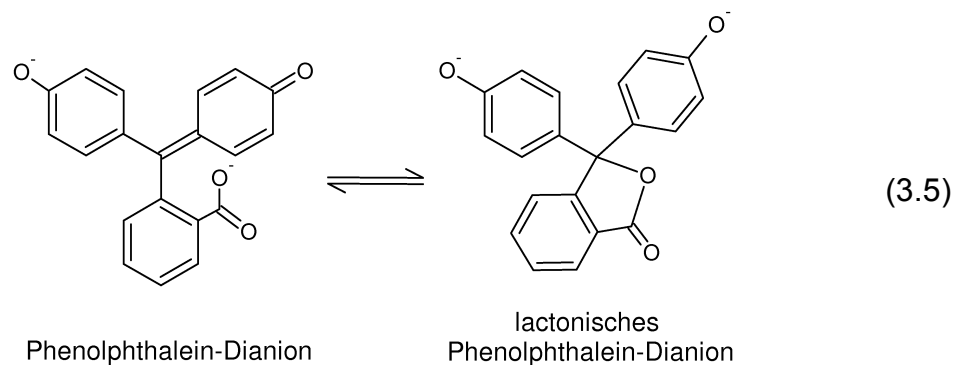
Weitere Experimente zeigen, dass nach Zugabe von 10 mL der alkalischen Phenolphthalein-Lösung eine leichte Rosafärbung zu beobachten ist. Durch diese Verfärbung der Lösung wird angezeigt, dass keine weitere Bindung des Phenolphthaleins im β -Cyclodextrin mehr erfolgt.

Die Entfärbung der alkalischen Phenolphthalein-Lösung in β -Cyclodextrin-Lösung macht man sich in der Analytik zunutze, um die Menge an β -Cyclodextrin spektrophotometrisch zu bestimmen [94]. So kann auch die Beladungsdichte einer mit β -Cyclodextrin ausgerüsteten Textilfaser (vgl. Kap. 2.2.6, S. 38) ermittelt werden [95]. Die spektrophotometrische Bestimmung durch Abnahme der Extinktion einer alkalischen Phenolphthalein-Lösung ist allerdings nicht unproblematisch und fehlerbehaftet, da sich die Extinktion der alkalischen Phenolphthalein-Lösung mit der Zeit deutlich ändert [96]¹². In alkalischer Lösung bildet sich bei ausreichender Hydroxid-Ionen-Konzentration aus dem

¹² *A. Bereck et al.* haben für die quantitative Bestimmung von β -Cyclodextrin auf Baumwolle eine Methode entwickelt, bei der die Komplexbildung von Ferrocen genutzt wird. Die Bestimmung des Eisen(II)-Gehalts in dem 1 : 1 - Komplex aus Ferrocen und β -Cyclodextrin auf nasschemischem Weg ermöglicht die quantitative Auswertung [97].

Phenolphthalein-Dianion die Carbinolbase des Phenolphthaleins (vgl. Formel (3.2), S. 51), was zur Abnahme der Konzentration des Phenolphthalein-Dianions und damit zur Intensitätsabnahme der Magentafärbung der Lösung führt. Dies lässt sich sogar makroskopisch beobachten. Deshalb soll die alkalische Phenolphthalein-Lösung für das oben beschriebene Experiment erst kurz vor der Durchführung des Versuchs angesetzt werden.

Das Experiment mit den prägnanten Beobachtungen wirft die Frage auf, wie die Entfärbung des Phenolphthaleins auf molekularer Ebene zu erklären ist. Erste Versuche zur Aufklärung der geometrischen Verhältnisse in dem Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex gehen auf *K. Taguchi* aus dem Jahr 1986 zurück [93]. Die Ergebnisse von ^{13}C -NMR-Spektren des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes in wässriger, alkalischer Lösung führen zu der Formulierung einer bis dahin unbekanntenen Molekülstruktur des Phenolphthalein-Dianions im Komplex.



Durch die Komplexierung des Phenolphthaleins in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls komme es nach *K. Taguchi* zu einer Verdrehung am zentralen Kohlenstoff-Atom und zur Bildung eines zweiten Phenolat-Rings bei gleichzeitiger Bildung eines Lactons (vgl. Formel (3.5)).

Der Wert der Komplexdissoziationskonstante, der mit $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei 20°C sehr gering ausfällt, lässt auf einen stabilen Wirt-Gast-Komplex schließen. Diese Feststellung veranlasst *K. Taguchi* zu der Hypothese eines dreifachen Kontakts des Gast-Moleküls Phenolphthalein zum β -Cyclodextrin-Molekül [93].

Vor allem bezüglich der Konstitution und Konformation des komplexierten Phenolphthalein-Molekül-Ions gibt es unterschiedliche Auffassungen. Während *N. Yoshida* et al. annehmen, dass es sich um das lactonische Phenolphthalein-

Monoanion in dem Komplex handelt, vertreten *A. Buvári* und *L. Barcza* die These, in dem Komplex liege das Phenolphthalein-Dianion in einer verdrillten Form vor, und stützen sie mit Ergebnissen aus UV-VIS- und Circular dichroismus-Spektren [98]. Sie konkretisieren den dreifachen Kontakt zwischen β -Cyclodextrin-Molekül und Phenolphthalein-Dianion. In Abb. 3.5 sind die von *A. Buvári* und *L. Barcza* beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt [98].

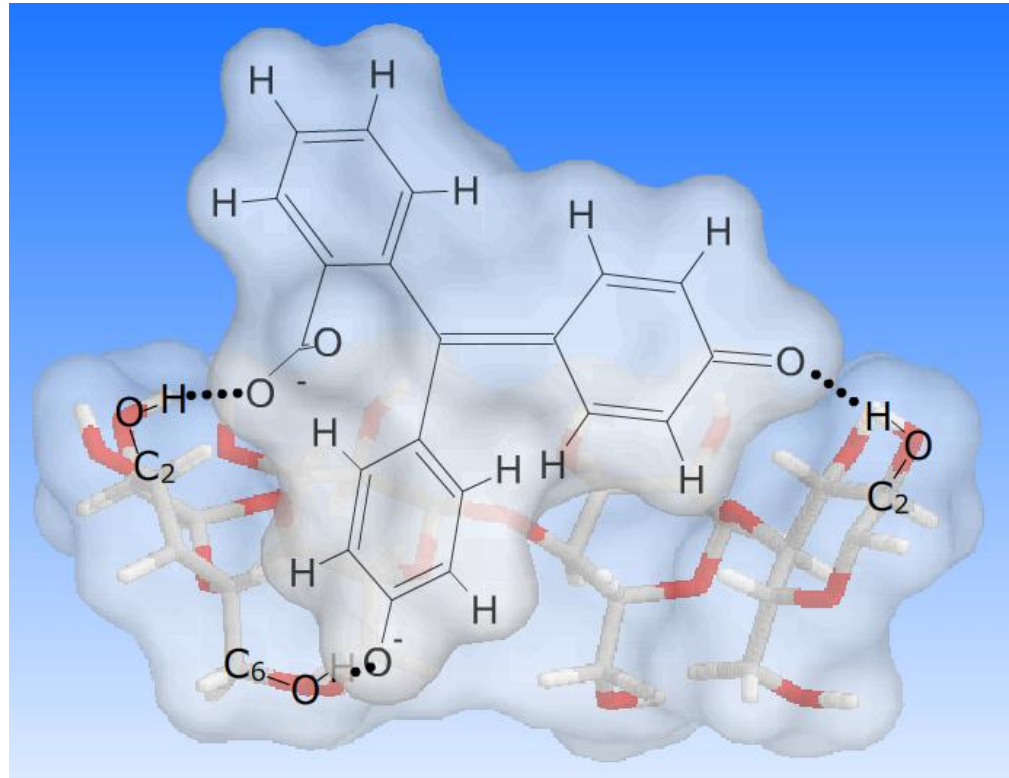


Abb. 3.5: Darstellung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes im Modell. Das β -Cyclodextrin-Molekül ist im kombinierten Stäbchen-/Oberflächenmodell dargestellt, das verdrillte Phenolphthalein-Dianion ist im Oberflächenmodell mit Valenzstrichformel abgebildet. Die drei Wasserstoffbrückenbindungen sind durch Punkte verdeutlicht.

Ihre Schlussfolgerungen beinhalten auch die Annahme, dass ein phenolischer Ring des Phenolphthalein-Dianions in die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls eintaucht. Eine klare Gegenposition zu *K. Taguchi* beziehen die Autoren bezüglich der Veränderung der Molekülstruktur des Phenolphthaleins durch die Komplexbildung. Die starken zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sollen zwar zu einer Veränderung der Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms von einer sp^2 -Hybridisierung zu einer sp^3 -Hybridisierung führen, es komme jedoch nicht zur Bildung des cyclischen Esters. Das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff-

Atom, das ein Carbenium-Ion darstellt, könne sich über Wechselwirkungen mit einem Wasser-Molekül stabilisieren [98].

Um diese zum Teil widersprüchlichen Aussagen zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex zu überprüfen, werden $^1\text{H-NMR}$ -Studien zu diesem Wirt-Gast-Komplex durchgeführt.

3.2.2 $^1\text{H-NMR}$ -Studien zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

Auch wenn über den Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex schon einiges bekannt ist, sollen die eigenen $^1\text{H-NMR}$ -Studien zu folgenden Hypothesen Ergebnisse liefern:

1. Es bildet sich ein Wirt-Gast-Komplex des Phenolphthalein-Dianions mit β -Cyclodextrin.
2. Das Gast-Molekül Phenolphthalein liegt in dem Wirt-Gast-Komplex als Dianion vor.
3. In dem komplexierten Phenolphthalein-Dianion kommt es zu einer Verdrillung der Arylringe um das zentrale Kohlenstoff-Atom.

3.2.2.1 Ermittlung von Diffusionskonstanten mittels NMR-Spektroskopie

Bevor die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Komplexes und der Einzelkomponenten ausgewertet werden, die genauere Informationen über die Molekülstruktur des Gast-Moleküls Phenolphthalein und die intermolekularen Wechselwirkungen im Wirt-Gast-Komplex geben, soll die Bildung des Komplexes mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden.

Dazu werden an dem NMR-Spektrometer Spin-Echo-Experimente mit gepulsten Feldgradienten durchgeführt. Als Ergebnis erhält man Diffusionskonstanten, die die Geschwindigkeit der Diffusion der untersuchten Teilchen-Sorte in der Lösung angibt.

Die Diffusionskonstante D ist theoretisch mit der *Stokes-Einstein*-Gleichung zu bestimmen [99]. Im Zähler stehen die *Boltzmann*-Konstante k_B und die Temperatur T . Im Nenner steht der Ausdruck für den Reibungskoeffizienten, der

von der Viskosität der Lösung η und dem Radius der Molekülsphäre r abhängig ist.

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.6)$$

Demnach müsste das kleinere Phenolphthalein-Molekül-Ion eine größere Diffusionskonstante aufweisen als das β -Cyclodextrin-Molekül. Durch die Komplexbildung des Phenolphthalein-Dianions in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls müsste sich seine Diffusionskonstante ändern und sich der des β -Cyclodextrins annähern. Die Diffusionskonstante des β -Cyclodextrins dürfte sich durch die Zugabe von Phenolphthalein nicht oder nur geringfügig verändern.

Für die Messungen der Diffusionskonstanten werden die in Tab. 4.6 (S. 153) dokumentierten Einwaagen vorgenommen. Die Lösungen enthalten vergleichbare Mengen β -Cyclodextrin, Phenolphthalein, Natriumdeuteriooxid bzw. Wasser wie die Lösungen, die zur Aufnahme der weiteren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Kap. 4.3.2.1 und Kap. 4.3.2.2, S. 151) verwendet werden. In der Lösung mit Phenolphthalein und β -Cyclodextrin liegt das Phenolphthalein im Überschuss vor, so dass die Lösung stark magentagefärbt ist. Bei der Konzentration an Phenolphthalein, bei der die β -Cyclodextrin-Lösung aufgrund der Komplexbildung des Phenolphthaleins farblos ist, sind die Signale im Spektrum zu schwach. Deshalb muss ein Überschuss an Phenolphthalein zur β -Cyclodextrin-Lösung hinzugegeben werden.¹³

Tab. 3.1: Diffusionskonstanten von β -Cyclodextrin und Phenolphthalein

β -Cyclodextrin-Lösung	Phenolphthalein-Lösung	Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung	
$D(\beta\text{-CD}) =$	$D(\text{PP}^{2-}) =$	$D(\beta\text{-CD}) =$	$D(\text{PP}^{2-})$
$\frac{2,6}{[10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]}$	$\frac{3,8}{[10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]}$	$\frac{2,5}{[10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]}$	$\frac{2,6}{[10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]}$

Die ermittelte Diffusionskonstante von β -Cyclodextrin ist mit der in [100] angegebenen von $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ vergleichbar.

¹³ Diese Tatsache muss bei der Interpretation der Signale des Phenolphthaleins in Kap. 3.2.2.3 (S. 60) berücksichtigt werden.

Die gemessenen Diffusionskonstanten (Tab. 3.1) bestätigen die Vermutungen über die Änderungen der Diffusionskonstanten. Die Konstante für β -Cyclodextrin bleibt durch die Zugabe von Phenolphthalein praktisch unverändert, während das Phenolphthalein in der Lösung ohne β -Cyclodextrin schneller diffundiert als in der Lösung mit β -Cyclodextrin.

Könnten Spektren von einer Lösung aufgenommen werden, bei der die Konzentration an Phenolphthalein nur so hoch ist, dass die Lösung noch farblos ist, müsste der Unterschied noch deutlicher ausfallen. In der Lösung, die für die Messung verwendet wurde, lag Phenolphthalein im Überschuss vor. In diesem Fall ist nur ein Teil des Phenolphthaleins im Komplex gebunden.

Die Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass sich ein Wirt-Gast-Komplex gebildet hat, bei dem das Phenolphthalein-Dianion in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls komplexiert wird.

3.2.2.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von β -Cyclodextrin-Lösungen

Als Grundlage für die Zuordnung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplex-Lösung werden zunächst $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösungen des Wirtes β -Cyclodextrin, des Gastes Phenolphthalein und der Komplex-Lösung aufgenommen.

Wenn eine Komplexierung des Phenolphthaleins-Dianions in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls erfolgt, dann ist eine Verschiebung der inneren Protonen H-3 und H-5 im β -Cyclodextrin-Molekül (vgl. Kap. 2.2.5, S. 36) zu erwarten [101]. Unterliegt nur das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Protons H-3 einer Verschiebung, dann taucht das Gast-Molekül nur leicht in die Kavität ein. Wenn für beide Arten der inneren Protonen eine Verschiebung der Signale zu beobachten ist, ist dies auf ein tiefes Eindringen des Gast-Moleküls in die Kavität zurückzuführen, da die Komplexbildung an der größeren Öffnung des β -Cyclodextrin-Moleküls stattfindet [32].

Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte an einem Bruker DRX 500 MHz NMR-Spektrometer. Die Lösungen wurden zeitnah zu den Messungen hergestellt. Bei der Probenvorbereitung lässt sich trotz zügigen Arbeitens nicht vermeiden, dass sich in den Proben Spuren von Wasser befinden. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft der Natronlauge (NaOD in D_2O) wird der Eintrag von Wasser bei Verwendung der Lauge verstärkt. Durch Protonenaustausch bildet

sich in der Lösung teildeutertes Wasser HDO, das ein starkes Signal bei 4,7 ppm bis 4,8 ppm verursacht. Durch Vorsättigung wird dieses Signal zum Teil unterdrückt.

Die Spektren der β -Cyclodextrin-Lösungen zeigen eindeutige Signale für sieben Protonen. Die Glucose-Einheiten im β -Cyclodextrin-Molekül sind demnach untereinander chemisch äquivalent [102]. Andernfalls würden sich Signale für jedes einzelne der 70 Protonen in einem β -Cyclodextrin-Molekül ergeben.

Vergleicht man die Signale der Protonen des β -Cyclodextrin-Moleküls in der neutralen, wässrigen Lösung mit den Werten in [101] (vgl. Tab. 3.2), so sind alle Signale um circa 0,4 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Da alle Signale gleichermaßen von den Literaturdaten abweichen und sich die Multiplizitäten der Signale gleichen, können die Signale den Protonen im β -Cyclodextrin-Molekül zugeordnet werden. Nur die Signale für die Protonen H-5, H-6a und H-6b sind nicht eindeutig voneinander getrennt.

Tab. 3.2: Chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von β -Cyclodextrin in D_2O bzw. $\text{NaOD/D}_2\text{O}$ im Vergleich zu Angaben in [101]

	δ (H-1) [ppm]	δ (H-2) [ppm]	δ (H-3) [ppm]	δ (H-4) [ppm]	δ (H-5) [ppm]	δ (H-6) [ppm]
Angabe in [101]	4,68	3,26	3,58	3,19	3,47	3,49
β -CD in D_2O	5,09	3,67	3,99	3,61	3,89	
$\Delta\delta^a$	0,41	0,41	0,41	0,42	0,42-0,4	
β -CD in NaOD	5,00	3,58	3,90	3,52	3,82	

^a $\Delta\delta$ = Differenz der chemischen Verschiebung der Signale in der eigenen Messung und bei [101]

In Abb. 3.6 ist das Spektrum der β -Cyclodextrin-Lösung in alkalischer, wässriger Lösung mit einem pH-Wert von 9 bis 10 abgebildet. Im Vergleich zu dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer neutralen β -Cyclodextrin-Lösung unterliegen die Signale einer geringfügigen Verschiebung um durchschnittlich 0,09 ppm.

Die Protonen der Hydroxy-Gruppen im β -Cyclodextrin-Molekül ergeben in dem abgebildeten Bereich keine Signale. In protischen Lösemitteln kann es zu einem schnellen Austausch mit Protonen des Lösemittels kommen, so dass sich diese Protonen nicht erfassen lassen [101]. Ein weiterer Grund für die Abwesenheit von Signalen der Protonen aus den Hydroxy-Gruppen könnte die Vorsättigung sein,

die nicht nur auf HDO sondern auch auf andere Protonen wirkt, die gegen Deuterium ausgetauscht werden können, und diese Signale schwächt [103].

Das Spektrum der alkalischen β -Cyclodextrin-Lösung (Abb. 3.6) wird für den Vergleich und die Zuordnung der Signale von β -Cyclodextrin-Protonen in dem Spektrum der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung (Abb. 3.7, S. 62) herangezogen.

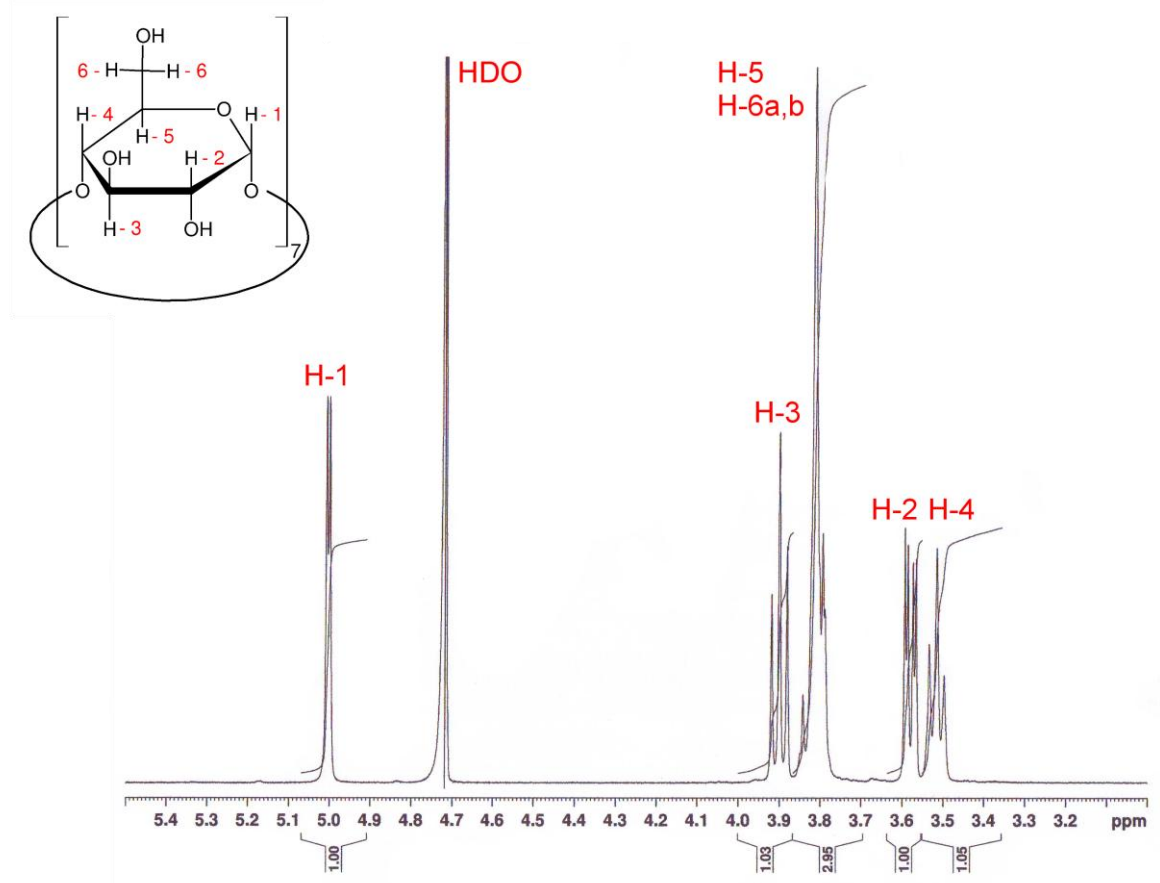


Abb. 3.6: ^1H -NMR-Spektrum von β -Cyclodextrin in alkalischer Lösung

Das ^1H -NMR-Spektrum von β -Cyclodextrin in neutraler Lösung ist in Anhang A abgebildet.

3.2.2.3 ^1H -NMR-Spektrum der alkalischen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung

Für die Vorbereitung der Probe mit dem Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex wurde eine neutrale β -Cyclodextrin-Lösung mit einer alkalischen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Die Phenolphthalein-Lösung wurde durch Zugabe einer ethanolischen Phenolphthalein-Lösung zu einer Natriumdeuteriooxid-Lösung mit dem pH-Wert 9 bis 10 hergestellt (vgl. Tab. 4.4, S. 152).

Zunächst wurde nur so viel alkalische und damit magentafarbene Phenolphthalein-Lösung zu der β -Cyclodextrin-Lösung gegeben, dass diese noch farblos blieb. Doch in dem dazugehörigen Spektrum waren keine Signale von Phenolphthalein zu erkennen. Die Konzentration von Phenolphthalein musste deshalb erhöht werden, bis Signale zu erkennen waren. Die Lösung war dann allerdings stark violett gefärbt, und somit lag neben dem komplexierten Phenolphthalein auch nicht komplexiertes Phenolphthalein vor. Das muss bei der Interpretation der Signale des Phenolphthaleins berücksichtigt werden.

Der pH-Wert der Lösung mit Phenolphthalein und β -Cyclodextrin war vergleichbar mit dem pH-Wert der alkalischen β -Cyclodextrin-Lösung, die zur Aufnahme des Spektrums in Abb. 3.6 verwendet wird.

Da es sich bei den Protonen des Phenolphthaleins um aromatische Protonen handelt und diese deutlich zu höherem Feld verschoben sind, lassen sich die Signale in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig dem Wirt-Molekül β -Cyclodextrin bzw. dem Gast-Molekül-Ion Phenolphthalein zuordnen.

Die Signale der Protonen des β -Cyclodextrin-Moleküls haben sich durch die Zugabe von Phenolphthalein nur geringfügig verändert (Tab. 3.3). Auffällig ist allerdings die Verschmelzung der Signale zwischen 3,7 ppm und 4,0 ppm, so dass für die Protonen H-3, H-5 und H-6 keine einzelnen Signale mehr erkannt werden können.

Tab. 3.3: Vergleich der Signale von β -Cyclodextrin vor (1) und nach (2) Zugabe von Phenolphthalein

	δ (H-1)	δ (H-2)	δ (H-3)	δ (H-4)	δ (H-5)	δ (H-6a,b)
(1)	5,00 ppm	3,58 ppm	3,90 ppm	3,52 ppm	3,82 ppm	
(2)	5,07 ppm	3,65 ppm	3,96 ppm	3,58 ppm	3,89 ppm	
$\Delta\delta$	0,07 ppm	0,07 ppm	0,06 ppm	0,06 ppm	0,07 ppm	

$\Delta\delta$ = Differenz der chemischen Verschiebung der Signale

Die Verschiebung der inneren Protonen H-3 und H-5 des β -Cyclodextrin-Moleküls ist hier nicht signifikant. Um Indizien für die Existenz eines Wirt-Gast-Komplexes zu erhalten, wurden NMR-Messungen zur Ermittlung der Diffusionskonstanten der Komponenten des Komplexes durchgeführt (vgl. Kap. 3.2.2.1, S. 56). Einen genaueren Einblick in die Geometrie des Komplexes ermöglichen Spektren, in

denen ein Kern-Overhauser-Effekt (NOE) hervorgerufen wird (vgl. Kap. 3.2.2.5, S. 67).

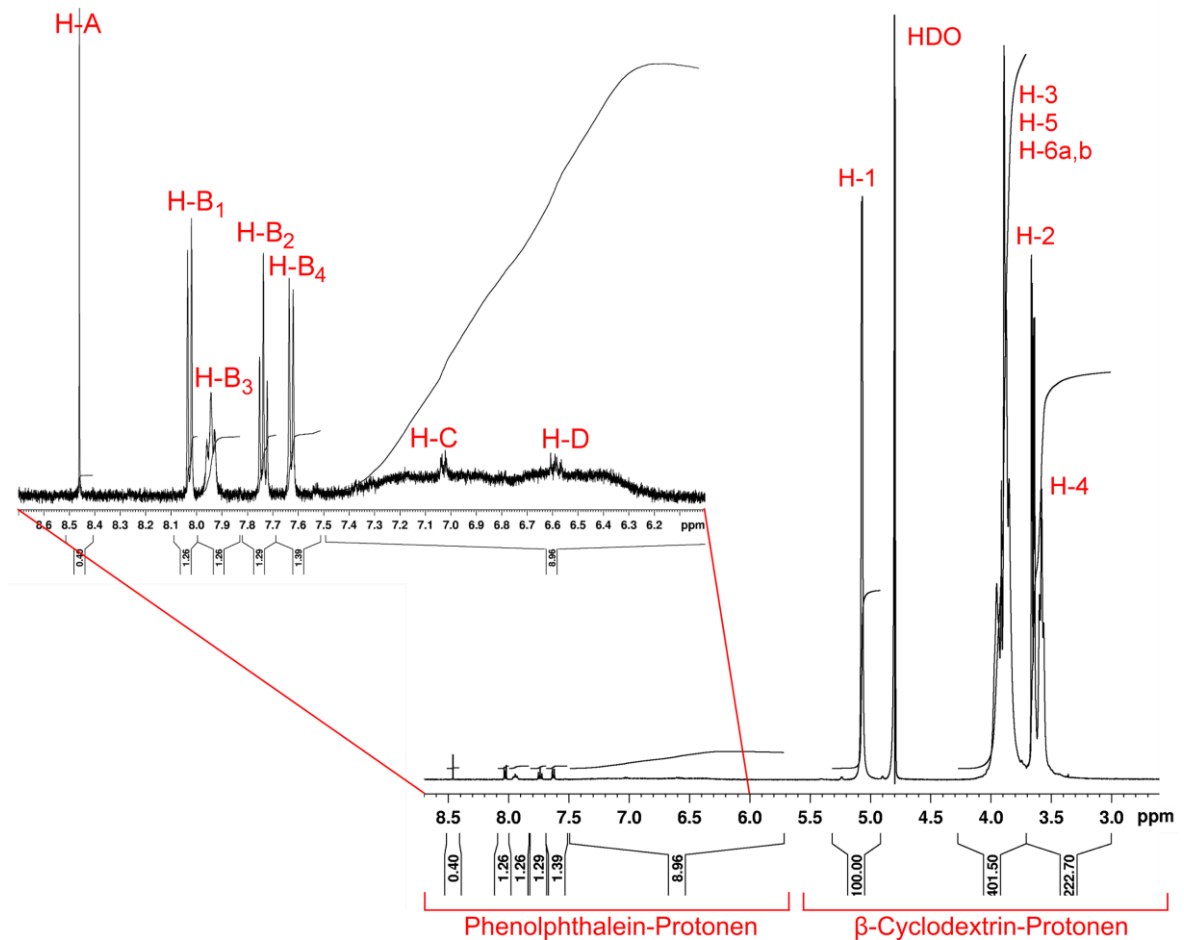


Abb. 3.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der alkalischen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung

Die Bezeichnung der Protonen im β -Cyclodextrin-Molekül erfolgt wie in Abb. 3.6 dargestellt. Die Zuordnung der Bezeichnung zu den Protonen im Phenolphthalein-Molekül kann Abb. 3.8 entnommen werden.

In Abb. 3.7 ist der Teil der Protonen aus dem Phenolphthalein vergrößert dargestellt. Die Zuordnung der Signale des Phenolphthaleins (Abb. 3.7) erfolgte nach der Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Phenolphthalein-Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten (vgl. Kap. 3.2.2.4). Erst dann kann auch auf die Molekülstruktur des Phenolphthaleins in dem Wirt-Gast-Komplex geschlossen werden.

3.2.2.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Phenolphthalein-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten

Die Proben für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phenolphthalein-Lösung in neutraler und in alkalischen Lösungen mit verschiedenen pH-Werten wurden wie in Kap. 4.3.2.3 (S. 152) beschrieben präpariert. Die Spektren sind in Abb. 3.9 dargestellt.

Zunächst soll das $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der ethanolischen Phenolphthalein-Lösung ausgewertet werden. In dieser Lösung liegt nur die Lacton-Form des Phenolphthaleins vor (vgl. Formel (3.2), S. 51). In dem Spektrum zeigen sich Signale für die Protonen mit Ausnahme der Signale der Protonen an den Hydroxy-Gruppen im Phenolphthalein-Molekül. Das zum Lösen verwendete deuterierte Ethanol wies eine Reinheit von 97 % auf. Auch hier kann es zum Austausch von Protonen der Hydroxy-Gruppen im Phenolphthalein mit dem in Ethanol befindlichen Wasser kommen. Um die Signale den Protonen im Phenolphthalein-Molekül (Abb. 3.8) zuordnen zu können, werden mithilfe der Angaben in [104] chemische Verschiebungen für die Protonen vorausgesagt (Tab. 3.4).

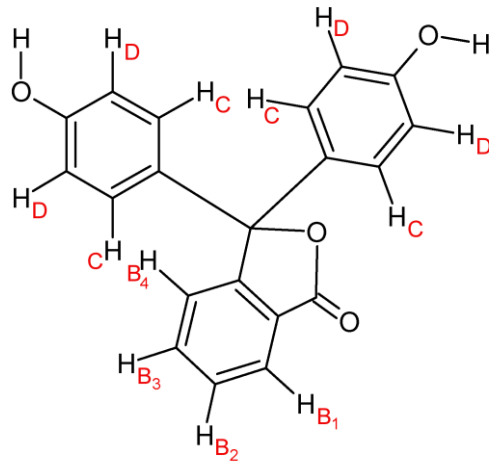


Abb. 3.8: Bezeichnung der Protonen im Phenolphthalein-Molekül

Anmerkung: Die Bindungen zwischen dem zentralen Kohlenstoff-Atom und den beiden Phenol-Ringen sind gestreckt, um eine übersichtlichere Bezeichnung vornehmen zu können.

Dazu werden die Protonen H-C und H-D als para- und orthoständige Protonen im Phenol angesehen. Um zutreffende Voraussagen für die Protonen H-B₁, H-B₂ und H-B₃ machen zu können, wird der Arylring mit dem Lacton (Abb. 3.8) wie der

aromatische Ring im Benzoessäuremethylester betrachtet. Für das Proton H-B₄ findet sich in [104] keine zutreffende Analogie.

Tab. 3.4: Zuordnung der Signale und Angabe der chemischen Verschiebung der Signale von Phenolphthalein in Ethanol-d₆

	δ (H-A) [ppm]	δ (H-B ₁) [ppm]	δ (H-B ₂) [ppm]	δ (H-B ₃) [ppm]	δ (H-B ₄) [ppm]	δ (H-C) [ppm]	δ (H-D) [ppm]
Messung	---	7,88	7,58	7,76	7,58	7,07	6,76
Voraus- sage	9,65	7,97	7,37	7,47	---	7,14	6,7
$\Delta\delta$	---	0,09	---	---	---	0,07	0,06

Die Bezeichnung der Protonen erfolgt gemäß der Zuordnung in Abb. 3.8.

Die Voraussagen unter diesen Annahmen werden durch die auftretenden Signale für die Protonen H-B₁, H-C und H-D mit einer Abweichung von nur max. 0,1 ppm bestätigt. Die Zuordnung der Signale für die Protonen H-B₂, H-B₃ und H-B₄ ist nicht eindeutig möglich. Dazu werden die Angaben in [105] herangezogen. Das Signal bei 7,58 ppm, das als unsymmetrisches Quintett aufgespalten ist, entsteht durch die Protonen H-B₂ und H-B₄. Das Signal bei 7,76 ppm wird dem Proton H-B₃ zugeschrieben [105].

Die Veränderung der Molekülstruktur von Phenolphthalein bei Erhöhung des pH-Wertes auf 9 bis 10 macht sich im ¹H-NMR-Spektrum deutlich bemerkbar (Abb. 3.9). Die Signale in den Spektren bei pH 9 bis 10 und pH 11 sind dem Phenolphthalein-Dianion zuzuschreiben, das sich in alkalischer Lösung bildet. Einige Signale, die sich im Spektrum bei pH 11 schon andeuten, verstärken sich im Spektrum des Phenolphthaleins bei pH 14. In der stark alkalischen Lösung hat vermutlich ein Teil der Phenolphthalein-Dianionen zur Carbinol-Base (vgl. Formel (3.2), S. 51) reagiert.

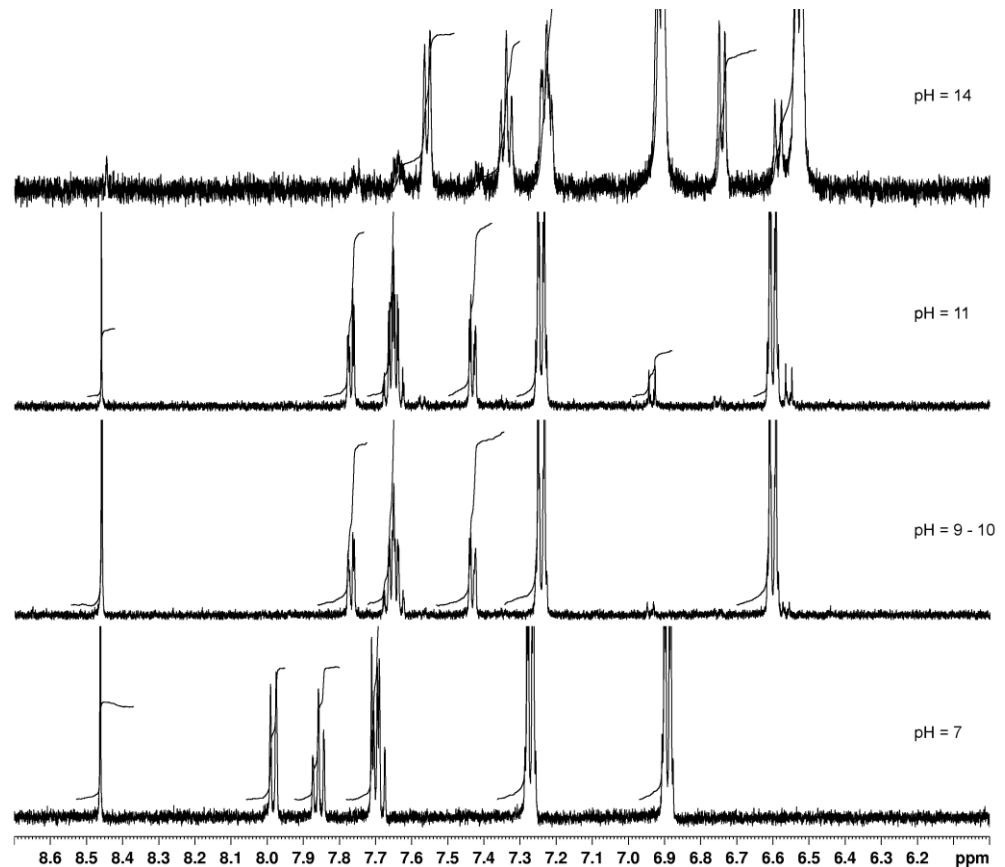


Abb. 3.9: ^1H -NMR-Spektren von Phenolphthalein bei verschiedenen pH-Werten

Vergleicht man das Spektrum der Phenolphthalein-Lösungen mit dem Spektrum der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung, fällt auf, dass sich die konkreten Signale zwischen 7,65 ppm und 8,05 ppm den Signalen von Phenolphthalein bei pH 7 ähneln (Tab. 3.5). Lediglich die beiden einzelnen Signale für die Protonen H-B₂ und H-B₄ sind zu einem Signal zusammengeschoben.

Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass sich die Protonen an dem Aryl-Ring mit der Carboxylat-Gruppe in dem Komplex in einer ähnlichen Umgebung und Molekülstruktur des Phenolphthaleins befinden wie in dem Phenolphthalein in Lactonform. Dies unterstützt die Annahme von *K. Taguchi*, dass in dem Komplex das Gast-Molekül als lactonisches Dianion vorliegt (Formel (3.5), S. 54) [93].

Die Zuordnung der Signale zu den Protonen des Phenolphthaleins in der Komplex-Lösung ergibt sich nicht nur durch den Vergleich mit den Signalen aus den ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen pH-Werten, sondern auch aus Ergebnissen von *K. Taguchi*, die sechs Jahre nach der ersten Publikation [93] zu dem Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex veröffentlicht wurden. Um seine Aussagen in [93] zu unterstützen, wurden ^1H -NMR-Spektren von Lösungen

aufgenommen, in denen das Dinatriumsalz des Phenolphthalein-Dianions und β -Cyclodextrin in Dimethylsulfoxid gelöst sind. In einer Studie untersuchte *K. Taguchi* die Veränderungen der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Zugabe von Deuteriumoxid [105, 106]. Das Ergebnis dieser Studien deutete er als Bestätigung für die Existenz des lactonischen Phenolphthalein-Dianions im Komplex (Formel (3.5), S. 54).

Tab. 3.5: Vergleich der chemischen Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Phenolphthalein im Spektrum
 (1) einer Lösung des Dinatriumsalzes von Phenolphthalein und β -Cyclodextrin in Dimethylsulfoxid- $d_6/\text{D}_2\text{O}$ (1 : 4, v/v) [105]
 (2) der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung bei pH 10,5 und
 (3) der Phenolphthalein-Lösung bei pH 7

	δ (H-A) [ppm]	δ (H-B ₁) [ppm]	δ (H-B ₂) [ppm]	δ (H-B ₃) [ppm]	δ (H-B ₄) [ppm]	δ (H-C) [ppm]	δ (H-D) [ppm]
(1)	---	7,9	7,6	7,8	7,5	7,3 - 6,7	6,7 - 6,1
(2)	8,46	8,03	7,74	7,94	7,63	7,4 - 6,8	6,8 - 6,2
$\Delta\delta$	---	0,13	0,14	0,14	0,13	---	---
(3)	8,46	7,98	7,69	7,88	7,69	7,27	6,89

Bezüglich der Anordnung des Phenolphthalein-Dianions in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls kommt *K. Taguchi* allerdings im Widerspruch zu seinen Ergebnissen in [93] zu der Annahme, dass der Aryl-Ring mit dem Lacton in die Kavität des Wirt-Moleküls eindringt und sich die beiden Phenolat-Ringe am oberen Rand des β -Cyclodextrin-Moleküls befinden. Diese Annahme wurde durch weiterführende NMR-Experimente in dieser Arbeit untersucht (vgl. Kap. 3.2.2.5).

Bisher wurde nicht beachtet, dass in den Phenolphthalein- und Komplex-Lösungen das Phenolphthalein im Überschuss zugesetzt wird, so dass die Lösung magentafarben ist. Die Signale von Phenolphthalein müssen sich also aus den Signalen des komplexierten und des nicht komplexierten Phenolphthaleins zusammensetzen. Beim Vergleich der Spektren der Phenolphthalein-Lösung bei pH 9 bis 10 (Abb. 3.9) und der Komplex-Lösung (Abb. 3.7) sind außer dem Signal für das Proton H-D keine Signale zu sehen, die von Protonen des freien Phenolphthaleins verursacht werden. So ist doch anzunehmen, dass der größte Teil des Phenolphthaleins komplexiert vorliegt. Auch bei *K. Taguchi* wird dieser

Aspekt nicht berücksichtigt. Er arbeitete sogar mit äquimolaren Mengen von Phenolphthalein und β -Cyclodextrin [105].

3.2.2.5 Ermittlung von dipolaren Kopplungen mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effekts

Um genauere Informationen darüber zu erhalten, welcher Teil des Phenolphthalein-Dianions in die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls eintaucht, werden NMR-Experimente durchgeführt, mit denen sich dipolare Kopplungen nachweisen lassen. Dabei wird das Auftreten des Kern-Overhauser-Effekts genutzt. Dieser Effekt beruht auf der Übertragung von Magnetisierung zwischen Kernen, die nicht skalar gekoppelt sind. Bei Kernen, zwischen denen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vorliegen, führt diese direkte Kopplung durch den Raum zu einer Signalverstärkung derjenigen Protonen, auf die Magnetisierung übertragen wurde.

Genauso wie intermolekulare Wechselwirkungen stark vom Abstand der beteiligten Atome abhängig sind, ist auch der Kern-Overhauser-Effekt vom Abstand der beteiligten Kerne abhängig [103]. Die Veränderung der Signalstärke ist also ein Zeichen für räumliche Nähe zweier Kerne.

Bei der zweidimensionalen Rotating Frame Overhauser Effekt Spektroskopie (ROESY) entstehen zwei Arten von Signalen. Die Signale lassen sich in Diagonal- und Korrelationspeaks unterscheiden [103]. Die in der Abb. 3.10 rot dargestellten Peaks haben ein negatives Vorzeichen und markieren die Diagonalsignale. Die Korrelationspeaks werden schwarz dargestellt und haben ein positives Vorzeichen.

Interessant für den Nachweis von Wechselwirkungen zwischen Protonen aus dem Phenolphthalein-Dianion und β -Cyclodextrin-Protonen sind Korrelationssignale, die spiegelsymmetrisch zur Hauptdiagonalen auftauchen. Hier zeigen sich direkte Kopplungen zwischen Protonen (Abb. 3.10). Die Signale nahe der Hauptdiagonalen beruhen auf Kopplungen zwischen Protonen im Gast- bzw. im Wirt-Molekül selbst. Neben diesen vielen Korrelationssignalen ist in dem ROESY-Spektrum ein schwaches Austauschsignal zwischen den Signalen bei 3,9 ppm und 7,63 ppm zu erkennen (siehe Pfeile in Abb. 3.10) [107]. Das ist ein Zeichen für eine dipolare Kopplung zwischen Protonen von Phenolphthalein und

β -Cyclodextrin. Es handelt sich dabei um das Proton H-B₄ aus dem Phenolphthalein-Dianion und das Proton H-3 aus dem β -Cyclodextrin-Molekül.

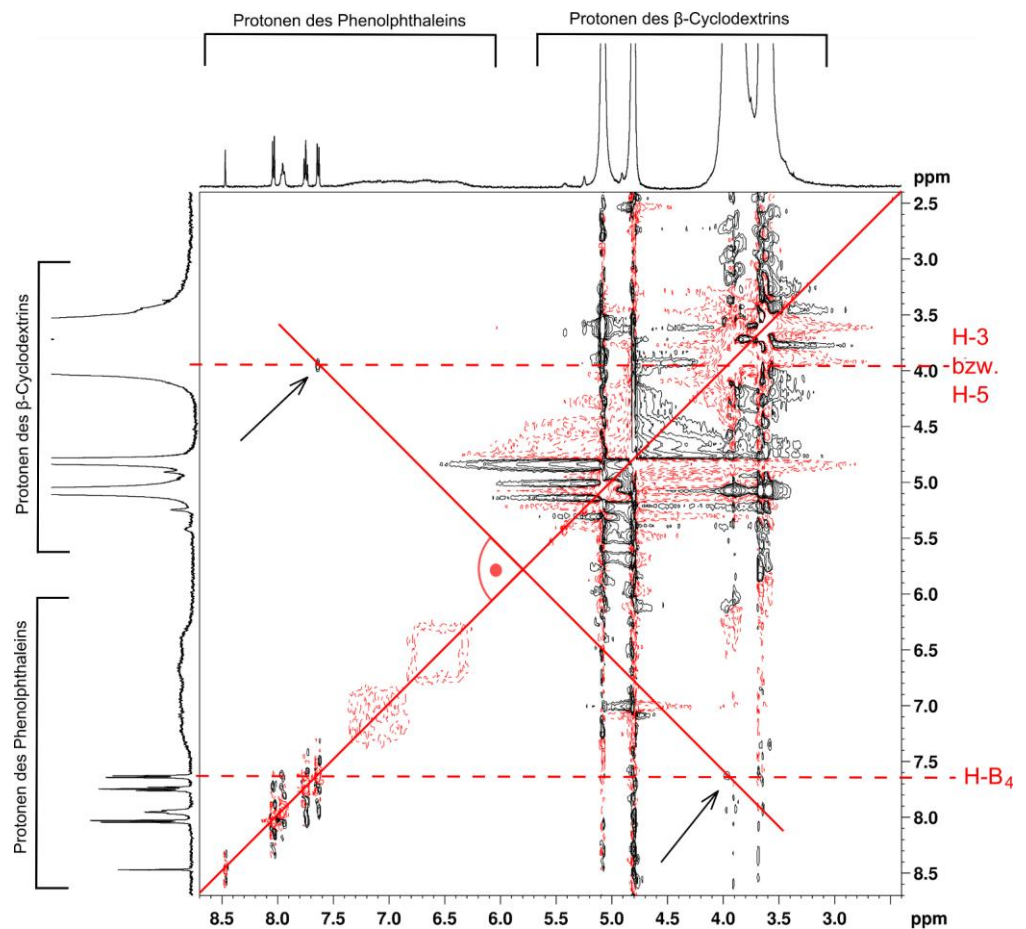


Abb. 3.10: ROESY-Spektrum der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung
Mit den Pfeilen sind die Kreuzsignale markiert, die auf eine skalare Kopplung hinweisen.

Mit dieser Erkenntnis aus dem zweidimensionalen ROESY-Experiment lässt sich die Lage des Phenolphthalein-Dianions in der Kavität näher bestimmen (Abb. 3.11). Der Aryl-Ring mit dem Lacton ragt in die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls hinein. Dieses Ergebnis stützt auch die Annahme von *K. Taguchi* in [105].

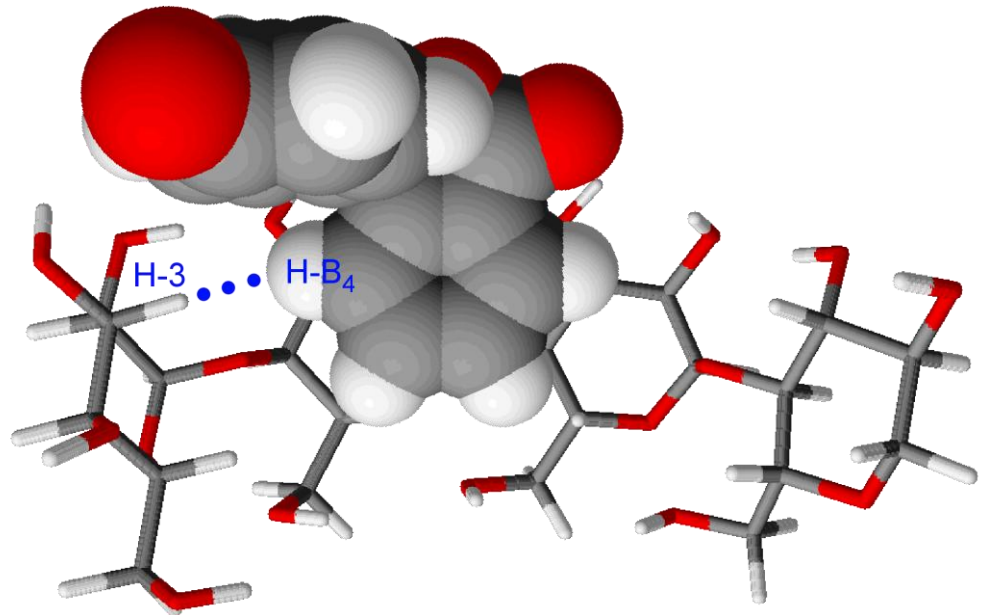


Abb. 3.11: Schematische Darstellung des Komplexes und Verdeutlichung der dipolaren Kopplung

3.2.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Studien

Zu den $^1\text{H-NMR}$ -Studien am Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex sind folgende Erkenntnisse festzuhalten:

1. Die Diffusionsmessungen liefern einen Beweis für die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes aus Phenolphthalein und β -Cyclodextrin.
2. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung und dem Vergleich zu Phenolphthalein-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten wird geschlossen, dass das Gast-Molekül im β -Cyclodextrin-Komplex als lactonisches Phenolphthalein-Dianion vorliegt.

Die Hypothese, dass es zu einer Verdrillung der Aryl-Ringe um das zentrale Kohlenstoff-Atom im Phenolphthalein-Dianion kommt, wird somit nicht nur bestätigt, sondern kann auch konkretisiert werden. Aus dem zentralen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom wird ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoff-Atom. Durch die damit einhergehende Bildung eines zweiten Phenolat-Rings aus dem chinoiden System im Phenolphthalein-Dianion ist der Chromophor unterbrochen, was sich makroskopisch durch das Verschwinden der Magentafärbung bemerkbar macht.

3. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von β -Cyclodextrin lässt sich durch die Komplexierung nur eine minimale Verschiebung des Signals der inneren

Protonen H-3 feststellen. Doch über die Messung von Kern-Overhauser-Effekten im ROESY-Experiment wird eine dipolare Kopplung zwischen einem Proton des Phenolphthalein-Dianions und inneren Protonen des β -Cyclodextrin-Moleküls deutlich. Dieser Kern-Overhauser-Effekt zeigt die räumliche Nähe der beteiligten Protonen an, so dass die Anordnung des lactonischen Phenolphthalein-Dianions in der Kavität aufgeklärt werden kann. Das Gast-Molekül-Ion taucht mit dem Lacton-Aryl-Ring in den Hohlraum des β -Cyclodextrin-Moleküls ein.

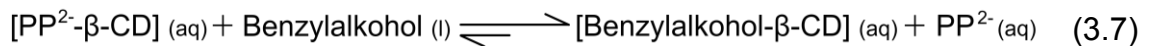
3.2.3 Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

Das in Kap. 3.2.1 beschriebene Basisexperiment zur Bildung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes kann um einen Versuchsteil erweitert werden. Für dieses didaktisch wertvolle Experiment (vgl. Kap. 3.6.2.3, S. 124) werden einige Milliliter der farblosen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung auf Benzylalkohol gegossen. Dabei färbt sich die wässrige Phase schon beim Überschichten des Benzylalkohols mit der farblosen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung aber spätestens beim leichten Schütteln des Reagenzglases deutlich rosa (Abb. 3.12).



Abb. 3.12: Versuchsergebnis beim Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex durch Benzylalkohol

Diese Rosafärbung wird von Phenolphthalein-Dianionen verursacht, die zuvor in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls komplexiert waren und von Benzylalkohol-Molekülen verdrängt wurden. Also kommt es hier zur Bildung des Komplexes mit dem organischen Lösemittel, obwohl die Komplexbildungskonstante des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex mit $3,7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich größer ist als die des Benzylalkohols ($K \approx 21$ [108]). Da Benzylalkohol in enormem Überschuss zugesetzt wird, nimmt man Einfluss auf das Gleichgewicht (Formel (3.7)¹⁴).



Bei der Dissoziation des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes werden die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Gast aufgehoben. Aus dem nur in dem Komplex existenten lactonischen Phenolphthalein-Dianion bildet sich wieder das Dianion mit dem zentralen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom, was zur typischen Magentafärbung der Lösung führt.

Damit kann gezeigt werden, dass das Gast-Molekül durch die Komplexierung nicht irreversibel chemisch verändert wurde. Es zeigt somit auch, dass das lactonische Phenolphthalein-Dianion nur unter den Bedingungen im β -Cyclodextrin-Komplex entstehen kann und außerhalb der Kavität nicht stabil zu sein scheint.

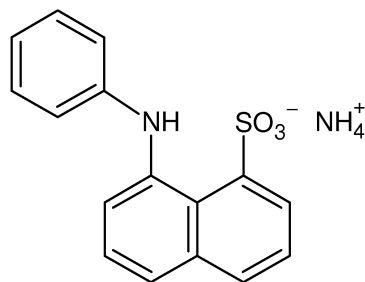
¹⁴ PP^{2-} = Phenolphthalein-Dianion

3.3 Fluoreszenzverstärkung durch Komplexbildung

Durch Immobilisierung von Fluorophoren in Cyclodextrin-Komplexen ist eine Erhöhung der Quantenausbeute bei der Fluoreszenz zu erwarten. In den folgenden Abschnitten wird über Experimente berichtet, die entwickelt wurden, um den Effekt der Fluoreszenzintensivierung qualitativ und (halb-)quantitativ zu demonstrieren.

3.3.1 Fluoreszenzverstärkung von 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalzlösung durch Komplexierung mit β -Cyclodextrin

Der Fluoreszenzfarbstoff 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz (1,8-ANS) (Formel (3.8)) ist besonders empfindlich gegenüber der Polarität der Umgebung. In polaren Medien zeigt er nur eine sehr schwache Fluoreszenz, während in unpolaren Medien eine starke Fluoreszenz auftritt. Deshalb wird 1,8-ANS als Indikator für die Polarität von Umgebungen (Lösungsmitteln, Matrices) eingesetzt [109]. Die zu beobachtende Fluoreszenzverstärkung lässt deshalb Rückschlüsse auf die Polarität der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls zu.



(3.8)

3.3.1.1 Absorptionsspektrum und Fluoreszenz von 1,8-ANS

Zunächst wird das Absorptionsspektrum einer wässrigen 1,8-ANS-Lösung aufgenommen, um die für die Anregung der Fluoreszenz erforderliche Wellenlänge des Lichts zu ermitteln.

Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren der 1,8-ANS-Lösung muss die Konzentration der Ausgangslösung, $c = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, herabgesetzt werden. Bei

einer Konzentration von $c = 0,00025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist das Absorptionsmaximum bei 352 nm erkennbar (Abb. 3.13).

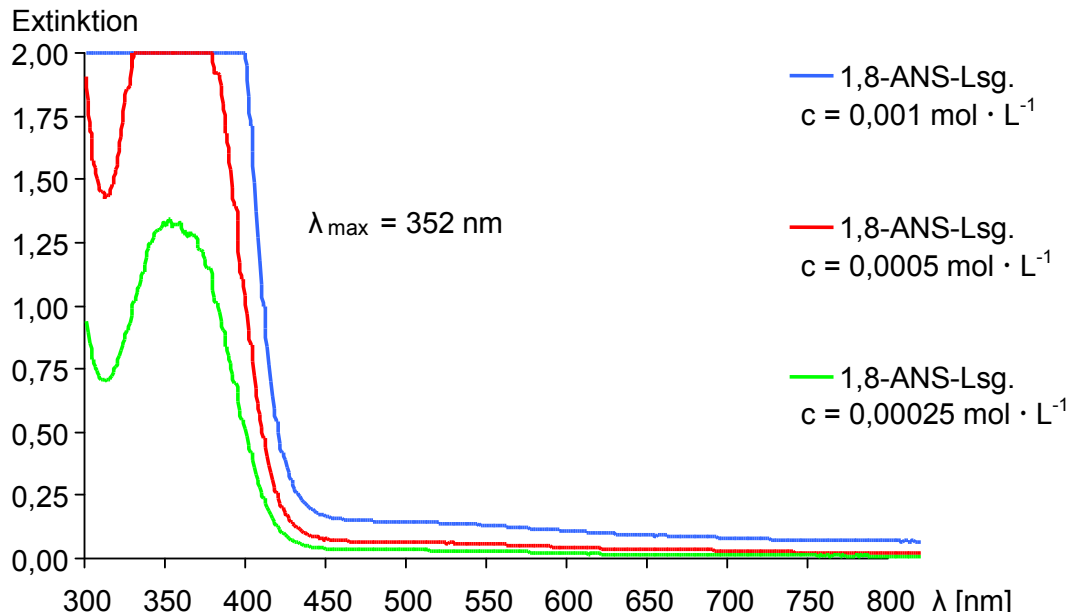


Abb. 3.13: Absorptionsspektren der 1,8-ANS-Lösungen

Für die Anregung zur Fluoreszenz des 1,8-ANS in Lösung wird also Licht mit Wellenlängen $\lambda \leq 352 \text{ nm}$ benötigt. Das kurzwellige Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) hat die notwendige Energie. Das Licht ist zwar viel energiereicher als erforderlich und trifft nicht das Absorptionsmaximum, aber das langwellige UV-Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ist nicht energiereich genug und führt zu einer schwächeren Fluoreszenz als mit dem kurzwelligen UV-Licht.

Durch die Anregung mit Lichtquanten deutlich höherer Energie als erforderlich finden im Resultat jedoch die Fluoreszenzemissionen statt, denn nach der Regel von *Kasha* findet auch bei Anregung in einen energetisch höheren Elektronenzustand als den S_1 -Zustand innerhalb von 10^{-12} Sekunden die Relaxation zum Singulettzustand S_1 im niedrigsten Schwingungsniveau statt [110]. Anschließend erfolgt die Rückkehr zum elektronischen Grundzustand S_0 durch Emission von Lichtquanten, also die Ausstrahlung des Fluoreszenzlichts.

3.3.1.2 Das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung im Experiment

Die Fluoreszenzverstärkung der 1,8-ANS-Lösung durch Zugabe von β -Cyclodextrin lässt sich in einer einfachen Versuchsanordnung zeigen. Dazu werden eine 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, eine β -Cyclodextrin-Lösung, $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, und eine 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung mit den gleichen Konzentrationen der Komponenten wie zuvor im kurzwelligem Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) betrachtet. Die Lösungen werden in kleine Kristallisierschalen gegossen und von oben mit dem UV-Licht bestrahlt. Es ist eine schwache grünliche Fluoreszenz der 1,8-ANS-Lösung und eine deutlich intensivere und eher blaugrünliche Fluoreszenz der 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung zu beobachten (Abb. 3.14). Die β -Cyclodextrin-Lösung zeigt keine Fluoreszenz.

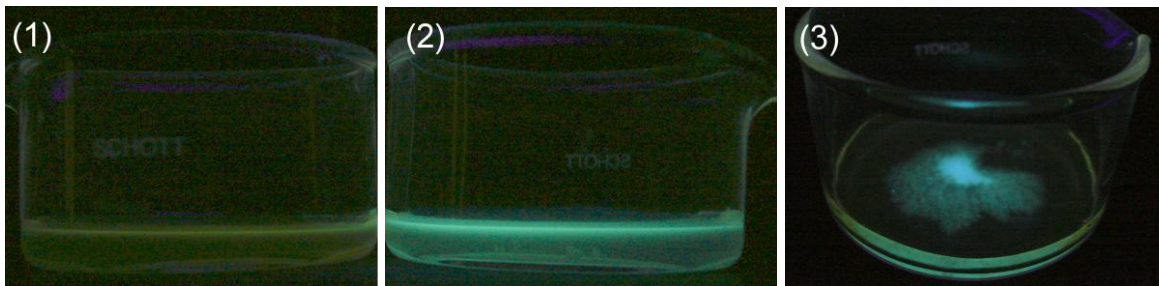


Abb. 3.14: Phänomen der Fluoreszenzverstärkung

- (1) 1,8-ANS-Lösung;
- (2) 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung;
- (3) 1,8-ANS-Lösung und kristallines β -Cyclodextrin

Das Phänomen zeigt sich auch bei Zugabe des β -Cyclodextrins als Feststoff. Gibt man zu einer 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, während der Bestrahlung mit UV-Licht eine Portion β -Cyclodextrin, so verstärkt sich die Fluoreszenz in der Umgebung des hinzugefügten Feststoffes (Abb. 3.14). Beim Schwenken der Kristallisierschale breitet sich die verstärkte Fluoreszenz auf die gesamte Lösung aus.

Die Intensivierung der Fluoreszenz lässt sich auf die veränderten Bedingungen durch die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes von 1,8-ANS mit β -Cyclodextrin zurückführen. Zum einen ändert sich die Polarität der Umgebung für den Fluoreszenzfarbstoff, der darauf sensibel reagiert. Die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls ist im Vergleich zu Wasser hydrophober. Da die Quantenausbeute der

Fluoreszenz von 1,8-ANS in unpolaren Medien größer ist, bewirkt die Komplexbildung eine Verstärkung der Fluoreszenz. Zum anderen sind die Molekülschwingungen und -rotationen durch die Komplexbildung eingeschränkt. Die Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt bevorzugt durch Fluoreszenz und nicht durch Schwingungsrelaxation (Abb. 3.15).

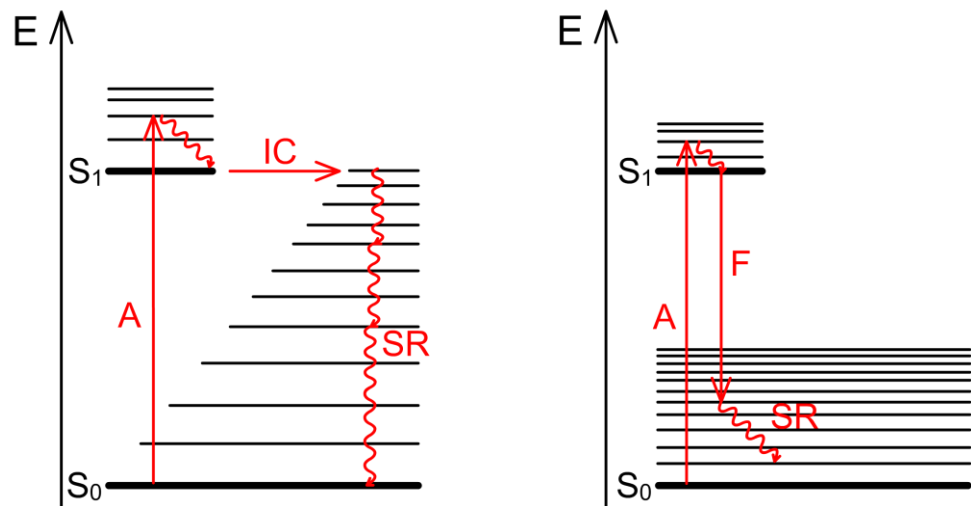


Abb. 3.15: Jablonski-Diagramm (in Anlehnung an [110])

S_0 Grundzustand, S_1 erster elektronisch angeregter Zustand, A Absorption, IC innere Umwandlung, SR Schwingungsrelaxation, F Fluoreszenz

Außerdem wird das 1,8-ANS-Molekül im Wirt-Gast-Komplex vor Fluoreszenzquenchern geschützt. Es kann nicht zu einem Energietransfer auf andere 1,8-ANS-Moleküle kommen [111]. Ein Energietransfer auf das Wirt-Molekül kommt aufgrund seiner Molekülstruktur nicht in Frage.

Es ist bekannt, dass das 1,8-ANS-Molekül mit Molekülteilen in der Kavität eines β -Cyclodextrin-Moleküls eingeschlossen wird [60]. Aus NMR-Studien, in denen intermolekulare Kern-Overhauser-Effekte der innenliegenden Protonen H-3 und H-5 im β -Cyclodextrin-Molekül¹⁵ mit Protonen des 1,8-ANS-Moleküls ermittelt werden, wird deutlich, dass sich vor allem der Anilin-Rest in der Kavität befindet. Obwohl auch der Naphthalin-Teil des 1,8-ANS-Moleküls in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls Platz hätte, lassen sich keine Kern-Overhauser-Effekte zwischen den Protonen des Naphthalin-Teils im 1,8-ANS-Molekül und den Protonen an der Innenseite der β -Cyclodextrin-Kavität feststellen [112].

¹⁵ In die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls ragen jeweils die Protonen an den Kohlenstoff-Atomen C-3 und C-5 der Glucose-Einheiten (vgl. Abb. 2.5, S. 12).

In weiteren Experimenten mit dem 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Komplex soll untersucht werden, ob sich das Emissionsspektrum des Fluoreszenzfarbstoffes durch die Komplexbildung verändert. Bei der Beobachtung im Versuch schien das Fluoreszenzlicht der 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung bläulicher zu sein als die Fluoreszenz der 1,8-ANS-Lösung, also wird beim Komplex eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu größeren Wellenlängen vermutet.

Die Aufnahme der Emissionsspektren erfolgt in einem eigens entwickelten Versuchsaufbau, bei dem ein Lichtfaserkabel in Kombination mit einem Spektrometer und einem Messwerterfasser verwendet werden. Mit Hilfe des zum Messwerterfasser kompatiblen Programms *Datastudio* kann das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung auch quantifiziert werden.

Die Untersuchung der spezifischen Wirkung des β -Cyclodextrins auf die Fluoreszenz von 1,8-ANS erfolgt indirekt über die Aufnahme von Emissionsspektren von 1,8-ANS-Lösungen, denen Glucose bzw. Stärke zugesetzt wird.

3.3.2 Aufnahme von Emissionsspektren

3.3.2.1 Versuchsaufbau zur Aufnahme von Emissionsspektren

In Abb. 3.16 ist der Versuchsaufbau skizziert, mit dem die Emissionsspektren der fluoreszierenden Lösungen aufgenommen wurden. Die Anregung zur Fluoreszenz erfolgt mit dem kurzwelligeren Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Die Lampe befindet sich unmittelbar vor dem Küvettenhalter. Im Küvettenhalter, der völlig abgedunkelt werden kann, wird die Quartzglasküvette fest positioniert. Das Lichtfaserkabel befindet sich hinter der Glasküvette und liegt koaxial zum Lichteinfall der UV-Handlampe. Die in dem Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650* empfangenen Signale werden auf dem Messwerterfasser *Xplorer GLXTM* dargestellt. Die Intensität des Lichts bei den jeweiligen Wellenlängen wird in Counts dargestellt.

Die Fluoreszenz des 1,8-ANS in wässriger Lösung ist sehr schwach. Zudem nimmt sie mit der Schichttiefe der Lösung ab, so dass eine Positionierung des Lichtfaserkabels näher an der UV-Handlampe und dem Auftreten der Fluoreszenz sinnvoll wäre. Verschiedene andere Positionierungen des Lichtfaserkabels bringen keine Verbesserungen oder lassen sich im Versuchsaufbau nicht realisieren. Wenn man das Lichtfaserkabel auf der Seite der Glasküvette anbringen will, von

der auch das UV-Licht einfällt, dann ist die Aufnahme der Emissionsspektren nur in einem absolut dunklen Labor möglich, da ein Aufbau mit einem geschlossenen Küvettenhalter dann nicht mehr möglich ist.

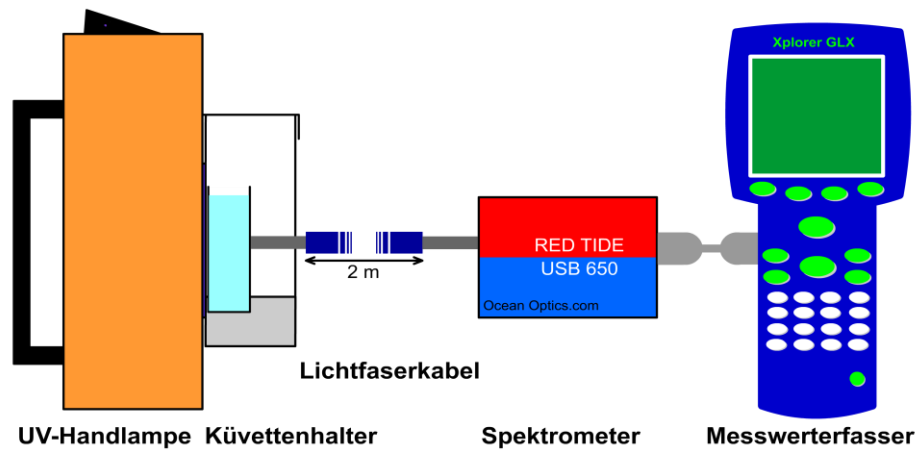


Abb. 3.16: Skizze des Versuchsaufbaus zur Aufnahme der Emissionsspektren

Die Positionierung des Lichtfaserkabels in Verlängerung des einfallenden UV-Lichts hinter der Glasküvette stellt sich als praktikabel heraus. Mit den Einstellungen am Messwerterfasser kann die Spektrendarstellung optimiert werden (vgl. Kap. 3.3.2.2). Die ermittelten Daten werden als Textdateien vom Messwerterfasser auf den Rechner übertragen und mit dem Programm *Microsoft Excel* im Diagramm dargestellt.

3.3.2.2 Optimierung der Geräteeinstellungen

An dem Messwerterfasser *Xplorer GLXTM* können Einstellungen zur Integrationszeit, zur Anzahl der aufgenommenen Spektren, die zu einem Spektrum gemittelt werden, sowie zur Funktion Boxcar vorgenommen werden. Die verschiedenen Parameter lassen sich in festgelegten Intervallen variieren (Tab. 3.6).

Die Integrationszeit ist mit der Verschlusszeit bei einer Kamera vergleichbar. Da das Fluoreszenzlicht relativ schwach ist, muss die Integrationszeit sehr groß sein, um ausreichend viele Lichtquanten einzufangen. Dies lässt sich beim Vergleich des Spektrums mit der Einstellung 1.000 ms zu den Spektren mit der Integrationszeit 10.000 ms in Abb. 3.17 deutlich erkennen.

Tab. 3.6: Intervalle für die Einstellung der Parameter am Messwerterfasser *Xplorer GLX™* in Verbindung mit dem Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650*

Einstellung	Integrationszeit t	Anzahl der gemittelten Spektren N	Boxcar m
	$1 \mu\text{s} \leq t \leq 65.000 \text{ ms}$	$1 \leq N \leq 9.999$	$0 \leq m \leq 500$
Grundeinstellung ^a	1.000 ms	10	0
Optimierte Einstellung	10.000 ms	5	5

^a Den Messungen zur Fluoreszenzverstärkung gehen Messungen mit Lichtfaserkabel, Spektrometer und Messwerterfasser voraus, bei denen die Auswirkungen verschiedener Einstellungen ermittelt wurden (siehe Anhang B). Dabei stellte sich diese Grundeinstellung als sinnvoll heraus. Für die Aufnahme der Emissionsspektren müssen diese aufgrund des schwachen Fluoreszenzlichts angepasst werden.

Die Anzahl der zur Darstellung eines Spektrums gemittelten Spektren ermöglicht, das Rauschen in einem Spektrum zu unterdrücken. Eine weitere Beruhigung des Spektrums kann durch Erhöhung des Parameters Boxcar erreicht werden. Dabei erfolgt eine Mittelung der Signalstärken über ein Intervall. Wählt man eine natürliche Zahl m als Parameter für die Funktion Boxcar, dann wird das arithmetische Mittel von Signalen im Intervall $[n - m; n + m]$ um eine bestimmte Wellenlänge¹⁶ λ_n gebildet (vgl. Formel (3.9)) [113].

$$I_{\lambda_n} = \frac{\sum_{x=n-m}^{x=n+m} I_{\lambda_x}}{2m+1} \quad I_{\lambda_n} := \text{Intensität bei der Wellenlänge } \lambda_n \quad (3.9)$$

$$m \leq n \leq 2048 - m$$

Bei der Wahl $m = 5$ für die Einstellung Boxcar werden also elf Messwerte zur Mittelung herangezogen. Dies entspricht beim Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650* einer Mittelung über einen Wellenlängenbereich $\Delta\lambda \leq 3,8 \text{ nm}$. Diese Datenbearbeitung führt in dem kleinen Intervall von 3,8 nm nicht zu einer verfälschten Darstellung des Spektrums. Das starke Rauschen kann merklich

¹⁶ Das Spektrometer fährt zwischen 339,63 nm und 1026,63 nm 2048 Wellenlängen ab und nimmt die Signalstärke dazu auf. Mit λ_n wird die Wellenlänge des n -ten der 2048 Messpunkte bezeichnet.

unterdrückt werden, wodurch sich die Spektren besser untereinander vergleichen lassen (Abb. 3.17).

Die Einstellungen 10.000 ms, fünf zu einem Spektrum gemittelte Spektren und Boxcar fünf haben sich für die Aufnahme der Emissionsspektren der 1,8-ANS-Lösung als optimal herausgestellt. Bei der Einstellung 10.000 ms und fünf Spektren zur Mittelung dauert die Aufnahme des Emissionsspektrums circa 50 Sekunden. Soll über den Parameter Boxcar auch noch eine Datenmittelung vorgenommen werden, dann verzögert sich die Darstellung im Bildschirm erheblich. Sollen zehn Spektren zur Darstellung eines Spektrums gemittelt werden, kann der Messwerterfasser die Daten nicht mehr verarbeiten. Deshalb wurde die Anzahl der gemittelten Spektren von der Grundeinstellung (Tab. 3.6) abweichend auf fünf herabgesetzt. Um das Spektrum zu beruhigen, wird die Glättung der Spektren über den Parameter Boxcar erreicht.

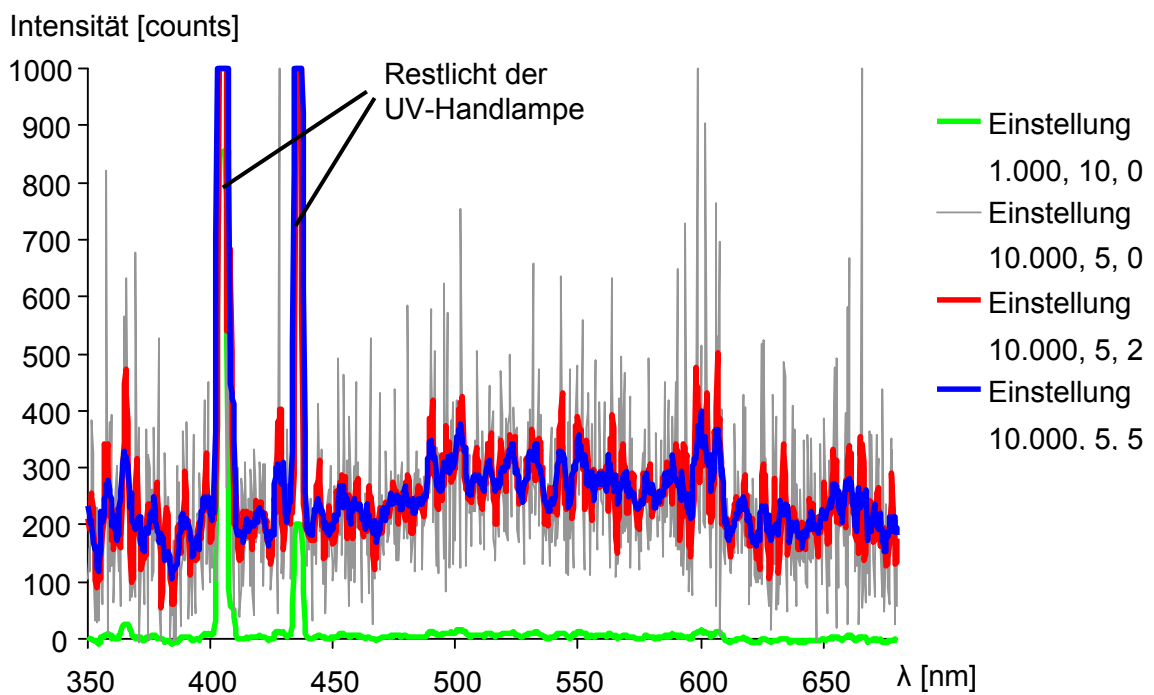


Abb. 3.17: Emissionsspektren der 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, bei verschiedenen Einstellungen (Integrationszeit [ms], Anzahl der gemittelten Spektren, Boxcar)

Bei den Emissionsspektren der 1,8-ANS-Lösung kann man ein sehr diffuses Signal zwischen 480 nm und 550 nm erahnen. Durch Zugabe von β -Cyclodextrin wird sich dieses konkretisieren.

Die größeren Intensitäten bei 366 nm, 405 nm, 435 nm und circa 600 nm rühren vom Licht der UV-Handlampe, das nicht von der Lösung absorbiert wird (Abb. 3.17). Die UV-Handlampe strahlt also kein monochromatisches Licht aus. Dass die UV-Handlampe auch bei 254 nm ein Transmissionsmaximum zeigt, lässt sich in dem Spektrum nicht ablesen, da mit dem Lichtfaserkabel und dem Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650* nur der Wellenlängenbereich von 340 nm bis 1026 nm erfasst wird. Ein Nachweis über das energiereiche UV-Licht ist leicht zu erbringen, indem getestet wird, ob eine Dünnschichtfolie mit Fluoreszenzindikator F_{254} bei Bestrahlen mit der UV-Handlampe eine grüne Fluoreszenz zeigt.

3.3.2.3 Quantifizierung der Fluoreszenzverstärkung durch β -Cyclodextrin

Um die Fluoreszenzverstärkung durch die Zugabe von β -Cyclodextrin quantifizieren zu können, wird das Emissionsspektrum der 1,8-ANS-Lösung mit dem Emissionsspektrum der 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung mit gleicher 1,8-ANS-Konzentration (Abb. 3.18) verglichen.

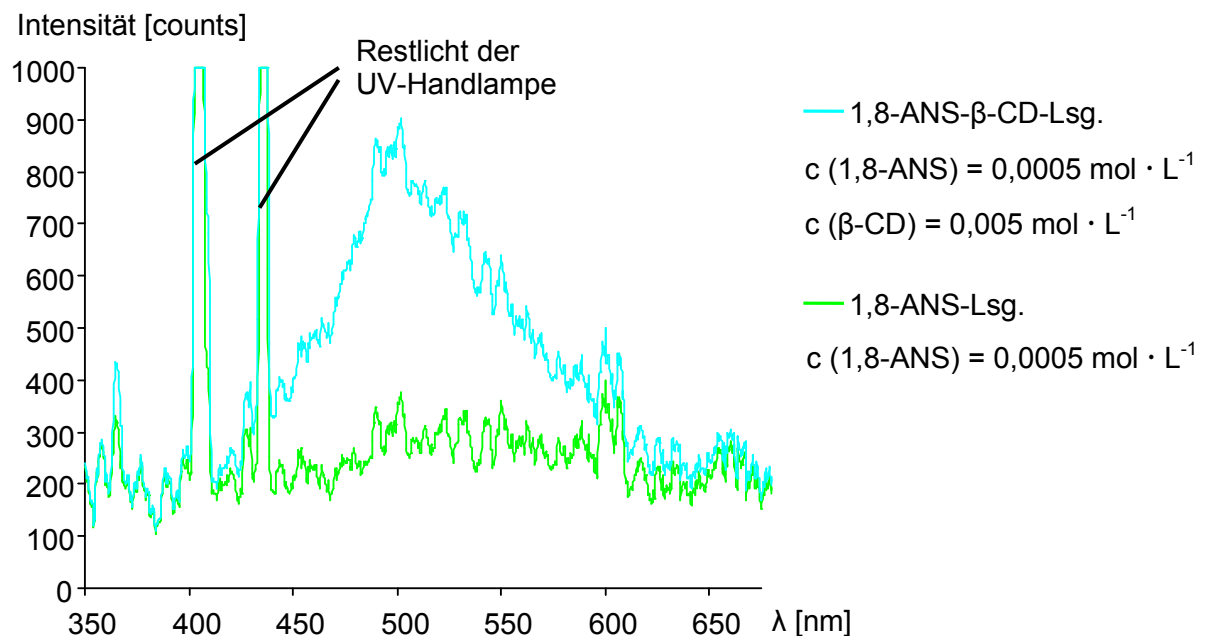


Abb. 3.18: Emissionsspektrum von 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung im Vergleich zum Emissionsspektrum von 1,8-ANS-Lösung

Aus dem diffusen Signal in dem Emissionsspektrum der 1,8-ANS-Lösung wird ein deutliches Signal mit einem Maximum zwischen 490 nm und 500 nm (Abb. 3.18). Die Fluoreszenzverstärkung lässt sich in den Spektren erkennen. Eine Verschiebung des Transmissionsmaximums lässt sich nicht ablesen, da im Spektrum der 1,8-ANS-Lösung kein Maximum auszumachen ist.

Als Maß für die Fluoreszenzintensität kann die Fläche unter dem Emissionsspektrum herangezogen werden. Mit dem Quotienten aus der Fläche unter dem Emissionsspektrum der 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung und der Fläche unter dem Spektrum der 1,8-ANS-Lösung ohne β -Cyclodextrin kann das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung quantifiziert werden [114].

Für die Flächenberechnung wird das Programm *Datastudio* verwendet, mit dem Daten aus dem Messwerterfasser dargestellt und ausgewertet werden können. Die Flächen werden im Intervall [450,3218 nm; 585,0720 nm] berechnet. So werden die von der Lichtquelle stammenden Signale außer Acht gelassen. Der Quotient beträgt 1,8. Die Intensität der Fluoreszenz hat sich also ungefähr verdoppelt.

Im Vergleich zu dem in der Literatur angegebenen Faktor von 8,4 [114] liegt der aus den eigenen Ergebnissen ermittelte zwar darunter, aber die Werte in [114] beziehen sich auf andere Konzentrationen der Komponenten. Außerdem wurden die Messungen mit einem Lumineszenzspektrometer aufgenommen, das empfindlicher ist als das Spektrometer in Kombination mit dem Lichtfaserkabel.

Mit β -Cyclodextrin-Derivaten können noch stärkere Fluoreszenzintensivierungen von 1,8-ANS erhalten werden [114]. Bezogen auf den Quotient aus den Flächen unter den Spektren des Fluoreszenzfarbstoffes mit bzw. ohne Zusatz des β -Cyclodextrin-Derivats wird über eine 120fache Fluoreszenzintensität bei Methyl- β -Cyclodextrin und sogar eine 180fache Fluoreszenzintensität mit Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin berichtet [114].

3.3.2.4 Kontrollversuch zur spezifischen Wirkung von β -Cyclodextrin

Dass sich die Fluoreszenzverstärkung tatsächlich auf die Wirkung des β -Cyclodextrins zurückführen lässt, kann mit einfachen Mitteln indirekt nachgewiesen werden. Dazu werden die Emissionsspektren von 1,8-ANS-Lösungen unter Zusatz des Monosaccharids Glucose bzw. des Polysaccharids Stärke aufgenommen.

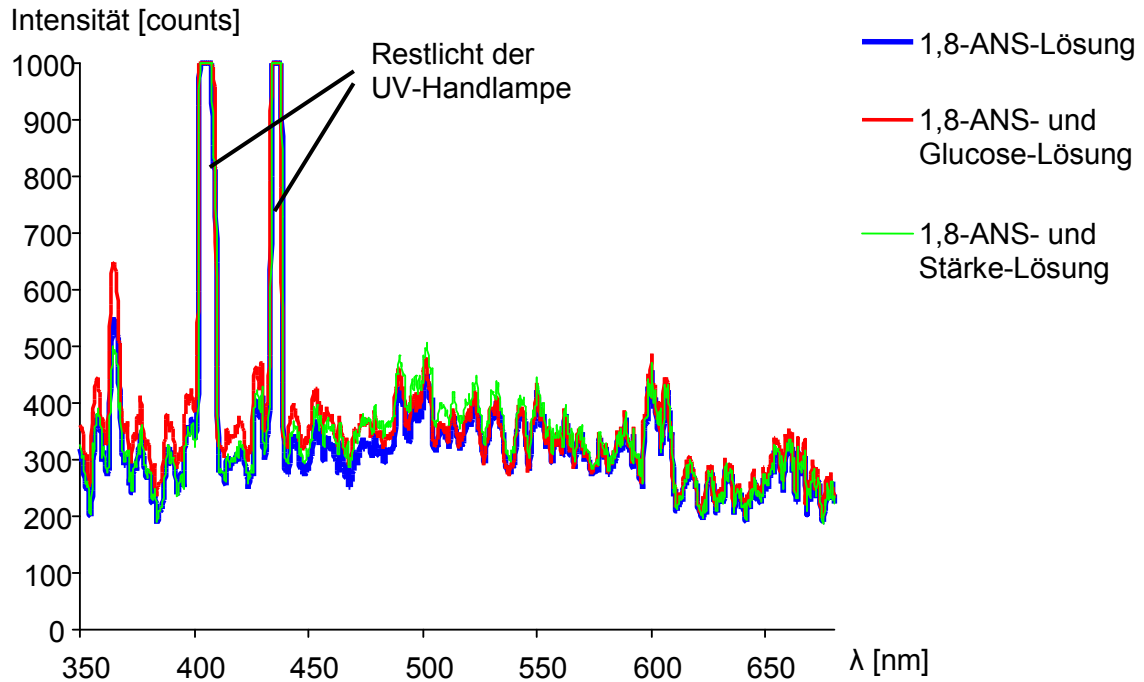


Abb. 3.19: Emissionsspektren der 1,8-ANS-Lösung mit Zusatz von Glucose bzw. Stärke

Die Glucose, die eine Baueinheit aus dem β -Cyclodextrin darstellt, kann keine Einschlussverbindungen mit dem Fluorophor eingehen. Das Polysaccharid Stärke, von der z. B. die Einschlussverbindung mit Iod bekannt ist, bildet einen Gegenpart zur Glucose. Die Konzentration der Glucose bzw. die Massenkonzentration der Stärke sind so ausgewählt, dass sich in den Lösungen ungefähr gleiche Anzahlen an Glucose-Einheiten befinden wie in der 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung. Da β -Cyclodextrin sieben Glucose-Einheiten enthält, wird die Konzentration der Glucose-Lösung im Vergleich zur β -Cyclodextrin-Lösung, $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, versiebenfacht (vgl. Tab. 4.9, S. 156). Bei Stärke ist die molare Masse und damit die Anzahl der Glucose-Einheiten je Mol Stärke nicht eindeutig. Die Lösung wird deshalb mit der gleichen Massenkonzentration wie die Glucose-Lösung angesetzt (siehe Tab. 4.9, S. 156). Wie die Emissionsspektren (Abb. 3.19) zeigen, haben weder Glucose noch Stärke einen Einfluss auf die Intensität der Fluoreszenz des 1,8-ANS.

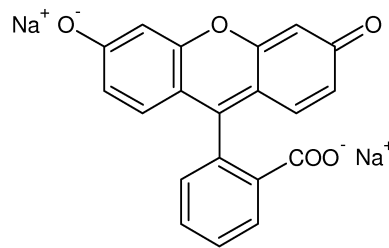
Die Ergebnisse liefern eine weitere Stütze für die Annahme der Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes. Die Kontrollversuche mit Stärke und Glucose haben dabei vor allem eine didaktische Funktion und dienen dem Nachweis der spezifischen Wirkung von β -Cyclodextrin auf die Fluoreszenzintensität von 1,8-ANS.

3.3.3 Fluoreszenzverstärkung von Fluoreszein-Dinatrium durch β -Cyclodextrin

Da der Fluorophor 1,8-ANS in Schulen keine gängige Chemikalie ist, soll das Experiment mit Fluoreszein durchgeführt werden. Auch dort kommt es durch die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes zur Fluoreszenzverstärkung [115].

3.3.3.1 Aufnahme des Absorptionsspektrums

Analog zu dem Vorgehen mit 1,8-ANS wird das Absorptionsspektrum der Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung (Formel (3.10)) aufgenommen. Da das Fluoreszein-Dinatriumsalz die Lösung viel intensiver färbt als 1,8-ANS, muss die Konzentration bis auf $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verdünnt werden, um ein Absorptionsmaximum im Spektrum zu erkennen (Abb. 3.20). Das Absorptionsmaximum liegt bei 487 nm.



(3.10)

Als Anregungslicht wird eine Lichtquelle in Verbindung mit einem Bandpassfilter verwendet, der nur einen schmalen Ausschnitt des sichtbaren Spektrums durchlässt. In Abb. 3.20 ist neben dem Absorptionsspektrum des Fluoreszenzfarbstoffes auch das Transmissionsspektrum der Lichtquelle mit dem Filter zu sehen. Die Halbwertsbreite des Bandpassfilters beträgt circa 50 nm um das Transmissionsmaximum bei 450 nm¹⁷.

Beim Vergleich der Spektren erkennt man, dass mit dem Licht nicht genau das Absorptionsmaximum der Fluoreszein-Lösung getroffen wird. Ein anderer Bandpassfilter mit dem Transmissionsmaximum bei 500 nm weist beim Absorptionsmaximum des Fluoreszein ($\lambda = 487 \text{ nm}$) jedoch nur noch eine sehr geringe Transmission auf und ist deshalb nicht geeignet (vgl. Anhang C). Aber wie

¹⁷ Wie das Transmissionsspektrum der Lichtquelle mit dem Bandpassfilter ermittelt wurde, ist im Anhang C erläutert.

schon in Kap. 3.3.1.1 (S. 72) erläutert, führt auch die Anregung mit energiereicherem Licht zur Erzeugung eines elektronisch angeregten Zustandes, der über den Fluoreszenzvorgang $S_1 \rightarrow S_0$ desaktiviert.

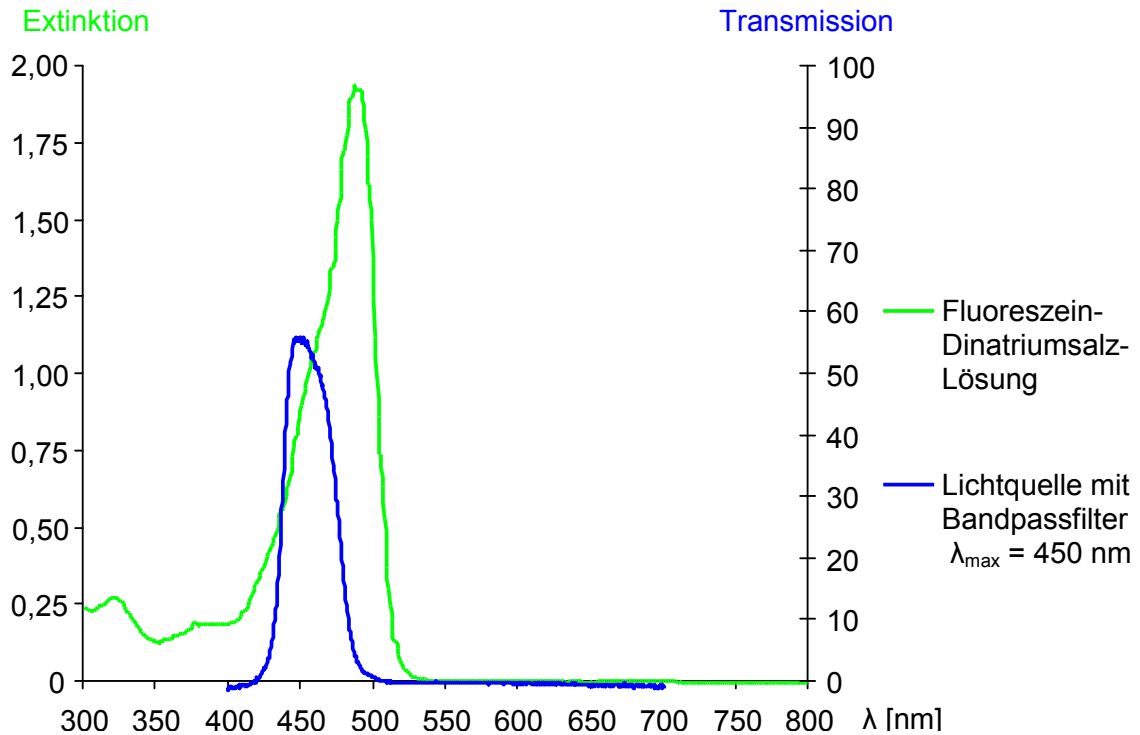


Abb. 3.20: Absorptionsspektrum einer Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung und Transmissionsspektrum der Lichtquelle mit Bandpassfilter

3.3.3.2 Aufnahme der Emissionsspektren

Bei der Vereinigung der Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung und der β -Cyclodextrin-Lösung ist beim einfachen Betrachten der Lösung im Vergleich zur Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung kein Unterschied in der Intensität des Fluoreszenzlichtes zu erkennen. In den Emissionsspektren zeigt sich das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung jedoch deutlich (Abb. 3.21).

Da die Fluoreszenz der Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösungen auch ohne β -Cyclodextrin schon sehr stark ist und dies zum Vollausschlag im Spektrometer führt, muss der Abstand zwischen Glasküvette und Lichtquelle auf 20 cm vergrößert werden (Abb. 3.16).

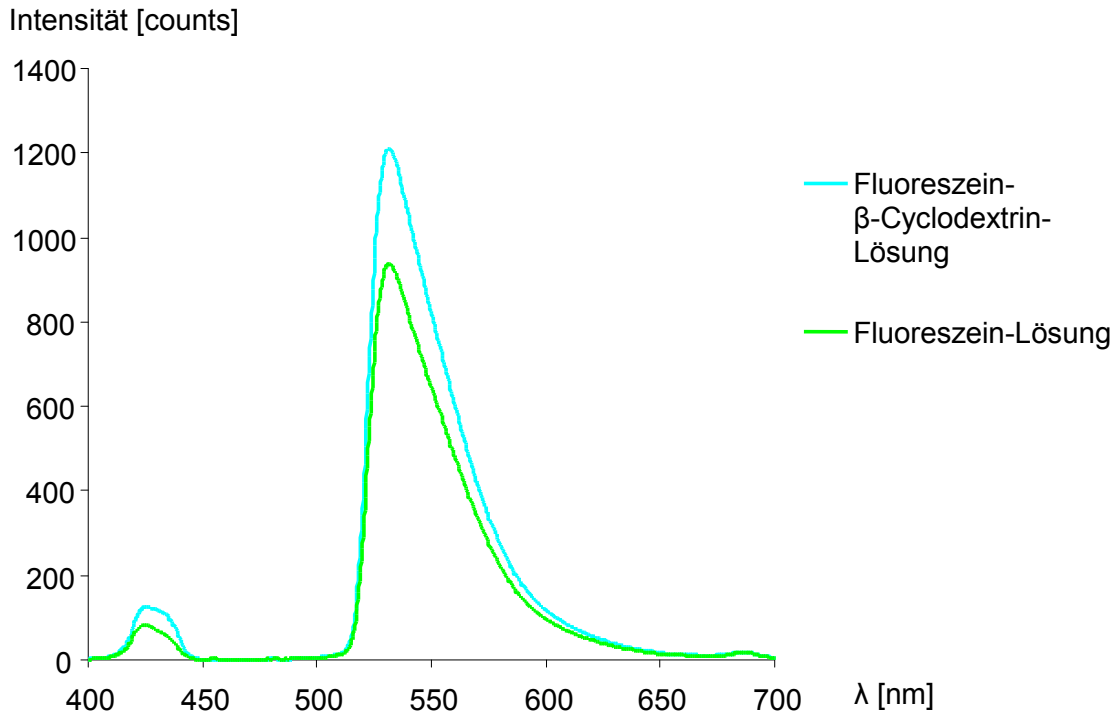


Abb. 3.21: Emissionsspektren der Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung mit und ohne β -Cyclodextrin

Das emittierte Licht hat ein Emissionsmaximum bei 532 nm. Wie bei der Intensivierung der Fluoreszenz von 1,8-ANS durch β -Cyclodextrin lässt sich die Beobachtung auch hier auf die Änderung der Eigenschaften des Gast-Moleküls durch die Komplexbildung bezüglich der Fluoreszenzeigenschaft erklären.

Eine Berechnung der Flächen unter den Spektren erfolgt analog zu der Auswertung des Versuches mit 1,8-ANS. Die Berechnung der Flächen erfolgt im Intervall [475,0063 nm; 750,2429 nm]. Als Quotient ergibt sich hier 1,16, also nur eine sehr geringe Ausbeutesteigerung der Fluoreszenz. Da die Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung auch ohne Zusatz des β -Cyclodextrins schon stark fluoresziert, macht sich die Verstärkung nicht so stark bemerkbar.

I. R. Politzer et al. finden noch eine weitere Erklärung für die Fluoreszenzverstärkung bei Fluoreszein. Bei höher konzentrierten Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösungen beobachtet man das Quenchen der Fluoreszenz durch Selbstlöschung. In den Lösungen können sich Aggregate der Fluoreszein-Moleküle bilden, in denen die Anregung eines Moleküls nicht zu einem Fluoreszenzvorgang führt, da es zum Energietransfer auf ein anderes Fluoreszein-Molekül kommen kann. Durch die Komplexbildung werden die aggregierten Moleküle voneinander getrennt, so dass dann kein Energietransfer mehr möglich ist [115].

3.3.4 Zusammenfassung

Das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung wird sowohl mit 1,8-ANS als auch mit Fluoreszein-Dinatrium durch Aufnahme und Vergleich der Emissionsspektren mit und ohne β -Cyclodextrin erfassbar. Mit dem bezüglich der Polarität der Umgebung empfindlichen Fluoreszenzfarbstoff 1,8-ANS lässt sich zeigen, dass die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls im Vergleich zu Wasser eine geringere Polarität aufweist.

Die Aufnahme der Emissionsspektren mit 1,8-ANS erfolgt in einer selbst entwickelten Messvorrichtung unter Verwendung einer schulüblichen UV-Handlampe. Durch Auswertung der Emissionsspektren lässt sich die Fluoreszenzverstärkung zwar quantifizieren, der ermittelte Faktor weicht jedoch von den Angaben in der Literatur ab. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, dass die Aufnahme nicht in einem speziellen Lumineszenzspektrometer erfolgt, bei dem die Geräte empfindlicher sind und sich mit einer intensiveren Lampe eine stärkere Fluoreszenz erzeugen lässt.

Kontrollversuche mit 1,8-ANS und Stärke bzw. Glucose statt β -Cyclodextrin zeigen, dass das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung durch β -Cyclodextrin hervorgerufen wird.

3.4 Komplexierung von Spiropyran

3.4.1 Entwicklung der Idee zur Komplexierung von Spiropyran

Die Spiropyrane bilden eine Stoffklasse, bei denen das Phänomen der Photochromie auftritt. Als Photochromie bezeichnet man den „reversible[n] Übergang einer einzelnen Spezies zwischen zwei Zuständen mit erkennbar unterschiedlichen Absorptionsspektren, wobei der Übergang zumindest in einer Richtung durch elektromagnetische Strahlung verursacht wird“ [116, 117]. Am Beispiel des 6'-Nitro-1,3,3-trimethylindolinospiro-benzopyran¹⁸ (Abb. 3.22) in Toluol kann die Photochromie sehr gut nachvollzogen werden [118].

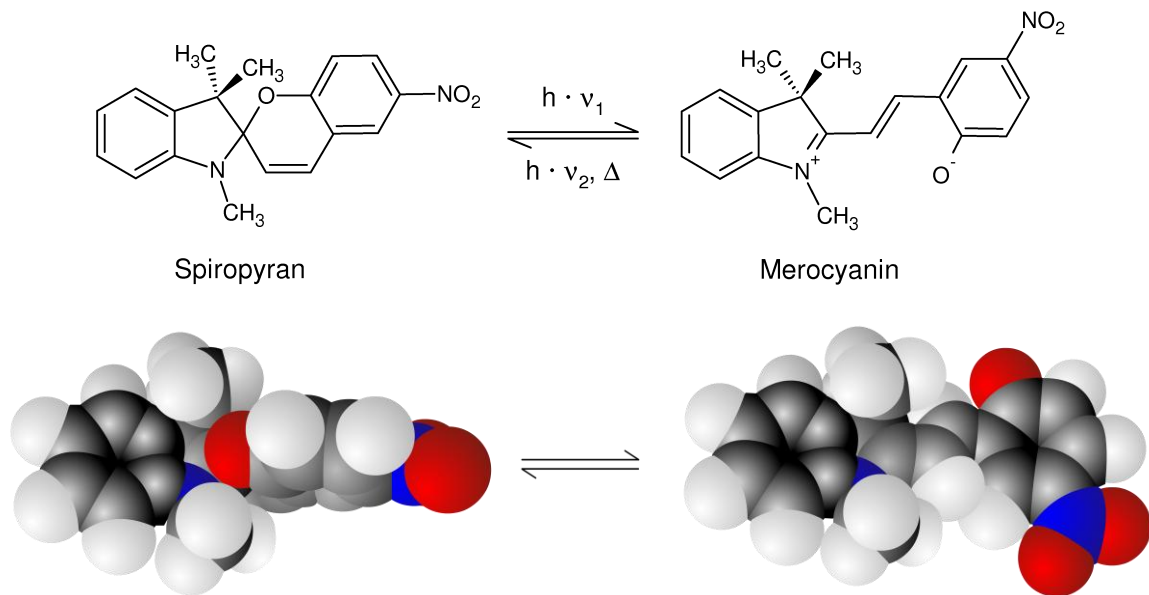


Abb. 3.22: Gleichgewicht zwischen Spiropyran und Merocyanin

Die nahezu farblose Lösung des Spiropyrans in Toluol färbt sich bei Einstrahlung von blauem Licht, $\lambda_1 \leq 450$ nm, dunkelblau. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt vollständig auf der Seite des Spiropyrans. Durch Absorption von Lichtquanten ausreichender Energie ($E = h \cdot \nu_1$) bildet sich auf photochemischem Weg (vgl. grüne Pfeile in Abb. 3.23) die Merocyanin-Form. Bei der photochemischen Isomerisierung von Spiropyran zu Merocyanin erfolgt eine Aufspaltung der Bindung zwischen dem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom am Spirozentrum und dem Sauerstoff-Atom im Pyran-Ring. In der zwitterionischen Form des

¹⁸ Da nur mit diesem Vertreter der Stoffklasse gearbeitet wird, wird dieser im Folgenden vereinfacht als Spiropyran bezeichnet.

Merocyanins (Abb. 3.22) liegt am ehemaligen Spirozentrum nun eine sp^2 -Hybridisierung vor. Die in dem Spiropyran-Molekül senkrecht zueinander stehenden Molekül-Teile liegen im Merocyanin in einer Ebene (Abb. 3.22). Aufgrund des Chromophors, der sich in der Merocyanin-Form nahezu über das gesamte Molekül erstreckt, und der Planarität des Moleküls wird langwelliges sichtbares Licht absorbiert.

Bei andauernder Bestrahlung mit Licht ausreichender Energie ($E = h \cdot \nu_1$) stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht ein, das auf die Seite des Merocyanins verschoben ist [118]. Entfernt man die Lichtquelle, stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht wieder ein. Bei Raumtemperatur entsteht innerhalb einer Minute wieder vollständig das thermisch stabilere Spiropyran (vgl. blaue Pfeile in Abb. 3.23). Die Reaktion von Merocyanin zu Spiropyran kann auch photochemisch mit Licht, $450 \text{ nm} \leq \lambda_2 \leq 600 \text{ nm}$, angetrieben werden (vgl. gelbe Pfeile in Abb. 3.23).

Dieses Beispiel für ein photochromes System ist fachdidaktisch aufbereitet [118] und im Rahmen einer Unterrichtsreihe zu Farbstoffen und Farbigkeit in einem Schulbuch für die Sekundarstufe II [90] aufgenommen worden. Zur Erklärung wird das Energiestufenmodell und das in Abb. 3.23 gezeigte Energiediagramm herangezogen, in dem die Lage der Energien des Grundzustands und des elektronisch angeregten Zustands von Spiropyran und Merocyanin sowie die Energieprofil-Kurven im Grundzustand und elektronisch angeregten Zustand dargestellt sind.

Mit der Photochromie des Spiropyrans in Toluol kann nicht nur der Zusammenhang zwischen thermodynamischem und photostationärem Gleichgewicht gezeigt werden, sondern auch das Prinzip eines molekularen Schalters [90]. Ein molekularer Schalter, der aufgrund photochromen Verhaltens zwischen zwei Zuständen unterscheiden kann, ermöglicht die Speicherung von Informationen in einer binären Codierung und kann als löschbares und wiederbeschreibbares optisches Speichermedium angewendet werden [119].

Wenn sich ein Komplex des Spiropyrans mit einem Cyclodextrin bilden und dieser in fester Form anfallen würde, erhielte man damit ein handhabbares Material mit molekularen Schaltern, das auf eine große Fläche aufgebracht und mit fokussiertem Licht geschaltet werden und so als Speichermedium genutzt werden könnte.

Weiterhin sollte ein Komplex von Spiropyran und Cyclodextrin als Feststoff bei wiederholter Bestrahlung mit Licht bzw. Wärmeeinwirkung stabiler sein als reines Spiropyran oder Spiropyran in einem Feststoffgemisch ohne Bindung an die Matrix.

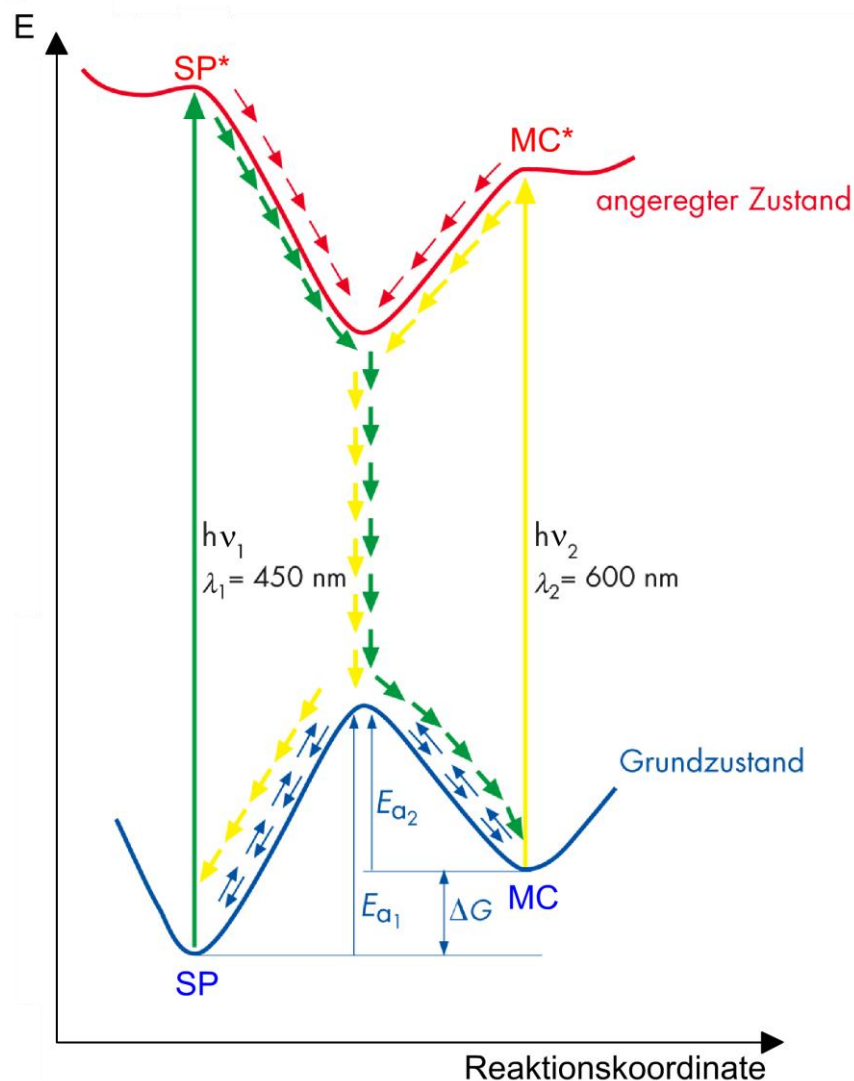


Abb. 3.23: Energiediagramm zum photochromen System von Spiropyran (SP) und Merocyanin (MC) in Toluol [90, 120] (Bild aus [120] bearbeitet)

Vor Beginn der Untersuchungen zur Photochromie mit Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexen¹⁹ waren die Hypothesen aus Abb. 3.24 möglich.

¹⁹ Wie Untersuchungen mit Spiropyran und β -Cyclodextrin gezeigt haben (vgl. Kap. 3.4.4.4, S. 109), zeigt der aus Spiropyran und β -Cyclodextrin gewonnene Feststoff keinen reversiblen Farbwechsel. Die Experimente zur Komplexbildung von Spiropyran werden deshalb mit γ -Cyclodextrin durchgeführt.

Zunächst einmal ist fraglich, ob das System aus Spiropyran und Cyclodextrin überhaupt photochrom ist. Durch die Komplexierung könnte für die photochemische Isomerisierung des Spiropyrans zum Merocyanin in der Kavität des Cyclodextrin-Moleküls nicht genügend Platz sein. Doch schon die ersten Experimente zu Wirt-Gast-Komplexen mit Spiropyranen zeigen, dass photochrome Systeme vorliegen.

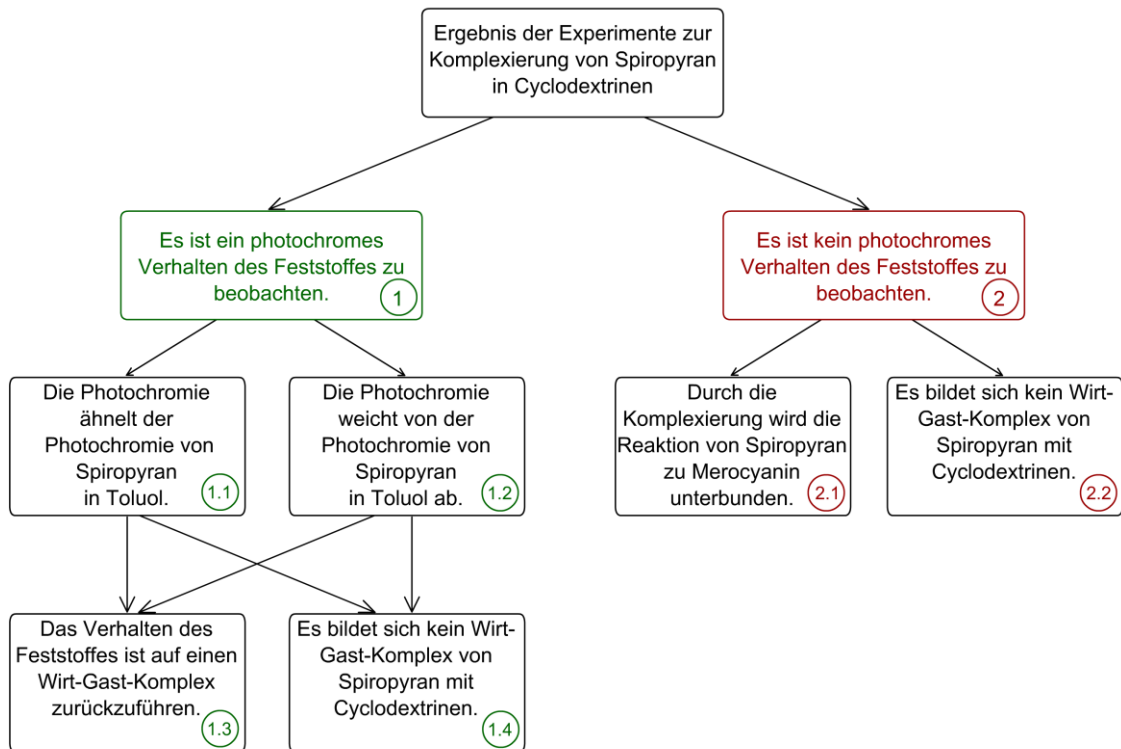


Abb. 3.24: Schema mit möglichen Hypothesen zur Photochromie von Spiropyran in Cyclodextrinen

Der Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex ist Gegenstand von nur wenigen Publikationen [121, 122, 123]. *T. Tamaki* et al. untersuchten die Farbveränderung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex bei Bestrahlung mit UV-Licht und die thermische Rückreaktion von der gefärbten Form zur Spiro-Verbindung. Als Belege für die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes werden Röntgenbeugungsspektren sowie Circular dichroismusspektren herangezogen. Sie wiesen außerdem nach, dass sich der Komplex im Vergleich zu Spiropyran in einer Polymethylmethacrylat-Matrix sowie zu Spiropyran-Kristallen schneller färbt und auch wieder entfärbt. Eine weitere Erkenntnis war die Photostabilität des

Spiropyran-Komplexes im Vergleich zur Stabilität von Spiropyran in der Polymethylmethacrylat-Matrix [121].

S. Iyengar und *M. C. Biewer* widmeten sich den relativen Stabilitäten der Spiropyran-Formen in der γ -Cyclodextrin-Kavität. Bei einkristallinem Spiropyran wurde keine Photochromie beobachtet. Durch die Komplexierung des Spiropyrans in der Kavität wird der photochemische Abbau unterdrückt sowie die thermische Stabilität verbessert [122, 123]. Aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde für den Komplex die Stöchiometrie 1 : 2 (Spiropyran zu γ -Cyclodextrin) ermittelt (Abb. 3.25). Im Experiment erhielten sie leicht gefärbte Kristalle. Auch sie beobachteten eine Färbung bei Bestrahlung mit energiereichem Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

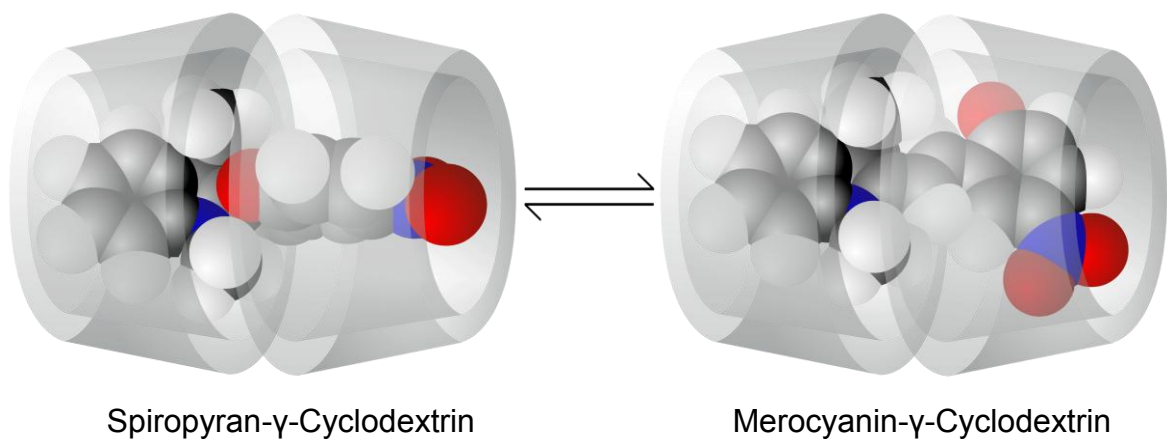


Abb. 3.25: Schematische Darstellung der γ -Cyclodextrin-Komplexe mit Spiropyran und Merocyanin
Das Gast-Molekül ist jeweils im Kalottenmodell dargestellt.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konzentrieren sich zunächst auf die Optimierung der Herstellung des Komplexes. Im folgenden Kapitel 3.4.2 werden die Einflussfaktoren bei der Komplexherstellung variiert, woraus eine optimierte Versuchsvorschrift hervorgeht. Die Beobachtungen zur Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz führen in Verbindung mit Experimenten, die das thermische Verhalten bei verschiedenen Temperaturen erforschen, zu einem Energiediagramm des photochromen Systems Spiropyran- γ -Cyclodextrin analog zu Abb. 3.23.

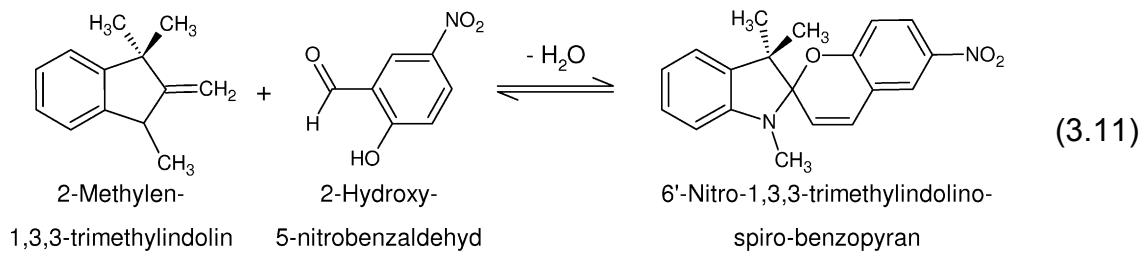
Wie der Nachweis über die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes mit einfachen Experimenten ohne großen apparativen Aufwand erbracht wird, wird in Kap. 3.4.4

dargestellt. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Komplexierung von Spiropyran in β -Cyclodextrin beschließen das Kapitel 3.4.

3.4.2 Herstellung des Komplexes

3.4.2.1 Synthese und Photochromie von Spiropyran

Vor der Herstellung des Komplexes wird das 6'-Nitro-1,3,3-trimethylindolino-spirobenzopyran (Spiropyran) zunächst synthetisiert. Bei der Synthese aus 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin und 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd erfolgt eine Kondensation unter Austritt von Wasser, bei der sich zunächst die Merocyanin-Form bildet. Durch Cyclisierung bildet sich schnell die thermisch stabilere Form Spiropyran (Formel (3.11)) [118].



Ob die Synthese gelungen ist, kann man durch Testen der Photochromie einer Lösung des Spiropyrans in Toluol feststellen. Die nahezu farblose Lösung färbt sich im Licht des Diaprojektors innerhalb von Sekunden blau und entfärbt sich nach Ende der Bestrahlung innerhalb einer Minute wieder vollständig.

3.4.2.2 Erste Idee zur Herstellung des Komplexes

Ohne Kenntnis der Literatur [123] war die erste Idee, den Komplex aus einer Lösung von Spiropyran in Toluol mit γ -Cyclodextrin zu gewinnen (vgl. Kap. 4.5.2.1, S. 158).

Der nach der Vorschrift in Kap. 4.5.2.1 (S. 158) erhaltene Feststoff war farblos und wies bei Bestrahlen mit dem weißen Licht des Diaprojektors keine Photochromie auf. Gibt man zu dem getrockneten Feststoff erneut Toluol und testet das Toluol im Licht des Diaprojektors, so ließ sich keine Blaufärbung beobachten. Diese

Versuche zeigen, dass kein Spiropyran mehr vorhanden ist, da es sich sonst in Toluol lösen würde. Der Feststoff weist keine Photochromie auf, was beim damaligen Wissensstand bedeutete, dass entweder keine Komplexbildung erfolgt oder dass das Spiropyran im Komplex keine Photochromie zeigt.

Dieser Versuch der Komplexbildung aus einer Toluol-Lösung von Spiropyran kann vermutlich nicht erfolgreich sein, weil das Spiropyran in der unpolaren Umgebung in Toluol sehr gut und das γ -Cyclodextrin in Toluol nicht löslich ist.

3.4.2.3 Versuchsreihe zur Komplexbildung aus verschiedenen Lösemitteln

Da die Löslichkeiten des γ -Cyclodextrins und des Spiropyrans sehr unterschiedlich sind, ist ein Kompromiss bezüglich der Polarität des Lösemittels einzugehen.

In einer Versuchsreihe (vgl. Kap. 4.5.2.2, S. 159) werden daher verschieden stark polare Lösemittel unter Zusatz von 5 % Wasser getestet. Die Lösemittel Toluol, Aceton, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethanol und Methanol sind nach der eluotropen Reihe mit zunehmender Polarität geordnet. Bei der Herstellung der Komplexe mit den verschiedenen Lösemitteln erhielt man unterschiedlich gefärbte Feststoffe (Tab. 4.11, S. 159). Die Feststoffe sind bis auf den farblosen Feststoff, der aus Toluol gewonnen wird, unterschiedlich stark rosa gefärbt.

Mit den Feststoffen wurde das Verhalten im weißen Licht des Diaprojektors getestet. Bei Lichteinwirkung verschwand die Rosafärbung und die Feststoffe wiesen nur noch eine blassgelbe Farbe auf. Hält man die Feststoffe im Dunkeln, nahmen sie allmählich wieder die rosa Färbung an.

Da das Absaugen bei den Lösemitteln Aceton, 1-Propanol und 2-Propanol durch die Glasfilternutsche deutlich mehr Zeit in Anspruch nahm als mit Ethanol und Methanol, boten sich diese Lösemittel nicht an. Ethanol und Methanol zeigen sich als geeignet, aber wegen der Giftigkeit von Methanol werden die Feststoffe im Folgenden aus Ethanol gewonnen.

3.4.2.4 Optimierung des Stoffmengenverhältnisses

Um deutliche Beobachtungen bei der Entfärbung und Rückfärbung des Feststoffes zu ermöglichen, wurde der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses von γ -Cyclodextrin und Spiropyran untersucht. Es sollte möglichst viel Spiropyran in

γ -Cyclodextrin komplexiert werden, so dass Spiropyran in ausreichender Menge zugegeben werden muss.

Aus der Literatur ist bekannt, dass es sich bei dem Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex um einen Komplex mit der Stöchiometrie von Gast : Wirt = 1 : 2 handelt [123]. Das würde für ein Stoffmengenverhältnis von 1 : 2 sprechen. In der verwendeten Vorschrift [63] werden hingegen ungeachtet der Stöchiometrie des Komplexes äquimolare Mengen vorgeschlagen.

In der Versuchsreihe mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von Wirt- und Gast-Komponente fielen unterschiedlich stark gefärbte Feststoffe an (Tab. 4.12, S. 160). Als optimales Verhältnis, bei dem nicht unnötig viel Spiropyran verwendet wird, aber eine deutliche Magentafärbung des Feststoffes vorliegt, ergibt sich das Stoffmengenverhältnis von 1 : 1.

3.4.2.5 Optimierung der Reaktionszeiten bei der Herstellung

In [63] wird eine Dauer der Rührzeit von sechs bis acht Stunden vorgeschlagen. Ob sich durch Verlängerung der Reaktionsdauer ein noch stärker gefärbter Feststoff herstellen lässt, so dass die Beobachtungen bei der Bestrahlung noch eindeutiger sind, wurde durch Variation der Reaktionszeit zwischen sechs und 24 Stunden untersucht. Dabei hat sich als ausreichend erwiesen, das Gemisch sechs Stunden rühren zu lassen, da sich die Feststoffe von der Farbtintensität nicht unterscheiden.

Durch Optimierung des Lösemittels, des Stoffmengenverhältnisses und der Reaktionszeit ergibt sich die optimierte Vorschrift für die Herstellung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes, bei der äquimolare Mengen von Wirt- und Gast-Komponente in Ethanol unter Zusatz von 5 % Wasser sechs Stunden gerührt werden (vgl. Kap. 4.5.2.5, S. 161). Nach Absaugen des Feststoffes und Waschen mit Ethanol wird der Feststoff im Exsikkator unter Wasserstrahlpumpen-Vakuum getrocknet.

3.4.2.6 Herstellung in Anlehnung an die Vorschrift in [123]

Um einen Vergleich des photochromen Verhaltens des Feststoffes, der nach der optimierten Vorschrift hergestellt wurde, mit dem Komplex aus der Literatur [123] anstellen zu können, wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *S. Iyengar* und

M. C. Biewer in [123] (vgl. Kap. 4.5.2.6, S. 161) verfahren. Der so hergestellte Feststoff glich dem nach der optimierten Vorschrift gewonnenen. Er zeigte das gleiche Verhalten bei Bestrahlung mit dem weißen Licht des Diaprojektors und bei Wärmeeinwirkung.

3.4.3 Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz

Die Beobachtungen zu der Entfärbung des Feststoffes, der neben γ -Cyclodextrin den Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex enthält, und die anschließende Rückfärbung nach Magenta haben schon gezeigt, dass ein photochromes Verhalten des Komplexes vorliegt.

Um dieses Verhalten mit dem System von Spiropyran in Toluol vergleichen und somit die Hypothesen 1.1 und 1.2 in Abb. 3.24 (S. 90) überprüfen zu können, sind die Photochromie und Thermochromie systematisch zu analysieren.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich das Energiediagramm zu dem Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex analog zur Abb. 3.23 näher charakterisieren.

Durch die Komplexierung ändert sich das Verhalten von Spiropyran auch dahingehend, dass bei einer bestimmten Lage des photostationären Gleichgewichts eine starke Fluoreszenz auftritt (vgl. Kap. 3.4.3.3, S. 104).

3.4.3.1 Photochromie und Thermochromie

Bei den ersten Untersuchungen zur Photochromie des hergestellten Komplexes²⁰ wurde beobachtet, dass sich der magentafarbene Feststoff im weißen Licht des Diaprojektors entfärben lässt (Abb. 3.26). Der Feststoff ist nur noch blassgelb. Wenn man das Filterpapier mit dem Feststoff auf eine erwärmte Heizplatte legte, verfärbte sich der Komplex innerhalb weniger Sekunden tiefviolett. Von der Heizplatte entfernt ändert sich die Farbe schnell zu einem kräftigen Magenta. Im halbdunklen Labor ohne direkten Tageslichteinfall bzw. Deckenbeleuchtung bleibt diese magentafarbene Färbung konstant.

Der magentafarbene Feststoff verfärbt sich auf der erwärmten Heizplatte ebenfalls tiefviolett und danach schnell wieder magentafarben (Abb. 3.26). Diese

²⁰ Ob es sich bei den Feststoffen tatsächlich um einen Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex handelt, wird in Kap. 3.4.4 näher untersucht. Ab jetzt wird auch die Bezeichnung „Komplex“ verwendet.

Farbänderungen ließen sich oftmals wiederholen. Damit ist die Hypothese „Es ist kein photochromes Verhalten zu beobachten.“ (Abb. 3.24) widerlegt.

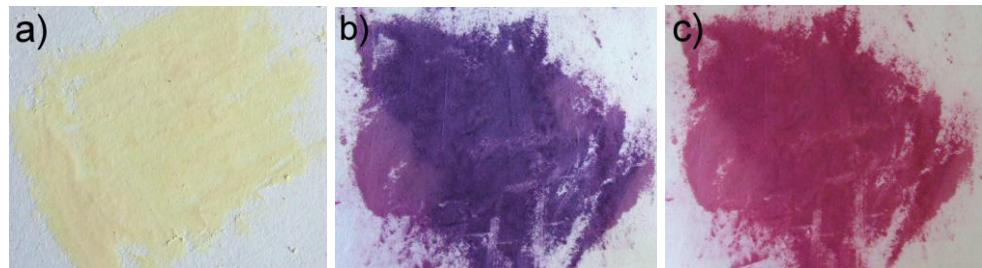


Abb. 3.26: Photochromes und thermochromes Verhalten des nach Kap. 4.5.2.5 hergestellten Feststoffes aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran
a) nach Bestrahlung mit weißem Licht,
b) nach Wärmeeinwirkung,
c) nach Abkühlen auf Raumtemperatur

Das Auftreten der unterschiedlichen Farben lässt sich durch das Vorliegen der beiden Isomere Spiropyran und Merocyanin in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen erklären. Die blassgelbe Farbe ist wie bei der Lösung in Toluol auf das Spiropyran zurückzuführen. Die nur bei Wärme vorliegende kräftige Violettfröbung lässt sich mit einer hohen Konzentration der Merocyanin-Form begründen. Durch die photochemische Isomerisierung von Spiropyran nach Merocyanin entsteht in dem Molekül ein Chromophor, der in Verbindung mit der Planarität des Merocyanin-Moleküls die Farbigekeit des Feststoffes verursacht.

Der in Dunkelheit und diffusem Tageslicht über lange Zeiträume konstant magentagefärbte Feststoff enthält den γ -Cyclodextrin-Komplex mit der Merocyanin-Form in ausreichender Konzentration, so dass sich die Färbung des Merocyanins mit dem Blassgelb des γ -Cyclodextrin-Komplexes mit der Spiropyran-Form mischt.

Um die erforderliche Energie für die photochemische Isomerisierung von Spiropyran zu Merocyanin in dem γ -Cyclodextrin-Komplex zu ermitteln, wurden verschiedene Lichtquellen eingesetzt. Durch die Verwendung von Bandpassfiltern in Kombination mit der Lichtquelle *LS Series* konnte eingegrenzt werden, welche Energie der Photonen erforderlich ist, um eine photochemische Isomerisierung und damit eine Verfärbung zu bewirken. Dazu wurde der Feststoff, der auf einem Filterpapier verstrichen wird, mit farbigem Licht bestrahlt. Bei Verwendung der

Filter, die jeweils eine Halbwertsbreite von circa 50 nm aufweisen²¹, kann beobachtet werden, ob sich der Feststoff entfärbt. Da durch die Lichtquelle in 30 cm Entfernung nur ein Teil des auf dem Filterpapier verriebenen Feststoffes ausgeleuchtet wird, ist leicht zu beobachten, ob es zu einer Verfärbung kommt.

Um immer wieder von der gleichen Farbe des Komplexes und damit auch von derselben Lage des Gleichgewichtes zwischen Spiropyran und Merocyanin auszugehen, wurde das Filterpapier vor jeder Bestrahlung auf eine erwärmte Heizplatte gelegt. Der sich tiefviolett verfärbende Komplex ändert beim Abkühlen die Farbe zu einem kräftigen Magenta. Diese Farbe war der Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Entfärbung mit Licht verschiedener Wellenlängen.

Der Filter, bei dem das Transmissionsmaximum bei 600 nm liegt, führt zu einer Entfärbung des Feststoffes. Bei energieärmerem Licht war auch nach mehr als fünf Minuten Bestrahlungszeit keine Farbveränderung festzustellen (Tab. 3.7).

Tab. 3.7: Ergebnis der Untersuchung der Photochromie des Feststoffes mit verschiedenen Lichtquellen

Lichtquelle	Wellenlängenbereich	Farbänderung
Diaprojektor	VIS	von Magenta zu Blassgelb
Ultravitalux-Lampe	UV, VIS	von Magenta zu Blassgelb
Quecksilber-Hochdruck-Brenner	UV, VIS	von Magenta zu Blassgelb
Lichtquelle <i>LS Series</i>	UV, VIS	von Magenta zu Blassgelb
Lichtquelle mit Filter 700 nm	700 nm \pm 25 nm	keine
Lichtquelle mit Filter 650 nm	650 nm \pm 25 nm	keine
Lichtquelle mit Filter 600 nm	600 nm \pm 25 nm	von Magenta zu Blassgelb
Lichtquelle mit Filter 550 nm	550 nm \pm 25 nm	von Magenta zu Blassgelb
Lichtquelle mit Filter 500 nm	500 nm \pm 25 nm	von Magenta zu Blassgelb
Lichtquelle mit Filter 450 nm	450 nm \pm 25 nm	von Magenta zu Blassgelb
Lichtquelle mit Filter 400 nm	400 nm \pm 25 nm	von Magenta zu Blassgelb
UV-Handlampe 366 nm	366 nm	von Magenta zu Violett
UV-Handlampe 254 nm	254 nm	von Magenta zu Violett

²¹ In Anhang C sind die Transmissionsspektren der Bandpassfilter abgebildet.

Alle Filter, die energiereicheres, sichtbares Licht durchlassen, bewirken wiederum eine Entfärbung des Feststoffes (Tab. 3.7). Bei Verwendung der UV-Handlampen war eine Farbveränderung nach Violett zu beobachten, die allerdings nicht so ausgeprägt war wie die Farbänderung bei Wärmeeinwirkung (Tab. 3.7).

Zur genaueren Untersuchung zum thermochromen Verhalten des Komplexes wurde das Filterpapier auf eine erwärmte Heizplatte gelegt. Um die Temperatur zu bestimmen, oberhalb der die Verfärbung nach Tiefviolett schnell und deutlich sichtbar erfolgt, wurde das Filterpapier mit dem Feststoff auf den Boden einer Kristallisierschale gelegt, die man im Wasserbad erwärmt. Der Feststoff verfärbte sich ab 60° C innerhalb von fünf Minuten deutlich²².

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie sind in der Abb. 3.27 zusammengefasst. Durch die Bestrahlungen mit Licht aus einem kleinen Wellenlängenbereich konnte eingegrenzt werden, dass das photostationäre Gleichgewicht durch Licht mit Wellenlängen unter 600 nm auf die Seite des Spiropyrans verschoben wird.

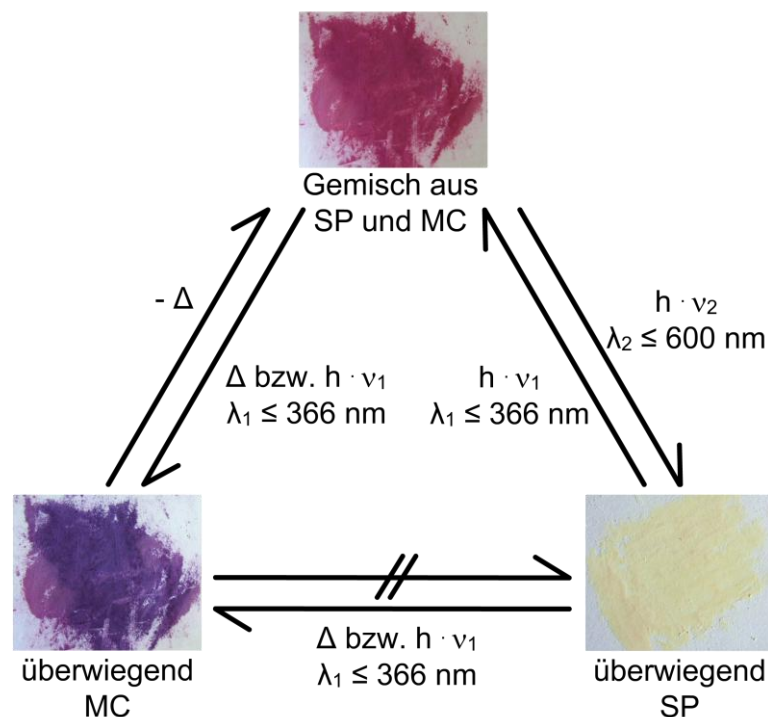
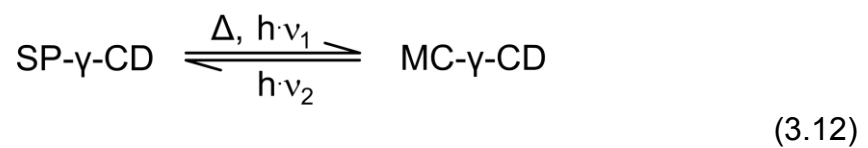


Abb. 3.27: Ergebnisse der Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes

²² Weitere Experimente zum thermochromen Verhalten werden in Kap. 3.4.3.2 (S. 101) ausgewertet.

Wird Licht der Wellenlänge unter 366 nm eingestrahlt, ist eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Merocyanins zu beobachten. Durch Wärmeeinwirkung kann das Gleichgewicht ziemlich vollständig auf die Seite des Merocyanins verschoben werden, da dann eine deutlich stärkere Violettfärbung beobachtet wird als durch Bestrahlung mit energiereichem Licht. Beim Abkühlen nimmt der Feststoff schnell die Farbe Magenta an, die sich ohne Lichteinwirkung nicht verändert. Es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K_{Δ} ein (vgl. Formel (3.12)).



$$K_{\Delta}(T) = \frac{c(\text{MC-}\gamma\text{-CD})}{c(\text{SP-}\gamma\text{-CD})} \quad K_{\text{h}\cdot\nu_1}(\lambda_1, T) = \frac{c(\text{MC-}\gamma\text{-CD})}{c(\text{SP-}\gamma\text{-CD})}$$

Im photostationären Gleichgewicht laufen lichtangetriebene Reaktionszyklen ab, die sich mit thermischen Reaktionen überlagern (vgl. Tab. 3.8) [118]. Bei Bestrahlung des Feststoffes mit Licht, $\lambda_2 \leq 450$ nm, verläuft die photochemische Reaktion von Merocyanin zu Spiropyran über den angeregten Zustand des Merocyanins. Ein Teil des gebildeten Spiropyrans reagiert thermisch wieder zu Merocyanin, so dass insgesamt der Reaktionszyklus $\text{MC} \rightarrow \text{MC}^* \rightarrow \text{SP} \rightarrow \text{MC}$ durchlaufen wird, bei dem die Reaktionsrate der photochemischen Reaktion größer als die Reaktionsrate der thermischen Reaktion ist (vgl. Tab. 3.8). Die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts sowie die Temperatur bestimmen die Lage des photostationären Gleichgewichts (vgl. Formel (3.12) und Tab. 3.8).

Bei dem Versuch, den violett gefärbten Komplex bei 80° C mit Licht zu entfärben, wird deutlich, dass die thermische Reaktion von Spiropyran zu Merocyanin deutlich gegenüber der photochemischen Reaktion von Merocyanin zu Spiropyran überwiegt (vgl. Tab. 3.8). Die photostationäre Gleichgewichtskonstante $K_{\text{h}\cdot\nu}(\lambda, T)$ ist eine Funktion der Wellenlänge und der Temperatur (vgl. Formel (3.12)).

Tab. 3.8: Lage des thermodynamischen und photostationären Gleichgewichts des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes

Farbe des Feststoffes	Reaktionsbedingungen	Reaktionen des Gast-Moleküls im γ -Cyclodextrin-Komplex ^a
Magenta	20° C kein Licht	$SP \xrightleftharpoons[\Delta]{\Delta} MC$
Violett	80° C kein Licht	$SP \xrightleftharpoons[\Delta]{\Delta} MC$
Violett	20° C $\lambda_1 \leq 366 \text{ nm}$	$SP \xrightarrow{h\nu_1} SP^* \longrightarrow MC$ $MC \xrightarrow{h\nu_1} MC^* \longrightarrow SP^b$ $SP \xrightarrow{\Delta} MC$
Violett	80° C $\lambda_1 \leq 366 \text{ nm}$	$SP \xrightarrow{\Delta} MC$ $SP \xrightarrow{h\nu_1} SP^* \longrightarrow MC$ $MC \xrightarrow{h\nu_1} MC^* \longrightarrow SP^b$
Gelb	20° C $\lambda_2 \leq 450 \text{ nm}$	$MC \xrightarrow{h\nu_2} MC^* \longrightarrow SP$ $SP \xrightarrow{\Delta} MC$
Violett	80° C $\lambda_2 \leq 450 \text{ nm}$	$SP \xrightarrow{\Delta} MC$ $MC \xrightarrow{h\nu_2} MC^* \longrightarrow SP$

^a Die jeweils erstgenannte Reaktion überwiegt gegenüber der/den anderen Reaktion(en).

^b Auch energiereicheres Licht als erforderlich kann zur Anregung von MC führen und dann über MC* zu SP.

Um zu erforschen, ob man auch den violett gefärbten Komplex mit Licht entfärben kann, legt man das Filterpapier mit dem Komplex auf eine Heizplatte und heizt nur so hoch, dass der Feststoff gerade noch violett gefärbt bleibt. Dann wird mit sichtbarem Licht bestrahlt. Bei keiner der verwendeten Lampen (Tab. 3.7) kann eine Entfärbung beobachtet werden.

Mit diesen Ergebnissen zur Photochromie des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes können einige Aussagen zum Energiediagramm getroffen werden:

Für die photochemische Isomerisierung von der Spiro-Verbindung zum Merocyanin ist ultraviolettes Licht mit Wellenlängen von weniger als 366 nm erforderlich, wie die Ergebnisse der Bestrahlung mit den UV-Handlampen zeigen (Tab. 3.7). Die photochemische Isomerisierung von Merocyanin zu Spiropyran erfolgt bei Licht der Wellenlänge von weniger als 600 nm.

Strahlt man das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts mit UV-Anteilen ein, so überwiegt die Reaktion vom Merocyanin zum Spiropyran. Bei den verwendeten Lichtquellen mit UV-Anteilen (Ultra-Vitalux-Lampe, Quecksilber-Hochdruckbrenner und Lichtquelle *LS Series*) konnte keine Reaktion zum Merocyanin beobachtet werden. Das photostationäre Gleichgewicht liegt dann vollständig auf der Seite des Spiropyrans.

Bezüglich des photochromen Verhaltens wird die Hypothese 2.1 „Die Photochromie ähnelt der Photochromie von Spiropyran in Toluol“ (vgl. Abb. 3.24, S. 90) insofern bestätigt, dass für die photochemische Reaktion von Spiropyran zu Merocyanin energiereicheres Licht erforderlich ist als für die Rückreaktion.

3.4.3.2 Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen

Ein Unterschied des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes zu Spiropyran in Toluol zeigt sich beim thermischen Verhalten. Hier unterscheiden sich die Systeme vor allem durch die unterschiedlichen Lagen des thermodynamischen Gleichgewichts. Während bei Raumtemperatur in Toluol die Spiropyran-Form überwiegt, liegt das Gleichgewicht beim Cyclodextrin-Komplex mehr auf der Seite des Merocyanins. Der Feststoff ist deutlich magenta gefärbt. Durch Wärmezufuhr lässt sich das Gleichgewicht weiter auf die Seite des Merocyanins verschieben. Lässt man den dann tiefvioletten Komplex abkühlen, ändert sich schnell die Farbe. Die Reaktion zum Spiropyran verläuft aber nicht vollständig. Der Feststoff bleibt magentafarben. Bei Spiropyran in Toluol kann die blaue Lösung durch Kühlen zwar länger konserviert werden, doch auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Entfärbung der Lösung nach einiger Zeit vollständig. Die Reaktion von Merocyanin zu Spiropyran in Toluol ist eine exotherme Reaktion.

Aufgrund dieser Unterschiede ist anzunehmen, dass im γ -Cyclodextrin-Komplex die Merocyanin-Form die thermodynamisch stabilere Form ist (Abb. 3.28). Um eine Aussage über die gegenseitige Lage der Energieminima von Spiropyran und Merocyanin im Grundzustand treffen zu können, sind Experimente bei

unterschiedlichen Temperaturen notwendig. Die blassgelbe Farbe des Komplexes müsste umso länger konserviert werden können, je tiefer die Temperatur ist. In der Kälte kann die für die Reaktion zum Merocyanin erforderliche Aktivierungsenergie E_{a2} nicht aus der Umgebung bereitgestellt werden (Abb. 3.28).

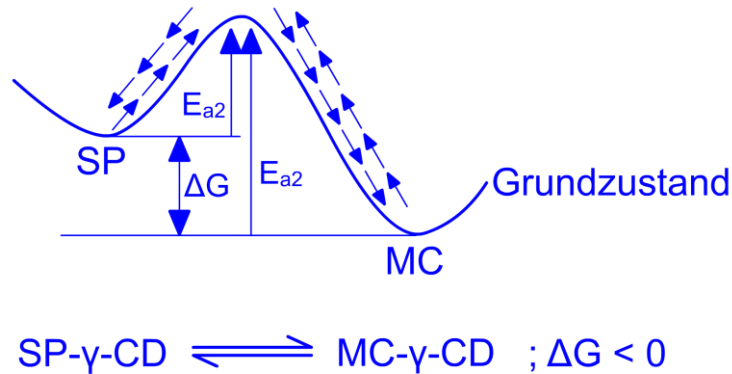


Abb. 3.28: Relative Lage der Grundzustände von Spiropyran und Merocyanin im γ -Cyclodextrin-Komplex

Die Rückfärbung des blassgelben Feststoffes zur Magenta-färbung wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Jeweils gleiche Mengen des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes wurden auf vier Filterpapieren verstrichen, so dass der Feststoff jeweils auf gleichgroßen Flächen verteilt ist. Die Filterpapiere wurden unterschiedlich temperiert (Tab. 3.9). Dazu wurde die Probe, die bei -60°C gehalten werden soll, zwischen mit Trockeneis gefüllten Petrischalen von oben und unten gekühlt. Zum Schutz vor Feuchtigkeit, die sich an den Petrischalen niederschlägt, wurde das Filterpapier mit dem Feststoff nochmals zwischen zwei Filterpapiere gelegt. Die Probe bei 0°C wurde auf Eis im Kühlschrank gekühlt. Die Probe bei 22°C wurde im Raum gelagert und die Probe bei erhöhter Temperatur wurde, wie oben beschrieben, in einer Kristallisierschale in einem temperierten Wasserbad auf Temperatur gehalten.

Alle Proben wurden zunächst im weißen Licht des Diaprojektors vollständig entfärbt und bei den unterschiedlichen Temperaturen im Dunkeln aufbewahrt. Zu Beginn wurde in Minutenabständen beobachtet, ob sich der Komplex verfärbt. Später wurden in größeren Zeitabständen die Veränderungen der Feststoffe beobachtet.

Tab. 3.9: Ergebnisse der Untersuchungen zur Verfärbung bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur	Beobachtung erster leichter Veränderungen	Beobachtung 24 Stunden nach Entfärbung
- 60° C	---	--- ^a
0° C	---	--- ^a
22° C	Nach 2,5 Stunden war eine leichte Rosaverfärbung zu beobachten.	Deutliche Rosafärbung
60° C	Schon nach fünf Minuten war eine deutliche Rosafärbung zu beobachten.	--- ^b

^a Nach 24 Stunden wurde das Experiment ohne beobachtete Farbveränderung beendet.

^b Da schon nach 15 Minuten eine deutliche Magentaverfärbung zu sehen war, wurde der Versuch vorzeitig abgebrochen.

Die Beobachtungen bestätigen die Hypothese über die Lage der Grundzustände von Spiropyran und Merocyanin (Abb. 3.28). Die Merocyanin-Form ist die thermisch stabilere Form im γ -Cyclodextrin-Komplex.

Die Absenkung der Energie von Merocyanin im Komplex gegenüber Spiropyran wird auch durch die Theorie zur Solvatochromie gestützt. Vergleicht man das photochrome System im Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex mit Spiropyran in Toluol, so ändert sich vor allem die Polarität der Umgebung des Spiropyrans. Die Kavität des γ -Cyclodextrin-Moleküls wird zwar als relativ hydrophob angesehen, ist im Vergleich zu Toluol jedoch polarer. Da die Merocyanin-Form aufgrund der Ladungen deutlich polarer ist (Dipolmoment 15 bis 18 D) als die Spiropyran-Form (3 bis 4,5 D) [124], wird die Merocyanin-Form in der polareren Umgebung der γ -Cyclodextrin-Kavität stabilisiert. Das bedeutet eine energetische Absenkung des Grundzustandes von Merocyanin gegenüber dem Spiropyran (Abb. 3.28).

Das Phänomen kann auch bei Spiropyran in einer Polymer-Matrix beobachtet werden, die polar ist. Löst man Spiropyran in Nagellack (Polymethylmethacrylat), färbt sich die gelbliche Polymerschicht bei Wärme rot. Im Dunkeln kann die rote Farbe bei Raumtemperatur über Monate konserviert werden [90].

3.4.3.3 Fluoreszenz des Feststoffes

Bei den Untersuchungen zur Photochromie war bei Einsatz des Bandpassfilters mit dem Transmissionsmaximum bei 400 nm eine rot-orange Fluoreszenz aufgefallen. Daraufhin wurde das Phänomen der Fluoreszenz beim Komplex mit den UV-Handlampen untersucht. Dazu wurde ein Filterpapier mit dem Komplex präpariert und unter verschiedenen Bedingungen im Licht der UV-Handlampe betrachtet.

Beim Bestrahlen des blassgelben Komplexes mit langwelligem UV-Licht setzt die Verfärbung nach Violett ein und es tritt allmählich eine schwache Fluoreszenz auf. Beobachtet man den erhitzten, tiefvioletten Komplex unter der UV-Handlampe, ist mit der beim Abkühlen einhergehenden Farbänderung nach Magenta eine deutliche Verstärkung der Fluoreszenz zu beobachten.

Tab. 3.10: Untersuchungen zur Fluoreszenz mit der UV-Handlampe, $\lambda = 366 \text{ nm}$

	bei Raum- temperatur	bei Raum- temperatur	bei erhöhter Temperatur	bei Raum- temperatur
Spiropyran- γ -CD-Komplex	gelber Feststoff	violetter Feststoff	tiefvioletter Feststoff	magenta Feststoff
	sehr schwache, orange-rote Fluoreszenz	schwache, orange-rote Fluoreszenz	keine Fluoreszenz	starke, orange-rote Fluoreszenz
kristallines Spiropyran	gelb	violett	cyanblau	---
	keine Fluoreszenz	schwache, orange-rote Fluoreszenz	keine Fluoreszenz	---

Zum Vergleich wird auch das feste Spiropyran auf Fluoreszenz untersucht. Bei Bestrahlung mit dem langwelligem Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$) war eine Verfärbung von Blassgelb nach Blassviolett zu beobachten. Bei Wärmeeinwirkung wird das Spiropyran zunächst blassviolett und dann schnell cyanblau. Beim Abkühlen war nach kurzer Zeit nur noch die blassviolette Farbe mit einem schmutzig-gräulichen Farbton zu sehen. Lediglich das violettgefärbte Spiropyran zeigt eine schwache Fluoreszenz (Tab. 3.10).

Das Fluoreszenzlicht des Komplexes ist bei allen Proben orange-rot gefärbt. Es unterscheidet sich allerdings deutlich in der Intensität (vgl. Tab. 3.10). Die Beobachtungen sind dahingehend zu interpretieren, dass das Merocyanin eine Fluoreszenz zeigt. Die Verstärkung der Fluoreszenz ist wie bei den Experimenten zu 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz auf die veränderten Bedingungen im Wirt-Gast-Komplex, vor allem aber auf die Einschränkungen der Schwingungen und Rotationsbewegungen des Gast-Moleküls in der Merocyanin-Form zurückzuführen (vgl. Kap. 3.3.1.2, S. 74).

Dass sich keine Fluoreszenz für den tiefviolett gefärbten Komplex zeigt, obwohl hier das Gleichgewicht auf der Seite der Merocyanin-Form liegt, ist mit den stärkeren Schwingungen und Rotationsfreiheiten des Moleküls bei erhöhter Temperatur zu erklären. Die Einschränkung der Molekülbewegungen des Gast-Moleküls durch die Komplexbildung lässt sich also durch Temperaturerhöhung aufheben.

3.4.3.4 Vergleich des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit Spiropyran in Toluol und Spiropyran-Kristallen

Die Erkenntnisse zum photochromen und thermochromen Verhalten des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes und zu den Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen lassen sich mit dem Energiediagramm in Abb. 3.29 zusammenfassen.

Mit den Versuchsergebnissen konnten die Hypothesen 1, 1.1 und 1.2 (vgl. Abb. 3.24, S. 90) zum Wirt-Gast-Komplex aus Spiropyran und γ -Cyclodextrin bestätigt werden. Schon nach den ersten Versuchsergebnissen wurde deutlich, dass die gewonnenen Feststoffe photochromes Verhalten zeigen. Vergleicht man die Photochromie des Wirt-Gast-Komplexes mit dem photochromen Verhalten von Spiropyran in Toluol und kristallinem Spiropyran, dann sind Gemeinsamkeiten und Unterschiede festzustellen (Tab. 3.11).

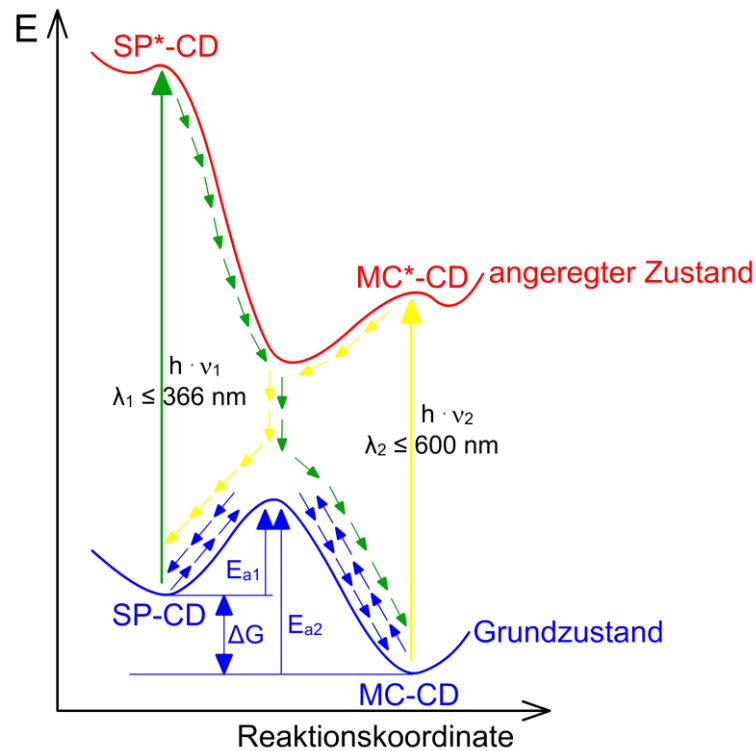


Abb. 3.29: Energiediagramm für das photochrome System im Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex [SP-CD]

SP-CD bezeichnet den γ -Cyclodextrin-Komplex mit dem Gast Spiropyran. Mit MC-CD wird der γ -Cyclodextrin-Komplex mit Merocyanin abgekürzt.

Bei allen drei photochromen Systemen wird für die photochemische Reaktion zu Merocyanin energiereichere Strahlung benötigt als für die Rückreaktion auf photochemischem Wege. Allerdings muss das Licht beim Komplex und bei Spiropyran mit einer Wellenlänge, $\lambda \leq 366$ nm, energiereicher sein als bei Spiropyran in Toluol. Geringe Unterschiede bestehen auch in den Farben des Merocyanins in den unterschiedlichen Medien (Solvatochromie). Am gravierendsten sind die Unterschiede bezüglich der thermischen Reaktionen. Während die Reaktion von Spiropyran nach Merocyanin in Toluol und im festen Spiropyran endotherm verläuft, ist sie bei dem Komplex exotherm.

Tab. 3.11: Vergleich der Eigenschaften des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit den Eigenschaften von Spiropyran in Toluol und kristallinem Spiropyran

	SP in Toluol	SP- γ -CD	SP (s)
Farbe von SP	Farblos	Blassgelb	Blassgelb
Farbe von MC	Blau	Violett	Cyanblau
$h \cdot \nu_1$	$\lambda_1 \leq 450 \text{ nm}$	$\lambda_1 \leq 366 \text{ nm}$	$\lambda_1 \leq 366 \text{ nm}$
$h \cdot \nu_2$	$\lambda_2 \leq 600 \text{ nm}$	$\lambda_2 \leq 600 \text{ nm}$	$\lambda_2 \leq 450 \text{ nm}$
Lage der Grundzustände von SP und MC	$E(S_0(\text{SP})) < E(S_0(\text{MC}))$	$E(S_0(\text{SP})) > E(S_0(\text{MC}))$	$E(S_0(\text{SP})) < E(S_0(\text{MC}))$

Bezüglich der Hypothesen 1.3 bzw. 1.4 (vgl. Abb. 3.24, S. 90) könnte man sich auf die Nachweise für die Komplexbildung in den Publikationen zu dem Komplex [121, 123] beziehen. Dort wird allerdings kein Hinweis darauf gegeben, ob die Beobachtungen zur Photochromie auf die speziellen Eigenschaften des Wirt-Gast-Komplexes von γ -Cyclodextrin und Spiropyran zurückzuführen sind oder ob es sich bei den Phänomenen um die Eigenschaften eines Gemisches aus dem Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex, γ -Cyclodextrin und nicht komplexiertem Spiropyran handelt. Dieser Frage widmen sich die experimentellen Untersuchungen zum Nachweis der Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes.

3.4.4 Untersuchungen zur Existenz eines Wirt-Gast-Komplexes Spiropyran- γ -Cyclodextrin

In den Ausführungen zur Herstellung des Komplexes und zur Photochromie, Thermochemie und den weiteren Untersuchungen in Kap. 3.4.3 werden zur Beschreibung sowohl der Begriff „Feststoff“ wie auch die Begriffe „Komplex“, „Wirt-Gast-Komplex“ und „Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex“ verwendet.

Ob die Bezeichnung des Feststoffes als „Komplex“ gerechtfertigt ist, wurde durch die im Folgenden beschriebenen Experimente gezeigt.

3.4.4.1 Austausch des γ -Cyclodextrins durch Titandioxid

Einen ersten Hinweis für die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran erhält man durch Austausch des Wirt-Moleküls γ -Cyclodextrin durch einen Feststoff, der offensichtlich nicht in der Lage ist, Wirt-Moleküle für Spiropyran-Gast-Moleküle zur Verfügung zu stellen. Wie in Kap. 4.5.4.2 (S. 164) beschrieben wird Titandioxid wie in der Vorschrift zur Herstellung des Komplexes mit Spiropyran versetzt und der Feststoff den Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie analog zu Kap. 3.4.3 (S. 95) unterzogen.

Der orange-gelbe Feststoff zeigt bei Bestrahlung kein photochromes Verhalten. Lediglich bei Wärmeeinwirkung war eine Verdunkelung der Farbe zu beobachten, die aber nicht reversibel war. Der Feststoff verfärbte sich bräunlich. Hier finden durch das Titandioxid katalysierte Reaktionen des Spiropyrans statt, bei denen Spiropyran zersetzt wird.

3.4.4.2 Extraktion von Spiropyran aus dem Komplex mit Toluol

Bei der Herstellung des Komplexes erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Komplex und den einzelnen Komponenten (vgl. Formel (2.10), S. 35). Ob in dem nach der optimierten Vorschrift hergestellten Feststoff (vgl. Kap. 4.5.2.5, S. 161) noch freies Spiropyran enthalten ist, kann durch Versetzen des Feststoffs mit Toluol getestet werden. Sowohl das Extraktionsmittel Toluol als auch der Feststoff werden anschließend auf ihr photochromes Verhalten untersucht.

Der Feststoff wird mit Toluol übergossen. Nach kurzem Schütteln lässt man den Feststoff sedimentieren und dekantiert die Toluolphase. Bei Bestrahlung des Lösemittels mit dem weißen Licht des Diaprojektors erfolgt eine schnelle Blaufärbung, was auf nicht komplexiertes Spiropyran im Feststoff schließen lässt. Um sicher gehen zu können, dass aus dem Feststoff das nicht komplexierte Spiropyran vollständig entfernt wurde, wurde der Feststoff sechs Stunden lang mit Toluol gerührt. Das Lösemittel wurde abgesaugt, der Feststoff mit Toluol gewaschen und getrocknet.

Der getrocknete, nach wie vor rosa gefärbte Feststoff wurde der Bestrahlung mit verschiedenen Lichtquellen und der Wärmebehandlung auf der Heizplatte unterzogen. Dabei waren die auftretenden Farben zwar nicht mehr so intensiv wie

bei dem Feststoff vor der Behandlung mit Toluol. Aber die Farbänderungen dieses behandelten Feststoffes können ebenfalls mit der Darstellung in Abb. 3.27 (S. 98) erfasst werden.

Zunächst einmal zeigen die Beobachtungen, dass auch nach der Behandlung mit Toluol ein photochromes System vorliegt, dass sich bezüglich der Photochromie, Thermochromie und auch der Fluoreszenz genauso verhält wie der originale Feststoff. Von daher ist der Begriff „Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex“ sicher gerechtfertigt.

Die verminderte Farbintensität des Komplexes erlaubt die Vermutung, dass durch die Behandlung mit Toluol neben dem nicht komplexierten auch ein Teil des komplexierten Spiropyrans extrahiert wird.

3.4.4.3 Verhalten eines Gemenges aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran

Eine weitere Bestätigung für die Annahme, dass die Farbänderungen des Feststoffes vor allem auf die unterschiedliche Lage des Gleichgewichtes des komplexierten Spiropyrans zurückzuführen ist, wird erbracht, indem man ein Gemenge aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran herstellt und bei diesem die Änderung nach Einwirkung von Licht bzw. Wärme beobachtet.

Die blassgelbe Mischung ließ sich mit dem Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$) ganz leicht violett verfärben, jedoch war bei anschließender Bestrahlung keine vollständige Rückfärbung möglich. Es blieb eine deutliche Graufärbung in dem bestrahlten Bereich zurück. Bei Wärmeeinwirkung färbte sich das Gemisch intensiv cyanblau. Beim Abkühlen blieb das Gemisch schmutzig-grau. Wiederholte man die Bestrahlung mit UV-Licht, dann ließ sich das schmutzig-violett gefärbte Gemisch nicht mehr entfärben.

Diese Ergebnisse zeigen bezogen auf die Frage nach der Komplexierung, dass sich ein Gemenge aus den beiden festen Stoffen deutlich anders verhält als der Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex. Vor allem die intensive cyanblaue Farbe bei Wärmeeinwirkung macht den Unterschied deutlich. Anschließend ist der Komplex magentafarben, das Gemisch aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran bleibt gräulich.

3.4.4.4 Versuch zur Komplexierung von Spiropyran in β -Cyclodextrin

Vorüberlegungen zur Molekülgröße des Spiropyrans und zur Größe der Kavitäten führten zu der Verwendung von γ -Cyclodextrin als Wirt-Molekül. Das

β -Cyclodextrin-Molekül scheint zu klein zu sein. Die Publikationen berichten nur von γ -Cyclodextrin-Komplexen mit Vertretern der Spiropyrane [121, 122, 123].

Demnach müsste sich bei Verwendung des β -Cyclodextrins in der optimierten Vorschrift zur Herstellung des Komplexes ein Feststoff ergeben, der sich vom photochromen und thermochromen Verhalten von dem Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex unterscheidet, aber dem Verhalten des Gemenges aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran ähnelt.

Die Beobachtungen zu der Behandlung mit UV-Licht, sichtbarem Licht bzw. mit Wärme gleichen bis auf geringe Farbunterschiede den in Kap. 3.4.4.3 beschriebenen. Auch hier bleibt nach der Behandlung ein grauer Schleier zurück.

Diese Nachweise führen gemeinsam mit den Erkenntnissen aus Kap. 3.4.4.1 bis Kap. 3.4.4.3 zu dem Schluss, dass die Farbänderungen des Komplexes auf die Reaktionen von Spiropyran und Merocyanin, die in γ -Cyclodextrin komplexiert sind, zurückzuführen sind. Das in den Feststoffen nicht komplexierte Spiropyran ruft keine Veränderungen der Farben und des photochromen und thermochromen Verhaltens des Feststoffes hervor.

3.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex

Aus den Untersuchungen zu dem Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

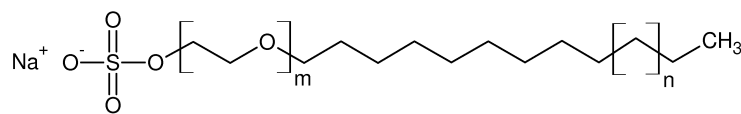
1. Durch Optimieren der Versuchsbedingungen kann ein photochromer Feststoff gewonnen werden, der sich als didaktisches Modell für ein Material mit molekularen Schaltern eignet.
2. Das erweiterte Studium des photochromen und thermochromen Verhaltens des Feststoffs führt zur Formulierung des Energiediagramms für den Wirt-Gast-Komplex Spiropyran- γ -Cyclodextrin, das die Versuchsergebnisse erklärt und Aussagen über das thermodynamische Gleichgewicht und das photostationäre Gleichgewicht in diesem System ermöglicht.

3. Durch die Komplexierung lassen sich die für photochrome Systeme auftretenden Ermüdungsreaktionen reduzieren. Der Komplex hält dem wiederholten Bestrahlen mit Licht im Vergleich zu Spiropyran ohne beobachtbaren Abbau des Spiropyrans stand.
4. Die Experimente zum Nachweis der Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes zeigen, dass sich offensichtlich nur γ -Cyclodextrin zur Komplexierung von Spiropyran eignet. Das photochrome und thermochrome Verhalten der Mischungen aus Spiropyran und Titandioxid, β -Cyclodextrin und dem Gemenge aus Spiropyran und γ -Cyclodextrin weichen deutlich von der des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes ab.

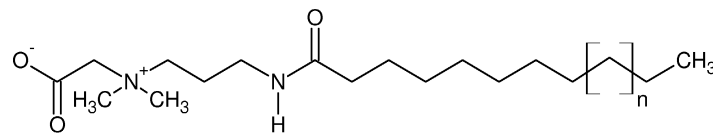
3.5 Erzeugung von Perlglanzeffekten

Der Einsatz von β -Cyclodextrin in kosmetischen Formulierungen dient vor allem dem Schutz oxidationsempfindlicher Wirkstoffe wie z. B. Retinol (vgl. Kap. 2.2.6, S. 38). Von einer anderen Intention für die Verwendung von Cyclodextrinen in Kosmetika berichtete der Forschungsdirektor von *L'Oréal* in Deutschland *R. Müller* im Rahmen des Lebensmittelchemischen Kolloquiums der Bergischen Universität Wuppertal. Das Vortragsthema „Kosmetika – Von der Idee zum fertigen Produkt“ wurde am Beispiel der Entwicklung eines Shampoos mit Perlglanzeffekt²³ nachvollzogen [125].

Gewöhnlich werden als Perlglanzmittel in Shampoos Fettsäureester von Polyolen und Fettsäurealkanolamid-Derivate verwendet, die in der Formulierung unlöslich sind und durch Reflexion des Lichtes zu einem Glanz des Shampoos führen [126]. In den Shampoos von *L'Oréal Paris Elvital Pflegeshampoo Nutri-Gloss* sowie *Kérastase Satin Bain* und *Garnier Fructis Blond Care* wird ein neuartiges Perlglanzmittel eingesetzt. Dabei handelt es sich um β -Cyclodextrin-Komplexe mit Tensiden, die in vielen Shampoos verwendet werden. Das anionische Tensid Natriumlaurylethersulfat (INCI-Bezeichnung²⁴ Sodium Laureth Sulfate) sowie das amphotere Tensid Cocosamidopropylbetain (INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine) (Abb. 3.30) bilden Wirt-Gast-Komplexe mit β -Cyclodextrin. Diese Komplexbildung bewirkt den Perlglanz der Suspension [125].



Natriumlaurylethersulfat $m = 2, 3$ und $n = 1, 2, 3$



Cocosamidopropylbetain $n = 1, 3, 5$

Abb. 3.30: Molekülstrukturen der beiden Tenside

²³ Mit Perlglanz wird der Effekt des Glanzes von Perlmutter beschrieben. Mit Perlglanzpigmenten kann dieser Perlglanz nachgeahmt werden. Charakteristisch ist der weiche Glanz und der Eindruck, dass der Perlglanz aus der Tiefe des Materials zu kommen scheint [132].

²⁴ INCI ist die gemeinsame Nomenklatur für die Angabe der Bestandteile auf der Verpackung kosmetischer Produkte (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients).

Dass sich das interessante Phänomen des Perlglanzeffektes auf die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen zurückführen lässt, zeigt ein weiteres strukturelles Merkmal der Einschlussverbindungen mit Cyclodextrinen. Erst durch die Komplexierung der langkettigen Tensid-Moleküle erhält man kristalline Phasen, die den Perlglanz bewirken.

3.5.1 Erzeugen des Perlglanzes in *Hydriosul*®-Tensid-Lösungen

Zur Erzeugung des Perlglanzes werden konzentrierte Tensid-Lösungen der Firma *Hydrior* verwendet. Diese enthalten Natriumalkylethersulfate mit Alkyl-Kettenlängen von 12 bis 14 Kohlenstoff-Atomen. Bei *Hydriosul*® *KN.40* sind zwei Ethylenoxid-Einheiten, bei *Hydriosul*® *KNS.40* sind drei Ethylenoxid-Einheiten gebunden (Abb. 3.30). In dem Produkt *Hydriosul*® *Betain* sind 30 % des zwitterionischen Tensids Cocosamidopropylbetain enthalten (Abb. 3.30).

Die in Tab. 3.12 angegebene Zusammensetzung führt zum Perlglanz der Suspensionen. Durch Verrühren der β -Cyclodextrin-Suspension mit den beiden Tensiden bildet sich nach einiger Zeit ein Perlglanz aus, der sich im Laufe der nächsten Tage weiter verstärkt. Nach Wochen setzt sich der glänzende Feststoff sogar von der wässrigen Tensid-Lösung ab (Abb. 3.31).

Tab. 3.12: Zusammensetzung der Suspension für die Herstellung des Komplexes der Tenside Natriumlaurylethersulfat und Cocosamidopropylbetain mit β -Cyclodextrin

Chemikalie	Zusammensetzung	Massenkonzentration im <i>Hydriosul</i> ®-Produkt	Masse
β -Cyclodextrin	5 %	-	1,25 g
Natriumlaurylethersulfat	12,5 %	40 %	7,81 g
Cocosamidopropylbetain	2,5 %	30 %	2,08 g
Wasser	80 %	-	15 g

Dass dieser Perlglanz tatsächlich auf die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes mit β -Cyclodextrin zurückzuführen ist, kann durch zwei Experimente gezeigt werden. Das β -Cyclodextrin wird durch die ebenfalls weißen, schlecht löslichen Feststoffe Stärke bzw. Titandioxid ersetzt werden. Bei Verwendung der Stärke, die von der

Struktur aufgrund der spiralförmigen Windung der Stärke-Moleküle Ähnlichkeiten zu β -Cyclodextrin aufweist, ist auch nach Wochen keine Veränderung der Suspension zu beobachten. Auch mit Titandioxid bildet sich in der Suspension kein Perlglanz aus.

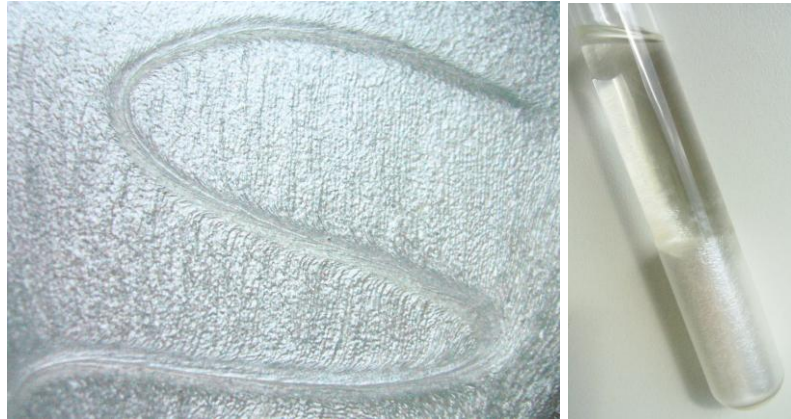


Abb. 3.31: Perlglanz einer β -Cyclodextrin-Suspension mit den Tensiden *Hydriosul® KN.40* und *Hydriosul® Betain*

Das Auftreten des Perlglanzes kann mit der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen der Tenside mit dem β -Cyclodextrin erklärt werden, die kristalline Bereiche in der flüssigen Phase bilden. Dabei handelt es sich um plättchenförmige Kristallite von der Größenordnung im Mikrometerbereich [125]. Die Erfindung dieses neuartigen Perlglanzmittels ist durch nationale und internationale Patente gesichert [127, 128].

Über Wirt-Gast-Komplexe von Tensiden mit Cyclodextrinen ist zwar einiges bekannt, fachwissenschaftliche Literatur über die Komplexbildungsfähigkeit und die Stöchiometrie mit dem anionischen Tensid Natriumlaurylethersulfat und dem zwitterionischen Tensid Cocosamidopropylbetain lässt sich nicht finden.

Die von der Molekülstruktur mit dem Natriumlaurylethersulfat verwandten Natriumalkylsulfate bilden mit Cyclodextrinen Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie [129]. In Abb. 3.32 sind einige Möglichkeiten aufgeführt. Dabei haben die Kettenlänge, die Ladung des Tensid-Moleküls sowie die Polarität des Alkyl-Restes einen Einfluss auf die Stöchiometrie der Wirt-Gast-Komplexe. In β -Cyclodextrin-Molekülen ist es anders als in dem kleineren α -Cyclodextrin-Molekül möglich, dass das Tensid-Molekül wie in Abb. 3.32 dargestellt in der als „Hufeisen“ bezeichneten Konformation in der Kavität komplexiert wird. Die Wirt-

Gast-Komplexe von Natriumdodecylsulfaten mit β -Cyclodextrin weisen die Stöchiometrien 1 : 1 bzw. 1 : 2 auf [129].

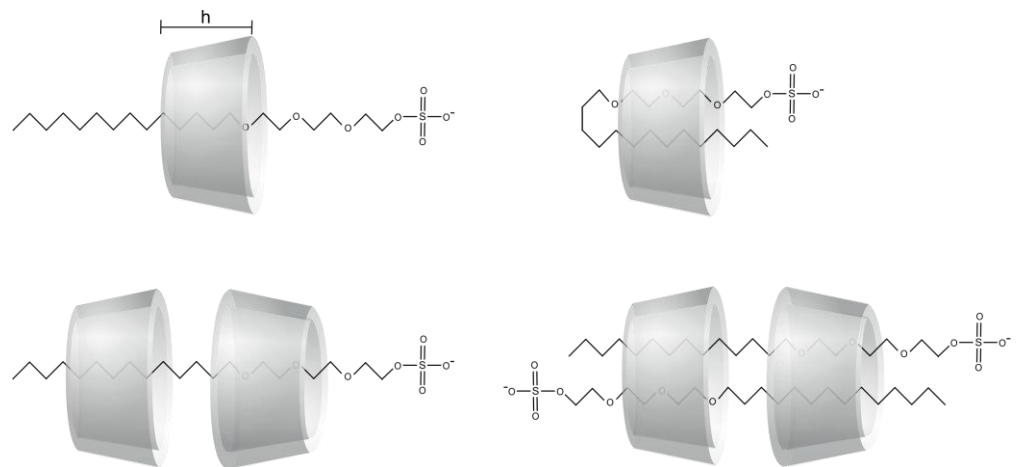


Abb. 3.32: Mögliche Stöchiometrien und Strukturen von Tensid-Cyclodextrin-Komplexen

Die Höhe der Cyclodextrin-Moleküle von $h = 0,79 \text{ nm}$ (Abb. 3.32) kann sechs Methylengruppen in axialer Ausrichtung beherbergen [129]. Bei den Tensiden der Firma *Hydrior* handelt es sich um Dodecyl- bis Tetradecyl-Ketten mit zwei bzw. drei Ethylenoxid-Einheiten (Abb. 3.30). Theoretisch ist bei den langkettigsten Tensid-Molekülen damit die Stöchiometrie 1 : 4 möglich. Bei der Linolensäure, die eine Alkyl-Kette mit 18 Kohlenstoff-Atomen aufweist, sind Komplexe mit der Stöchiometrie 1 : 4 nachgewiesen worden [130, 131].

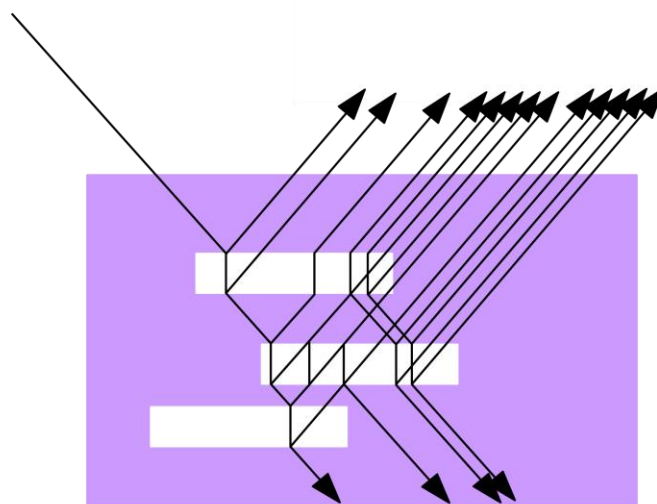


Abb. 3.33: Lichtreflexion und Lichtbrechung an Perlglanzpigmenten

In der β -Cyclodextrin-Suspension bilden sich Komplexe, bei denen mehr als ein β -Cyclodextrin-Molekül die Alkyl- bzw. Ethylenoxid-Kette umschließen. Die Komplexe ordnen sich durch Ausbilden intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen regelmäßig an und bilden kristalline Bereiche. So entsteht in der flüssigen Phase eine Phase mit unterschiedlicher optischer Dichte. Dies ist die Voraussetzung für das Auftreten des Perlglanzes. An den kristallinen Phasengrenzen wird das Licht selektiv reflektiert und gebrochen wie an Perlglanzpigmenten auf Basis von Titandioxid und anderen Metalloxiden (Abb. 3.33) [132].

3.5.2 Herstellung eines Perlglanzshampoos

Das Ergebnis des Experiments zur Erzeugung des Perlglanzes ist bei Verwendung der Tensid-Lösungen von *Hydrior* zwar sehr überzeugend, aber aufgrund der Verwendung der speziellen Tensid-Lösungen ist diese Variante des Experiments für den Einsatz in der Schule nicht geeignet. Daher wurde nach einem Ersatz für die Tensid-Lösungen gesucht.

Da es sich bei den verwendeten Tensiden um häufig verwendete Inhaltsstoffe in Shampoos handelt, wurde der Einsatz eines Shampoos mit den Tensiden Natriumlaurylathersulfat und Cocosamidopropylbetain im Versuch getestet.

Aus dem großen Angebot im Drogeriemarkt wurde ein Shampoo ausgewählt, das nicht milchig sondern klar ist, da milchige Shampoos durch andere Perlglanzmittel schon einen gewissen Perlglanz aufweisen und die Versuchsbeobachtungen nicht eindeutig sind.

Bei Verwendung des Shampoos *Balea Haircare Anti-Haarbruch-Shampoo* bildet sich tatsächlich innerhalb einer halben Stunde ein Perlglanz aus, der sich nach Tagen weiter verstärkt hat (Abb. 3.34). Dazu verrührt man 1,25 g β -Cyclodextrin mit 20 mL Shampoo. Die Bildung des Perlglanzes lässt sich durch leichtes Erwärmen des Gemisches und anschließendes Abkühlen in Eiswasser beschleunigen. Um einen schönen Perlglanz zu erzeugen, müssen das Shampoo und das feste β -Cyclodextrin zuvor sehr gut verrührt werden. Das Gemisch sollte nicht kräftig geschüttelt werden, da die sich bildenden Blasen sonst den Eindruck des Perlglanzes trüben.

Die Erzeugung von Perlglanz in einer fertigen Shampoo-Formulierung ist auf diese Weise mit wenig Aufwand und eindeutigem Ergebnis auch als Schulversuch realisierbar.



Abb. 3.34: Perlglanzshampoo *Elvital Pflege-Shampoo Nutri gloss* (Bild 1 und 2) und selbstgemachtes Perlglanzshampoo (Bild 4) aus dem *Balea Anti-Haarbruch-Shampoo* (Bild 3)

Mit der Verwendung des Perlglanzmittels auf Basis des Wirt-Gast-Komplexes von β -Cyclodextrin mit Tensiden ergeben sich für die Firma *L'Oréal* verschiedene Vorteile. Zunächst einmal sind keine anderen Perlglanzmittel mehr nötig, die nur für die Steigerung des Produktkomforts eingesetzt werden. Für die Verarbeitung der gewöhnlichen Perlglanzmittel ist ein Produktionsschritt erforderlich, bei dem die Perlglanzmittel zunächst geschmolzen und dann in der Shampoo-Formulierung suspendiert werden [125]. Bei Verwendung von β -Cyclodextrin ist dieser Produktionsschritt nicht mehr erforderlich.

Der Tensid- β -Cyclodextrin-Komplex muss nicht gesondert deklariert werden, da er bei Verwendung des Shampoos durch die Verdünnung mit Wasser dissoziiert. Die freigesetzten Tenside erfüllen dann ihre Aufgaben als waschaktive Substanzen. Neben den Vorteilen für die Verarbeitung in der Produktion ergibt sich auch für den Konsumenten des Shampoos ein stimmiger Eindruck. Der Glanz des Shampoos macht die auf der Verpackung auffällig und schillernd angepriesenen Wirkungen (Abb. 3.34) glaubwürdig, auch wenn der versprochene „Seiden-Glanz“ des Haares nicht durch den Perlglanz des Shampoos hervorgerufen wird.

3.6 Didaktisches Potenzial der Cyclodextrine und ihrer Wirt-Gast-Komplexe

In den folgenden Abschnitten wird das didaktische Potenzial des Themas „Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe“ für die Lehre bewertet werden. Bei der Beurteilung des didaktischen Potenzials stellt sich immer die Frage, welche Wirkung in der Lehre erzielt werden soll. Grundsätzlich sind dabei die für den Chemieunterricht zugrundeliegenden bundeseinheitlichen Vorgaben wie die Bildungsstandards [133], die länderspezifischen Vorgaben in den Lehrplänen [134, 135] sowie die Sicherheitsbestimmungen wie die Gefahrstoffverordnung [136] zu berücksichtigen.

Während sich etablierte Inhalte nicht mehr der Beurteilung stellen müssen, wird für innovative Inhalte, die nicht explizit in den Lehrplänen genannt werden, eine Reihe von Anforderungen gestellt. Wie sich deren curriculare Innovation vollziehen kann, wird in Kap. 3.6.1 dargestellt.

In den Kapiteln 3.6.2 und 3.6.3 werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Experimente und Medien zu den Cyclodextrinen und ihren Wirt-Gast-Komplexen beschrieben und im Hinblick auf ihr didaktisches Potenzial abgetastet. An welchen Stellen sich das innovative Thema der Cyclodextrine in die Fachsystematik im Chemieunterricht einpassen lässt, wird in Kap. 3.6.4 aufgezeigt.

Erst nach der Berücksichtigung und Analyse dieser wesentlichen Aspekte kann das didaktische Potenzial des Themas für die Lehre beurteilt werden (Kap. 3.6.5).

3.6.1 Anforderungen an neue Inhalte für den Chemieunterricht

Durch die vielen Vorgaben, die von Lehrenden bei der Gestaltung von Unterrichtslehrgängen für den Chemieunterricht berücksichtigt werden müssen, wird das Einbringen neuer Themen erschwert. Dennoch oder umso mehr ist die Fachdidaktik gefordert, nach Themen zu suchen, die sich auf zukunftssträchtige Bereiche aus der Wissenschaft konzentrieren [137]. Die Auswahl der Themen ist allerdings sorgfältig daraufhin zu überprüfen, ob sie zur Vermittlung der in den Lehrplänen geforderten fachlichen Inhalte beiträgt.

Im Hinblick auf die in den Lehrplänen geforderte Hinführung der Schülerinnen und Schüler zu einem verantwortungsbewussten Umgang mit den Lebensgrundlagen sind naturwissenschaftliche und im Besonderen chemische Kenntnisse notwendig

[135]. Damit die heutigen Schülerinnen- und Schülergenerationen diese Verantwortung übernehmen können, ist eine regelmäßige Anpassung und Innovation des Curriculums erforderlich. Nur so können die Schülerinnen und Schüler schon in der Schule auf aktuelle Forschungsfelder aufmerksam gemacht werden und bekommen einen Einblick in die zukünftigen Herausforderungen in der Wissenschaft.

Die sogenannte curriculare Innovationsforschung vollzieht sich in mehreren Schritten, die mit dem in Abb. 3.35 dargestellten Schema²⁵ verdeutlicht werden kann [138]. Curriculare Innovation bedeutet „die Erneuerung und Anpassung der Lehrgänge an den Entwicklungsstand wissenschaftlicher Erkenntnisse und gesellschaftlicher Lebensformen in unserer technischen Zivilisation“ [139].

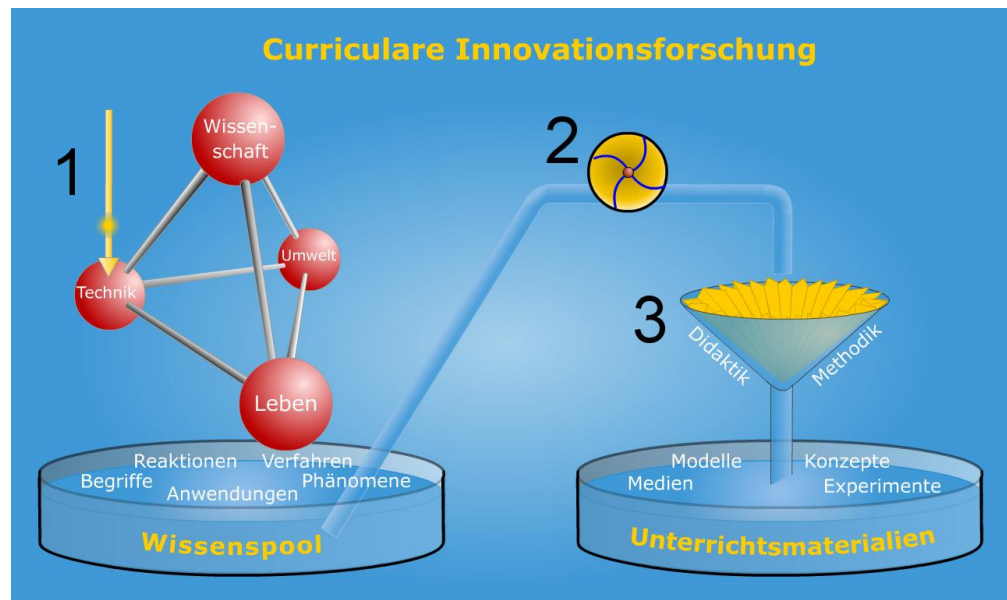


Abb. 3.35: Schema zur curricularen Innovationsforschung [140]

Im ersten Schritt (vgl. 1 in Abb. 3.35) muss aus den Bereichen Wissenschaft, Technik, Umwelt und Leben ein „Extrakt“ gewonnen werden, das den Wissenspool mit Phänomenen, Experimenten, Anwendungen, Begriffen und Reaktionen ergänzt. Daraus wählt die innovative Fachdidaktik im nächsten Schritt (vgl. 2 in Abb. 3.35) diejenigen Elemente aus, die sich dazu eignen, chemische Grundprinzipien anhand sinnstiftender Kontexte zu vermitteln. Um die ausgewählten Elemente didaktisch für den Unterricht zu erschließen, müssen

²⁵ Auf der Homepage des Lehrstuhls für Chemie und ihre Didaktik an der Bergischen Universität Wuppertal ist der curriculare Innovationsmotor in einer Animation anzusehen [140].

neue Experimente, Konzepte und Materialien (Versuchsanleitungen, Modelle, Medien) für den Einsatz im Unterricht entwickelt werden (vgl. 3 in Abb. 3.35).

Damit ist die curriculare Innovationsforschung jedoch noch nicht abgeschlossen. Die Qualitätsüberprüfung und -sicherung der Experimente, Konzepte und Materialien erfolgt, indem Lehrende sie einsetzen, testen und unter Umständen optimieren.

Bei dieser selektiven Trennung durch den Filter der Didaktik und Methodik (Abb. 3.35) werden neben allgemeinen unterrichtspraktischen auch individuelle Maßstäbe der Lehrperson angelegt. Die Ergebnisse dieser Trennung sind schließlich Unterrichtsmaterialien, deren Qualität durch permanente Evaluation und Optimierung gesichert werden muss.

Bei Themen, die nicht explizit im Lehrplan genannt werden, ist es besonders wichtig, die Einsatzmöglichkeiten der Experimente und Materialien zu benennen und die Einbindung in die aufbauend-vernetzte Struktur der chemischen Fachsystematik zu verdeutlichen [141]. Dabei sollte sich herausstellen, dass die Schülerinnen und Schüler bei der Beschäftigung mit dem innovativen Inhalt sowohl prozessbezogene als auch konzeptbezogene Kompetenzen erwerben können, die in den kompetenzorientierten Kernlehrplänen eingefordert werden [134].

Eine in den aktuellen Kerncurricula und Lehrplänen herausragende Forderung ist kontextorientiert zu unterrichten [134, 135]. Neben der Berücksichtigung der chemischen Fachsystematik sollen die Unterrichtsinhalte in einen sinnvollen Zusammenhang integrierbar sein bzw. als Facetten größerer Inhaltsfelder obligatorische Inhalte ergänzen [142, 141]. Durch die Verknüpfung von etablierten und innovativen Inhalten kann auf diese Weise ein modernes Curriculum für den Chemieunterricht gestaltet werden [138].

3.6.2 Experimente mit Cyclodextrinen

Experimente stellen ein wichtiges Werkzeug im Prozess der naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung dar [135]. Deshalb ist die Entwicklung von Experimenten zu innovativen Inhalten ein wesentlicher Bestandteil der curricularen Innovationsforschung.

In Tab. 3.13 ist eine Auswahl an Experimenten zusammengestellt, die sich für den Einsatz im Chemieunterricht eignen.

Tab. 3.13: Übersicht über Experimente mit Cyclodextrinen für den Chemieunterricht²⁶

Experimente zu Struktur und Eigenschaften	In Dokumentation [143] enthalten
Thermisches Verhalten von β -Cyclodextrin	x
Dehydratisierung von β -Cyclodextrin	x
Hydrolyse von β -Cyclodextrin und Nachweis des Abbauproduktes	x
Löslichkeit von β -Cyclodextrin	x
Wirt-Gast-Komplex aus β -Cyclodextrin und Iod	x
Wirt-Gast-Komplex β -Cyclodextrin und Phenolphthalein	x
Austausch des Gast-Moleküls im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex	x
Stabilisierung von OW-Emulsionen durch β -Cyclodextrin	x
Fluoreszenzverstärkung durch β -Cyclodextrin	---
Experimente zu Anwendungen	In Dokumentation [143] enthalten
Gewinnung von Cyclodextrinen aus Alltagsprodukten und Nachweis	x
Maskierung von Zigarettenrauch	x
Maskierung von Knoblauchgeruch	x
Binden und kontrollierte Duftfreisetzung von Pfefferminzgeruch	x
Entfernung der Bitterstoffe aus Pampelmusensaft	x
Komplexierung von Salicylsäure	x
Cyclodextrine in der Textilausrüstung	x
Wirt-Gast-Komplex mit thermochromen und photochromen Eigenschaften	x
Herstellung eines Perlglanzshampoos	---

²⁶ In Anhang D befinden sich die Versuchsvorschriften zu den aufgelisteten Experimenten.

Im Rahmen dieser Arbeit und in Kooperation mit der *Wacker Chemie AG* wurden Materialien erstellt, die in eine Dokumentation zu Cyclodextrinen und ihren Wirt-Gast-Komplexen eingearbeitet wurden. Die darin beschriebenen Experimente wurden z. T. den Beschreibungen in den fachdidaktischen Artikeln [79 bis 86] entlehnt, getestet, optimiert, z. T. substantiell verändert oder neu entwickelt²⁷.

Im Folgenden sind die didaktischen Überlegungen zu den Experimenten (Tab. 3.13) dokumentiert. Dabei werden nicht nur die in den Kapiteln 3.1 bis 3.5 beschriebenen Experimente aufgegriffen, sondern auch weitere Versuche mit Cyclodextrinen, die sich für den Einsatz im Chemieunterricht eignen.

In die didaktischen Überlegungen wird weiterhin einbezogen, welche strukturellen Merkmale der Cyclodextrine und ihrer Wirt-Gast-Komplexe sich mit den Experimenten zeigen lassen. Die Versuchsvorschriften zu den in Tab. 3.13 aufgeführten Versuchen befinden sich in Anhang D.

3.6.2.1 Stoffeigenschaften des β -Cyclodextrins

Um die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen verstehen zu können, sind Kenntnisse über wesentliche Stoffeigenschaften und die Molekülstruktur der Cyclodextrine²⁸ erforderlich.

Zur Vermittlung dieser Kenntnisse eignen sich Experimente, die die Zugehörigkeit des β -Cyclodextrins zur Stoffklasse der Kohlenhydrate zeigen (Versuche 1 bis 4 im Anhang D). Die thermische Zersetzung des β -Cyclodextrins wie auch die Dehydratisierung von β -Cyclodextrin mit konzentrierter Schwefelsäure verlaufen ähnlich wie bei Glucose und Stärke unter Bildung eines schwarzen Rückstands. Bei der thermischen Zersetzung lässt sich mit weißem Kupfersulfat Wasser als ein Reaktionsprodukt nachweisen. Diese gemeinsamen Stoffeigenschaften lassen die Vermutung zu, dass β -Cyclodextrin wie Glucose und Stärke der Stoffklasse der Kohlenhydrate angehört.

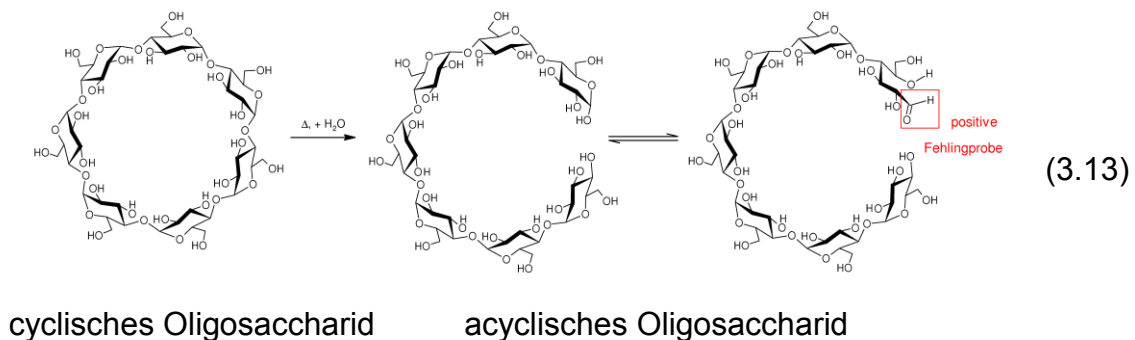
Die Wasserlöslichkeit des β -Cyclodextrins, die im Vergleich zu Mono- und Disacchariden und Stärke sehr gering ist, kann experimentell bestimmt werden. Zur Auswertung dieses Versuchs sollte die Multimedia-Anwendung, die in

²⁷ In Kap. 3.6.3 werden die im Rahmen der Kooperation entstandenen Materialien ausführlich vorgestellt.

²⁸ Für den Einsatz im Chemieunterricht bietet sich die Verwendung von β -Cyclodextrin an, das den Schulen von der *Wacker Chemie AG* in dem Schulversuchskoffer (siehe Kap. 3.6.3.2, S. 138) zur Verfügung gestellt wird. Deshalb wird in den Experimenten mit Ausnahme des Wirt-Gast-Komplexes von Spiropyran und γ -Cyclodextrin das β -Cyclodextrin verwendet.

Kap. 3.6.3.1 (S. 129) beschrieben wird, hinzugezogen werden. Anhand der dort darstellbaren Molekül-Modelle lässt sich die Möglichkeit der Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen nachvollziehen, die für die relativ geringe Wasserlöslichkeit verantwortlich sind. Damit wird eine Verbindung zwischen Molekülstruktur und Eigenschaft eines Stoffes geschaffen.

Mit dem Experiment zur Untersuchung der Stabilität von β -Cyclodextrin bei sauren bzw. alkalischen Bedingungen ergeben sich weitere Informationen über die Molekülstruktur. Die zunächst negativ ausfallende Fehling-Probe einer β -Cyclodextrin-Lösung zeigt, dass im β -Cyclodextrin-Molekül keine reduzierenden Gruppen vorhanden sind. In saurer Lösung unterliegt β -Cyclodextrin der hydrolytischen Spaltung der α -1,4-glykosidischen Bindungen, wobei sich durch Öffnung des cyclischen Oligosaccharids an einem Ende des acyclischen Heptasaccharids das Gleichgewicht zwischen Ketten- und Ringstruktur einstellt, was zum positiven Ausfall der Fehling-Probe führt.



Die Beständigkeit des β -Cyclodextrins in alkalischer Lösung beruht auf der Beständigkeit der Acetale in dem cyclischen Oligosaccharid.

3.6.2.2 Komplexierung von Iod

Das Experiment zur Komplexierung von Iod (Versuch 5 in Anhang D) hat eine besonders wichtige Funktion, mit dem wesentliche Erkenntnisse zu den Wirt-Gast-Komplexen erarbeitet werden können. Im Vordergrund steht hier zunächst der Nachweis, dass Iod-Moleküle in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls komplexiert werden. Dies lässt sich durch das Ausbleiben der für Iod typischen Iod-Stärke-Reaktion zeigen.

Die weiteren Reagenzglasversuche führen zu Kenntnissen über die Gleichgewichte bei der Bildung und der Dissoziation von Wirt-Gast-Komplexen. Die Ergebnisse (vgl. Abb. 3.3, S. 49) lassen den Schluss zu, dass für die Dissoziation des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes Wasser erforderlich ist. Um zu diesem Schluss zu gelangen, wird das Wissen über die Löslichkeit von Iod in verschiedenen Lösemitteln und Gleichgewichtsreaktionen angewendet. Die Erarbeitung der Schlussfolgerungen zeigt den Schülerinnen und Schülern exemplarisch den Weg der naturwissenschaftlichen Kenntniserwerbungs.

Der Iod- β -Cyclodextrin-Komplex kann auch als Modell für die in der Kosmetikindustrie und pharmazeutischen Industrie verwendeten Wirkstoff-Cyclodextrin-Komplexe eingesetzt werden. Mit Hilfe der Iod-Stärke-Reaktion kann das kontrollierte Freisetzen des Modell-Wirkstoffes Iod bei Zugabe von Wasser beobachtbar gemacht werden.

3.6.2.3 Komplexierung von Phenolphthalein

Dieser Versuch wurde gegenüber den Vorlagen in fachwissenschaftlichen und fachdidaktischen Artikeln [82, 95] substantiell verändert. Dort dient die Entfärbung der alkalischen Phenolphthalein-Lösung dem Nachweis des β -Cyclodextrins, das auf textilen Oberflächen verankert ist (vgl. S. 53). In der Durchführung, die in Kap. 3.2.1 (S. 51) beschrieben ist (vgl. auch Versuch 6 in Anhang D), wird eine β -Cyclodextrin-Lösung verwendet. Das Phänomen der Entfärbung und die Vorgänge auf der molekularen Ebene stehen hierbei im Vordergrund.

Neben dem Versuch zur Komplexierung von Iod zeigt dieser Versuch wesentliche strukturelle Merkmale der Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen. Die eindeutigen Beobachtungen bei der Vereinigung einer alkalischen Phenolphthalein-Lösung mit einer β -Cyclodextrin-Lösung zeigen die Auswirkungen der Komplexbildung auf makroskopischer Ebene, die sich hier im Speziellen durch die Änderung der Farbigkeit der Lösung zeigen.

Der Stoff Phenolphthalein ist den Schülerinnen und Schülern als Farbstoff bekannt, der aufgrund des Farbumschlags in schwach alkalischer Lösung als pH-Indikator bei Säure-Base-Titrations eingesetzt wird. Die Entfärbung der alkalischen Phenolphthalein-Lösung in der β -Cyclodextrin-Lösung bleibt zunächst nicht verdächtig, da die β -Cyclodextrin-Lösung zu Beginn neutral ist. Die Überprüfung des pH-Wertes am Ende des Versuches (Versuch 6 in Anhang D)

zeigt dann jedoch, dass die Lösung deutlich alkalisch ist. Diese Beobachtungen lassen sich nicht mit dem bisherigen Wissen der Schülerinnen und Schüler vereinbaren. Die ausgelöste kognitive Krise erfordert eine Erweiterung des Wissens, die angebahnt werden kann, indem die Schülerinnen und Schüler im Unterrichtsgespräch verschiedene Hypothesen aufstellen. Eine mögliche Hypothese könnte lauten, dass das Phenolphthalein-Dianion in der β -Cyclodextrin-Lösung eine chemische Reaktion eingegangen ist und dadurch die Delokalisation der konjugierten π -Elektronen bzw. die Planarität des Phenolphthalein-Dianions aufgehoben wurde. Mit dem Versuch, bei dem das Phenolphthalein-Dianion durch Benzylalkohol aus der β -Cyclodextrin-Kavität verdrängt wird, kann diese Hypothese überprüft werden. Das Phenolphthalein-Dianion kann unverändert aus dem Komplex freigesetzt werden und führt zur typischen Magentafärbung der Lösung. Demnach drängt sich die Vermutung auf, dass Phenolphthalein nicht einer chemischen Reaktion, sondern nur einer reversiblen Konformationsänderung unterliegt. Die genaueren Vorgänge auf submikroskopischer Ebene können im Unterricht dann mit Hilfe einer Flash-Animation (vgl. Kap. 3.6.3.1, S. 129) veranschaulicht werden und im Unterrichtsgespräch analysiert werden.

Wesentliche Anknüpfungspunkte zu fachlichen Inhalten des Chemieunterrichts beim Einsatz der Animation sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen sowie die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Farbigkeit. Beim Einpassen des Phenolphthalein-Dianions in die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls werden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Hydroxy-Gruppen des β -Cyclodextrin-Moleküls ausgebildet. Dabei kommt es zu einer Konformationsänderung im Phenolphthalein-Dianion, der sich dann mit der Bildung des lactonischen Phenolphthalein-Dianions eine Valenzisomerisierung anschließt (vgl. Formel (3.5), S. 54). Diese Änderung der Molekülstruktur wirkt sich augenblicklich auf die Farbigkeit der Lösung aus.

Der Zusatzversuch zur Verdrängung des Phenolphthalein-Dianions durch Benzylalkohol zeigt die Einflussnahme auf das chemische Gleichgewicht (vgl. Formel (3.7), S. 71). Er kann so als Modell für den Austausch von Duftstoffen und unangenehmen Gerüchen verwendet werden.

Zudem macht der Versuch ein weiteres strukturelles Merkmal der Wirt-Gast-Komplexe deutlich. Die bei der Komplexbildung stattfindende Änderung der Molekülstruktur ist reversibel. Das Gast-Molekül wird durch die Komplexbildung

nicht irreversibel chemisch verändert. Wie die Verfärbung der wässrigen Phase bei Zugabe von Benzylalkohol zeigt, nimmt das aus der Kavität verdrängte lactonische Phenolphthalein-Dianion wieder die planare Molekülstruktur mit dem zentralen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom und dem Chromophor an.

3.6.2.4 Komplexierung eines Fluoreszenzfarbstoffes

Von den in Kap. 3.3 (S. 72) beschriebenen Versuchen eignet sich im Chemieunterricht vor allem der Versuch zur qualitativen Beobachtung der Fluoreszenzverstärkung der 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz-Lösung bei Zugabe von β -Cyclodextrin (Versuch 9 in Anhang D).

Das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung lässt sich wie in Kap. 3.3 dargestellt auf verschiedene Faktoren zurückführen. Durch unterschiedliche Schwerpunktsetzung kann entweder ein strukturelles Merkmal des β -Cyclodextrins oder das Phänomen der Fluoreszenz und die Voraussetzungen bezüglich der Molekülstruktur gezeigt werden.

Vergleicht man die Fluoreszenz des 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalzes in unterschiedlich polaren Lösemitteln, so kann eine Einordnung der hydrophoben Eigenschaft der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls erfolgen.

Bei dieser Betrachtung würden strukturelle Merkmale des β -Cyclodextrin-Moleküls im Zentrum des Interesses stehen. Dabei nutzt man den solvatochromen Fluoreszenzfarbstoff als Indikator für hydrophobe bzw. hydrophile Umgebungen.

Wenn man den Farbstoff in den Mittelpunkt rückt, können die Bedingungen für das Auftreten und die unterschiedlichen Intensitäten der Fluoreszenz ermittelt werden.

Da Fluoreszenz vor allem bei Molekülen auftritt, in denen Molekülschwingungen und -rotationen aufgrund der Molekülstruktur unterbunden werden, wie z. B. in Molekülen mit kondensierten Aromaten, kann gefolgert werden, dass das Gast-Molekül in der β -Cyclodextrin-Kavität in seinen Bewegungen eingeschränkt wird.

3.6.2.5 β -Cyclodextrin im Textilerfrischer und in der Textilausrüstung

Die Versuche 10 und 15 (vgl. Anhang D) zeigen zwei wichtige Anwendungsbeispiele für die Cyclodextrine, die einen hohen Alltagsbezug aufweisen. Bei beiden Beispielen steht die Maskierung von Gerüchen im Vordergrund.

Der Versuch zur Gewinnung des Cyclodextrins aus flüssigen Textilerfrischern wird mit dem Nachweis von β -Cyclodextrin durch Phenolphthalein kombiniert.

Um einen lang anhaltenden Effekt der Maskierung unangenehmer Gerüche zu erzielen, müssen die Cyclodextrin-Moleküle auf der Textiloberfläche kovalent gebunden werden. Die Idee der Verankerung an einer Textiloberfläche lässt sich mit dem reaktionsträgen β -Cyclodextrin jedoch nicht realisieren. Erst durch die Derivatisierung kann das β -Cyclodextrin über ein Ankermolekül an Cellulose-Fasern fixiert werden (vgl. Kap. 2.1.4, S. 19).

An diesem Beispiel wird die Forderung nach Integration von fachlichem Inhalt und Kontext erfüllt. Mit dem Wissen über Reaktionen in der organischen Chemie können die Schülerinnen und Schüler die Reaktion bei der Verankerung des β -Cyclodextrin-Derivats an der Textiloberfläche erklären. Daran schließt sich dann der Nachweis des verankerten β -Cyclodextrins mit Phenolphthalein im Experiment an.

3.6.2.6 Herstellung eines Perlglanzshampoos

Der Perlglanz, der nach Zugabe von β -Cyclodextrin zu einem gewöhnlichen Shampoo entsteht, wird durch die Ausbildung von Tensid- β -Cyclodextrin-Komplexen erzeugt, die zu einer beobachtbaren Wechselwirkung zwischen Licht und Materie führen. Neben diesem fachlichen Merkmal bietet das Experiment (Versuch 17 in Anhang D) aber mehr. Durch die Verwendung des Shampoos wird ein direkter Alltagsbezug hergestellt. Weiterhin besticht der Versuch durch den optischen Reiz. Neben der Ästhetik spielt ein weiterer Faktor eine große Rolle. Die Schülerinnen und Schüler erfahren an einem Beispiel aus ihrem Alltag, wie die Möglichkeiten der Chemie bei dem Design von Produkten ausgeschöpft werden.

Beim Verteilen des Shampoos im nassen Haar dissoziieren die Komplexe und die Tensid-Moleküle werden freigesetzt, so dass sie ihre oberflächenaktive Wirkung entfalten können. Die Tensid- β -Cyclodextrin-Komplexe erfüllen in dem Shampoo also keine weitere Funktion. Der Perlglanz ist vor allem Teil einer Marketingstrategie. Durch die glänzende und auffällige Aufmachung der Verpackung, die angepriesenen Wirkungen wie den Seidenglanz und den angegebenen Inhaltsstoff Perlen-Protein werden Erwartungen des Käufers geweckt, die durch die Textur des Shampoos mit dem Perlglanz erfüllt werden und ein stimmiges Bild ergeben. Dass zwischen dem Perlglanz und den Wirkungen des Shampoos gar kein Zusammenhang besteht, bleibt dem Käufer verborgen.

3.6.2.7 Emulgatorwirkung des β -Cyclodextrins

Auf fachlicher Ebene ist der Versuch zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit den Tensid- β -Cyclodextrin-Komplexen (Abb. 3.32, S. 115) verwandt. Die Emulgatorwirkung des β -Cyclodextrins ist auf die Komplexbildung der langkettigen Alkyl-Reste in den Fettsäureester-Molekülen zurückzuführen.

Als Voraussetzung zur Erklärung der stabilisierenden Wirkung sind Kenntnisse über strukturelle Merkmale des β -Cyclodextrin-Moleküls nötig. Im Chemieunterricht kann der Unterschied zwischen der Funktionsweise von Tensiden und des β -Cyclodextrins bei der Stabilisierung von Emulsionen thematisiert werden.

3.6.2.8 Komplexbildung von Duft- und Aromastoffen

Die Versuche 11 bis 14 (vgl. Anhang D) bieten vielfältige Möglichkeiten, die Maskierung von Gerüchen zu zeigen. Während der Versuch zur Maskierung von Zigarettenrauch und von Knoblauchgeruch die Unterbindung der Gerüche zum Ziel hat, wird bei dem Versuch zur Entfernung der Bitterstoffe gezeigt, wie die Cyclodextrine in der Lebensmittelverarbeitung eingesetzt werden. Die Cyclodextrine kommen während der Verarbeitung zum Einsatz, sind aber in den Endprodukten wie Pampelmusensaft oder cholesterinfreier Margarine nicht mehr enthalten.

Ein Beispiel für die Verwendung des β -Cyclodextrins in Produkten wie z. B. in Medikamenten oder Kaugummi bietet der Versuch mit Pfefferminzöl. Bei dem Versuch zur Bindung und kontrollierten Duftfreisetzung von Pfefferminzgeruch lassen sich zwei strukturelle Merkmale zeigen. Zum einen macht der Versuch deutlich, dass sich durch die Komplexbildung die Flüchtigkeit und die Oxidation des Gast-Moleküls durch den Sauerstoff in der Luft merklich unterbinden lässt. Zum anderen wird wie beim Versuch zur Freisetzung von Iod gezeigt, dass erst die Zugabe von Wasser zur Freisetzung des Gast-Moleküls führt.

3.6.2.9 Komplexbildung von Spiropyran

Bei diesem Versuch ist die Verwendung des γ -Cyclodextrins erforderlich, weshalb der Einsatz im Chemieunterricht erschwert ist, da den Schulen über die *Wacker Chemie AG* β -Cyclodextrin zur Verfügung gestellt wird.

Der Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex eignet sich zur Demonstration weiterer struktureller Merkmale der Wirt-Gast-Komplexe.

In den bisherigen Beispielen bestehen die Wirt-Gast-Komplexe aus einem Gast-Molekül und einem β -Cyclodextrin-Molekül (z. B. im Komplex mit Phenolphthalein oder 1,8-ANS) oder mehreren Gast-Molekülen und einem β -Cyclodextrin-Molekül wie im Iod-Komplex. Bei den Komplexen mit den Tensiden ist die Stöchiometrie nicht näher bestimmt. Im Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex wird das Spiropyran-Molekül von zwei γ -Cyclodextrin-Molekülen umschlossen. Neben diesem strukturellen Merkmal wird gezeigt, dass trotz Komplexierung die Isomerisierung des Spiropyrans möglich ist. Die Funktion des komplexierten Spiropyrans als molekularer Schalter bleibt erhalten. Dadurch ergibt sich sogar eine Stabilisierung des Farbstoffes bei wiederholter Bestrahlung mit Licht im Vergleich zu kristallinem Spiropyran. Insgesamt bietet der Versuch die Möglichkeit, die Wechselwirkungen von Licht und Materie und durch Licht ausgelöste Reaktionen genauer zu untersuchen. Der Feststoff mit den Eigenschaften eines molekularen Schalters kann hier als Modell für ein Datenspeichermedium verwendet werden.

3.6.3 Materialien für den Einsatz in der Lehre

Neben Experimenten sind elektronische Materialien ein weiteres Medium, das den Lehrenden unterstützen und zum Verständnis bei den Lernenden beitragen kann. Im Folgenden wird die zum Versuch mit β -Cyclodextrin und Phenolphthalein konzipierte Flash-Animation ausführlich beschrieben.

Diese Flash-Animation sowie Filme zu Versuchen, Arbeitsblätter, didaktische Hinweise und eine ausführliche Dokumentation mit wesentlichen Informationen zu den Cyclodextrinen und ihren Wirt-Gast-Komplexen sind auf einer CD-ROM zusammengestellt worden, die in Kooperation mit der *Wacker Chemie AG* entstanden ist. Die Materialien zu Cyclodextrinen im Wacker-Schulversuchskoffer und auf der CD-ROM werden in Kap. 3.6.3.2 vorgestellt.

3.6.3.1 Flash-Animation zu Wirt-Gast-Komplexen mit β -Cyclodextrin

Der didaktisch ergiebige Versuch zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex lässt sich in den Chemieunterricht der Sekundarstufe II sehr gut integrieren (vgl. Kap. 3.6.4.3). Um die Beobachtung beim Zutropfen der alkalischen

Phenolphthalein-Lösung zur β -Cyclodextrin-Lösung erklären zu können, ist die Darstellung auf submikroskopischer Ebene erforderlich. Die Wechselwirkungen zwischen dem β -Cyclodextrin-Molekül und dem Phenolphthalein-Dianion und die mit der Komplexbildung einhergehende Konformationsänderung des Phenolphthalein-Dianions lassen sich durch Verwendung von gezeichneten Molekülstrukturen nur statisch darstellen. Die Verwendung von dreidimensionalen Molekülmodellen z. B. in Form des Kugel-Stäbchen-Modells könnte sicher zur Veranschaulichung auf Teilchen-Ebene beitragen, ist aber aufgrund der Größe des β -Cyclodextrin-Moleküls nur mit erheblichem Aufwand zu realisieren.

Zur Darstellung der Vorgänge bei der Komplexbildung des Phenolphthalein-Dianions in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls empfiehlt sich der Einsatz von Multimedia-Anwendungen, die gegenüber anderen Medien (Folien, Arbeitsblättern, Tafelbildern) Abläufe dynamischer darstellen und somit visuell kontinuierlich wiedergeben können.

Eine sinnvolle Definition von „Multimedia-Anwendungen für die Lehre“ sollte die verschiedenen Aspekte wie die Präsentationsart, die Technik und die Sinnesmodalitäten berücksichtigen [144]. Die von *C. Bohrmann* formulierte Arbeitsdefinition enthält alle Aspekte: „Multimedia-Anwendungen für die Lehre sind auf einer Präsentationsplattform (Monitor, Leinwand) abbildbare Systeme, die sowohl statische (Texte, Bilder, Graphiken) als auch dynamische (animierte Graphiken, Videos) inhaltstragende Elemente enthalten, welche vertont sein können. Sie können rein demonstrierenden als auch interaktiven Charakter haben.“ [145].

Im Sinne dieser Begriffsdefinition können mit dem Programm *Macromedia® Flash®* Multimedia-Anwendungen für die Lehre programmiert werden, mit denen sich z. B. chemische Prozesse auf Teilchenebene in bewegten Bildern darstellen lassen. In Zusammenarbeit mit *R.-P. Schmitz* ist eine solche Flash-Animation²⁹ entstanden.

Bei der Konzeption von Multimedia-Anwendungen für die Lehre werden die von *I. Eilks*, *B. Krilla*, *B. Ralle*, *R.-P. Schmitz* und *M. W. Tausch* geforderten Überlegungen berücksichtigt [146]. So soll eine Multimedia-Anwendung nur dann zum Einsatz kommen, wenn sie gegenüber anderen Medien einen Vorteil aufweist. Da sich die Vorgänge auf submikroskopischer Ebene und vor allem die dynamischen Prozesse nicht mit klassischen Methoden und Medien wie Folien,

²⁹ Die Begriffe Multimedia-Anwendung und Flash-Animation werden hier synonym verwendet, da in dieser Arbeit keine weiteren Multimedia-Anwendungen eingesetzt werden.

Arbeitsblättern oder Tafelbildern darstellen lassen, ist der Einsatz einer Multimedia-Anwendung als Hilfe bei der Auswertung des Experiments mit Phenolphthalein und β -Cyclodextrin gerechtfertigt.

Mit Hilfe der Flash-Animation³⁰ soll der Schritt von der makroskopischen Ebene mit den Beobachtungen bei der Durchführung des Versuchs auf die submikroskopische Ebene begleitet werden. Die dazu gestalteten Einheiten in der Flash-Animation werden hier beschrieben und erläutert.

Beim Starten der Flash-Animation sind im sog. Lernmanager alle Lerntools der Animation im Überblick zu sehen (Abb. 3.36). Die Flash-Animation beinhaltet fünf Sequenzen. Neben den drei Lerntools, die sich direkt dem Experiment zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex widmen, bieten zwei weitere Lerntools zu β -Cyclodextrin und Phenolphthalein sinnvolle Ergänzungen.

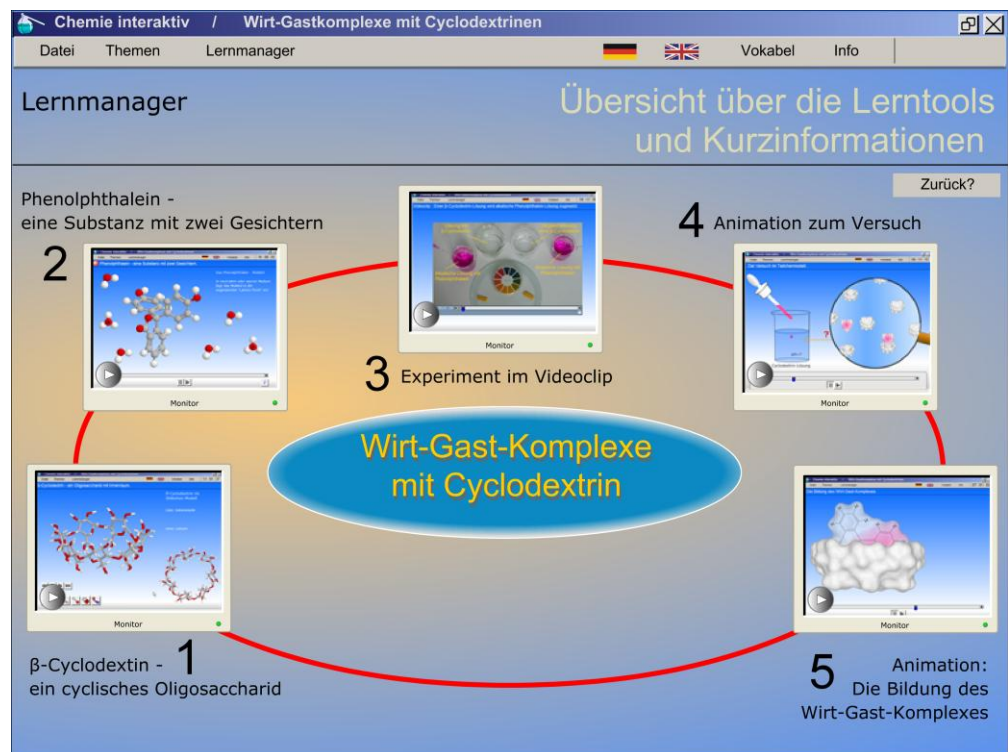


Abb. 3.36: Startseite der Flash-Animation zu Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrin

³⁰ Die Flash-Animation kann von der CD-ROM im hinteren Einband gestartet oder jederzeit auch online von der Homepage der Chemiedidaktik der Bergischen Universität Wuppertal [140] geladen und auch heruntergeladen werden.

Lerntool „ β -Cyclodextrin – ein cyclisches Oligosaccharid“

Mit dem Lerntool „ β -Cyclodextrin – ein cyclisches Oligosaccharid“ (1 in Abb. 3.36) lässt sich die Molekülstruktur des β -Cyclodextrins erkunden. Wird diese Sequenz aufgerufen, erscheint das Stäbchen-Modell des β -Cyclodextrin-Moleküls in der Seitenansicht und in der Aufsicht (Abb. 3.37). Über die Playtaste in der Steuerleiste (Abb. 3.37) wird das β -Cyclodextrin-Molekül in der Seitenansicht in Rotation versetzt. Mit den Doppelpfeiltasten in der Steuerleiste kann das Molekül schrittweise nach links bzw. rechts gedreht werden.

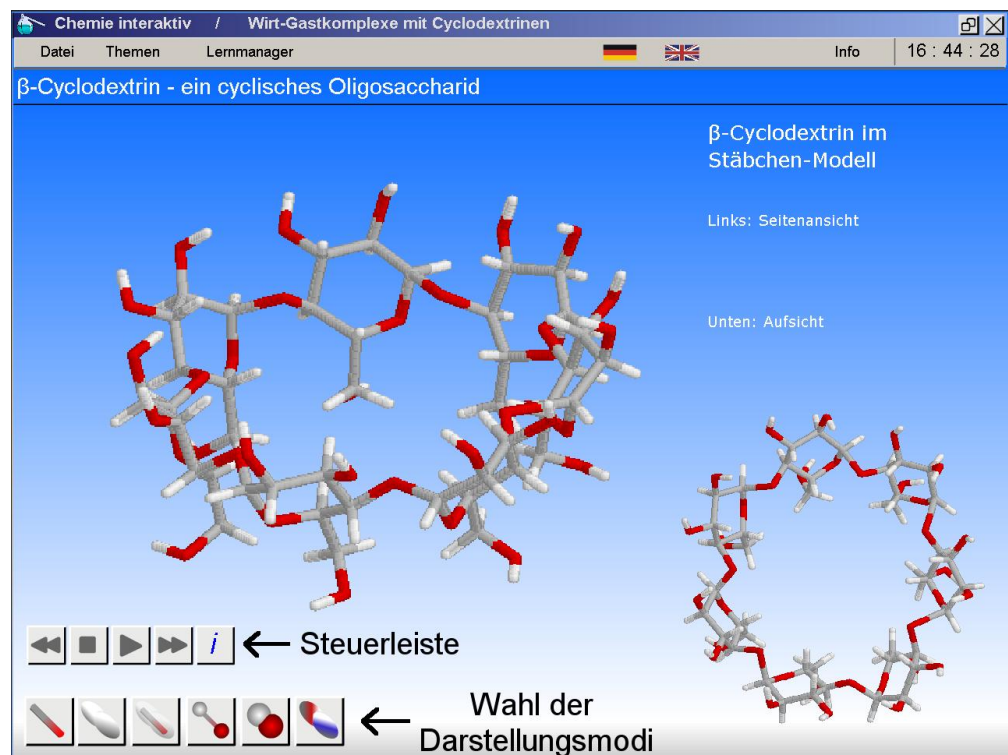


Abb. 3.37: Lerntool zur Modelldarstellung des β -Cyclodextrin-Moleküls

Diese Steuermöglichkeiten sind hilfreich, um das Molekül in eine exponierte Position zu bringen. In der in Abb. 3.37 abgebildeten Momentaufnahme sind die hintere Glucose-Einheit mit den sekundären Hydroxy-Gruppen am oberen Rand des β -Cyclodextrin-Moleküls und die α -1,4-glykosidischen Bindungen zu den benachbarten Glucose-Einheiten deutlich zu erkennen.

Über die sechs Schaltflächen unterhalb der Steuerleiste (Abb. 3.37) lassen sich verschiedene Darstellungsmodi auswählen. Hinter den Symbolen auf den Schaltflächen verbergen sich von links nach rechts das Stäbchen-Modell, das

Oberflächen-Modell, das Oberflächen-Stäbchen-Modell, das Kugel-Stäbchen-Modell, das Kalotten-Modell und das Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potenzial.

Die Modell-Darstellungen bieten vielfältige Möglichkeiten, um die Molekülstruktur des β -Cyclodextrin-Moleküls zu betrachten. Auch wenn Schülerinnen und Schüler schon vom ersten Lernjahr Chemie, wie in dem Kernlehrplan für die Jahrgangsstufen 5 bis 9 gefordert, „Modelle und Modellvorstellungen zur Bearbeitung, Erklärung und Beurteilung chemischer Fragestellungen und Zusammenhänge“ [134] nutzen, muss der Modellcharakter immer wieder betont werden. So sollen Schülerinnen und Schüler auch die prozessbezogene Kompetenz erwerben, die „Anwendbarkeit eines Modells“ [134] zu beurteilen.

Die folgenden Merkmale eines Modells sollen den Schülerinnen und Schülern bewusst gemacht werden [135]:

1. Mit Modellen wird die Realität nicht isomorph dargestellt (Abbildungsmerkmal).
2. Das Modell enthält vor allem diejenigen Informationen, die aus Sicht des Lehrenden bzw. Forschenden von Bedeutung sind (Subjektivierungsmerkmal).
3. Die Realität kann im Modell also nur in Teilaspekten abgebildet werden (Verkürzungsmerkmal) [135].

Um die Schülerinnen und Schüler zu befähigen, „zwischen Modell und Realität, zwischen Phänomen und modellhafter Deutung sicher unterscheiden“ [135] zu können, hat der Einsatz von Visualisierungen am Computer gegenüber der Verwendung von Sachmodellen einen Vorteil [147]. Mit Software zur Darstellung von Molekül-Modellen lassen sich Moleküle schnell in verschiedenen Darstellungen erzeugen. *C. Reiners* und *J. Saborowski* sind der Meinung, dass so „der Fixierung auf ein Modell vorgebeugt und möglicherweise ein Bewusstsein geschaffen [wird], dass Anschauungsmodelle lediglich Konstruktionen sind“ [147]. Zudem bietet die Flash-Animation eine weitere, in der Didaktik bisher ungenutzte Möglichkeit der Darstellung. Das Oberflächen-Modell kann mit einer farblichen Codierung die skalare Eigenschaft des elektrostatischen Potenzials veranschaulichen. Die Beschäftigung mit der Darstellung und ihrer Aussagekraft fördert wiederum den flexiblen Umgang mit Modellen.

Eine intensive Beschäftigung mit den verschiedenen Modell-Darstellungen soll mit Hilfe eines Arbeitsblattes (siehe Anhang E) erfolgen, auf dem die Schülerinnen und Schüler dazu aufgefordert werden, die Nützlichkeit der verschiedenen Modell-

Typen in Bezug auf bestimmte strukturelle Merkmale des β -Cyclodextrin-Moleküls zu bewerten. Damit wird eine weitere Forderung aus [146] bezüglich des Einsatzes von Multimedia-Anwendungen erfüllt. Durch die Kombination von Multimedia-Anwendungen und weiteren Arbeitsmitteln (z. B. Arbeitsblättern) werden Schülerinnen und Schüler angeleitet, sich mit der Flash-Animation gezielt Kenntnisse zu erarbeiten und diese zu sichern.

Die Darstellung im Oberflächen-Modell bietet beispielsweise die Möglichkeit, einen guten Eindruck von der Raumeinnehmung des β -Cyclodextrin-Moleküls zu gewinnen. Auch der Hohlraum lässt sich in seiner Ausdehnung gut erkennen. Genauere Informationen über die Molekülstruktur wie der Aufbau aus Glucose-Einheiten und die α -1,4-glykosidische Verknüpfung der Glucose-Einheiten sind vor allem dem Stäbchen-Modell und dem Kugel-Stäbchen-Modell zu entnehmen. Anhand des Stäbchen-Modells lässt sich außerdem erläutern, dass es zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den sekundären Hydroxy-Gruppen benachbarter Glucose-Einheiten kommen kann. Neben den üblichen Darstellungen im Kugel-Stäbchen-Modell und im Kalotten-Modell kann ein Oberflächen-Modell angezeigt werden, das durch Einfärbung in unterschiedlich intensiven Rot- und Blautönen das elektrostatische Potenzial zeigt (Abb. 3.38). Mit Hilfe des elektrostatischen Potenzials lassen sich molekulare Regionen erkennen, die die Reaktivität einer Verbindung deutlich beeinflussen. In Anlehnung an das elektrostatische Potenzial zwischen zwei Ladungen wird das molekulare elektrostatische Potenzial eines Moleküls durch die Atom-Kerne und Elektronen in einem Molekül bestimmt [148].

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (3.14)$$

Z_A := Ladung des Kerns A
 R_A := Raumkoordinaten des Kerns A
 $\rho(r')$:= Elektronendichte am Raumpunkt r'

In dieser Formel werden im ersten Summanden die Wirkungen der Kerne berücksichtigt. Im zweiten Summanden geht die Elektronendichtefunktion ein. Dieser Summand wird also durch den Beitrag der Elektronen bestimmt [148].

Mit dem molekularen elektrostatischen Potenzial kann die Ladungsverteilung an der Oberfläche dargestellt werden [62]. Die Informationen über die Ladungsverteilung macht man sich z. B. bei der Vorhersage reaktiver Molekül-Regionen gegenüber elektrophilen Reagenzien und bei der Erforschung von Protein-Liganden-Komplexen zunutze [149].

Die Abb. 3.38 zeigt das Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potenzial des β -Cyclodextrin-Moleküls. Die blaue Farbe entspricht niedriger und die rote Farbe hoher Ladungsdichte. Aus didaktischer Sicht kann die Struktur der Ladungsverteilung dazu genutzt werden, um den Unterschied zwischen der Innenseite mit geringer Ladungsdichte und der Außenseite, besonders dem oberen Rand des β -Cyclodextrin-Moleküls mit hoher, aber stark wechselnder Ladungsdichte zu deuten. Die Veranschaulichung des elektrostatischen Potenzials erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls im Vergleich zur Außenseite des Moleküls als hydrophobe Umgebung bezeichnet werden kann.

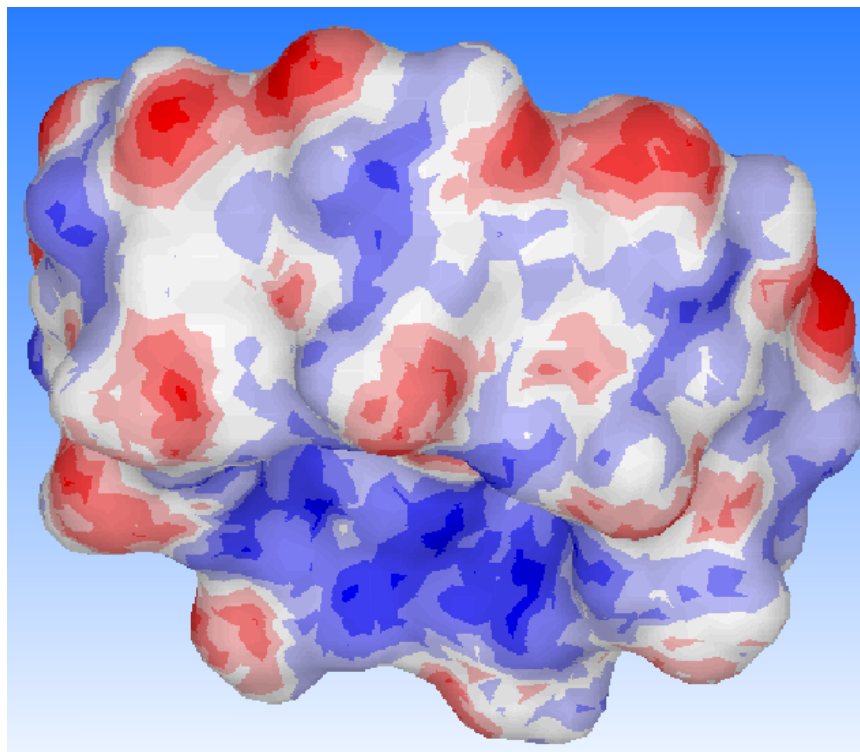


Abb. 3.38: Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potenzial

Rote Einfärbungen entsprechen hoher Ladungsdichte, blaue Einfärbungen niedriger Ladungsdichte.

Lerntool „Phenolphthalein – eine Substanz mit zwei Gesichtern“

Diese Sequenz veranschaulicht die Protolyse des Phenolphthalein-Moleküls bei Zugabe einer alkalischen Lösung und die damit verbundene Änderung der Molekülstruktur zum Phenolphthalein-Dianion.

Die Steuerleiste lässt eine einfache Navigation zu und ermöglicht mit der Pausetaste auch das Betrachten von Momentaufnahmen. Während des Ablaufes werden Textfelder mit Erläuterungen eingeblendet, so dass sich dieser Teil der Animation auch zum selbständigen Arbeiten im Unterricht oder außerhalb des Unterrichts eignet.

Lerntool „Experiment im Videoclip“

Dieses Video zeigt den Versuch, wie er in Kap. 3.6.2.3 (S. 124) beschrieben ist. Damit sollen nicht die Primärerfahrungen der Schülerinnen und Schüler bei der Durchführung des Versuches ersetzt werden. Das Video kann aber zu Wiederholungszwecken oder zur Vorbereitung für den Lehrenden verwendet werden.

Lerntool „Animation zum Versuch“

Die „Animation zum Versuch“ veranschaulicht die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes in einem einfachen Teilchenmodell. Durch die schematische Darstellung sowohl der makroskopischen Ebene mit dem Becherglas und der Pipette als auch der submikroskopischen Ebene wird hier nun der Schritt in die Ebene des Diskontinuums vollzogen. Im Gespräch mit den Lernenden muss verdeutlicht werden, dass es sich bei der Lupe nicht um ein Vergrößerungswerkzeug handelt, sondern dass an dieser Stelle von der Stoff-Ebene in die Teilchen-Ebene und damit Modell-Ebene gewechselt wird.

Ausgehend von dieser einfachen Animation können Schülerinnen und Schüler der Sekundarstufe II Vermutungen aufstellen, wie die Entfärbung der Lösung erklärt werden kann.

Lerntool „Animation: Die Bildung des Wirt-Gast-Komplexes“

In dieser Animation werden die Bindungsverhältnisse und die Strukturänderungen des Phenolphthalein-Dianions bei der Komplexbildung betrachtet.

Zunächst ist das Phenolphthalein-Dianion in einer Kombination aus der Valenzstrich-Formel und des Oberflächen-Modells zu sehen. Durch das schnelle Wechseln der Bindungen wird deutlich, dass das Molekül-Ion in zwei mesomeren Grenzformen vorliegt.

Die Einfärbung des Oberflächen-Modells hat hier eine didaktische Funktion, sie soll aber keineswegs eine Vermischung von der Kontinuums-Ebene und der Diskontinuums-Ebene provozieren. Deshalb wird in den Texten auf die Unterscheidung von Molekülstruktur und Stoffeigenschaft geachtet, z. B. bei der näheren Betrachtung des Phenolphthalein-Dianions: „Die Farbigkeit der Lösung wird durch ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen im Phenolphthalein-Dianion verursacht.“

Die bei der Komplexbildung stattfindende Verdrillung des Phenolphthalein-Dianions wird durch die Pfeile verdeutlicht (Abb. 3.39). Die Kombination von Valenzstrich-Formel und Oberflächen-Modell macht die Verdrillung und das Aufheben der Planarität besonders deutlich. Die dabei verblassende Farbe muss von den Schülerinnen und Schülern auf der Stoff-Ebene gedeutet werden.

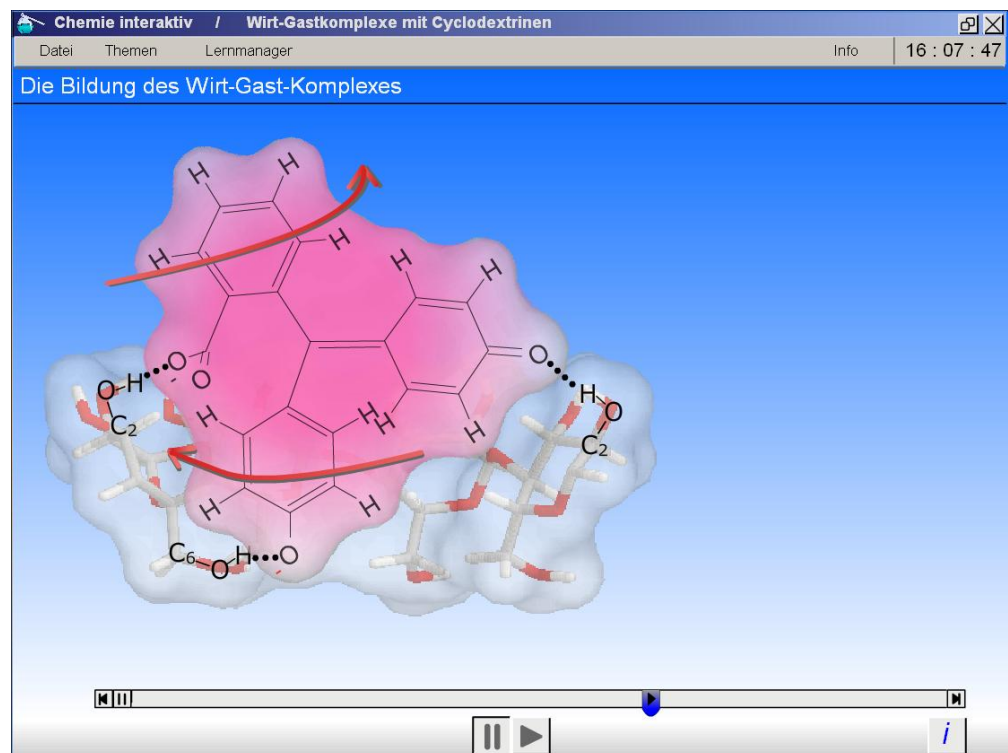


Abb. 3.39: Momentaufnahme aus dem Lerntool „Animation: Bildung des Wirt-Gast-Komplexes“

Die Animation endet mit der Darstellung des Phenolphthalein-Dianions in der verdrillten Form und wird nicht bis zur Bildung des lactonischen Phenolphthalein-Dianions weitergeführt. Außerdem wird in der Animation nicht der Aryl-Ring mit der Carboxylat-Gruppe in der Kavität komplexiert, wie von *K. Taguchi* behauptet [105] und durch die $^1\text{H-NMR}$ -Studien (vgl. Kap. 3.2.2.6, S. 69) bestätigt. Die Animation ist zu einem Zeitpunkt entstanden, als den Behauptungen in [98] der Vorrang gegeben wurde und die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Studien noch nicht vorlagen.

Für den Einsatz in der Lehre sind diese Unterschiede jedoch unproblematisch, da die Erklärung der Entfärbung im Vordergrund steht. Die Darstellung der Veränderung im Phenolphthalein-Dianion ist fachlich konsistent, da es bei der Komplexbildung zunächst zu einer Verdrillung um das zentrale Kohlenstoff-Atom im Phenolphthalein-Dianion kommen muss, bevor sich die Bildung des intramolekularen Esters vollziehen kann.

Mit dieser Flash-Animation wird den Lehrenden eine Multimedia-Anwendung zur Verfügung gestellt, die sich im Unterricht nicht nur im Zusammenhang mit dem Experiment zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex einsetzen lässt.

3.6.3.2 Material zu Cyclodextrinen im Wacker-Schulversuchskoffer

Im Rahmen einer Kooperation des Arbeitskreises *M. Tausch* an der *Bergischen Universität Wuppertal* mit der *Wacker Chemie AG* wurde der Wacker-Schulversuchskoffer³¹ sowie das Begleitmaterial in Form des Begleitheftes „Begreifen und Verstehen“ und der CD-ROM „Didaktische Silicon Dokumentation“ [150] um das Thema „Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe“ ergänzt.

Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente sowie dazu erstelltes Material wurde in das Begleitheft aufgenommen [152]. Neben Chemikalien für die Experimente mit Siliconen enthält die Neuauflage des Wacker-Schulversuchskoffers eine 200 mL fassende Packung mit β -Cyclodextrin. Im Begleitheft sind wesentliche Informationen zu den Cyclodextrinen und ihren Wirt-Gast-Komplexen enthalten sowie einige Experimente beschrieben.

Als wichtiges Material für die Lehrenden bietet die CD-ROM neben ausführlichen Sachinformationen zu Struktur, Eigenschaften und Anwendungen der

³¹ In der Auflage von 2005 enthielt der Wacker-Schulversuchskoffer Chemikalien und ein Begleitheft mit Informationen und Versuchsanleitungen zum Thema „Silicone“ [153].

Cyclodextrine und ihrer Wirt-Gast-Komplexe auch ausführlich ausgearbeitete Versuchsbeschreibungen³².

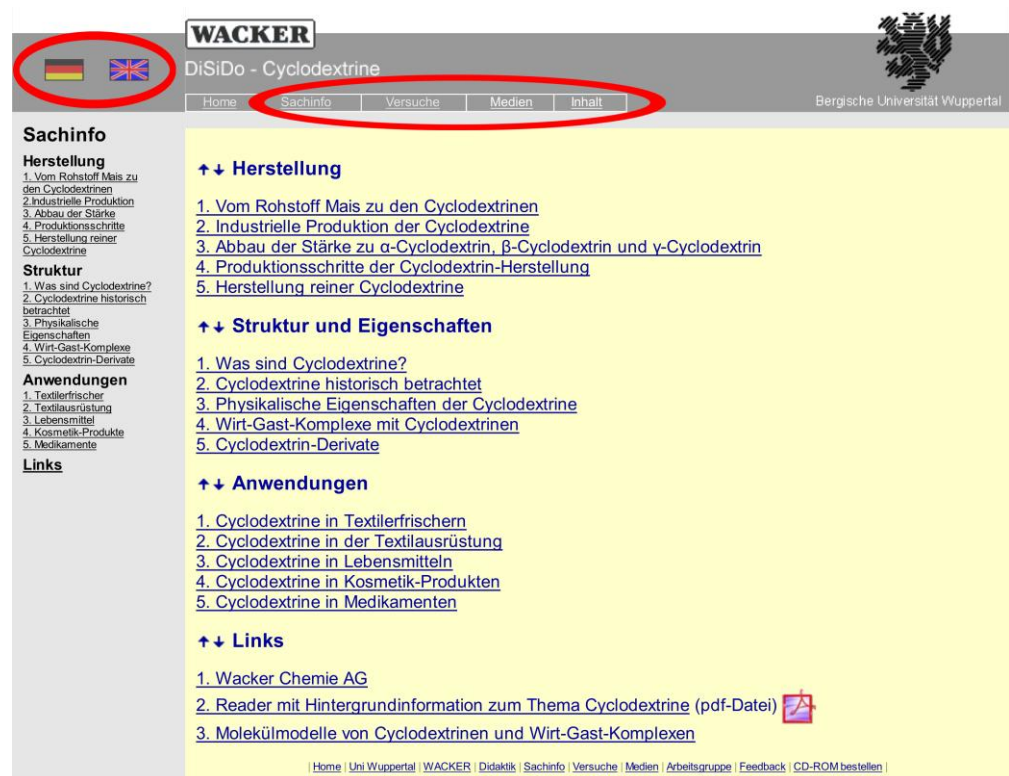


Abb. 3.40: Aufbau der Dokumentation zu den Cyclodextrinen auf der CD-ROM [143]

Anmerkung zu den Hervorhebungen in der Abbildung: Mit den Flaggen kann zwischen der deutschen und der englischen Version gewechselt werden. In der Leiste (siehe rote Markierung) können die verschiedenen Bereiche (Sachinfo, Versuche, Medien und Inhalte) angesteuert werden.

Die im Anhang D aufgeführten Versuche sind Auszüge von der CD-ROM [143]. Nach einer Aufstellung des benötigten Materials und der Chemikalien, einer ausführlichen Beschreibung zur Versuchsdurchführung und der zu erwartenden Beobachtungen werden die Versuche ausführlich ausgewertet. Neben Tipps und Anmerkungen werden oftmals Zusatzinformationen angeboten, die über die auf Oberstufenniveau gehaltenen Versuchsauswertungen hinausgehen.

Die zahlreichen Verlinkungen zwischen den Kapiteln zu Sachinformationen und Versuchen ermöglichen die Vernetzung der Versuche mit den theoretischen Informationen. Als hilfreiches Werkzeug bei der Suche nach Informationen wird

³² Die CD-ROM „Didaktische Silicon Dokumentation“ mit der Ergänzung „Cyclodextrine“ befindet sich im hinteren Einband der Arbeit.

ein detailliertes Stichwortverzeichnis geführt, das die Nutzer über Verlinkungen unmittelbar zu den entsprechenden Textstellen in der Dokumentation leitet.

Unter dem Stichwort „Medien“ (Abb. 3.40) werden Videos zu einigen Versuchen sowie die vorgestellte Flash-Animation (siehe Kap. 3.6.3.1, S. 129) angeboten. Drei Arbeitsblätter mit Lösungen können direkt im Unterricht eingesetzt werden.

Eine Zuordnung von Versuchen zu fachlichen Inhalten gibt Orientierung für die Lehrenden, unter welchem Aspekt sich ein Experiment mit Cyclodextrinen einsetzen lässt. An einigen Beispielen werden in Kap. 3.6.4 Möglichkeiten für den Einsatz der Experimente im Chemieunterricht gezeigt.

Zuletzt soll auf die Möglichkeit der Sprachauswahl (Abb. 3.40) hingewiesen werden, durch die der Einsatz des gesamten Materials einschließlich der Animation, der Videos und der Arbeitsblätter auch im bilingualen Chemieunterricht ohne Zeitaufwand für Übersetzungen möglich ist.

3.6.4 Einsatz ausgewählter Experimente in den Sekundarstufen

Nachdem in Kap. 3.6.2 die strukturellen Merkmale des β -Cyclodextrins und seiner Wirt-Gast-Komplexe, die sich mit den Experimenten zeigen lassen, herausgestellt wurden, soll nun an drei Beispielen aufgezeigt werden, wie sich die Experimente und das Thema „Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen“ in das Curriculum des Chemieunterrichts einbinden lassen.

Da die Cyclodextrine in keinem Lehrplan als obligatorische Inhalte vorgeschrieben sind, ist nach Möglichkeiten zu suchen, wie sie sich in Kontexte einpassen lassen bzw. einen Kontext um eine Facette bereichern und aus Sicht der chemischen Fachsystematik integrieren lassen.

3.6.4.1 Cyclodextrine in der Sekundarstufe I

Eine erste Möglichkeit, sich im Chemieunterricht ausführlich mit den Cyclodextrinen und Wirt-Gast-Komplexen zu beschäftigen, bietet die Unterrichtsreihe zur organischen Chemie am Ende der Jahrgangsstufe 9, die unter dem fachlichen Kontext „Der Natur abgeschaut“ stehen soll [134].

Viele der im Lehrplan geforderten konzeptbezogenen Kompetenzen lassen sich in einer Unterrichtsreihe erreichen, in der der Schwerpunkt auf Kohlenhydrate gelegt wird. Neben dem Monosaccharid Glucose und dem Polysaccharid Stärke kann in

allen Experimenten, die typische Eigenschaften der Kohlenhydrate zeigen, auch das β -Cyclodextrin eingesetzt werden (Versuche 1 bis 4, siehe Anhang D). Das Lerntool zu den verschiedenen Molekül-Modellen aus der Flash-Animation kann der Veranschaulichung der Molekülstruktur dienen.

Tab. 3.14: Erwerb von konzeptbezogenen Kompetenzen bei der Beschäftigung mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex

Stichworte	Auszüge aus dem Kernlehrplan [134]: „Die Schülerinnen und Schüler haben das Konzept zur ... so weit differenziert, dass sie ...“
Darstellung von Molekülen im Modell bzw. in Formelschreibweise (Wasser, Iod, Heptan, Glucose, β -Cyclodextrin)	Basiskonzept zur Struktur der Materie „... die Vielfalt der Stoffe und ihrer Eigenschaften auf der Basis unterschiedlicher Kombinationen und Anordnungen von Atomen mit Hilfe von Bindungsmodellen erklären.“ „... Kenntnisse über Struktur und Stoffeigenschaften zur Trennung, Identifikation, Reindarstellung anwenden und zur Beschreibung großtechnischer Produktion von Stoffen nutzen.“
Löslichkeit von Iod in Heptan	Basiskonzept zur Struktur der Materie „... die Vielfalt der Stoffe und ihrer Eigenschaften auf der Basis unterschiedlicher Kombinationen und Anordnungen von Atomen mit Hilfe von Bindungsmodellen erklären.“ „... Kräfte zwischen Molekülen und Ionen beschreiben und erklären.“ „... Kräfte zwischen Molekülen als van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen bezeichnen.“ „... den Zusammenhang zwischen Stoffeigenschaften und Bindungsverhältnissen erklären.“
Iod-Nachweis mit der Iod-Stärkereaktion	Basiskonzept zur chemischen Reaktion „... chemische Reaktionen zum Nachweis chemischer Stoffe benutzen.“

Da das β -Cyclodextrin-Molekül für die Schülerinnen und Schüler in der Jahrgangsstufe 9 sehr komplex ist, sollte zunächst das Glucose-Molekül erkundet werden.³³

Neben der Betrachtung der Molekülstruktur sollte dann auf die Fähigkeit der Cyclodextrine eingegangen werden, Wirt-Gast-Komplexe zu bilden. Mit dem Experiment zum Iod- β -Cyclodextrin-Komplex wird deutlich, was unter der Komplexierung eines Moleküls verstanden wird. Die vereinfachte Darstellung in der Flash-Animation kann dabei als Hilfe zur Veranschaulichung dienen.

Dabei wird die Iod-Stärke-Reaktion, die die Schülerinnen und Schüler bisher zum Nachweis für Stärke genutzt haben, nun zum Nachweis von Iod genutzt. Bei den zusätzlichen Reagenzglasversuchen zum Iod- β -Cyclodextrin-Komplex (Versuch 5, siehe Anhang D) können Kompetenzen gefestigt oder neu erarbeitet werden. Der Nachweis von Iod in Heptan erfordert Kenntnisse über die Molekülstrukturen von Iod und Heptan. Somit lassen sich eine Reihe von konzeptbezogenen Kompetenzen zu den Basiskonzepten zur Struktur der Materie bzw. zu Reaktionen erwerben (Tab. 3.14).

Der Alltagsbezug wird über die Versuche zum Textilerfrischer (Versuch 10, siehe Anhang D) und ausgewählten Experimenten zur Maskierung von Gerüchen (Versuche 11 bis 14, siehe Anhang D) deutlich.

Bei der Vielzahl der Experimente zur Komplexierung von Duft- und Aromastoffen (vgl. Kap. 3.6.2.8, S. 128) bietet sich hier eine experimentelle Phase in arbeitsteiliger Gruppenarbeit an.

3.6.4.2 Cyclodextrine in der Jahrgangsstufe 10

Mit einem anderen thematischen Schwerpunkt als in der Jahrgangsstufe 9 lassen sich die Cyclodextrine in der Sekundarstufe II einsetzen. In der Unterrichtsreihe „Der Kohlenstoff-Kreislauf in der belebten Natur“ soll sich das Leitthema „Ablauf und Steuerung chemischer Reaktionen in Natur und Technik“ widerspiegeln [135]. Es bietet sich an, das biotechnologische Herstellungsverfahren aufzugreifen und die Rolle der Enzyme als Katalysatoren sowie die Steuerung der Produktpalette durch die Komplexierungsreagenzien zu betrachten (vgl. Abb. 2.1, S. 6).

³³ Auf der Homepage von *R.-P. Schmitz* kann eine große Auswahl an Molekülen in verschiedenen, frei drehbaren Darstellungen angezeigt werden [151].

Außerdem sollte im Sinne des Themenfeldes „Stoffkreislauf in Natur und Technik“ betont werden, dass es sich bei den Cyclodextrinen um industrielle Produkte handelt, die aus einem nachwachsenden Rohstoff hergestellt werden. Aus Sicht der Fachsystematik lassen sich bei Betrachtung der Molekülstruktur Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wiederholen.

Viele Versuche weisen einen Bezug zu Themen auf, die zu Beginn der Sekundarstufe II unterrichtet werden. So werden bei vielen Versuchen die Aromastoffe aufgegriffen. Bei den Versuchen zur Komplexierung von Iod und der Dissoziation des Iod-Komplexes oder dem Austausch des Gast-Moleküls in dem Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex sind Kenntnisse über das chemische Gleichgewicht nötig. Der Versuch zur Komplexierung von Iod kann als Analogie-Modell für Wirkstoff-Komplexe verwendet werden.

Nicht zuletzt fördert die Beschäftigung mit der Flash-Animation zu den Moleküldarstellungen das „räumliche Vorstellungsvermögen im Bereich des Molekülbaus“ [135].

3.6.4.3 Cyclodextrine in der Jahrgangsstufe 12

Die letzte Jahrgangsstufe steht unter dem Leitthema „Chemische Forschung – Erkenntnisse, Entwicklung und Produkte“ [135]. In der Umsetzung soll die Integration eines Theoriekonzeptes in ein Themenfeld den Unterrichtsgang bestimmen.

Die Versuche zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex lassen sich im Themenfeld „Farbstoffe und Farbigeit“ sehr gut integrieren. Die Schülerinnen und Schüler nutzen bei der Aufklärung der Entfärbung der alkalischen Phenolphthalein-Lösung ihr Wissen über den Zusammenhang von Molekülstruktur und Farbigeit. Im Rahmen dieser Schwerpunktsetzung lässt sich auch der Versuch zur Fluoreszenzverstärkung einsetzen.

Doch auch wenn dieses Themenfeld nicht ausgewählt wurde, bieten sich angesichts der vielen Anwendungsbereiche der Cyclodextrine und ihrer Wirt-Gast-Komplexe viele Anknüpfungsmöglichkeiten (siehe Abb. 3.41, S. 144).

Der Versuch zum Spiropyran-Komplex zeigt eine Facette aus den vielfältigen Forschungsfeldern der chemischen Forschung. In unserem Alltag spielen intelligente Materialien mit besonderen optischen Eigenschaften eine immer

größer werdende Rolle. Der Feststoff mit photochromen und thermochromen Eigenschaften kann als Modell-Speichermedium verstanden werden.

3.6.5 Curriculare Innovation durch Cyclodextrine

Nachdem die Experimente und Materialien analysiert und Einsatzmöglichkeiten für den Chemieunterricht aufgezeigt wurden, kann ein Fazit zum didaktischen Potenzial des innovativen Themas „Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe“ gezogen werden.

In Abb. 3.41 sind Kontexte und Komponenten der Basiskonzepte „Struktur der Materie“, „chemische Reaktionen“ und „Energie“ zusammengestellt, die sich um das Thema Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe ranken. Diese Darstellung, die die Ausführungen in Kap. 3.6.4 zusammenfasst, macht deutlich, dass sich das Thema kontextorientiert in den Chemieunterricht einbinden lässt und zum Erwerb von Kompetenzen beiträgt.

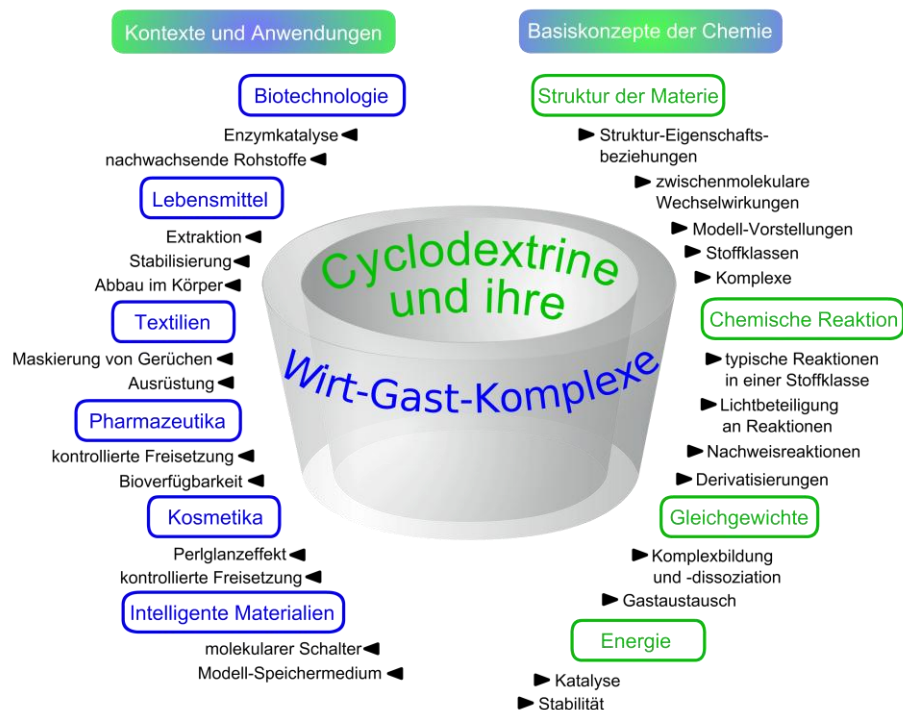


Abb. 3.41: Darstellung von Kontexten und Komponenten der chemischen Fachsystematik zu dem Thema Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe

Die in Kap. 3.6.2 vorgestellten Experimente sind wesentlicher Bestandteil und eignen sich sowohl zur Vermittlung von Fachinhalten als auch zur Demonstration der Anwendungsbereiche der Cyclodextrine. Dadurch werden Forschungs- und Industriezweige angesprochen, die auch einen Einblick in Forschungsfelder ermöglichen (Abb. 3.41).

Die zusätzlichen Materialien wie die Flash-Animation, die Dokumentation auf CD-ROM und die darin enthaltenen Arbeitsblätter erleichtern die Aufbereitung des Themas für den Einsatz im Chemieunterricht.

Insgesamt kann resümiert werden, dass das Thema Cyclodextrine und Wirt-Gast-Komplexe als innovativer Inhalt für den Chemieunterricht ein hohes didaktisches Potenzial aufweist, da es die in Kap. 3.6.1 aufgestellten Anforderungen an neue Inhalte für den Chemieunterricht erfüllt.

Mit der Entwicklung von Experimenten, Materialien und Medien ist die curriculare Innovationsforschung jedoch nicht abgeschlossen. Um das Thema unter den Lehrenden zu verbreiten und den Prozess der curricularen Innovationsforschung weiterzutreiben, in den auch die Phase des Testens in Unterrichtssituationen und die Optimierung des Materials eingeschlossen sein muss, wurden folgende Initiativen ergriffen:

Der Wacker-Schulversuchskoffer wurde seit Herbst 2007 an circa 2.000 Schulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz verteilt. Dabei wurden die Verteilungsaktionen durch eine kurze Präsentation, die Darstellung auf einem Poster oder durch Experimentalvorträge begleitet. Für die Lehrerinnen und Lehrer in der Umgebung von Wuppertal wurde im Mai 2008 eine Lehrerfortbildung mit Experimentalvortrag angeboten, in dem neben Informationen zu den Cyclodextrinen und ihren Wirt-Gast-Komplexen auch Experimente, Anwendungen und Einsatzmöglichkeiten für den Chemieunterricht angesprochen wurden. Weitere Experimentalvorträge wurden bei der MNU-Tagung im November 2007 in Bremerhaven, bei der GDCh-Fachgruppentagung in Potsdam im September 2008 und beim 100. Bundeskongress der MNU in Regensburg im April 2009 gehalten. In Workshops für Lehrerinnen und Lehrer in der Schweiz und Österreich wurden einige Experimente von den Lehrkräften getestet und mit Hilfe des Materials auf der CD-ROM [143] ausgewertet. Ein weiterer Workshop mit der Möglichkeit,

Experimente an Stationen auszuprobieren, wird bei der MNU-Tagung in Köln im September 2009 angeboten.

Nicht zuletzt tragen Veröffentlichungen in fachdidaktischen Zeitschriften wie [154] zur Verbreitung des Themas bei.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Geräte

Diaprojektor	Halogenlampe, 150 Watt, <i>Leyboldt Didactics</i>
Ultra-Vitalux-Lampe	300 Watt, <i>Osram</i>
Quecksilber-Hochdruckbrenner	150 Watt, wassergekühlt, <i>Hanau</i>
UV-Handlampe	4 Watt, <i>Hedinger</i>
Lichtquelle LS Series	Xenon-Hochdruck-Kurzbogenlampe, 150 Watt, <i>LOT Oriel</i>
Bandpassfilter zur Lichtquelle LS Series	VIS-Filtersatz (400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, Halbwertsbreite 40 nm \pm 8 nm), <i>LOT Oriel</i>
UV-VIS-Spektrometer	Biowave S2100, Wellenlängenbereich 200 nm bis 800 nm, <i>WPA</i>
Messwerterfasser	<i>GLX XplorerTM</i> , Datalogger, <i>PASCO</i>
Spektrometer	<i>Ocean Optics Red Tide USB 650</i> , Wellenlängenbereich 340 nm bis 100 nm, <i>Ocean Optics</i>
Lichtfaserkabel	VIS/NIR, <i>Ocean Optics</i>
NMR-Spektrometer	DRX 500 MHz, 5 mm Breitbandkopf, <i>Bruker</i>

4.1.2 Chemikalien

CAVAMAX® W7	β -Cyclodextrin, <i>Wacker Chemie AG</i> , München
CAVAMAX® W8	γ -Cyclodextrin, <i>Wacker Chemie AG</i> , München
Natriumdeuteroxid	40 % (G/G), 99,5 Atom % D, <i>Sigma Aldrich</i> , Steinheim

Hydriosul® Betain	Cocosamidopropylbetain Xi , R 36, S 26, S 39, WGK 1, <i>Hydrior AG</i> , Wettingen/Schweiz
Hydriosul® KN.40	C12-C14 Fettalkohol(2EO)ethersulfat-Natriumsalz Xi , R 38, R 41, S 24/25, S 26, S 37/39, WGK 2, <i>Hydrior AG</i> , Wettingen/Schweiz
Hydriosul® KNS.40	C12-C14 Fettalkohol(3EO)ethersulfat-Natriumsalz Xi , R 38, R 41, S 24/25, S 26, S 37/39, WGK 2, <i>Hydrior AG</i> , Wettingen/Schweiz
Shampoo Balea Anti- Haarbruch-Shampoo	Johannisbeere und Weizenprotein, Drogeriemarkt <i>dm</i>

4.2 Iod- β -Cyclodextrin-Komplex

4.2.1 Herstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes

0,25 g Iod und 1,65 g Kaliumiodid werden in 60 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 0,5 g β -Cyclodextrin versetzt und im Wasserbad unter Rühren auf 80° C erhitzt. Die Lösung wird zehn Minuten auf 80° C gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Iod-Stärke-Reaktion mit dem Waschwasser negativ ausfällt. Der Feststoff wird über Kieselgel im Exsikkator unter Vakuum (Wasserstrahlpumpe) getrocknet.

Die Kristalle des erhaltenen Komplexes und die aus einer wässrigen Lösung auskristallisierten β -Cyclodextrin-Kristalle werden unter einem Mikroskop verglichen.

4.2.2 Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex

Der in Kap. 4.2.1 gewonnene, getrocknete Feststoff wird verschiedenen Nachweisen unterzogen. Dabei werden jeweils circa 10 mg Komplex mit 5 mL Flüssigkeit gemäß Tab. 4.1 versetzt.

Tab. 4.1: Lösemittel für die Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex

Reagenzglas 1	Reagenzglas 2	Reagenzglas 3	Reagenzglas 4
Stärke-Lösung	Heptan	Wasser	Stärke-Lösung
		Heptan	

Die Reagenzgläser 1 und 2 werden nach Zugabe der Stärke-Lösung bzw. des Heptans einige Minuten geschüttelt. In Reagenzglas 3 wird der Feststoff mit Wasser übergossen und zunächst einige Minuten kräftig geschüttelt. Dann überschichtet man mit dem gleichen Volumen Heptan und schüttelt nur noch moderat. Bevor man die Stärke-Lösung zu dem Feststoff in Reagenzglas 4 gibt, erhitzt man den Feststoff kurz mit einem Bunsenbrenner.

Die Veränderungen werden unmittelbar nach Zugabe der Lösemittel sowie einige Minuten später beobachtet.

4.3 Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

4.3.1 Basisexperiment

4.3.1.1 Basisexperiment mit β -Cyclodextrin-Lösung

Für das Basisexperiment werden die in Tab. 4.2 beschriebenen Lösungen verwendet. Die alkalische Phenolphthalein-Lösung wird erst kurz vor dem Versuch hergestellt.

Tab. 4.2: Gehaltsangaben der Lösungen für das Basisexperiment zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

β -Cyclodextrin-Lsg.	Phenolphthalein-Lösung in Ethanol	alkalische Phenolphthalein- Lösung
β (β -CD) = 10 g · L ⁻¹	w (PP) = 1 % d. h. m (PP) = 0,798 g in V (Ethanol) = 0,1 L	V (NaOH(aq)) = 0,01 L c (NaOH(aq)) = 0,1 mol · L ⁻¹ V (PP-Lsg.) = 0,25 mL entspricht 5 Tropfen

Zu Beginn des Versuchs testet man den pH-Wert der β -Cyclodextrin-Lösung mit pH-Indikatorpapier. Dann werden 20 mL β -Cyclodextrin-Lösung tropfenweise mit 5 mL alkalischer Phenolphthalein-Lösung versetzt und erneut der pH-Wert getestet. Zum Vergleich führt man das Experiment mit 20 mL destilliertem Wasser anstatt der β -Cyclodextrin-Lösung durch.

Zu der noch farblosen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung wird solange alkalische Phenolphthalein-Lösung gegeben, bis eine leichte Rosafärbung der β -Cyclodextrin-Lösung zu beobachten ist.

4.3.1.2 Basisexperiment mit festem β -Cyclodextrin

Man gibt eine Portion festes β -Cyclodextrin auf ein Uhrglas und versetzt den Feststoff tropfenweise mit alkalischer Phenolphthalein-Lösung (Tab. 4.2).

4.3.1.3 Durchführung in alkalischer β -Cyclodextrin-Lösung

Es wird eine β -Cyclodextrin-Lösung, $\beta = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, hergestellt. Diese wird mit alkalischer Phenolphthalein-Lösung (Tab. 4.2) versetzt, bis die β -Cyclodextrin-Lösung eine schwache Rosafärbung zeigt.

4.3.2 $^1\text{H-NMR}$ -Studien zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX 500 MHz NMR-Spektrometer an der Universität Duisburg-Essen aufgenommen.

4.3.2.1 $^1\text{H-NMR}$ Spektren von β -Cyclodextrin-Lösungen

Zunächst werden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer β -Cyclodextrin-Lösung in Deuteriumoxid und einer β -Cyclodextrin-Lösung in Natriumdeuteroxid-Lösung aufgenommen.

Als Stammlösung wird eine β -Cyclodextrin-Lösung in deuteriertem Wasser hergestellt. Die Natronlauge wird aus 40%iger Natriumdeuteroxid-Lösung (99,5 Atom% D) durch Zugabe von Deuteriumoxid auf einen pH-Wert von 11 verdünnt. Die pH-Werte der Lösungen werden mit pH-Papier kontrolliert.

Tab. 4.3: Einwaagen für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der β -Cyclodextrin-Lösungen

β -Cyclodextrin-Lsg.	alkalische β -Cyclodextrin-Lsg.
$m(\beta\text{-CD}) = 0,0406 \text{ g}$	$m(\beta\text{-CD-Lsg.}) = 1,2238 \text{ g}$
$m(\text{D}_2\text{O}) = 4,4263 \text{ g}$	$m(\text{NaOD, pH 11}) = 1,1238 \text{ g}$

Durch Vorsättigung wird das Signal von teildeuteriertem Wasser HDO unterdrückt.

4.3.2.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Phenolphthalein-Lösungen und einer Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung

Es werden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer ethanolischen Phenolphthalein-Lösung, einer Phenolphthalein-Lösung und einer Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung in Natriumdeuteroxid-Lösung aufgezeichnet. Die Lösungen werden gemäß den Angaben in Tab. 4.4 hergestellt.

Tab. 4.4: Einwaagen für die Aufnahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phenolphthalein-Lösungen und der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung

Phenolphthalein in Ethanol- d_6	alkalische Phenolphthalein-Lsg.	alkalische Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lsg.
m (PP) = 0,01840 g	m (eth. PP-Lsg.) = 0,0109 g	m (alk. PP-Lsg.) = 1,1421 g
m (Ethanol) = 1,8486 g	m (NaOD, pH 11) = 1,122 g	m (β -CD-Lsg) = 1,2238 g

4.3.2.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Phenolphthaleins bei verschiedenen pH-Werten

Als Grundlage für die Phenolphthalein-Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten wird die ethanolische Phenolphthalein-Lösung verwendet (Tab. 4.4). Durch Zugabe dieser Lösung zu unterschiedlich konzentrierten Natriumdeuteroxid-Lösungen werden die magentafarbenen Phenolphthalein-Lösungen mit verschiedenen pH-Werten hergestellt (Tab. 4.5). Die Laugen werden durch Zugabe von Deuteriumoxid zu konzentrierter Natriumdeuteroxid-Lösung (40 Gew.-%, 99,5 Atom% D) gegeben. Vor Verwendung der jeweiligen Phenolphthalein-Lösungen wird der pH-Wert mit pH-Papier kontrolliert.

Tab. 4.5: Einwaagen für die Phenolphthalein-Lösungen mit verschiedenen pH-Werten

	pH = 7	pH = 9 – 10	pH = 11	pH = 14
m (PP-Lsg.)	0,0115 g	0,0109 g	0,0153 g	0,0131 g
m (D_2O)	1,1813 g			
m (NaOD)		1,122 g	1,2912 g	1,0923 g

4.3.2.4 Diffusionsmessungen

Für die Bestimmung der Diffusionskonstanten mittels Diffusionsmessungen am NMR-Spektrometer werden Lösungen von β -Cyclodextrin, Phenolphthalein und β -Cyclodextrin und Phenolphthalein in gleichkonzentrierten alkalischen Lösungen hergestellt (Tab. 4.6).

Tab. 4.6: Einwaagen für die Lösungen zur Aufnahme der Diffusionsspektren

	β -Cyclodextrin-Lsg.	Phenolphthalein-Lsg.	PP- β -CD-Lsg.
m (β -CD)	0,0203 g	---	0,0203 g
m (D_2O)	2,168 g	---	2,1546 g
m (PP)	---	0,0003 g	0,0003 g
m (NaOD, pH 11)	---	1,1361 g	1,1589 g
	Vereinigung mit Lauge	Vereinigung mit D_2O	Vereinigung
m (β -CD-Lsg.)	1,1361 g	---	1,1223 g
m (PP-Lsg.)	---	1,0906 g	1,0826 g
m (Lösemittel)	m (NaOD, pH 11) = 1,0901 g	m (D_2O) = 1,126 g	---

Die Diffusionskonstanten werden aus den Ergebnissen des Stimulated-Echo-Experiments am NMR-Spektrometer bestimmt.

4.3.2.5 1H -ROESY der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung

Mit der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung aus Tab. 4.6 wird ein zweidimensionales Rotating Frame Overhauser Enhancement-Spektrum (ROESY) aufgenommen.

4.3.3 Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

Man versetzt eine β -Cyclodextrin-Lösung, $\beta = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ mit 5 mL alkalischer Phenolphthalein-Lösung (Tab. 4.2). 5 mL Benzylalkohol werden mit 5 mL der farblosen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung überschichtet. Das Reagenzglas wird moderat geschüttelt.

4.4 Fluoreszenzverstärkung durch Komplexbildung

4.4.1 Fluoreszenzverstärkung von 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz durch β -Cyclodextrin

Man betrachtet eine 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz-Lösung (1,8-ANS-Lösung), eine β -Cyclodextrin-Lösung und eine 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung (Tab. 4.7) im kurzwelligen Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Tab. 4.7: Zusammensetzung der Lösungen zur Beobachtung der Fluoreszenz

1,8-ANS-Lösung	β -CD-Lösung	1,8-ANS- β -CD-Lösung
$c(1,8\text{-ANS}) = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\beta\text{-CD}) = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(1,8\text{-ANS}) = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
		$c(\beta\text{-CD}) = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Alternative

Man betrachtet in einer Kristallisierschale eine 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, unter dem Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$), gibt eine Portion β -Cyclodextrin hinzu und schwenkt die Kristallisierschale.

4.4.1.1 Aufnahme der Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von 1,8-ANS-Lösungen werden mit einem Spektrometer *Biowave S2100* aufgenommen. Es werden Quartz-Küvetten, $d = 10 \text{ mm}$ verwendet. Als Referenz dient destilliertes Wasser. Die Spektren werden per Datenübertragung über *Hyperterminal* in Textdateien gespeichert und in *Microsoft Excel* ausgewertet.

Da die Absorption der 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, zu groß ist, um ein Absorptionsmaximum zu erkennen, wird solange verdünnt, bis die Extinktion am Absorptionsmaximum kleiner als zwei ist (Tab. 4.8).

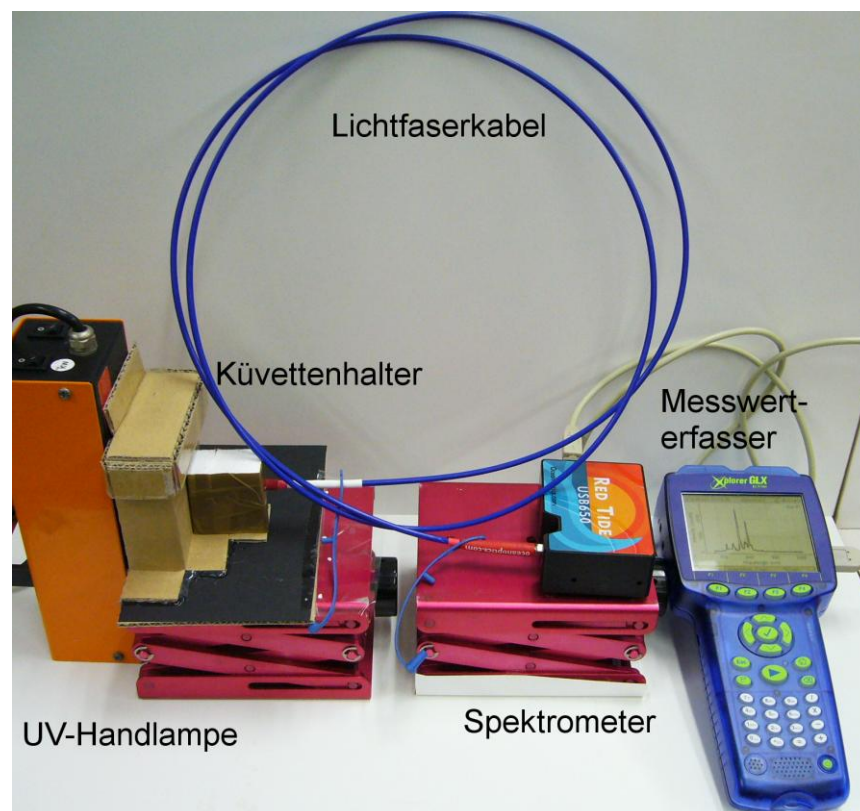
Tab. 4.8: Zusammensetzung der Lösungen zur Aufnahme der Absorptionsspektren

1,8-ANS-Lösung 1	1,8-ANS-Lösung 2	1,8-ANS-Lösung 3
$c(1,8\text{-ANS}) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(1,8\text{-ANS}) = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(1,8\text{-ANS}) = 0,00025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.4.1.2 Aufnahme der Emissionsspektren

Optimierung der Geräteeinstellungen

Die Aufnahmen des Emissionsspektrums einer 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, erfolgen mit dem in Abb. 4.1 gezeigten Versuchsaufbau. Die Fluoreszenz der 1,8-ANS-Lösung wird durch das kurzwellige Licht der UV-Handlampe angeregt. Das Lichtfaserkabel wird so justiert, dass es sich hinter der Quartzglasküvette, $d = 10 \text{ mm}$, koaxial zu der UV-Handlampe anschließt. An das Lichtfaserkabel wird das Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650* angeschlossen. Die Daten werden mit dem Messwertereferer *Xplorer GLX™* aufgenommen und mit *Microsoft Excel* weiterbearbeitet.

**Abb. 4.1:** Versuchsaufbau zur Aufnahme der Emissionsspektren

Durch Auswahl verschiedener Einstellungen am Messwerterfasser *Xplorer GLX™* werden die optimalen Werte für die Integrationszeit, die Anzahl der Spektren, die zu einem Spektrum gemittelt werden, sowie die Funktion Boxcar ermittelt.

Messungen mit β -Cyclodextrin

Im Versuchsaufbau zur Aufnahme von Emissionsspektren (Abb. 4.1) werden bei den zuvor ermittelten, optimalen Einstellungen eine 1,8-ANS-Lösung, eine β -Cyclodextrin-Lösung sowie eine 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung (Tab. 4.7) vermessen.

Messungen mit anderen Sacchariden

Analog zu den Messungen mit β -Cyclodextrin werden Emissionsspektren der Lösungen mit Glucose bzw. Stärke aufgenommen (Tab. 4.9).

Tab. 4.9: Zusammensetzung der Lösungen für die Messungen der Emissionsspektren mit anderen Sacchariden

1,8-ANS-Lösung	Glucose-Lösung	1,8-ANS-Glucose-Lösung	Stärke-Lösung ^a	1,8-ANS-Stärke-Lösung
$c(1,8\text{-ANS}) = 0,0005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$c(1,8\text{-ANS}) = 0,0005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$c(1,8\text{-ANS}) = 0,0005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
	$c(\text{Glucose}) = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Glucose}) = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
			$\beta(\text{Stärke}) = 6,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\beta(\text{Stärke}) = 6,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

^a Die Suspension der Stärke in Wasser wird bis zum Sieden erhitzt und dann wieder abgekühlt.

4.4.2 Fluoreszenzverstärkung von Fluoreszein-Dinatrium durch β -Cyclodextrin

4.4.2.1 Aufnahme der Absorptionsspektren

Analog zu Kap. 4.4.1.1 wird das Absorptionsspektrum von Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösungen, $c = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, in einer Quartzglas-Küvette, $d = 10 \text{ mm}$, aufgenommen.

4.4.2.2 Aufnahme der Emissionsspektren

Aufnahme des Transmissionsspektrums der Lichtquelle LS Series mit Bandpassfilter

Für die Anregung der Fluoreszenz von Fluoreszein wird eine Lichtquelle in Verbindung mit einem Bandpassfilter verwendet, der Licht geeigneter Wellenlänge durchlässt. Um zu überprüfen, welchen Wellenlängenbereich der Bandpassfilter transmittiert, wird das Transmissionsspektrum gemessen (vgl. Anhang C). Dazu stellt man das Lichtfaserkabel mit dem angeschlossenen Spektrometer und dem Messwerterfasser *Xplorer GLXTM* in einem Abstand von 30 cm zu dem Filter auf.

Aufnahme der Emissionsspektren

Für die Aufnahme der Emissionsspektren der Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung und der Lösung mit Fluoreszein-Dinatriumsalz und β -Cyclodextrin wird die Lichtquelle nicht wie in Abb. 4.1 unmittelbar vor den Küvettenhalter gestellt sondern in einem Abstand von 20 cm. Der Raum wird vollständig abgedunkelt. Am Messwerterfasser werden 10 μ s, 20 Spektren und Boxcar 3 eingestellt. Es werden die Emissionsspektren der folgenden Lösungen aufgenommen.

Tab. 4.10: Konzentration der Lösungen für die Aufnahme der Emissionsspektren

Fluorescein-Lösung	β -CD-Lösung	Fluorescein- β -CD-Lösung
$c(\text{Fluo-Dina}) = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\beta\text{-CD}) = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Fluo-Dina}) = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
		$c(\beta\text{-CD}) = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4.5 Spiropyran-Cyclodextrin-Komplex

4.5.1 Synthese von Spiropyran

Die Synthese von Spiropyran (6'-Nitro-1,3,3-trimethylindolinospiro-benzopyran) erfolgt nach [110]:

Zu einer Lösung von 2 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin in 50 mL Ethanol werden 2 g 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd gegeben und fünf Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch filtriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz DMSO- d_6): δ (ppm) = 1,1 (s, 3H), 1,2 (s, 3H), 2,7 (s, 3H), 6,00 (d, 1H), 6,6 (d, 1H), 6,8 (t, 1H), 6,9 (d, 1H), 7,1 (t, 2H), 7,2 (d, 1H), 8,0 (d, 1H), 8,2 (s, 1H)

Das Produkt wird auf seine Eigenschaft als photochromes System getestet. Dazu verwendet man eine 3%ige Lösung von Spiropyran in wenigen Millilitern Toluol. Die sehr schwach gelbe Lösung wird in den Lichtstrahl eines Diaprojektors gehalten, wodurch sich die Lösung blau verfärbt. Im Dunkeln muss sich die Lösung in 30 Sekunden wieder vollständig entfärben.

4.5.2 Herstellung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes

4.5.2.1 Komplexbildung in Anlehnung an [63]

In Anlehnung an die Methoden der *Wacker Chemie AG* [63] wird die Komplexbildung nach folgender Vorschrift durchgeführt:

Äquimolare Mischungen von γ -Cyclodextrin und Spiropyran werden in einem organischen Lösemittel suspendiert. Nach Zugabe von 5 % Wasser wird sechs Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird durch eine Glasfilternutsche abgesaugt und der Rückstand mit Toluol gewaschen. Der Feststoff wird über Kieselgel unter Vakuum getrocknet. Dabei wird der Exsikkator im Dunkeln gehalten.

Durchführung mit dem Lösemittel Toluol

0,2 g γ -Cyclodextrin und 0,05 g Spiropyran werden in 3 mL Toluol und 0,15 mL Wasser suspendiert und sechs Stunden lang kräftig gerührt. Da sich der Feststoff in Toluol schnell und scheinbar vollständig absetzt, ist das Absaugen des Feststoffes nicht notwendig. Das Lösemittel kann abdekantiert werden.

Man erhält einen sehr blassgelben Feststoff, der wie in Kap. 4.5.3 beschrieben auf die photochromen und thermochromen Eigenschaften untersucht wird.

4.5.2.2 Variation der Lösemittel bei der Herstellung

Die Herstellung des Komplexes wird aus verschiedenen Lösemitteln durchgeführt (Tab. 4.11). Dazu werden jeweils 0,2 g γ -Cyclodextrin und 0,05 g Spiropyran in 3 mL Lösemittel (Tab. 4.11) und 0,15 mL Wasser suspendiert und sechs Stunden lang kräftig gerührt.

Tab. 4.11: Vergleich der Suspensionen und Feststoffe bei der Herstellung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes aus verschiedenen Lösemitteln

Ansatz	Lösemittel	Farbe der Suspension	Farbe des Feststoffs
1	Toluol	Orange	Blass orange
2	Aceton	Rötlich braun	Rosafarben
3	1-Propanol	Magentafarben	Nahezu farblos
4	2-Propanol	Magentafarben	Schwach rosafarben
5	Ethanol	Magentafarben	Rosafarben, Gelblich
6	Methanol	Orange-braun	Schmutzig rosafarben

Die Suspensionen verfärben sich nach einiger Zeit verschiedenfarben und auch die Feststoffe weisen nach dem Trocknen verschiedene Farben auf (Tab. 4.11).

Die Veränderung der Feststoffe bei Lichteinstrahlung und Wärmeeinwirkung wird gemäß der Beschreibung in Kap. 4.5.3 beobachtet.

4.5.2.3 Variation des Stoffmengenverhältnisses bei der Herstellung

Durch die Herstellung des Komplexes mit unterschiedlichen Gemischen von Wirt- und Gast-Komponente soll das Mischungsverhältnis ermittelt werden, mit dem bei den Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie (vgl. Kap. 4.5.3) eindeutige Beobachtungen zu machen sind.

Tab. 4.12: Ansätze für die Komplexherstellung mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen und Farbe der Feststoffe

Ansatz	m(γ -CD)	m(Spiropyran)	Stoffmengenverhältnis n(γ -CD) : n(Spiropyran)	Farbe des Feststoffes
1	0,2 g	0,05 g	1 : 1	Stark Magentafarben
2	0,2 g	0,025 g	1 : 2	Magentafarben
3	0,2 g	0,005 g	1 : 10	Rosafarben

Die Gemische mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von γ -Cyclodextrin zu Spiropyran (Tab. 4.12) werden jeweils mit 3 mL Ethanol und 0,15 mL Wasser versetzt und für 24 Stunden im Dunkeln gerührt. Anschließend werden die Feststoffe abgesaugt und über Kieselgel unter Vakuum getrocknet. Die Feststoffe werden im Dunkeln aufbewahrt, bis sie auf Photochromie und Thermochemie (wie in Kap. 4.5.3 beschrieben) getestet werden.

4.5.2.4 Optimierung der Reaktionszeiten bei der Herstellung

Drei Ansätze mit äquimolaren Mengen von γ -Cyclodextrin und Spiropyran werden in Ethanol und Wasser unterschiedlich lang gerührt (Tab. 4.13). Dazu wird der Raum abgedunkelt. Die Ansätze werden nach Verstreichen der Zeit sofort abgesaugt, der Feststoff mit Ethanol gewaschen und dann im Dunkeln über Kieselgel unter Vakuum getrocknet.

Die Feststoffe werden dann im Vergleich auf photochrome und thermochrome Eigenschaften untersucht (Kap. 4.5.3).

Tab. 4.13: Ansätze und Reaktionszeit für die Komplexherstellung

Ansatz	Stoffmengenverhältnis n(γ -CD) : n(Spiropyran)	V(Ethanol)	V(H ₂ O)	Reaktionszeit
1	1 : 1	3 mL	0,15 mL	6 Stunden
2	1 : 1	3 mL	0,15 mL	12 Stunden
3	1 : 1	3 mL	0,15 mL	24 Stunden

4.5.2.5 Optimierte Vorschrift zur Herstellung des Komplexes

Für ausführliche Untersuchungen zur Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenzeigenschaften wird der Komplex nach folgender Vorschrift hergestellt: 0,2 g γ -Cyclodextrin und 0,05 g Spiropyran werden in 3 mL Ethanol und 0,15 mL Wasser sechs Stunden lang im Dunkeln gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Dunkeln unter Vakuum getrocknet.

4.5.2.6 Komplexbildung in Anlehnung an [123]

Die Feststoffe, die nach der Vorschrift aus Kap. 4.5.2.5 hergestellt werden, sollen mit dem Komplex verglichen werden, der in Anlehnung an die Angaben in [123] gewonnen wird:

Eine Mischung von γ -Cyclodextrin und Spiropyran im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 wird im Lösemittel-Gemisch aus Wasser und *N,N*-Dimethylformamid (1 : 2 v/v) gelöst und dann 3 mL Ethanol zugesetzt. Nachdem sechs Stunden lang gerührt wurde, wird der Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ob sich der Feststoff wie der nach Kap. 4.5.2.5 hergestellte Feststoff verhält, wird nach der Vorschrift in Kap. 4.5.3 überprüft.

4.5.3 Untersuchungen zur Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz

Für die Untersuchungen werden circa 150 mg des Feststoffes mit einem Spatel auf einem Filterpapier möglichst großflächig verrieben.

4.5.3.1 Photochromie

Die nach den verschiedenen Vorschriften gewonnenen Feststoffe werden mit verschiedenen Lichtquellen (Tab. 4.14) bestrahlt.

Tab. 4.14: Lichtquellen zur Untersuchung der photochromen Eigenschaften

Bezeichnung	Strahlungsquelle	Leistung	Kurzbeschreibung
Diaprojektor	Halogenlampe	150 W	geringe UV-Anteile
Ultravitalux-Lampe	Quartz-Wolfram-Halogenlampe	300 W	sonnenähnliches Spektrum mit UV-Anteilen
Quecksilber-Hochdruck-Brenner	Quecksilber-Hochdruckbrenner	150 W	hoher UV-Anteil
Lichtquelle <i>LS Series</i>	Xenon-Hochdruck-Kurzbogenlampe	150 W	hoher UV-Anteil
UV-Handlampe $\lambda = 366 \text{ nm}$	Quecksilber-Niederdruckbrenner mit Bandpassfilter	4 W	Transmission bei 366 nm
UV-Handlampe $\lambda = 254 \text{ nm}$	Quecksilber-Niederdruckbrenner mit Bandpassfilter	4 W	Transmission bei 254 nm

Außer bei den UV-Handlampen wird zwischen Lichtquelle und Filterpapier ein Abstand von 30 cm eingehalten. Das Filterpapier mit dem Feststoff wird so an einer weißen Wand oder auf einem Labortisch angebracht, dass das Licht senkrecht einfällt und einen möglichst großen Bereich des Feststoffes auf dem Filterpapier ausleuchtet.

Bei Verwendung der UV-Handlampen wird die Lampe unmittelbar auf das Filterpapier gestellt.

4.5.3.2 Thermochromie

Zur Untersuchung des thermochromen Verhaltens der Feststoffe wird das Filterpapier mit der zu testenden Substanz auf eine Heizplatte gelegt und erwärmt. Für exakte Messungen der Temperatur wird das Filterpapier vollflächig auf den Boden einer Kristallisierschale gelegt. Diese Kristallisierschale wird in einem Wasserbad auf der Heizplatte erwärmt und die Temperatur des Wasserbades gemessen.

4.5.3.3 Fluoreszenz

Um eine Probe auf Fluoreszenz zu testen, wird das mit dem Feststoff versehene Filterpapier im völlig abgedunkelten Raum unter das Licht der UV-Handlampe

gelegt, so dass der Abstand zwischen Probe und Lichtquelle circa 5 cm beträgt. So wird die Fluoreszenz bei der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ nm}$ beobachtet.

Um die Fluoreszenz des verschieden gefärbten Komplexes untersuchen zu können, geht man wie folgt vor: Der im weißen Licht des Diaprojektors entfärbte Komplex wird als erstes unter dem UV-Licht betrachtet. Im Anschluss stellt man die UV-Handlampe zehn Sekunden lang direkt über das Filterpapier, woraufhin sich der Komplex violett verfärbt hat. Nach Betrachten der Fluoreszenz dieses gefärbten Komplexes legt man das Filterpapier auf eine heiße Heizplatte und betrachtet den verfärbten Komplex im Licht der UV-Handlampe. Unter kontinuierlicher Betrachtung mit der UV-Handlampe entfernt man das Filterpapier von der Heizplatte und beobachtet die Veränderung der Fluoreszenz beim Abkühlen des Feststoffes auf Raumtemperatur.

4.5.3.4 Vergleich des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit Spiropyran in Toluol und festem Spiropyran

Um das Verhalten des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit nicht komplexiertem Spiropyran zu vergleichen, werden 3%ige Lösungen von Spiropyran in Toluol und auch festes Spiropyran, das ebenso wie der Komplex aus Spiropyran und γ -Cyclodextrin auf einem Filterpapier verstrichen wurde, auf thermochrome und photochrome Eigenschaften sowie das Auftreten von Fluoreszenz nach Kap. 4.5.3.1, Kap. 4.5.3.2 und Kap. 4.5.3.3 überprüft.

4.5.3.5 Untersuchungen bei tiefen Temperaturen

Der Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex wird auf photochromes und thermochromes Verhalten bei tiefen Temperaturen untersucht.

Dazu legt man ein Filterpapier, das mit dem zu testenden Feststoff bestrichen wurde, zum Schutz zwischen zwei Filterpapiere. Diese werden zwischen mit Trockeneis gefüllten Petrischalen gekühlt. Mit einem Thermofühler wird zwischen den Petrischalen die Temperatur überprüft.

Bestrahlt man die Probe mit Licht, wird die obere Petrischale entfernt. Zwischen den Bestrahlungsvorgängen wird immer wieder zwischen den Petrischalen, die mit Trockeneis gefüllt sind, gekühlt.

4.5.4 Untersuchungen zum Nachweis der Komplexierung von Spiropyran

4.5.4.1 Extraktion von Spiropyran aus dem Komplex mit Toluol

0,2 g des nach Kap. 4.5.2.5 hergestellten Feststoffes werden mit 3 mL Toluol versetzt und sechs Stunden lang im Dunkeln kräftig gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und mit viel Toluol gewaschen. Anschließend wird der Feststoff im Dunkeln unter Vakuum getrocknet.

Das Verhalten des Feststoffes bei Licht- bzw. Wärmeeinwirkung wird beobachtet (vgl. Kap. 4.5.3). Das Lösemittel Toluol wird nach der Extraktion im Strahlengang eines Diaprojektors betrachtet.

4.5.4.2 Gemisch aus Spiropyran und Titandioxid

0,5 g Titandioxid und 0,125 g Spiropyran werden mit 7,5 mL Ethanol und 0,37 mL Wasser versetzt. Die Suspension wird sechs Stunden lang im Dunkeln kräftig gerührt, durch eine Glasfilternutsche abgesaugt, mit etwas Ethanol gewaschen und dann im Dunkeln unter Vakuum getrocknet.

Diesen Feststoff unterzieht man den Untersuchungen zur Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz (vgl. Kap. 4.5.3).

4.5.4.3 Gemisch aus Spiropyran und γ -Cyclodextrin

0,2 g γ -Cyclodextrin und 0,05 g Spiropyran werden in einem Mörser gut verrieben. Dieses Gemisch wird im Vergleich zu dem Feststoff, der nach Kap. 4.5.2.5 gewonnen wird, auf seine photochromen und thermochromen Eigenschaften sowie auf Fluoreszenz (vgl. Kap. 4.5.3) geprüft.

4.5.4.4 Spiropyran und β -Cyclodextrin

Analog zur Vorschrift in Kap. 4.5.2.5 wird ein äquimolares Gemisch aus β -Cyclodextrin und Spiropyran in Ethanol und Wasser sechs Stunden lang gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt und im Dunkeln unter Vakuum getrocknet.

Dieser Feststoff wird den Untersuchungen auf Photochromie, Thermochromie und Fluoreszenz wie in Kap. 4.5.3 beschrieben unterzogen.

4.6 Komplexierung von Tensiden

4.6.1 Herstellen des Tensid- β -Cyclodextrin-Komplexes

In einem Mörser werden 1,25 g β -Cyclodextrin mit wenig Wasser zu einer fein verteilten Suspension verrieben. Diese Suspension wird mit Wasser verdünnt, bis man ein Gesamtvolumen von 15 mL Wasser hinzugegeben hat.

Zu dieser Suspension gibt man in einem Becherglas unter Rühren 7,81 g Hydriosul® KN.40 (Natriumlaurylethersulfat mit zwei Ethylenoxid-Einheiten) bzw. Hydriosul® KNS.40 (Natriumlaurylethersulfat mit drei Ethylenoxid-Einheiten) und 2,08 g Hydriosul® Betain (Cocosamidopropylbetain). Das Gemisch wird fünf Minuten lang gerührt. Das Becherglas wird mindestens 30 Minuten in Eis gekühlt. Die Bildung des Perlglanzes wird über die nächsten Tage und Wochen beobachtet.

4.6.2 Überprüfung der spezifischen Wirkung von β -Cyclodextrin

Analog zu dem Versuch in Kap. 4.6.1 werden Gemische hergestellt, bei denen anstatt des β -Cyclodextrins 1,25 g Stärke bzw. 1,25 g Titandioxid eingesetzt werden.

4.6.3 Erzeugen des Perlglanzeffektes in einer fertigen Shampoo-Formulierung

Zu 20 mL des klaren Shampoos *Balea Haircare Anti-Haarbruch-Shampoo* (Eigenmarke des Drogeriemarkts *dm*) werden 1,25 g β -Cyclodextrin gegeben und mit einem Glasstab gut verrührt. Das Gemisch wird langsam bis auf 40° C erwärmt und dabei gerührt. Das abgekühlte Gemisch wird mindestens 30 Minuten in Eis gekühlt.

Man beobachtet die Bildung des Perlglanzes in den nächsten Tagen und Wochen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ausgehend vom aktuellen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen untersucht, die wesentliche strukturelle Merkmale der Cyclodextrine und ihrer supramolekularen Einheiten demonstrieren. Die Ergebnisse der **fachwissenschaftlichen** Untersuchungen stellen sich wie folgt dar:

1. Mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex lässt sich exemplarisch zeigen, dass die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes mit der Änderung bzw. Maskierung typischer Stoffeigenschaften des Gastes einhergeht. Die Komplexbildung von Iod in β -Cyclodextrin kann durch das Ausbleiben der Iod-Stärkereaktion nachgewiesen werden.

Darüber hinaus ermöglichen die neu entwickelten Versuche mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex einen Nachweis für die zentrale Rolle des Wassers bei der Bildung und Dissoziation von Cyclodextrin-Komplexen.

2. Der phänomenologisch und didaktisch ergiebige Versuch zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex wurde durch die entwickelte Versuchsvorschrift und die Durchführung mit β -Cyclodextrin-Lösung zu einem zentralen Experiment für das Verständnis der Bindungsverhältnisse in Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen.

Um die eindeutige Beobachtung der Entfärbung einer alkalischen Phenolphthalein-Lösung auf molekularer Ebene erklären zu können, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Studien durchgeführt. Als Ergebnis dieser Studien konnte mittels Messung der Diffusionskonstanten nachgewiesen werden, dass das Phenolphthalein-Dianion in der Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls komplexiert wird.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen der Phenolphthalein-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten führten in Kombination mit der Ermittlung von Kern-Overhauser-Effekten zu der Erkenntnis, dass das Phenolphthalein-Dianion im Komplex als lactonisches Dianion vorliegt und mit dem aromatischen Ring, an dem sich der Lacton-Ring bildet, in die Kavität des β -Cyclodextrins eindringt.

An diesem Beispiel zeigt sich, dass die Bildung eines Komplexes zu Konformationsänderungen und sogar Valenzisomerisierungen im Gast-Molekül führen kann, um eine vollständigere Komplementarität zwischen Gast-Molekül und Kavität des Wirt-Moleküls zu erreichen.

Die Reversibilität der Strukturänderung des Phenolphthalein-Dianions im Wirt-Gast-Komplex konnte mit dem Experiment zum Gastaustausch durch Benzylalkohol nachgewiesen werden.

3. In einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Versuchsaufbau zur Aufnahme von Emissionsspektren konnte das Phänomen der Fluoreszenzverstärkung von 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz-Lösung und Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung durch β -Cyclodextrin gezeigt und quantifiziert werden. Zur Erklärung für die Fluoreszenzverstärkung wurde zum einen die hydrophobe Kavität des β -Cyclodextrin-Moleküls herangezogen. Zum anderen wurden die durch das Ausbilden zwischenmolekularer Wechselwirkungen eingeschränkten Molekülschwingungen und -rotationen als Begründung für das Phänomen diskutiert.

Der Nachweis der spezifischen Wirkung des β -Cyclodextrins auf die Fluoreszenzintensität der 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz-Lösung erfüllt vor allem eine didaktische Funktion.

4. Durch Variation der Reaktionsbedingungen bei der Herstellung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes erwies sich die Verwendung eines Lösemittel-Gemisches aus Ethanol mit 5 % Wasser für Spiropyran und γ -Cyclodextrin im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 als optimal.

Bei dem in Pulverform anfallenden Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex handelt es sich um ein intelligentes Material mit molekularer Schalterfunktion. Das photochrome und thermochrome Verhalten des Spiropyrans konnte auch im γ -Cyclodextrin-Komplex beobachtet werden. Die aus den Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie des Komplexes gewonnenen Forschungsergebnisse wurden erstmals in einem Energiediagramm zusammengefasst, in dem die Lage der Energien des Grundzustands und des elektronisch angeregten Zustands von Spiropyran und Merocyanin sowie die Energieprofilkurven im Grundzustand und elektronisch angeregten Zustand dargestellt sind.

Die erhaltenen Ergebnisse zum Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex belegen, dass die Ermüdungserscheinungen bei den photochemischen Isomerisierungen des Spiropyrans durch die Komplexbildung reduziert werden können. Vergleichende Untersuchungen mit Gemischen aus Spiropyran mit

β -Cyclodextrin bzw. Titandioxid demonstrieren den Schutz des Gastes vor oxidativem Abbau und anderen Reaktionen in dem Wirt-Gast-Komplex.

5. In einer Shampoo-Formulierung konnte durch Zugabe von β -Cyclodextrin ein überzeugender Perlglanzeffekt erzeugt werden, der auf die Bildung von Tensid- β -Cyclodextrin-Komplexen zurückzuführen ist. Die Tensid-Komplexe bilden kristalline Bereiche, an denen Licht selektiv reflektiert und gebrochen wird, was den Perlglanz hervorruft.

Die Untersuchungen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zu den Wirt-Gast-Komplexen bilden die Basis für die Umsetzung des Themas „Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen“ im Chemieunterricht.

Folgende Aspekte verdeutlichen, dass die Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe ein hohes **didaktisches Potenzial** für den Chemieunterricht bergen:

1. Die entwickelten Experimente basieren auf den aktuellsten fachwissenschaftlichen Erkenntnissen und erfüllen die Forderung nach wissenschaftlicher Konsistenz.

Um strukturelle Merkmale der Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen zeigen zu können, wurden exemplarische Wirt-Gast-Komplexe ausgewählt. Bei der Auswahl und der didaktischen Aufbereitung der Versuche wurde großer Wert auf klare Beobachtungen gelegt, damit die Experimente eine ausgeprägte didaktische Prägnanz aufweisen.

2. Die Möglichkeit der Anknüpfung an schulrelevante Inhalte im Chemieunterricht stellte ein weiteres Kriterium bei der Selektion der Wirt-Gast-Komplexe für schulgeeignete Experimente dar. Für die entwickelten Experimente ergeben sich sowohl aus fachsystematischer Sicht als auch unter dem Aspekt motivierender Kontexte vielfache Möglichkeiten für den Einsatz in beiden Jahrgangsstufen.

3. Da das Thema „Wirt-Gast-Komplexe mit Cyclodextrinen“ auch aufgrund der vielfältigen Anwendungsbezüge in einen sinnvollen Kontext eingebettet oder als neue Facette eines übergeordneten Inhaltsfeldes konzipiert werden kann, lässt sich die in den Lehrplänen geforderte Kontextorientierung erfüllen.

Die Umsetzung des Themas auf der Basis von Experimenten sowie die Anknüpfung an die chemische Fachsystematik und bereits erworbenes

Fachwissen garantieren den Erwerb sowohl prozessbezogener wie auch konzeptbezogener Kompetenzen.

4. Die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und realisierte Flash-Animation zu Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen ermöglicht die dynamische Darstellung der Vorgänge auf molekularer Ebene. Die Animation ist ein wichtiges Medium zur Unterstützung des Lehrenden.

Die detaillierten Beschreibungen der verschiedenen Lerntools der Flash-Animation machen die didaktischen Funktionen und das Potenzial für die Verwendung im Chemieunterricht deutlich.

5. Die Bereitstellung der Materialien als frei herunterladbare Datei oder jederzeit online zugängliche Dokumentation, die Versuchsvorschriften, Videos, Arbeitsblätter und Sachinformationen enthält, sind Bestandteil der curricularen Innovationsforschung und stellen einen Service für die Lehrenden dar. Auf diese Weise und durch das Präsentieren des Themas auf Tagungen, in Veröffentlichungen sowie in der Lehrerfortbildung und in Workshops wird die Verbreitung des Themas unter den Lehrenden vorangetrieben.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Experimenten und Medien sowie der Darstellung der Einsatzmöglichkeiten in einem experimentorientierten Unterricht soll ein Beitrag zur curricularen Innovation des Chemieunterrichts geleistet werden.

6 Verzeichnisse

6.1 Abbildungen

Abb. 2.1:	Fließschema zur Produktion der Cyclodextrine (in Anlehnung an [20])	6
Abb. 2.2:	Reaktionen, die von CGTasen katalysiert werden (in Anlehnung an [21, 22])	8
Abb. 2.3:	Molekülstrukturen der Cyclodextrine.....	10
Abb. 2.4:	Bezeichnung der Atome einer Glucose-Einheit und Veranschaulichung zum Neigungswinkel der Glucose-Einheiten (in Anlehnung an [27]).....	11
Abb. 2.5:	Schnitt durch ein Cyclodextrin-Molekül und schematische Darstellung der dreidimensionalen Molekülstruktur	12
Abb. 2.6:	Molekülstruktur des β -Cyclodextrins im Kugel-Stäbchen-Modell mit Bezeichnung der Atome in benachbarten Glucose-Einheiten	14
Abb. 2.7:	Visualisierung hydrophiler und hydrophober Bereiche ^a im β -Cyclodextrin-Molekül [33, 34, 35]	15
Abb. 2.8:	Molekülstruktur verschiedener Derivate des β -Cyclodextrins	20
Abb. 2.9:	Topologien von Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen im Querschnitt (in Anlehnung an [42])	29
Abb. 2.10:	Anordnung von Cyclodextrin-Molekülen in Kristallstrukturen (in Anlehnung an [27]).....	29
Abb. 2.11:	Schematische Darstellung der Komplexbildung mit Benzylalkohol.....	31
Abb. 2.12:	Flüssige Textilerfrischer.....	38
Abb. 2.13:	Struktur des 2 : 1 - Komplexes von γ -Cyclodextrin mit Retinol [73]	39
Abb. 3.1:	Schematische Darstellung des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes mit der Anordnung der Polyiodid-Ionen und Iod-Moleküle (in Anlehnung an [91])	45
Abb. 3.2:	Kristalle des Iod- β -Cyclodextrin-Komplexes (links) und β -Cyclodextrin-Kristalle (rechts).....	47
Abb. 3.3:	Ergebnisse der Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex unmittelbar nach Zugabe des Lösemittels (jeweils Bild a) und acht Minuten später (jeweils Bild b)	49
Abb. 3.4:	Ergebnis des Basisexperiments zur Bildung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes	52
Abb. 3.5:	Darstellung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes im Modell.....	55

Abb. 3.6:	^1H -NMR-Spektrum von β -Cyclodextrin in alkalischer Lösung.....	60
Abb. 3.7:	^1H -NMR-Spektrum der alkalischen Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung.....	62
Abb. 3.8:	Bezeichnung der Protonen im Phenolphthalein-Molekül	63
Abb. 3.9:	^1H -NMR-Spektren von Phenolphthalein bei verschiedenen pH-Werten	65
Abb. 3.10:	ROESY-Spektrum der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung.....	68
Abb. 3.11:	Schematische Darstellung des Komplexes und Verdeutlichung der dipolaren Kopplung.....	69
Abb. 3.12:	Versuchsergebnis beim Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex durch Benzylalkohol.....	70
Abb. 3.13:	Absorptionsspektren der 1,8-ANS-Lösungen	73
Abb. 3.14:	Phänomen der Fluoreszenzverstärkung	74
Abb. 3.15:	Jablonski-Diagramm (in Anlehnung an [110]).....	75
Abb. 3.16:	Skizze des Versuchsaufbaus zur Aufnahme der Emissionsspektren.....	77
Abb. 3.17:	Emissionsspektren der 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, bei verschiedenen Einstellungen (Integrationszeit [ms], Anzahl der gemittelten Spektren, Boxcar)	79
Abb. 3.18:	Emissionsspektrum von 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung im Vergleich zum Emissionsspektrum von 1,8-ANS-Lösung	80
Abb. 3.19:	Emissionsspektren der 1,8-ANS-Lösung mit Zusatz von Glucose bzw. Stärke.....	82
Abb. 3.20:	Absorptionsspektrum einer Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung und Transmissionsspektrum der Lichtquelle mit Bandpassfilter	84
Abb. 3.21:	Emissionsspektren der Fluoreszein-Dinatriumsalz-Lösung mit und ohne β -Cyclodextrin	85
Abb. 3.22:	Gleichgewicht zwischen Spiropyran und Merocyanin	87
Abb. 3.23:	Energiediagramm zum photochromen System von Spiropyran (SP) und Merocyanin (MC) in Toluol [90, 120] (Bild aus [120] bearbeitet).....	89
Abb. 3.24:	Schema mit möglichen Hypothesen zur Photochromie von Spiropyran in Cyclodextrinen	90
Abb. 3.25:	Schematische Darstellung der γ -Cyclodextrin-Komplexe mit Spiropyran und Merocyanin	91

Abb. 3.26:	Photochromes und thermochromes Verhalten des nach Kap. 4.5.2.5 hergestellten Feststoffes aus γ -Cyclodextrin und Spiropyran	96
Abb. 3.27:	Ergebnisse der Untersuchungen zur Photochromie und Thermochromie des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes	98
Abb. 3.28:	Relative Lage der Grundzustände von Spiropyran und Merocyanin im γ -Cyclodextrin-Komplex.....	102
Abb. 3.29:	Energiediagramm für das photochrome System im Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplex [SP-CD]	106
Abb. 3.30:	Molekülstrukturen der beiden Tenside	112
Abb. 3.31:	Perlglanz einer β -Cyclodextrin-Suspension mit den Tensiden <i>Hydriosul® KN.40</i> und <i>Hydriosul® Betain</i>	114
Abb. 3.32:	Mögliche Stöchiometrien und Strukturen von Tensid-Cyclodextrin-Komplexen	115
Abb. 3.33:	Lichtreflexion und Lichtbrechung an Perlglanzpigmenten.....	115
Abb. 3.34:	Perlglanzshampoo <i>Elvital Pflege-Shampoo Nutri gloss</i> (Bild 1 und 2) und selbstgemachtes Perlglanzshampoo (Bild 4) aus dem <i>Balea Anti-Haarbruch-Shampoo</i> (Bild 3).....	117
Abb. 3.35:	Schema zur curricularen Innovationsforschung [140]	119
Abb. 3.36:	Startseite der Flash-Animation zu Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrin	131
Abb. 3.37:	Lerntool zur Modelldarstellung des β -Cyclodextrin-Moleküls	132
Abb. 3.38:	Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potenzial	135
Abb. 3.39:	Momentaufnahme aus dem Lerntool „Animation: Bildung des Wirt-Gast-Komplexes"	137
Abb. 3.40:	Aufbau der Dokumentation zu den Cyclodextrinen auf der CD-ROM [143]	139
Abb. 3.41:	Darstellung von Kontexten und Komponenten der chemischen Fachsystematik zu dem Thema Cyclodextrine und ihre Wirt-Gast-Komplexe.....	144
Abb. 4.1:	Versuchsaufbau zur Aufnahme der Emissionsspektren	155

6.2 Tabellen

Tab. 2.1:	Zusammensetzung des Produktgemisches in Abhängigkeit von der Größe des Makrozyklus der Komplexierungsreagenzien [20]	7
Tab. 2.2:	Möglichkeiten der Bezeichnung der Cyclodextrine	10
Tab. 2.3:	Daten zur Molekülstruktur der Cyclodextrine [16]	12
Tab. 2.4:	Hydratbildung der Cyclodextrine (nach [26]).....	13
Tab. 2.5:	Einige Stoffeigenschaften der Cyclodextrine [16]	16
Tab. 2.6:	Zulassung der Cyclodextrine als Lebensmittelzusatzstoffe (nach [18])	18
Tab. 2.7:	Komplexbildungsfähigkeit der Cyclodextrine mit Toluol und kondensierten Aromaten.....	28
Tab. 2.8:	Übersicht zu Anwendungsbereichen der Cyclodextrine.....	41
Tab. 3.1:	Diffusionskonstanten von β -Cyclodextrin und Phenolphthalein	57
Tab. 3.2:	Chemische Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von β -Cyclodextrin in D_2O bzw. $\text{NaOD/D}_2\text{O}$ im Vergleich zu Angaben in [101].....	59
Tab. 3.3:	Vergleich der Signale von β -Cyclodextrin vor (1) und nach (2) Zugabe von Phenolphthalein.....	61
Tab. 3.4:	Zuordnung der Signale und Angabe der chemischen Verschiebung der Signale von Phenolphthalein in Ethanol- d_6	64
Tab. 3.5:	Vergleich der chemischen Verschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Phenolphthalein im Spektrum	66
Tab. 3.6:	Intervalle für die Einstellung der Parameter am Messwerterfasser <i>Xplorer GLXTM</i> in Verbindung mit dem Spektrometer <i>Ocean Optics Red Tide USB 650</i>	78
Tab. 3.7:	Ergebnis der Untersuchung der Photochromie des Feststoffes mit verschiedenen Lichtquellen	97
Tab. 3.8:	Lage des thermodynamischen und photostationären Gleichgewichts des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes.....	100
Tab. 3.9:	Ergebnisse der Untersuchungen zur Verfärbung bei unterschiedlichen Temperaturen	103
Tab. 3.10:	Untersuchungen zur Fluoreszenz mit der UV-Handlampe, $\lambda = 366 \text{ nm}$	104
Tab. 3.11:	Vergleich der Eigenschaften des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes mit den Eigenschaften von Spiropyran in Toluol und kristallinem Spiropyran.....	107

Tab. 3.12:	Zusammensetzung der Suspension für die Herstellung des Komplexes der Tenside Natriumlaurylethersulfat und Cocosamidopropylbetain mit β -Cyclodextrin.....	113
Tab. 3.13:	Übersicht über Experimente mit Cyclodextrinen für den Chemieunterricht	121
Tab. 3.14:	Erwerb von konzeptbezogenen Kompetenzen bei der Beschäftigung mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex	141
Tab. 4.1:	Lösemittel für die Nachweise mit dem Iod- β -Cyclodextrin-Komplex.....	149
Tab. 4.2:	Gehaltsangaben der Lösungen für das Basisexperiment zum Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex	150
Tab. 4.3:	Einwaagen für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der β -Cyclodextrin-Lösungen	151
Tab. 4.4:	Einwaagen für die Aufnahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Phenolphthalein-Lösungen und der Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Lösung.....	152
Tab. 4.5:	Einwaagen für die Phenolphthalein-Lösungen mit verschiedenen pH-Werten	152
Tab. 4.6:	Einwaagen für die Lösungen zur Aufnahme der Diffusionsspektren	153
Tab. 4.7:	Zusammensetzung der Lösungen zur Beobachtung der Fluoreszenz	154
Tab. 4.8:	Zusammensetzung der Lösungen zur Aufnahme der Absorptions-spektren.....	155
Tab. 4.9:	Zusammensetzung der Lösungen für die Messungen der Emissions-spektren mit anderen Sacchariden.....	156
Tab. 4.10:	Konzentration der Lösungen für die Aufnahme der Emissionsspektren.....	157
Tab. 4.11:	Vergleich der Suspensionen und Feststoffe bei der Herstellung des Spiropyran- γ -Cyclodextrin-Komplexes aus verschiedenen Lösemitteln	159
Tab. 4.12:	Ansätze für die Komplexherstellung mit verschiedenen Stoffmengen-verhältnissen und Farbe der Feststoffe	160
Tab. 4.13:	Ansätze und Reaktionszeit für die Komplexherstellung	160
Tab. 4.14:	Lichtquellen zur Untersuchung der photochromen Eigenschaften	162

6.3 Formeln

Formel (2.1): Reaktionsbedingungen für die Synthese von Trimethyl- β -Cyclodextrin.....	22
Formel (2.2): Reaktionsbedingungen für die Synthese von Dimethyl- β -Cyclodextrin.....	22
Formel (2.3): Reaktionsgleichung der Reaktion von Cyanurchlorid zu Dichlortriazinyl-Natrium.....	22
Formel (2.4): Reaktionsgleichung der Synthese von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin.....	22
Formel (2.5): Molekülstruktur der Kronenether, die Natrium-, Kalium- bzw. Cäsium-Ionen komplexieren.....	25
Formel (2.6): Molekülstruktur des Makrobizyklus [2.2.2]-Cryptand	26
Formel (2.7): Molekülstruktur eines Sphäranden	26
Formel (2.8): Gleichgewicht bei der Komplexbildung bzw. -dissoziation und Komplexbildungskonstante	30
Formel (2.9): Molekülstruktur verschieden substituierter Biphenyle	33
Formel (2.10): Gekoppelte Gleichgewichte bei der Komplexbildung bzw. -dissoziation.....	35
Formel (3.1): Gleichgewichte für die Komplexbildung bzw. -dissoziation eines 1 : 1 - Komplexes	48
Formel (3.2): Molekülstrukturen von Phenolphthalein bei verschiedenen pH-Werten	51
Formel (3.3): <i>Henderson-Hasselbalch</i> -Gleichung	52
Formel (3.4): Gleichgewicht und Komplexbildungskonstante der Bildung des Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplexes	53
Formel (3.5): Gleichgewicht zwischen dem Phenolphthalein-Dianion und dem lactonischen Phenolphthalein-Dianion.....	54
Formel (3.6): Definition der Diffusionskonstante	57
Formel (3.7): Gleichgewicht beim Gastaustausch im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex durch Benzylalkohol.....	71
Formel (3.8): Molekülstruktur von 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalz	72
Formel (3.9): Formel zur Berechnung der Intensität bei Mittelung durch die Funktion Boxcar	78
Formel (3.10): Molekülstruktur von Fluoreszein-Dinatriumsalz	83
Formel (3.11): Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von β -Cyclodextrin	92
Formel (3.12): Gleichgewicht zwischen SP- γ -CD und MC- γ -CD und Komplexbildungskonstanten.....	99
Formel (3.13): Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von β -Cyclodextrin.....	123
Formel (3.14): Definition für das molekulare elektrostatische Potenzial.....	134

6.4 Literatur

- [1] Szejtli, J.; *Pure and Applied Chemistry*, 10, **2004**, 76, 1825-1845
- [2] Homepage der Zeitschrift *Angewandte Chemie*, <http://www3.interscience.wiley.com/journal/40002873/toc?CRETRY=1&SRETRY=0>, Datum des Zugriffs: 07.08.2009
- [3] Homepage der Zeitschrift *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, <http://www.springerlink.com/content/102936/>, Datum des Zugriffs: 07.08.2009
- [4] Villiers, A.; *Comptes Rendus des Séances de L'Académie des Sciences*, **1891**, 536-538
- [5] Schardinger, F.; *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände*, 19, **1903**, 6, 865-880
- [6] Schardinger, F.; *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, Abteilung 2, Allgemeine, landwirtschaftliche, technische Nahrungsmittelbakteriologie und Mykologie, Protozoologie, Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz sowie Tierkrankheiten*, **1911**, 29, 188-197
- [7] Freudenberg, K.; Blomqvist, G.; Ewald, L.; Soff, K.; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9, **1936**, 69, 1258-1266
- [8] Freudenberg, K.; Meyer-Delius, M.; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8, **1938**, 71, 1596-1600
- [9] French, D.; Rundle, R. E.; *Journal of the American Chemical Society*, 7, **1942**, 64, 1651-1653
- [10] Freudenberg, K.; Jacobi, R.; *Liebigs Annalen der Chemie*, **1935**, 518, 102-108
- [11] Szejtli, J.; *Chemical Reviews*, 5, **1998**, 98, 1743-1753
- [12] Cramer, F.; *Einschlussverbindungen*, Springer-Verlag, Berlin, **1954**
- [13] Freudenberg, K.; Cramer, F.; Plieninger, H.; Patentschrift: *Verfahren zur Herstellung von Einschlußverbindungen physiologisch wirksamer organischer Verbindungen*, DE 895769, **08.07.1949**

- [14] French, D.; *The Schardinger Dextrins*; in: Wolfram, M. L.; Tipson, R. S. (Ed.); *Advances in Carbohydrate Chemistry, Vol. 12*, Academic Press, New York, **1957**, S. 189-260
- [15] Andersen, G. H.; Robbins, F. M.; Domingues, F. J.; Moores, R. G.; Long, C. L.; *Toxicology and Applied Pharmacology*, **1963**, 5, 257-266
- [16] Szejtli, J.; *Chemistry, Physical and Biological Properties of Cyclodextrins*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 5-40
- [17] Biwer, A.; Antranikian, G.; Heinzle, E.; *Applied Microbiology and Biotechnology*, 6, **2002**, 59, 609-617
- [18] Reuscher, H.; *Wacker World Wide Corporate Magazine*, **2004**, 2, 22-25
- [19] Welzl, E.; *Biochemie der Ernährung*, de Gruyter, Berlin, **1985**
- [20] Schmid, G.; *Preparation and Industrial Production of Cyclodextrins*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 41-56
- [21] Schmid, G.; *Enzymology of Cyclodextrins*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 615-626
- [22] van der Veen, B. A.; Uitdehaag, J. C. M.; Dijkstra, B. W.; Dijkhuizen, L.; *Biochimica et Biophysica Acta*, **2000**, 1536, 336-360
- [23] Li, Z.; Wang, M.; Wang, F.; Gu, Z.; Du, G.; Wu, J.; Chen, J.; *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2, **2007**, 77, 245-255
- [24] Qi, Q.; Zimmermann, W.; *Applied Microbiology and Biotechnology*, 5, **2005**, 66, 475-485
- [25] Dodziuk, H.; *Journal of Molecular Structure*, 614, **2002**, 33-45
- [26] Harata, K.; *Crystallographic Studies*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 279-304

- [27] Harata, K.; *Crystallographic Study of Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*; in: Dodziuk, H. (Ed.); *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 147-198
- [28] Harata, K.; *Chemical Reviews*, **5**, **1998**, *98*, 1803-1827
- [29] Manor, P. C.; Saenger, W.; *Journal of the American Chemical Society*, **11**, **1974**, *96*, 3630-3639
- [30] Saenger, W.; Betzel, C.; Hingerty, B.; Brown, G. M.; *Angewandte Chemie*, **11**, **1983**, *95*, 908-909
- [31] Betzel, C.; Saenger, W.; Hingerty, B. E.; Brown, G. M.; *Journal of the American Chemical Society*, **24**, **1984**, *106*, 7545-7557
- [32] Connors, K. A.; *Chemical Reviews*, **5**, **1997**, *97*, 1325-1357
- [33] Lichtenthaler, F. W.; Immel, S.; *Liebigs Annalen*, **1**, **1996**, *1996*, 27-37
- [34] *MOLCAD-Grafik zur Kristallstruktur von β -Cyclodextrin*,
http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel/graphics/gallery/molcad/cyc_dex2/cd7_mlp1.jpg,
Datum des Zugriffs: 07.01.2009
- [35] *MOLCAD-Grafik zur Kristallstruktur von β -Cyclodextrin*,
http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immel/graphics/gallery/molcad/cyc_dex2/cd7_mlp5.jpg,
Datum des Zugriffs: 07.01.2009
- [36] Uekama, K.; Irie, T.; *Pharmaceutical Applications of Methylated Cyclodextrin Derivatives*; in: Duchêne, D. (Ed.); *Cyclodextrins and Their Industrial Use*, Edition de Santé, Paris, **1987**, S. 395-439
- [37] Irie, T.; Uekama, K.; *Journal of Pharmaceutical Science*, **2**, **1997**, *86*, 147-162
- [38] Gerlóczy, A.; Fónagy, A.; Keresztes, P.; Perlaky, L.; Szejtli, J.; *Arzneimittel-Forschung*, **7**, **1985**, *35 (II)*, 1042-1047
- [39] Szejtli, J.; Sebestyén, G.; *Starch/Stärke*, **11**, **1979**, *31*, 385-389

- [40] Europäische Union (Hrsg.); *Entscheidung der Kommission vom 26.05.2008 zur Genehmigung des Inverkehrbringens von alpha-Cyclodextrin als neuartige Lebensmittelzutat im Sinne der Verordnung (EG) Nr. 258/97 des Europäischen Parlaments und des Rates*, http://www.bfr.bund.de/cm/208/alpha_cyclodextrin-pdf, Datum des Zugriffs: 21.08.2009
- [41] *Verbraucher Initiative e.V. – Informationen zu Lebensmittelzusatzstoffen*, http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/174.e459_beta_cyclodextrin.html, Datum des Zugriffs: 12.01.2009
- [42] Wenz, G.; *Angewandte Chemie*, 8, **1994**, 106, 851-870
- [43] *U.S. Department of Health And Human Services, Food And Drug Administration, GRAS Notice*, <http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/GenerallyRecognizedasSafeGRAS/GRASListings/ucm154182.htm>, Datum des Zugriffs: 27.07.2009
- [44] Schurig, V.; Nowotny, H.-P.; *Angewandte Chemie*, 9, **1990**, 102, 969-986
- [45] Khan, A. R.; Forgo, P.; Stine, K. J.; D'Souza, V. T.; *Chemical Reviews*, 5, **1998**, 98, 1977-1996
- [46] *Technisches Datenblatt von CAVASOL® W7 M Pharma*, http://sdb.wacker.com/pf/e/result/main_fs1.jsp?P_SYS=2&P_SSN=8888&C001=TDS&P_LANGU=D&C002=* &C003=* &C012=00000000060015005, Datum des Zugriffs: 13.01.2009
- [47] *Technisches Datenblatt von CAVASOL® W7 HP Pharma*, http://sdb.wacker.com/pf/e/result/main_fs1.jsp?P_SYS=2&P_SSN=8888&C001=TDS&P_LANGU=D&C002=* &C003=* &C012=00000000060015004, Datum des Zugriffs: 13.01.2009
- [48] Jicsinszky, L.; Fenyvesi, É.; *Cyclodextrin Derivatives*; in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 57-188

- [49] Hattori, K.; Ikeda, H.; *Modification Reactions of Cyclodextrins and the Chemistry of Modified Cyclodextrins*; in: Dodziuk, H. (Ed.); *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 31-64
- [50] Casu, B.; Reggiani, M.; *Tetrahedron*, **2**, **1968**, *24*, 803-821
- [51] Szejtli, J.; Lipták, A.; Jodái, I.; Fügedi, P.; Nánási, P.; Neszmélyi, A.; *Starch/Stärke*, **5**, **1980**, *32*, 165-169
- [52] Reuscher, H.; Hirsenkorn, R.; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **1-3**, **1996**, *25*, 191-196
- [53] Lehn, J.-M.; *Angewandte Chemie*, **1**, **1988**, *100*, 91-116
- [54] Steed, J. W.; Atwood, J. L.; *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- [55] Pedersen, C. J.; *Angewandte Chemie*, **8**, **1988**, *100*, 1053-1059
- [56] Cram, D. J.; *Angewandte Chemie*, **8**, **1988**, *100*, 1041-1052
- [57] Szente, L.; *Preparation of Cyclodextrin Complexes*; in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 243-252
- [58] Cramer, F.; *Chemische Berichte*, **9**, **1951**, *84*, 855-859
- [59] Szejtli, J.; *Inclusion of Guest Molecules, Selectivity and Molecular Recognition by Cyclodextrins*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 57-188
- [60] Cramer, F.; Saenger, W.; Spatz, H.-Ch.; *Journal of the American Chemical Society*, **1**, **1967**, *89*, 14-20
- [61] Liu, L.; Guo, Q.-X.; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **1/2**, **2002**, *42*, 1-14
- [62] Atkins, P. W.; de Paula, J.; *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**
- [63] Wacker Chemie AG (Hrsg.); *Complexation with CAVASOL[®] Cyclodextrin Derivatives*, Wacker Chemie AG, **2005**

- [64] Wacker Chemie AG (Hrsg.); *Complexation with Natural CAVAMAX[®] Cyclodextrins*, Wacker Chemie AG, **2005**
- [65] Osa, T.; Suzuki, I.; *Reactivity of Included Guests*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 367-400
- [66] Saenger, W.; *Angewandte Chemie*, **5**, **1980**, 92, 343-361
- [67] Cramer, F.; *Starch/Stärke*, **6**, **1983**, 35, 203-206
- [68] Szente, L.; *Analytical Methods for Cyclodextrins, Cyclodextrin Derivatives and Cyclodextrin Complexes*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 253-278
- [69] Connors, K. A.; *Measurement of Cyclodextrin Complex Stability Constants*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 205-241
- [70] Buschmann, H.-J.; *Wacker Werk+Wirken*, **2001**, 3, 14-17
- [71] Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **3**, **2001**, 40, 169-172
- [72] Wacker Chemie AG (Hrsg.); *CAVAMAX[®] Cyclodextrins in Personal Care: The World's Smallest Beauty Case*, Wacker Chemie AG, http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6266_EN.pdf, Datum des Zugriffs: 20.09.2007
- [73] Ladberg, R.; *Wacker World Wide Corporate Magazine*, **2002**, 3, 22-27
- [74] Regiert, M.; *Wacker World Wide Corporate Magazine*, **2006**, 2, 22-27
- [75] Regiert, M.; *Wacker World Wide Corporate Magazine*, **2009**, 1, 22-27
- [76] Regiert, M.; *Wacker World Wide Corporate Magazine*, **2007**, 1, 16-21
- [77] Nagai, T.; Ueda, H.; *Aspects of Drug Formulation with Cyclodextrins*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 441-450
- [78] Shaw, P. E.; Wilson, C. W.; *Journal of Food Science*, **1983**, 48, 646-747
- [79] Lutz, B.; Müller, V.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie*, **3**, **1990**, 39, 10-17

- [80] Lutz, B.; Müller, V.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie*, 2, **1991**, 40, 17-26
- [81] Lutz, B.; *Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie*, 12, **2001**, 63, 31-36
- [82] Gröger, M.; Woyke, A.; Kretzer, E. K.; *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht*, 1, **2002**, 55, 28-35
- [83] Woyke, A.; „Cyclodextrine“ – *Molekulare Zuckertüten, Ein Chemie-Praktikum für die 13. Klasse, Praktikumsskript*, Siegen, <http://www.science-forum.de/download/Cyclo-praktikum.pdf>, Datum des Zugriffs: 06.07.2009
- [84] Gröger, M.; Kretzer, E. K.; Woyke, A.; *Reader mit Hintergrundinformationen zum Thema Cyclodextrine*, Siegen, 2001, <http://www.science-forum.de/download/cyclodex.pdf>, Datum des Zugriffs: 06.07.2009
- [85] *Science Forum an der Universität Siegen*, http://www.science-forum.de/workshops_cyclodextrine.php, Datum des Zugriffs: 06.07.2009
- [86] König, A.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*, 4, **2003**, 52, 11-13
- [87] Tausch, M.; von Wachtendonk, M. (Hrsg.); *Chemie SII Stoff-Formel-Umwelt*, C. C. Buchner, Bamberg, **1993**
- [88] Asselborn, W.; Jäckel, M.; Risch, K. T. (Hrsg.); *Chemie heute, Sekundarbereich II*, Schroedel, Hannover, **1998**
- [89] Demuth, R.; Parchmann, I.; Ralle, B. (Hrsg.); *Chemie im Kontext, Sekundarstufe II*, Cornelsen, Berlin, **2006**
- [90] Tausch, M.; von Wachtendonk, M. (Hrsg.); *Chemie 2000+ Sekundarstufe II, Gesamtband*, C. C. Buchner, Bamberg, **2007**
- [91] Betzel, C.; Hingerty, B.; Noltemeyer, M.; Weber, G.; Saenger, W.; *Journal of Inclusion Phenomena*, 2, **1983**, 1, 181-191
- [92] Tamura, Z.; Abe, S.; Ito, K.; Maeda, M.; *Analytical Letters*, **1996**, 12, 927-930
- [93] Taguchi, K.; *Journal of the American Chemical Society*, 10, **1986**, 108, 2705-2709

- [94] Goel, A.; Nene, S.J.; *Starch/Stärke*, 10, **1995**, 47, 399-400
- [95] Knittel, D.; Thoms, G.; Buschmann, H.-J.; Schollmeyer, E.; *Melliand Textilberichte*, 6, **2005**, 86, 463-464
- [96] Li, W.; Zhou, J.; Zhang, L.; Corke, H.; Yang, L.; *Analytical Letters*, 7, **1996**, 29, 1201-1213
- [97] Bereck, A.; Riegel, D.; Moldenhauer, J.; Hohberg, T.; Lehotkay, T.; *Melliand Textilberichte*, 11/12, **2005**, 86, 847-849
- [98] Buvári, A.; Barcza, L.; *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2*, **1988**, 1687-1690
- [99] Berger, S.; Braun, S.; *200 and more NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**
- [100] Cameron, K. S.; Fielding, L.; *Journal of Organic Chemistry*, 21, **2001**, 66, 6891-6895
- [101] Schneider, H.-J.; Hacket, F.; Rüdiger, V.; *Chemical Reviews*, 5, **1998**, 98, 1755-1785
- [102] Ejchart, A.; Koźmiński, W.; *NMR of Cyclodextrins and Their Complexes*; in: Dodziuk, H. (Ed.); *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 231-254
- [103] Friebolin, H.; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**
- [104] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, George Thieme, Stuttgart, **2005**
- [105] Taguchi, K.; *Journal of the Chemical Society Perkin Transformation 2*, **1992**, 17-22
- [106] Taguchi, K.; *Journal of the Chemical Society Perkin Transformation 2*, **1992**, 733
- [107] Persönliche Mitteilung von M. Zähres (Universität Duisburg-Essen), Essen, **12.08.2008**
- [108] Rekharsky, M.; Inoue, Y.; *Chemical Reviews*, 5, **1998**, 98, 1875-1917
- [109] Wagner, B. D.; Fitzpatrick, S. J.; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2000**, 38, 467-478

- [110] Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stohrer, W.-D.; *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- [111] Li, S.; Purdy, W. C.; *Chemical Reviews*, **6**, **1992**, *92*, 1457-1470
- [112] Schneider, H. J.; Blatter, T.; Simova, S.; *Journal of the American Chemical Society*, **6**, **1991**, *113*, 1996-2000
- [113] *Instruction Manual 012-09731B; Using Ocean Optics Spectrometers with the PASCO Xplorer GLX™*
- [114] Wagner, B. D.; MacDonald, P. J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1998**, *114*, 151-157
- [115] Politzer, I. R.; Crago, K. T.; Hampton, T.; Joseph, J.; Boyer, J. H.; Shah, M.; *Chemical Physics Letters*, 2-3, **1989**, *159*, 258-262
- [116] Brown, G. H. (Ed.); *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, **1971**
- [117] Fischer, E.; *Chemie in unserer Zeit*, **3**, **1975**, *9*, 85-95
- [118] Tausch, M. W.; *Chemkon*, **3**, **1996**, *3*, 123-127
- [119] Dürr, H.; *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie*, **4**, **1991**, *40*, 22-28
- [120] Tausch, M.; von Wachtendonk, M. (Hrsg.); *Chemie 2000+ Sekundarstufe II, CD-ROM mit allen Abbildungen aus [90] zur Selbstgestaltung von Unterrichtsmaterialien*, C. C. Buchner, Bamberg, **2007**
- [121] Tamaki, T.; Sakuragi, M.; Ichimura, K.; Aoki, K.; Arima, I.; *Polymer Bulletin*, **1990**, *24*, 559-564
- [122] Iyengar, S.; Biewer, M. C.; *Chemical Communications*, **13**, **2002**, 1398-1399
- [123] Iyengar, S.; Biewer, M. C.; *Crystal Growth & Design*, **6**, **2005**, *5*, 2043-2045
- [124] Minkin, V. I.; *Chemical Reviews*, **5**, **2004**, *104*, 2751-2776
- [125] Müller, R.; *Kosmetika – Von der Idee zum fertigen Produkt*, Vortrag im Lebensmittelchemischen Kolloquium, Bergische Universität Wuppertal, **05.06.2008**

- [126] Trüeb, R. M.; *Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft*, **5**, **2007**, *5*, 356-366
- [127] Müller, R.; Patentschrift: *Use of a cyclodextrin as pearlescent agent and pearlescent compositions*, US 33984 A1, **19.02.2004**
- [128] Müller, R.; Patentschrift: *Verwendung von Cyclodextrin als Perlmutter-Mittel und Zusammensetzungen mit Perlmutter*, EP 1499280 A1, **26.01.2005**
- [129] Fenyvesi, É.; Szente, L.; Russel, N.; McNamara, M.; *Specific Guest Type*, in: Szejtli, J.; Osa, T. (Ed.); *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 3, *Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, **1996**, S. 305-366
- [130] Regiert, M.; *Cosmetics & Toiletries*, **4**, **2006**, *121*, 43-50
- [131] Regiert, M.; *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **1-4**, **2007**, *57*, 471-474
- [132] Pfaff, G.; *Chemie in unserer Zeit*, **1**, **1997**, *31*, 6-16
- [133] Sekretariat der Ständigen Konferenz der Kultusminister der Länder in der BRD (Hrsg.); *Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Bildungsabschluss*, http://www.kmk.org/fileadmin/veroeffentlichungen_beschluesse/2004/2004_12_16-Bildungs-standards-Chemie.pdf, Datum des Zugriffs: 20.07.2009
- [134] Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.); *Kernlehrplan für das Fach Chemie für die Jahrgangsstufen 5 – 9 in Gymnasien des Landes Nordrhein-Westfalen*, Ritterbach, Frechen, **2008**
- [135] Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.); *Richtlinien und Lehrpläne für die Sekundarstufe II – Gymnasium/Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen Chemie*, Ritterbach, Frechen, **1999**
- [136] Bundesministerium der Justiz; *Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung)*, http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/gefstoffv_2005/gesamt.pdf, Datum des Zugriffs: 20.07.2009
- [137] Tausch, M. W.; *Chemie in unserer Zeit*, **2**, **2003**, *37*, 210-211

- [138] Tausch, M. W.; *Innovation und Bildung durch Chemie: Aktivierung der Kommunikation von Chemie in Lehre und Gesellschaft*, in: Gusten, H.; Reinermann, H. (Hrsg.); *Die Chemie zwischen Hoffnung und Skepsis – J. J. Becher-Preis 2007*, Nomos, Baden-Baden, **2008**, S. 52-92
- [139] Tausch, M. W.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*, **8**, **2004**, 53, 18-21
- [140] Tausch, M. W.; *Homepage der Chemie und ihrer Didaktik an der Bergischen Universität Wuppertal*, Arbeitskreis M. W. Tausch, <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de>, Datum des Zugriffs: 20.07.2009
- [141] Tausch, M. W.; *Chemie in der Schule*, **3**, **2000**, 47, 179-181
- [142] Tausch, M.; von Wachtendonk, M.; *Lehrwerke der Reihe Chemie 2000+*, C. C. Buchner, Bamberg, **2001 bis 2009**
- [143] Krees, S.; Tausch, M.; *Ergänzung Cyclodextrine*; in: Tausch, M. (Hrsg.); *Didaktische Silicon Dokumentation mit der Ergänzung Cyclodextrine*, Wacker Chemie AG, München, **2007**
- [144] Nick, S.; Andresen, J.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*, **7**, **2001**, 50, 5-8
- [145] Bohrmann, C.; *Photoelektrochemie und Elektrolumineszenz- Experimentelle und multimediale Erschließung eines neuen Themengebiets für die Lehre*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2003**
- [146] Eilks, I.; Krilla, B.; Ralle, B.; Schmitz, R.-P.; Tausch, M.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*, **7**, **2001**, 50, 2-4
- [147] Reiners, C. S.; Saborowski, J.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*, **7**, **2001**, 50, 9-12
- [148] Murray, J. S.; Politzer, P.; *Journal of Organic Chemistry*, **23**, **1991**, 56, 6715-6717
- [149] Oellien, F.; *Algorithmen und Applikationen zur interaktiven Visualisierung und Analyse chemiespezifischer Datensätze*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2003**
- [150] Tausch, M. W. (Hrsg.); *Didaktische Silicon Dokumentation*, Wacker Chemie AG, München, **2002**

- [151] Schmitz, R.-P.; *Multimedia-Bausteine, Lehr- und Lerntools für den Chemieunterricht*, <http://www.chemie-interaktiv.net>,
Datum des Zugriff: 02.08.2009
- [152] Krees, S.; Tausch, M.; *Cyclodextrine – Molekulare Speicher für Duft- und Wirkstoffe*; in: Wacker Chemie AG (Hrsg.); *Begreifen und Verstehen. Schulversuche mit Wacker-Produkten, Begleitheft zu Schulversuchskoffer*, München, **2007**, S. 79-89
- [153] Hirschmann, P.; *Chemie zum Anfassen; Wacker World Wide Magazin*, **2005**, 2, 30-33
- [154] Krees, S.; Tausch, M.; *Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule*, 8, **2007**, 56, 33-38

Anhang

Anhang A: ^1H -NMR-Spektrum einer β -Cyclodextrin-Lösung in D_2O

Anhang B: Einstellungen am Messwerterfasser *Xplorer GLXTM* in Verbindung mit dem Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650*

Anhang C: Emissionsspektrum der Lichtquelle *LS Series* und Transmissionspektren der Bandpassfilter

Anhang D: Versuchsvorschriften für den Gebrauch in der Lehre

Anhang E: Arbeitsblatt zu Modell-Darstellungen des β -Cyclodextrin-Moleküls

Anhang F: CD-ROMs

Anhang A: ^1H -NMR-Spektrum einer β -Cyclodextrin-Lösung in D_2O

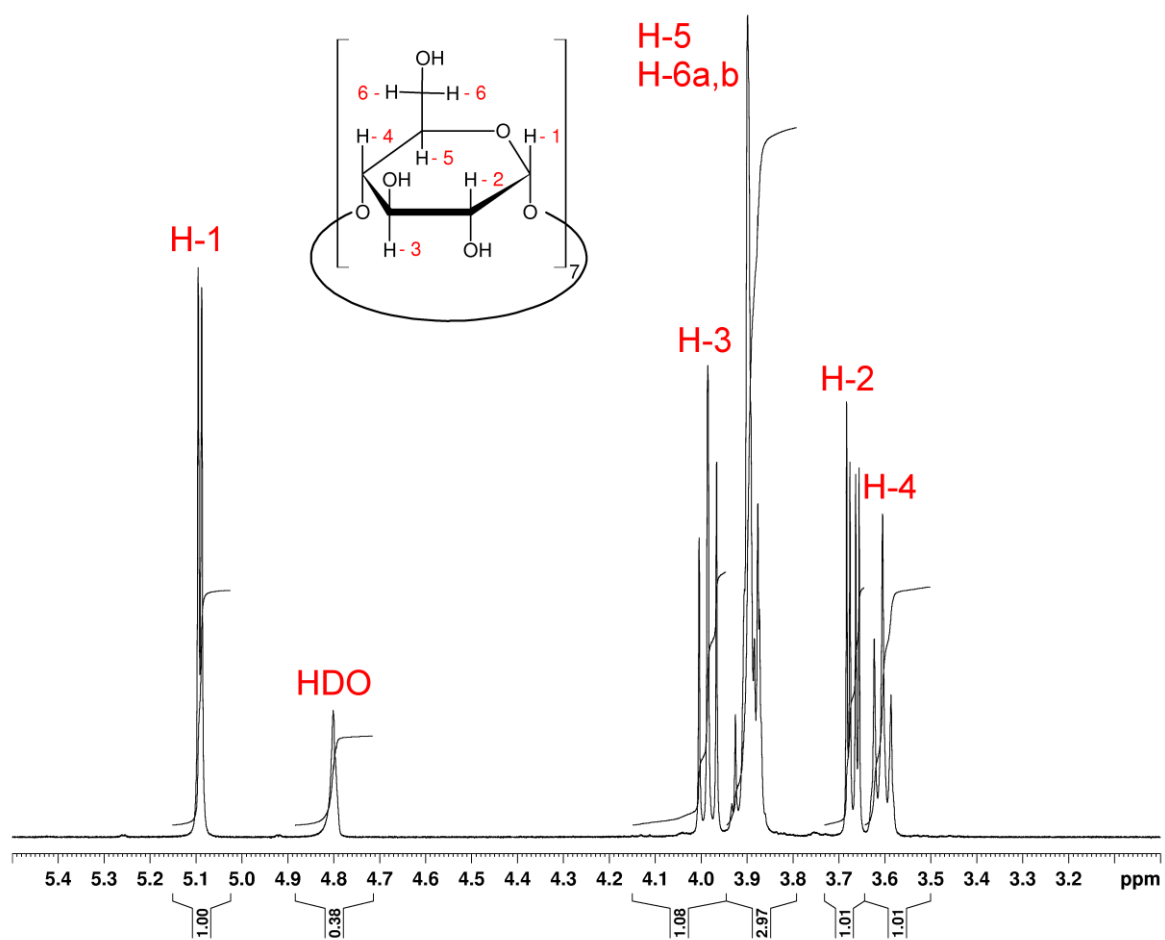


Abb. A.1: ^1H -NMR-Spektrum einer β -Cyclodextrin-Lösung in D_2O

Anhang B: Einstellungen am Messwerterfasser *Xplorer GLX™* in Verbindung mit dem Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650*

An dem Messwerterfasser können bei Anschluss des Spektrometers Einstellungen zur Integrationszeit, zur Anzahl der Spektren, die zu einem Spektrum gemittelt werden, sowie zur Funktion Boxcar ausgewählt werden.

Um die Auswirkungen der Einstellungen Integrationszeit und Boxcar auf die Darstellung der Spektren zu untersuchen, wird das Licht eines Diaprojektors in unveränderter Position auf das Lichtfaserkabel gerichtet, das an das Spektrometer *Ocean Optics Red Tide USB 650* angeschlossen ist.

Zunächst wird die Integrationszeit variiert und die jeweiligen Spektren aufgenommen (Abb. B.1). Die maximale Intensität von 4.000 Counts darf nicht erreicht werden.

Die Integrationszeit ist mit der Belichtungszeit bei Kameras zu vergleichen. Je nach Strahlungsintensität der Lichtquelle muss diese Einstellung für Messungen angepasst werden.

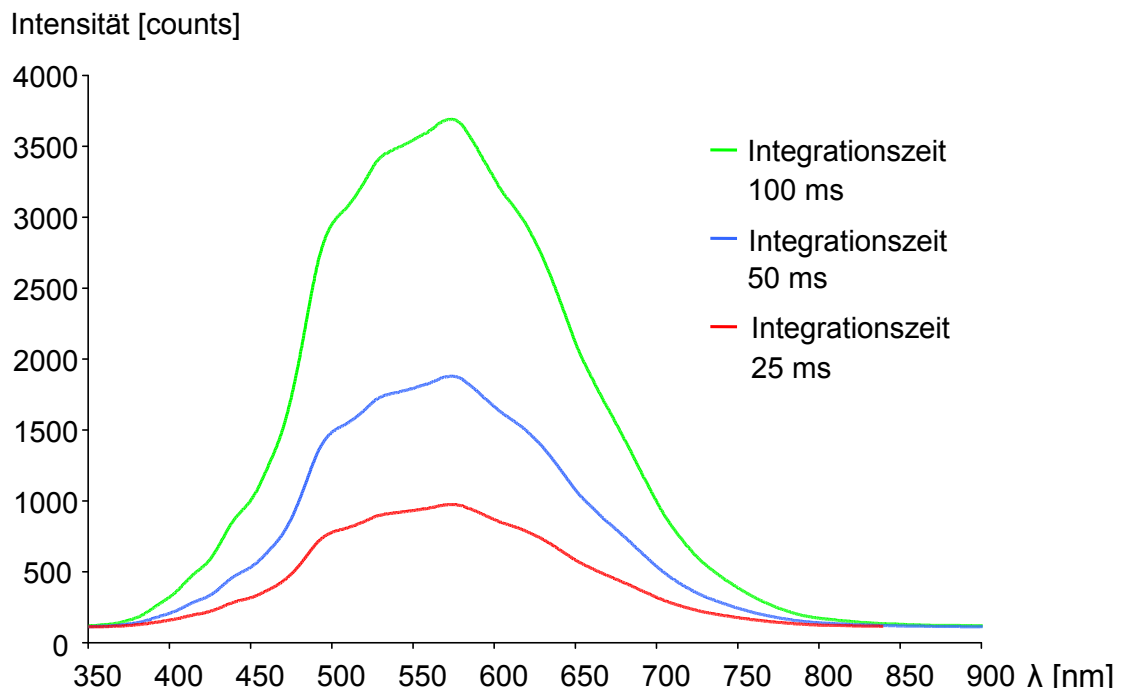


Abb. B.1: Einfluss unterschiedlicher Integrationszeiten auf die Darstellung des Spektrums vom Licht des Diaprojektors

Die Funktion Boxcar eignet sich, um das Signalrauschen zu unterdrücken (Abb. B.2). Sie ist deutlich effizienter als die Mittelung durch eine größere Anzahl an Spektren. Allerdings ist darauf zu achten, dass es bei zu hoher Einstellung für die Funktion Boxcar nicht zur Verfälschung des Spektrums kommt und Details im Spektrum verloren gehen (vgl. Spektrum bei Boxcar 100 in Abb. B.2).

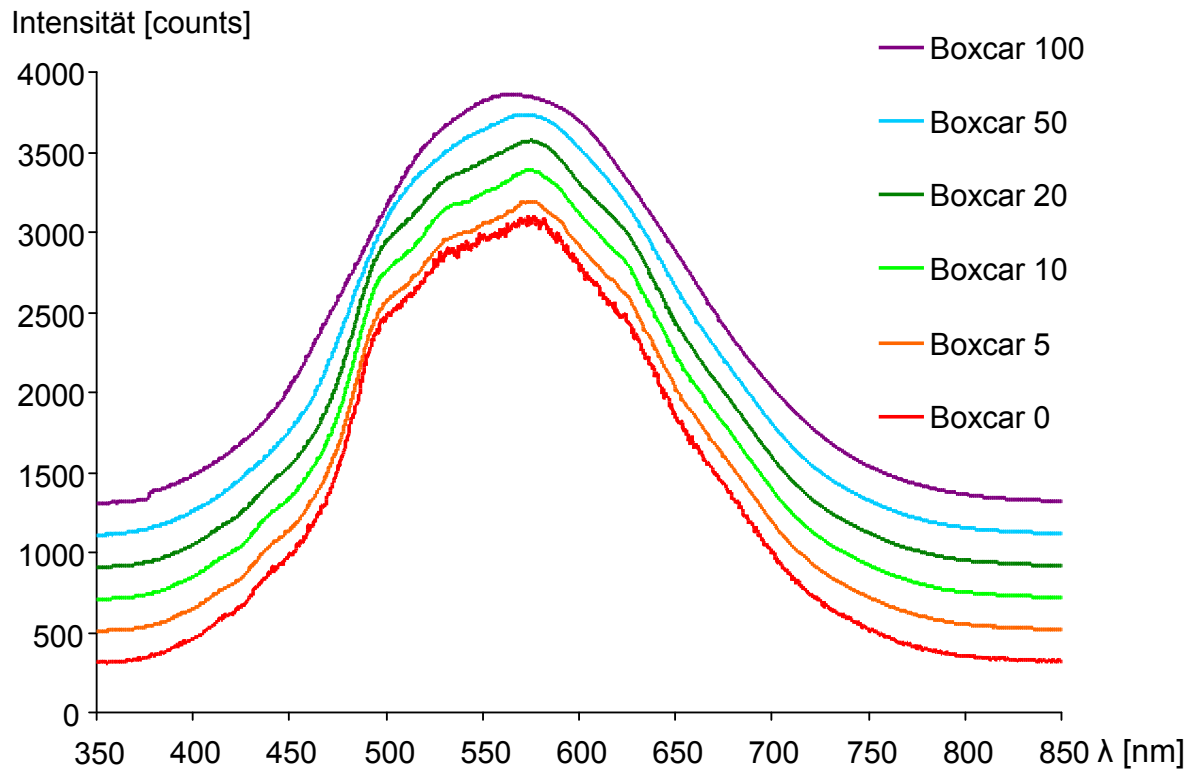


Abb. B.2: Einfluss der Einstellung Boxcar auf die Darstellung des Spektrums vom Licht des Diaprojektors

Um die Spektren gut miteinander vergleichen zu können, wurden zu den gemessenen Intensitätswerten von Spektrum zu Spektrum jeweils 200 Counts addiert.

Anhang C: Emissionsspektrum der Lichtquelle *LS Series* und Transmissionsspektren der Bandpassfilter

Mit Bandpassfiltern kann ein großer Teil des Spektrums absorbiert werden. Es wird nur einer kleiner Ausschnitt aus dem Licht einer Lichtquelle durchgelassen. Um die Transmissionsspektren der Bandpassfilter zu ermitteln, muss zunächst das Referenzspektrum der Lichtquelle *LS Series* aufgenommen werden.

Da die Strahlung der Lichtquelle *LS Series* auch bei der geringsten einzustellenden Integrationszeit zu intensiv ist, wird die Lichtquelle in einem Abstand von 30 cm zu dem Lichtfaserkabel aufgestellt. Das Spektrum ist in Abb. C.1 dargestellt.

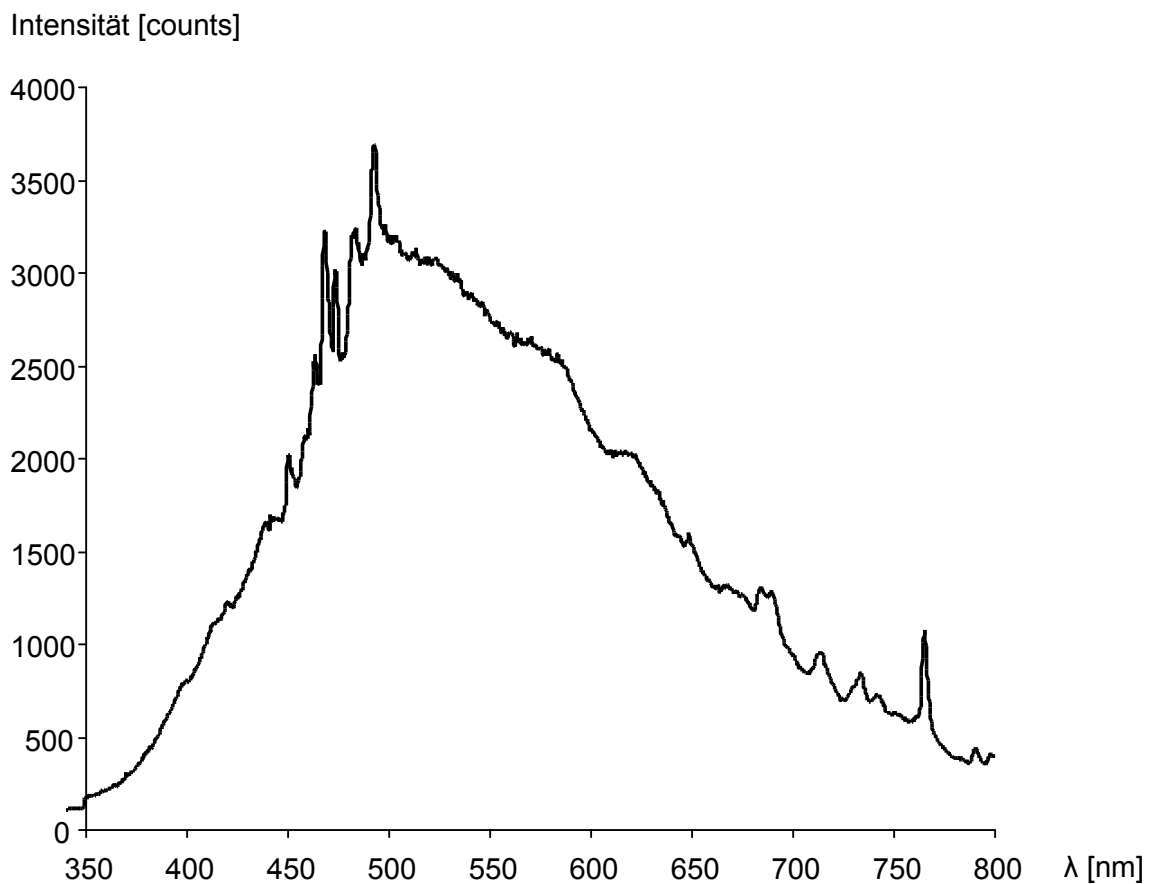


Abb. C.1: Emissionsspektrum der Lichtquelle *LS Series*

Nach Aufnahme des Spektrums der Lichtquelle werden die Bandpassfilter in ein Filterrad an der Lichtquelle eingesetzt und die Spektren des Lichts bei Verwendung der verschiedenen Bandpassfilter aufgenommen.

In Anlehnung an die Berechnung der Transmission einer Lösung wird die Transmission eines Bandpassfilters wie folgt definiert:

$$\%T = \frac{S_\lambda - D_\lambda}{R_\lambda - D_\lambda} \cdot 100\% \quad (C.1)$$

S_λ := Intensität bei Einsatz des Filters
 D_λ := Intensität bei Dunkelheit (Geräte- rauschen)
 R_λ := Intensität der Referenz (Lichtquelle *LS Series*)

Mit der Formel (C.1) ergeben sich für die sieben Bandpassfilter die in Abb. C.2 dargestellten Transmissionsspektren.

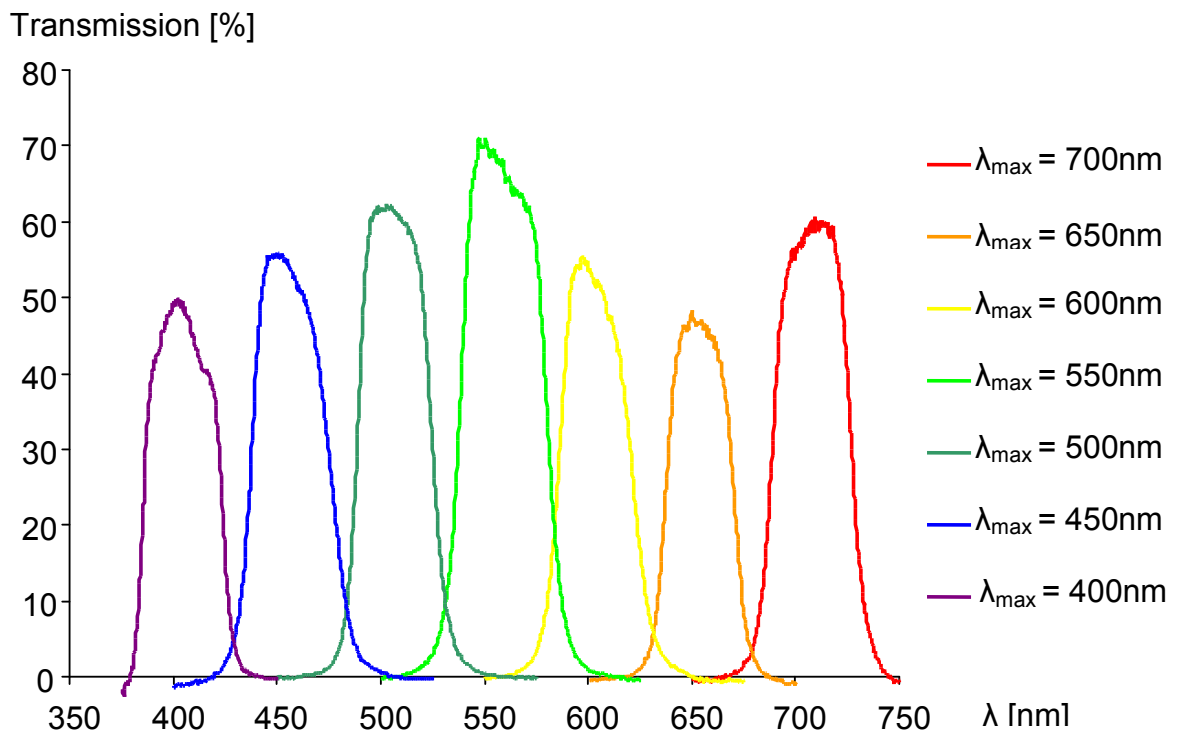


Abb. C.2: Transmissionsspektren der Bandpassfilter in Verbindung mit der Lichtquelle *LS Series*

Anhang D: Versuchsvorschriften für den Gebrauch in der Lehre

- Versuch 1: Thermisches Verhalten von β -Cyclodextrin
- Versuch 2: Dehydratisierung von β -Cyclodextrin
- Versuch 3: Hydrolyse von β -Cyclodextrin und Nachweis des Abbauproduktes
- Versuch 4: Wasserlöslichkeit von β -Cyclodextrin
- Versuch 5: Wirt-Gast-Komplex aus β -Cyclodextrin und Iod
- Versuch 6: Wirt-Gast-Komplex aus β -Cyclodextrin und Phenolphthalein
- Versuch 7: Austausch des Gast-Moleküls im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex
- Versuch 8: Stabilisierung von O/W-Emulsionen
- Versuch 9: Fluoreszenzverstärkung durch β -Cyclodextrin
- Versuch 10: Gewinnung von Cyclodextrinen aus flüssigem Textilerfrischer und Nachweis
- Versuch 11: Maskierung von Zigarettenrauch
- Versuch 12: Maskierung von Knoblauchgeruch
- Versuch 13: Binden und kontrollierte Duftfreisetzung von Pfefferminzgeruch
- Versuch 14: Entfernung der Bitterstoffe aus Pampelmusensaft
- Versuch 15: Cyclodextrine in der Textilausrüstung
- Versuch 16: Wirt-Gast-Komplex mit thermochromen und photochromen Eigenschaften
- Versuch 17: Herstellung eines Perlglanzshampoos

Die Auswertungen der Beobachtungen zu den Versuchen 5, 6, 7, 9, 16 und 17 sind im Kapitel 3 dieser Arbeit ausführlich dargestellt und werden hier nicht wiederholt.

Versuch 1: Thermisches Verhalten von β -Cyclodextrin

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Gasbrenner	β -Cyclodextrin
Reagenzglas	wasserfreies Kupfersulfat, Xn, N
Reagenzglasklammer oder Stativ	evtl. Zucker und Stärke
Spatel	

Der Versuch mit β -Cyclodextrin kann in fünf Minuten durchgeführt werden. Möchte man die thermische Zersetzung von Zucker und Stärke zum Vergleich zeigen, müssen wenige Minuten mehr veranschlagt werden.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man gibt in ein Reagenzglas circa 0,5 cm hoch β -Cyclodextrin und spannt das Reagenzglas nahezu waagrecht ein. Den oberen Teil des Reagenzglases beschickt man mit etwas wasserfreiem Kupfersulfat. Das β -Cyclodextrin wird erhitzt. Zum Vergleich kann dieser Versuch auch mit Zucker und Stärke durchgeführt werden.

Das weiße β -Cyclodextrin verfärbt sich sehr schnell gelblich und wird später schwarz. Es steigt gelblich-weißer Rauch auf und in den oberen Teilen des Reagenzglases kondensiert eine farblose Flüssigkeit, die das weiße Kupfersulfat blau verfärbt. Die Durchführung des Versuchs mit Stärke oder Haushaltszucker führt zu den gleichen Beobachtungen.

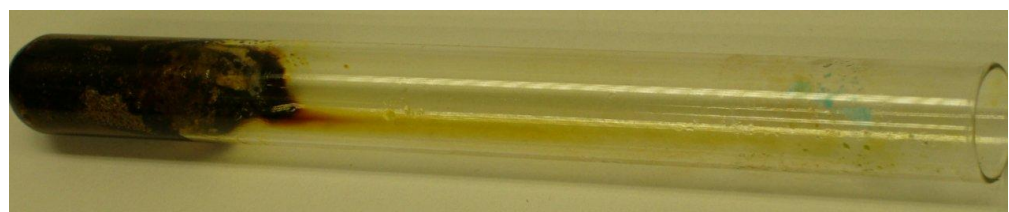


Abb. D.1: Ergebnis der thermischen Zersetzung von β -Cyclodextrin

3 Versuchsauswertung

Da bei der thermischen Zersetzung von β -Cyclodextrin ebenso wie bei der Thermolyse von Zuckern Wasser und Kohlenstoff gebildet werden, kann mit Hilfe dieses Versuchs auf die Zugehörigkeit des β -Cyclodextrins zur Klasse der Kohlenhydrate geschlossen werden.

Versuch 2: Dehydratisierung von β -Cyclodextrin

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Becherglas/Schnappdeckelglas	β -Cyclodextrin
Spatel	destilliertes Wasser
Glasstab	konzentrierte Schwefelsäure, C

Der Versuch nimmt circa fünf Minuten in Anspruch.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

In einem Becherglas feuchtet man eine Portion β -Cyclodextrin mit wenig Wasser an und fügt dann wenige Milliliter konzentrierte Schwefelsäure hinzu (Abzug!).

Das weiße β -Cyclodextrin verfärbt sich zunächst gelblich und wird später schwarz. Das Becherglas wird heiß und es bildet sich eine dunkelbraun bis schwarz gefärbte Masse.



Abb. D.2: Ergebnis der Dehydratisierung von β -Cyclodextrin

3 Versuchsauswertung

Die stark wasserziehende Schwefelsäure führt zur Dehydratisierung des β -Cyclodextrins. Da die Cyclodextrine zur Stoffklasse der Kohlenhydrate gehören, bleibt als Produkt der Dehydratisierung Kohlenstoff übrig.

Versuch 3: Hydrolyse von β -Cyclodextrin und Nachweis des Abbauproduktes

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Reagenzgläser	β -Cyclodextrin
Reagenzglasständer	Glucose
Reagenzglasklammer	destilliertes Wasser
Gasbrenner	konzentrierte Salzsäure, C
Spatel	Natronlauge, $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C
Waage	Natriumcarbonat, Xi
pH-Indikatorpapier	Fehling-Lösung I, Xn
Siedesteinchen	Fehling-Lösung II, C

Für die Probenvorbereitung und die Durchführung der Hydrolyse müssen zwanzig Minuten eingeplant werden. Die Neutralisation und die Fehling-Probe mit den drei Probe-Lösungen nehmen weitere zehn Minuten in Anspruch.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Zunächst löst man 0,2 g β -Cyclodextrin in 20 mL Wasser und teilt die Lösung auf zwei Reagenzgläser auf. In ein Reagenzglas gibt man 3 mL konzentrierte Salzsäure und erhitzt. Man lässt die Lösung zehn Minuten sieden und dann auf Raumtemperatur abkühlen. Die abgekühlte Lösung wird durch portionsweise Zugabe von Natriumcarbonat neutralisiert, wobei der pH-Wert der Lösung mit pH-Indikatorpapier getestet wird. Anschließend versetzt man die Lösung mit circa 4 mL Fehlingreagenz-Lösung (Fehling I und II zu gleichen Anteilen) und erwärmt vorsichtig.

Die Fehling-Probe wird auch mit der β -Cyclodextrin-Lösung ohne Salzsäure und einer Glucose-Lösung (0,1 g Glucose in 10 mL Wasser) durchgeführt.

Die Fehlingprobe fällt bei der Glucose-Lösung und bei der mit Salzsäure versetzten β -Cyclodextrin-Lösung positiv aus, während bei der β -Cyclodextrin-Lösung nach Zugabe des Fehling-Reagenzes und Erwärmen keine Verfärbung der Lösung zu beobachten ist.

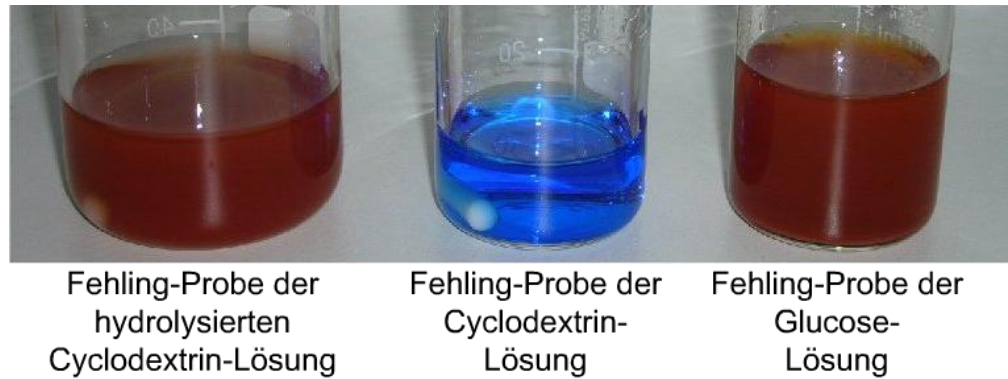


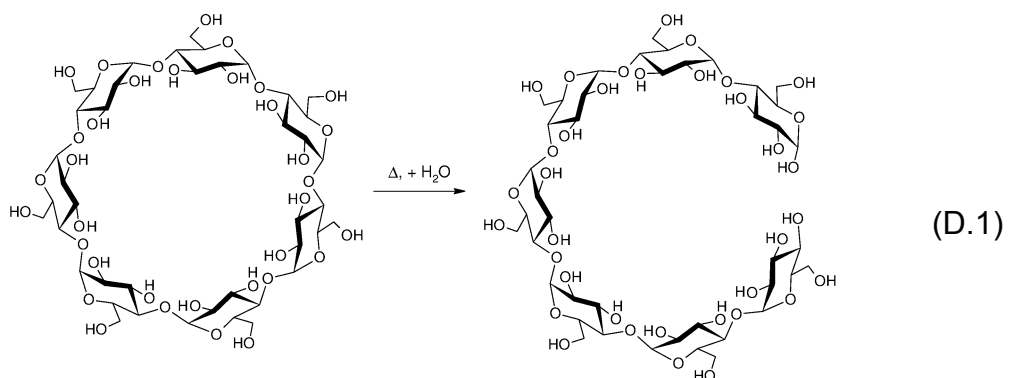
Abb. D.3: Ergebnis der Fehling-Proben der β -Cyclodextrin-Lösung vor und nach der Hydrolyse und der Glucose-Lösung

Zum Vergleich kann man den Versuch auch unter alkalischen Bedingungen durchführen. Gegen die Hydrolyse im Alkalischen sind die Cyclodextrine wie auch andere Polysaccharide wesentlich stabiler, so dass die Fehling-Probe auch nach längerem Sieden einer alkalischen β -Cyclodextrin-Lösung negativ ausfällt.

3 Versuchsauswertung

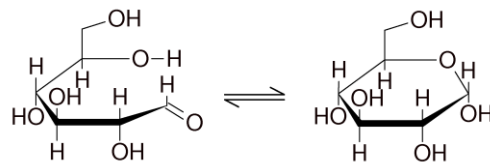
Der negative Ausfall der Fehling-Probe bei der β -Cyclodextrin-Lösung zeigt, dass in β -Cyclodextrin keine Aldehyd-Gruppen vorliegen. Aufgrund der α -1,4-glykosidischen Verknüpfung der Glucose-Bausteine kann kein Gleichgewicht zwischen der Ketten- und der Ringstruktur der Glucose-Bausteine (siehe Formel (D.2)) existieren.

Bei der sauren Hydrolyse des β -Cyclodextrins werden die α -1,4-glykosidischen Bindungen aufgebrochen.



Hydrolyse der α -1,4-glykosidischen Bindung in β -Cyclodextrin

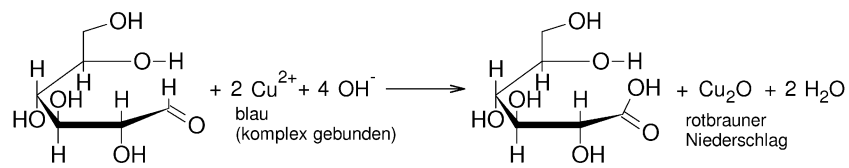
Zunächst bilden sich Oligosaccharide, die durch die säurekatalysierte Hydrolyse weiter bis zur Glucose abgebaut werden. Nicht nur die Glucose-Moleküle sondern auch die geöffneten β -Cyclodextrin-Moleküle und die weiteren Abbauprodukte (Oligosaccharide mit sechs bis zwei Glucose-Einheiten) unterliegen dem Gleichgewicht zwischen der Kettenstruktur und der Ringstruktur.



(D.2)

Gleichgewicht zwischen Ketten- und Ringstruktur der
Glucose-Moleküle

Die im Gleichgewicht vorliegende Kettenstruktur weist eine Aldehyd-Gruppe auf,
die zur positiven Fehling-Probe führt.



(D.3)

Reaktionsgleichung der Fehling-Probe mit Glucose

Versuch 4: Wasserlöslichkeit von β -Cyclodextrin

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Bechergläser (100 mL)	destilliertes Wasser
Spatel	β -Cyclodextrin
Waage	Haushaltszucker (Saccharose)
Magnetrührer, Rührstäbchen	Glucose
	Stärke

Da sich β -Cyclodextrin nur schlecht in Wasser lösen lässt, muss man für den Versuch mindestens 10 Minuten einkalkulieren.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man legt in einem Becherglas 50 mL destilliertes Wasser vor und wiegt 1 g β -Cyclodextrin ein. Nun löst man unter Rühren kleine Portionen von β -Cyclodextrin im Wasser. Man gibt solange kleine Stoffportionen hinzu, bis sich nichts mehr lösen lässt. Dann wiegt man die restliche Stoffportion β -Cyclodextrin erneut aus und bestimmt über die Differenz die Löslichkeit bei Raumtemperatur. Analog verfährt man mit Stärke.

Um die unterschiedliche Löslichkeit von β -Cyclodextrin und Stärke zu Haushaltszucker oder Glucose zu zeigen, führt man den Versuch auch mit Haushaltszucker oder Glucose durch. Da die Löslichkeit des Mono- bzw. Disaccharids aber wesentlich größer ist, würde eine Ermittlung der Löslichkeit der Glucose bzw. der Saccharose sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Die gravierenden Unterschiede der Löslichkeit werden deshalb nur qualitativ gezeigt, indem man in der gleichen Menge Wasser eine wesentlich größere Stoffportion an Glucose bzw. Saccharose lösen kann.

Nach Zugabe von 0,5 g β -Cyclodextrin lässt sich eine Trübung der Lösung erkennen. Gibt man weiteres β -Cyclodextrin zur Lösung hinzu, lässt sich der Feststoff nicht mehr vollständig lösen. Auch mit Stärke führt schon die Zugabe einer kleinen Stoffportion zu einer Suspension. Im Vergleich dazu kann man bei den Löslichkeitsversuchen deutlich mehr Glucose bzw. Haushaltszucker in der gleichen Menge Wasser lösen.

3 Versuchsauswertung

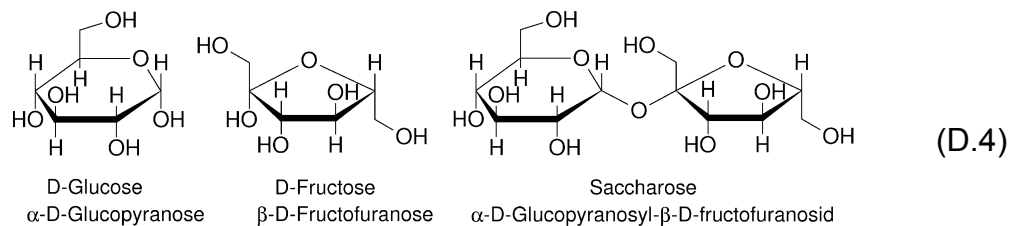
Laut Herstellerangabe beträgt die Löslichkeit von β -Cyclodextrin 1,85 g /100 mL Wasser bei 25° C. Die im Versuch ermittelte Löslichkeit liegt mit 1 g /100 mL Wasser deutlich darunter. Aufgrund der geringen Löslichkeit müsste man vermutlich wesentlich länger rühren. Das bedeutendere Ergebnis dieses Versuchs

ist aber der deutliche Unterschied in den Löslichkeiten von β -Cyclodextrin und Stärke im Vergleich zu Glucose und Saccharose.

Tab. D.1: Löslichkeiten von Glucose, Fructose, Saccharose, β -Cyclodextrin und Stärke

Glucose	Fructose	Saccharose	β -Cyclodextrin	Stärke
820 g/L (25° C)	3750 g/L (20° C)	1970 g/L (15° C)	18,5 g/L (25° C)	50 g/L (90° C)

Diese Unterschiede lassen sich mit Hilfe der Molekülstruktur erläutern. In jedem Glucose-Molekül sind fünf Hydroxy-Gruppen vorhanden, die mit dem Lösemittel Wasser Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Auch in dem Saccharose-Molekül sind trotz einer α -1,4-glykosidischen Bindung viele Hydroxy-Gruppen vorhanden, die zur sehr guten Wasserlöslichkeit des Haushaltszuckers führen. Da Fructose deutlich besser wasserlöslich ist als Glucose, ist die Löslichkeit der Saccharose größer als die der Glucose.



Im Cyclodextrin-Molekül wie auch in dem Makromolekül Stärke stehen aufgrund der α -1,4-glykosidischen Bindungen nur noch drei der fünf Hydroxy-Gruppen pro Glucoseeinheit für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung.

Der gravierende Unterschied der Löslichkeiten lässt sich darauf zurückführen, dass sich am Rand des β -Cyclodextrin-Moleküls mit den sekundären Hydroxy-Gruppen zwischen den Hydroxy-Gruppen benachbarter Glucose-Einheiten intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Es handelt sich dabei um ein System aus sieben Wasserstoffbrückenbindungen, so dass auch diese Hydroxy-Gruppen keine Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser-Molekülen ausbilden.

Versuch 5: Wirt-Gast-Komplex von β -Cyclodextrin und Iod**1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf**

Materialien	Chemikalien
Waage	Iod Xn, N
Spatel	Kaliumiodid
Becherglas (150 mL)	β -Cyclodextrin
Heizplatte mit Magnetrührer	destilliertes Wasser
Rührstäbchen	Heptan F, Xn, N
Messzylinder	Stärke-Lösung
Thermometer	
Saugflasche mit Gucoring	
Büchnertrichter	
Filterpapier	
Wasserstrahlpumpe	
Reagenzgläser	
Reagenzglasständer	
Gasbrenner	

Für die Herstellung des Komplexes müssen circa 20 Minuten anberaumt werden. Nach dem Trocknen braucht man für die Nachweisreaktionen nur wenige Minuten.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man stellt eine Lösung aus 0,25 g Iod, 1,65 g Kaliumiodid und 60 mL Wasser her. Die Lösung wird mit 0,5 g β -Cyclodextrin versetzt und für zehn Minuten bei 80° C gerührt. Man sollte darauf achten, dass sich das gesamte Iod gelöst hat. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, saugt man den Niederschlag ab. Der Feststoff wird getrocknet und dann folgenden Untersuchungen unterzogen:

- Man gibt zu einer Spatelspitze des Feststoffes einige Milliliter Stärke-Lösung und schüttelt.
- Eine Spatelspitze des Feststoffes wird mit Heptan versetzt und geschüttelt.
- Man erhitzt eine kleine Portion des Feststoffes in einem Reagenzglas mit dem Gasbrenner. Anschließend gibt man etwas Stärke-Lösung hinzu.
- Eine Spatelspitze des Feststoffes wird mit Wasser versetzt und kräftig geschüttelt. Dann überschichtet man die wässrige Lösung mit Heptan und schüttelt nur noch moderat. Man überprüft die Beobachtungen nach einigen Minuten.

Aus der tiefbraun gefärbten Lösung fällt beim Abkühlen ein Niederschlag aus. Beim Abnutschen erkennt man dunkelbraun gefärbte, nadelförmige Kristalle.

- a) Die Kristalle lösen sich nicht sichtbar. Die Stärke-Lösung bleibt farblos. Erst nachdem mehr als fünf Minuten vergangen sind, ist eine Blaufärbung der Lösung zu erkennen.
- b) Auch nach längerer Zeit ist keine Verfärbung von Heptan zu beobachten.
- c) Beim Erhitzen steigt ein violett gefärbter Dampf im Reagenzglas auf. Bei Zugabe von Stärke-Lösung färbt sich die Lösung sofort tiefblau.
- d) Die Heptan-Phase bleibt zunächst farblos. Erst nach einiger Zeit lässt sich nach dem Schütteln eine Violettfärbung der Heptan-Phase beobachten.

Zur Versuchsauswertung siehe Kap. 3.1.

Versuch 6: Wirt-Gast-Komplex von β -Cyclodextrin und Phenolphthalein

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Waage	β -Cyclodextrin
Spatel	destilliertes Wasser
Bechergläser (50 mL)	ethanolische Phenolphthalein-Lösung,
Bechergläser (20 mL)	w = 1 %, F
Magnetrührer	Natronlauge c = 0,1 mol · L ⁻¹ , C
Rührstäbchen	
Pipetten	
Indikatorpapier	
Uhrglas	

Sind die Lösungen vorbereitet, kann der Versuch innerhalb von 10 bis 15 Minuten durchgeführt werden. Als Folgeversuch bietet sich der Versuch zum Austausch des Gastmoleküls (Versuch 7) an.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Für die nachfolgenden Versuchsvarianten wird eine ethanolische Phenolphthalein-Lösung, w = 1 %, benötigt. 10 mL Natronlauge, c = 0,1 mol · L⁻¹, werden mit 5 Tropfen der Phenolphthalein-Lösung versetzt.

Variante I: Man gibt eine Portion festes β -Cyclodextrin auf ein Uhrglas und versetzt den Feststoff tropfenweise mit der vorbereiteten alkalischen Phenolphthalein-Lösung.

Variante II: Zunächst stellt man aus 0,2 g β -Cyclodextrin und 20 mL Wasser eine β -Cyclodextrin-Lösung her. Dazu wird alkalische Phenolphthalein-Lösung zugetropft, bis eine schwache, bleibende Rosafärbung eintritt. Nun testet man den pH-Wert der Lösung mit Indikatorpapier. Zum Vergleich versetzt man 20 mL destilliertes Wasser mit dem gleichen Volumen der alkalischen Phenolphthalein-Lösung und testet anschließend den pH-Wert der Lösung.

Variante I: Die stark magentafarbene Phenolphthalein-Lösung entfärbt sich rasch, wenn sie auf β -Cyclodextrin getropft wird.

Variante II: Bei Zugabe der magentafarbenen Phenolphthalein-Lösung zur β -Cyclodextrin-Lösung verschwindet die Farbe sofort. Auch nach Zugabe von 5 mL Phenolphthalein-Lösung ist weiterhin eine sofortige Entfärbung der Lösung zu beobachten.

Der pH-Wert der Lösung liegt bei pH 10 bis 11. Versetzt man das gleiche Volumen Wasser mit 5 mL alkalischer Phenolphthalein-Lösung, ist diese deutlich rosa gefärbt und zeigt ebenfalls einen pH-Wert von 10 bis 11.

Gibt man zu der β -Cyclodextrin-Lösung weitere 5 mL alkalische Phenolphthalein-Lösung, so ist eine schwache, bleibende Rosafärbung der Lösung zu beobachten.

Zur Versuchsauswertung siehe Kap. 3.2.

Versuch 7: Austausch des Gast-Moleküls im Phenolphthalein- β -Cyclodextrin-Komplex

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Pipette	β -Cyclodextrin-Phenolphthalein-
Reagenzglas mit Stopfen	Lösung aus Versuch 6
Reagenzglasständer	Benzylalkohol, Xn

Dieser Versuch ist in einer Minute durchgeführt. Aber zur Vorbereitung ist die Durchführung des Versuchs 6 (Wirt-Gast-Komplex von β -Cyclodextrin und Phenolphthalein) erforderlich.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

In einem Reagenzglas werden 5 mL Benzylalkohol mit 5 mL der farblosen Lösung, die den Wirt-Gast-Komplex aus β -Cyclodextrin und Phenolphthalein enthält, überschichtet. Das Gemisch wird leicht geschüttelt.

Schon beim Überschichten des Benzylalkohols mit der Lösung ist eine leichte Rosafärbung zu beobachten. Nach dem Schütteln ist die Farbe der oberen wässrigen Phase stark magentafarben.

Zur Versuchsauswertung siehe Kap. 3.2.

Versuch 8: Stabilisierung von O/W-Emulsionen

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
zwei 100 mL Messzylinder mit Stopfen	destilliertes Wasser
Reagenzgläser	Speiseöl
Reagenzglasständer	β -Cyclodextrin

Für den ersten Teil des Versuchs sollte man 5 bis 10 Minuten einplanen. Die Untersuchung zum Emulsionstyp nimmt weitere fünf Minuten in Anspruch.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man gibt jeweils 20 mL Wasser in die Standzylinder und überschichtet jeweils mit 20 mL Öl. In einen Zylinder gibt man zusätzlich 0,25 g β -Cyclodextrin und schüttelt dann beide Zylinder kräftig. Man beobachtet die Entmischung der Emulsionen. Kann man bei den beiden Proben deutliche Unterschiede ausmachen, schüttelt man den Zylinder mit der Emulsion mit β -Cyclodextrin erneut kräftig und verteilt dann die Emulsion auf jeweils drei Reagenzgläser. Zu einer Probe gibt man etwas Wasser, zu der zweiten etwas Öl. Die dritte Probe dient als Vergleichsprobe.

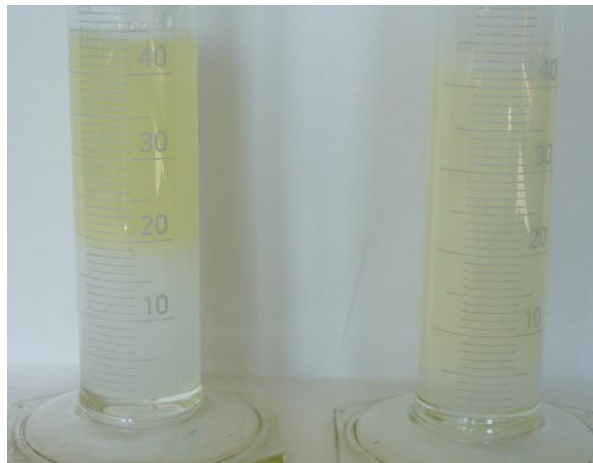


Abb. D.4: Stabilisierung einer O/W-Emulsion durch β -Cyclodextrin
Links: Zwei-Phasen-System aus Öl und Wasser
Rechts: stabilisierte Emulsion aus Öl in Wasser nach Zugabe von β -Cyclodextrin

Bei der Emulsion ohne Zugabe von β -Cyclodextrin kann schon nach kurzer Zeit eine Entmischung in zwei Phasen mit gleichem Volumen beobachtet werden, auch wenn beide Phasen noch trüb bleiben. Die andere Emulsion scheint stabilisiert zu sein, denn erst nach einigen Minuten ist am Boden des Messzylinders eine

schmale wässrige Phase zu erkennen. Die Emulsion aus Wasser, Öl und Cyclodextrin lässt sich mit Wasser nicht aber mit Öl verdünnen. Bei Zugabe des Öls schwimmt das Öl trotz leichten Schüttelns als zweite Phase auf der milchigen Emulsion.

3 Versuchsauswertung

Im ersten Teil des Versuchs wird die Wirkungsweise des β -Cyclodextrins als Emulgator deutlich, da sich die Emulsion nach Zugabe von Cyclodextrin wesentlich langsamer entmischt. Die Fettsäuren in den Fett-Molekülen werden in Form von Wirt-Gast-Komplexen des Cyclodextrins komplexiert. Anders als bei Tensiden, die durch den Einschluss kleinster Fetttröpfchen in Micellen zur Lösungsvermittlung von Wasser und Öl beitragen, werden bei Verwendung der Cyclodextrine nur ein oder zwei Fett-Moleküle von einem Cyclodextrin-Molekül komplexiert. Je nach Länge der Alkyl-Kette der Fettsäuren können auch mehrere Cyclodextrin-Moleküle an der Komplexierung eines Fettmoleküls beteiligt sein. Insgesamt wird das Fettmolekül in eine wasserlösliche Hülle verpackt und die Emulsion wird stabilisiert, da zwischen den Alkyl-Ketten keine van-der-Waals-Kräfte ausgebildet werden können und keine Agglomeration der Fett-Moleküle mehr möglich ist.

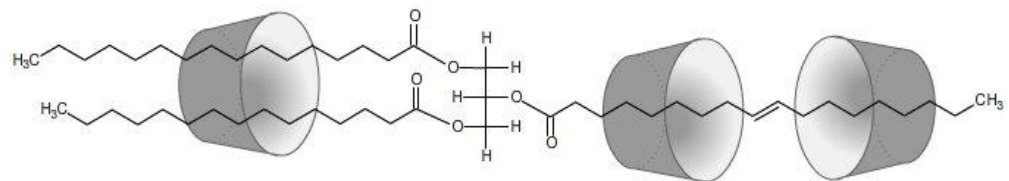


Abb. D.5: Beispiel für die Komplexierung eines Fettmoleküls durch drei Cyclodextrin-Moleküle

Mit dem zweiten Teil des Versuchs erforscht man den Emulsionstyp. Da sich die Emulsion mit Wasser, nicht aber mit Öl verdünnen lässt, liegt eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W) vor. Die β -Cyclodextrin-Moleküle umschließen die unpolaren Alkyl-Ketten der Fettsäurereste in den Fett-Molekülen wie Perlen, die man auf einen Faden auffädelt. Damit stellt das Wasser die äußere und damit wirksame Phase dar. Da mehr Fett-Moleküle als β -Cyclodextrin-Moleküle vorliegen und die Komplexierung der Alkyl-Ketten nicht quantitativ erfolgt, kann die Emulsion nicht vollständig stabilisiert werden.

Versuch 9: Fluoreszenzverstärkung durch β -Cyclodextrin

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Bechergläser	8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-
Kristallisierschalen/Petrischalen	Ammoniumsalz (1,8-ANS), Xi
Waage	β -Cyclodextrin
Spatel	destilliertes Wasser
UV-Handlampe	

Die Versuchsdurchführung nimmt circa 5 bis zehn Minuten in Anspruch. Die Herstellung der 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure-Ammoniumsalzlösung braucht Zeit, da sich der Fluoreszenzfarbstoff schlecht in Wasser löst.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Variante I: Man betrachtet eine 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, eine β -Cyclodextrin-Lösung, $c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, und eine 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung im kurzwelligigen Licht der UV-Handlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Dazu werden die Lösungen in kleine Kristallisierschalen oder Petrischalen gegossen und von oben mit dem UV-Licht bestrahlt.

Variante II: Während man eine 1,8-ANS-Lösung, $c = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, im kurzwelligigen Licht der UV-Handlampe betrachtet, gibt man eine Portion festes β -Cyclodextrin hinzu und schwenkt die Kristallisierschale/Petrischale leicht.

Es ist eine schwache grünliche Fluoreszenz der 1,8-ANS-Lösung und eine deutlich intensivere und eher blaugrüne Fluoreszenz der 1,8-ANS- β -Cyclodextrin-Lösung zu beobachten. Die β -Cyclodextrin-Lösung zeigt keine Fluoreszenz.

Gibt man während der Bestrahlung mit UV-Licht zu der 1,8-ANS-Lösung eine Portion β -Cyclodextrin, so verstärkt sich die Fluoreszenz in der Umgebung des hinzugefügten Feststoffes. Beim Schwenken der Kristallisierschale breitet sich die verstärkte Fluoreszenz auf die gesamte Lösung aus.

Zur Versuchsauswertung siehe Kap. 3.3.

Versuch 10: Gewinnung von Cyclodextrinen aus Alltagsprodukten und Nachweis

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Becherglas (100 mL)	flüssiger Textilerfrischer
Heizplatte mit Magnetrührer	ethanolische Phenolphthalein-Lösung
Rührstäbchen	w = 1 %, F
Glasstab	Natronlauge, c = 0,1 mol·L ⁻¹ , C
Uhrglas	
Filterpapier	
Pipette	

Beim Eindampfen des flüssigen Textilerfrischers vergehen 40 bis 50 Minuten. Der Nachweis der Cyclodextrine in den Proben dauert nur wenige Minuten.

Unter Tipps und Anmerkungen werden Hinweise zu einer einfachen Variante gegeben.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man gibt 40 mL des Textilerfrischers in das Becherglas und dampft fast bis zur Trockne ein. Die pastöse Masse streicht man auf ein Stück Filterpapier. Dann testet man den Rückstand durch tropfenweise Zugabe von alkalischer Phenolphthalein-Lösung auf vorhandenes Cyclodextrin.

Je nach Hersteller kann die Lösung beim Eindampfen stark schäumen und trübe werden. Der Rückstand ist eine klebrige, leicht gelbliche Paste.



Abb. D.6: Nachweis von Cyclodextrinen in Textilerfrischern mit Phenolphthalein

Bei einigen Textilerfrischern ist eine Entfärbung der magentafarbenen Lösung zu erkennen, sobald diese auf das behandelte Filterpapier getropft wird. Es gibt aber auch Textilerfrischer, bei denen keine Cyclodextrine nachgewiesen werden können. Die magentafarbene Phenolphthalein-Lösung entfärbt sich nicht.

3 Versuchsauswertung

Mit diesem Versuch können verschiedene Textilerfrischer auf Cyclodextrine getestet werden. Durch Eindampfen der flüssigen Textilerfrischer erhält man allerdings keinen pulverförmigen Reinstoff, sondern nur eine pastöse Masse. Zum Nachweis von Cyclodextrinen dient die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes mit Phenolphthalein und die damit verbundene Entfärbung der magentafarbenen Phenolphthalein-Lösung. Entfärbt sich die Lösung nicht, so enthält der getestete Textilerfrischer kein Cyclodextrin oder nur in sehr geringer Konzentration.

4 Tipps und Anmerkungen

In einer einfachen Variante können flüssige Textilerfrischer auf Cyclodextrine getestet werden. Dazu sprüht man ein Filterpapier mit dem Textilerfrischer ein. Nachdem der Textilerfrischer getrocknet ist, wiederholt man das Einsprühen noch zweimal. Dann kann die Probe wie oben beschrieben getestet werden.

Versuch 11: Maskierung von Zigarettenrauch

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Baumwollproben (circa 5 cm x 10 cm)	Zigarette
Fön	β -Cyclodextrin
Porzellanschale	destilliertes Wasser
Glasrohre	flüssiger Textilerfrischer
Schlauchstücke	
doppelt durchbohrter Stopfen	
Erlenmeyerkolben (mind. 500 mL)	
Kolbenprober (100 mL)	

Nachdem der Versuchsaufbau erfolgt ist, die Baumwollproben getränkt und wieder getrocknet sind, benötigt man circa 10 Minuten für die Versuchsdurchführung.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man trinkt eine Baumwollprobe mit wässriger β -Cyclodextrin-Lösung, eine andere Baumwollprobe wird mit einem Textilerfrischer eingesprüht. Die feuchten Tücher werden mit dem Fön getrocknet. Ein weiteres Stück Baumwolltuch bleibt unbehandelt. Die drei Stoffproben werden locker in den Erlenmeyerkolben gelegt und die Apparatur wird verschlossen.

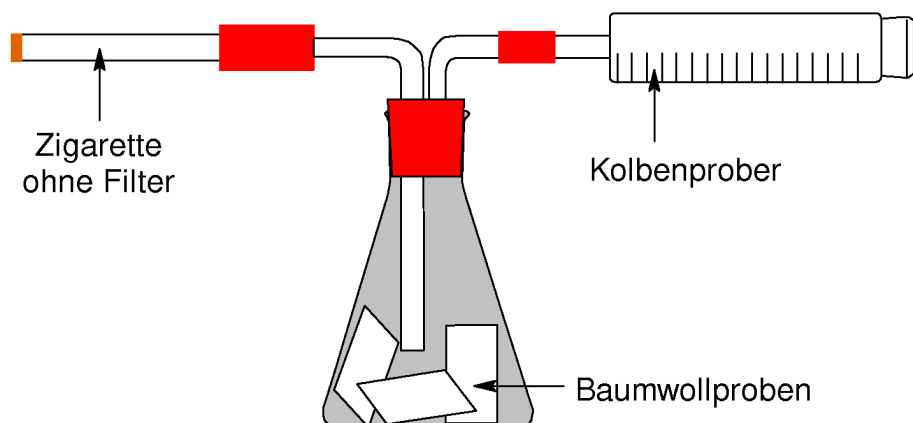


Abb. D.7: Versuchsaufbau zur Maskierung des Zigarettengeruchs

Dann entzündet man die filterfreie Zigarette und zieht den Rauch durch Herausziehen des Kolbens in den Erlenmeyerkolben. Je nach Volumen des Erlenmeyerkolbens wiederholt man das Einsaugen rauchhaltiger Luft. Nach

wenigen Minuten werden die Proben entnommen und auf ihren Geruch untersucht.

Während das unbehandelte Tuch stark nach Zigarettenrauch riecht, duftet das mit Textilerfrischer behandelte nach dem Aromastoff des Erfrischers und das mit Cyclodextrin behandelte ist nahezu geruchlos.

3 Versuchsauswertung

Die geruchsintensiven Bestandteile des Zigarettenrauchs werden in Wirt-Gast-Komplexen komplexiert. Da die Textilerfrischer meist parfümiert sind, wird der noch verbliebene Rauchgeruch durch die Duftstoffe überdeckt.

Versuch 12: Maskierung von Knoblauchgeruch

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Schnappdeckelgläser	destilliertes Wasser
Messer, Schneideunterlage	β -Cyclodextrin
Waage	Knoblauchzehen
Spatel	
Magnetrührer	
Rührstäbchen	

Für diesen Versuch müssen circa 10 Minuten eingeplant werden.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Variante I: Eine Suspension aus 0,2 g β -Cyclodextrin und 20 mL Wasser wird mit einer halben, in Scheiben geschnittenen Knoblauchzehe versetzt und für fünf Minuten geschüttelt oder stark gerührt. Zum Vergleich gibt man zu 20 mL Wasser die andere Hälfte der klein geschnittenen Knoblauchzehe und schüttelt bzw. rührt auch diese Probe. Dann vergleicht man die Gerüche.

Variante II: Man halbiert eine Knoblauchzehe und reibt mit der Schnittfläche der Zehe die Handinnenfläche ein. Nachdem man daran gerochen hat, verreibt man eine Spatelspitze β -Cyclodextrin mit etwas Wasser in der riechenden Handinnenfläche, spült kurz mit Wasser ab und prüft erneut den Geruch.

Der Knoblauchgeruch lässt bei der Probe mit Cyclodextrin deutlich nach. Auch die Handinnenfläche riecht nach dem Waschvorgang mit der Cyclodextrin-Suspension nicht mehr nach Knoblauch.

3 Versuchsauswertung

Das Verschwinden des typischen Knoblauchgeruchs ist auf die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes mit den Aromastoffen des Knoblauchs zurückzuführen. Ein Vertreter der vielen Schwefelverbindungen, die den Knoblauchgeruch hervorrufen, ist das Allicin.

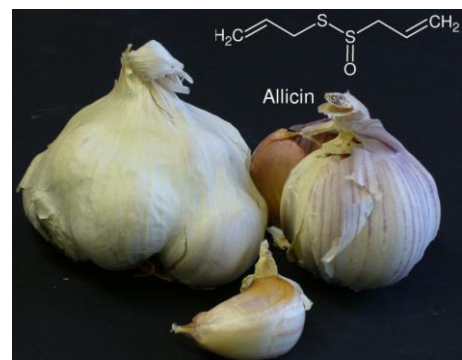


Abb. D.8: Der Knoblauchgeruch wird vor allem durch Allicin hervorgerufen

4 Tipps und Anmerkungen

Bevor man an den Schnapdeckelgläschen riecht, sollte man einmal in die Gläschen pusten, da der über der Flüssigkeit stehende Geruch die Versuchsbeobachtungen verfälscht.

Die Behandlung der Handfläche mit Cyclodextrin muss möglichst schnell erfolgen, da das geruchsintensive Allicin leicht durch die Haut aufgenommen wird und dann nicht mehr von Cyclodextrinen komplexiert werden kann.

Versuch 13: Binden und kontrollierte Duftfreisetzung von Pfefferminzgeruch

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Schnappdeckelgläschen	β -Cyclodextrin
Saugflasche	destilliertes Wasser
Büchnertrichter	Pfefferminzöl
Gucoring	(Oleum menthae piperitae)
Filterpapier	
Wasserstrahlpumpe	

Für die Herstellung des Komplexes braucht man 10 bis 15 Minuten. Um einen deutlichen Unterschied der Proben beobachten zu können, müssen diese mindestens drei Tage offen gelagert werden.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man stellt aus 0,25 g β -Cyclodextrin und 25 mL Wasser eine Suspension her, gibt 2 mL des Pfefferminzöls hinzu und schüttelt fünf Minuten lang kräftig. Dann wird der Feststoff abgesaugt und auf einem Filterpapier verrieben. Als Vergleichsprobe beträufelt man ein Filterpapier mit fünf Tropfen des reinen Öls. Die beiden Filterpapiere werden für einige Tage offen liegen gelassen. Nach einigen Tagen vergleicht man die Gerüche. Von dem Feststoff auf dem Filterpapier löst man eine Spatelspitze in warmem Wasser.

Der Feststoff riecht direkt nach dem Abnutschen im Vergleich zu dem reinen Öl auf dem Filterpapier nur nach Pfefferminzaroma, während das mit Öl getränkte Filterpapier auch fettig bzw. ölig riecht. Nach einigen Tagen ist ein deutlicher Geruchsunterschied festzustellen. Der Feststoff verströmt weiter einen frischen Pfefferminzgeruch, während das mit dem Öl getränkte Filterpapier fast keinen Geruch mehr aufweist. Löst man den Feststoff in warmem Wasser, so wird sofort ein starker Pfefferminzgeruch freigesetzt.

3 Versuchsauswertung

Mit den Ergebnissen dieses Versuchs werden Eigenschaften der Cyclodextrin-Komplexe gezeigt, die in Produkten z. B. in der Kosmetikbranche erwünscht sind. Durch Bildung von Wirt-Gast-Komplexen mit den Aromastoffen aus dem Pfefferminzöl bleibt der frische Pfefferminzgeruch länger erhalten, da sich die Gast-Moleküle nicht mehr so leicht verflüchtigen können. Außerdem sind die Aromastoffe, die in den Cyclodextrin-Hohlräumen eingeschlossen sind, vor Oxidation durch den Luftsauerstoff geschützt. Der farblose Feststoff setzt über einen längeren Zeitraum ständig Duftstoffe frei, da der Komplex aufgrund der

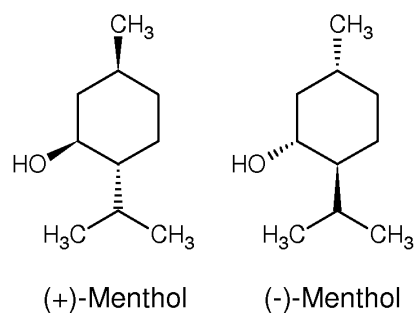
Luftfeuchtigkeit in geringem Maße der Dissoziation unterliegt. Durch die Ausbildung einer Hydrathülle an der Außenseite des Cyclodextrin-Moleküls kann sich die Molekülstruktur des Komplexes so ändern, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Wirt- und dem Gast-Molekül schwächer werden. Gibt man den Feststoff in warmes Wasser, so wird die Dissoziation des Wirt-Gast-Komplexes wegen des Überschusses an Wasser begünstigt. Man bemerkt dann sofort einen intensiven Mentholgeruch, da sich das leicht flüchtige und sehr schlecht wasserlösliche Menthol schnell in der Luft verteilt.

4 Tipps und Anmerkungen

Für den Versuch verwendet man *Oleum menthae piperitae* (Pfefferminzöl), das man in Apotheken oder Drogeriemärkten kaufen kann. Mit diesem Versuch werden die Bildung und Dissoziation des Komplexes demonstriert. Die Freigabe des Aromastoffes kann je nach Bedingung über einen längeren Zeitraum kontinuierlich oder schnell erfolgen (kontrollierte Freisetzung).

5 Ergänzende Sachinformationen

Der Geruch des Pfefferminzöls wird vor allem durch die beiden Stereoisomere (+)-Menthol und (-)-Menthol hervorgerufen.



(D.5)

Versuch 14: Entfernung der Bitterstoffe aus Pampelmusensaft

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Zitruspresse	Pampelmuse
Becherglas (100 mL)	β -Cyclodextrin
Schnappdeckelgläser	
Waage	
Spatel	
Magnetrührer	
Rührstäbchen	

Die Vorbereitungen sind in wenigen Minuten zu bewältigen. Um eine deutliche Beobachtungen zu erzielen, sollten die Proben dann 20 Minuten lang gerührt werden.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man presst den Saft einer Pampelmuse mit der Zitruspresse oder den Händen aus. Es werden mindestens 60 mL benötigt. Wenn sich das Fruchtfleisch am Boden des Becherglases abgesetzt hat, dekantiert man jeweils 20 mL in drei Schnappdeckelgläser. Eine Probe wird als Vergleichsprobe benötigt und verschlossen aufbewahrt. Die zweite Probe wird mit 0,5 g β -Cyclodextrin versetzt, verschlossen und für 20 Minuten kräftig gerührt. Auch die dritte Probe hat Vergleichscharakter. Sie wird ohne Zusatz ebenfalls für 20 Minuten stark gerührt. Nach 20 Minuten vergleicht man die Gerüche der drei Proben.

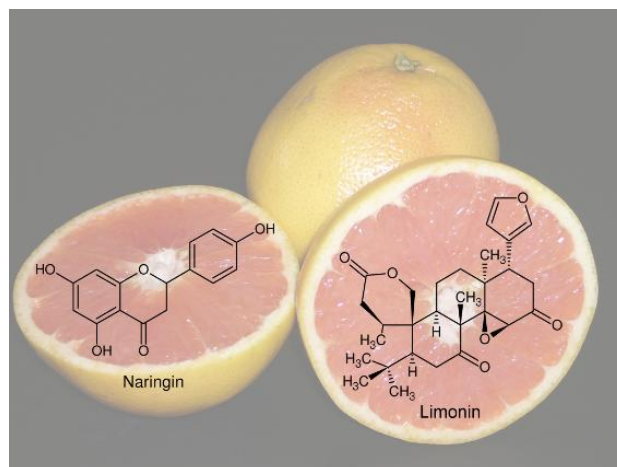


Abb. D.9: Durch Komplexierung von Naringin und Limonin wird der bittere Geschmack des Pampelmusensafts entfernt

Der Pampelmusensaft hat zu Beginn den typisch frischen, säuerlichen Geruch frisch gepresster Säfte von Zitrusfrüchten. Die erste und die dritte Probe unterscheiden sich nach 20 Minuten nicht voneinander und weisen noch den deutlich säuerlichen Geruch auf, der in der Probe mit β -Cyclodextrin verschwunden ist.

3 Versuchsauswertung

Der stark säuerliche Geruch der Pampelmuse und vor allem der bittere Geschmack werden durch die Stoffe Naringin und Limonin verursacht. Behandelt man den Saft mit β -Cyclodextrin, so werden diese beiden Stoffe zum größten Teil in Cyclodextrin-Molekülen eingeschlossen. Wie bei der Maskierung des Knoblauchgeruchs sind auch die Komplexe mit Naringin und Limonin geruchsarm, so dass der säuerliche Geruch des Pampelmusensafts verschwindet.

Versuch 15: Cyclodextrine in der Textilausrüstung

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Becherglas (100 mL)	destilliertes Wasser
Becherglas (400 mL breite Form)	Eis
Waage	β -Cyclodextrin
Spatel	Natronlauge, $c = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C
Magnetrührer	Cyanurchlorid
Rührstäbchen	(2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin), T⁺, C
Magnetrührer mit Heizplatte	Baumwollproben (10 cm x 10 cm)
Thermometer	ethanolische Phenolphthalein-Lösung,
Ölbad	$w = 1 \%$, F
Aluminiumfolie	Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C
Fön	
Handschuhe	
Pipette	

Zur Herstellung der Lösung für die Behandlung der Baumwollproben sollten 10 Minuten eingeplant werden. Die Behandlung der Baumwollproben und der Nachweis für die erfolgreiche Textilausrüstung mit Cyclodextrinen dauern ebenfalls 10 Minuten.

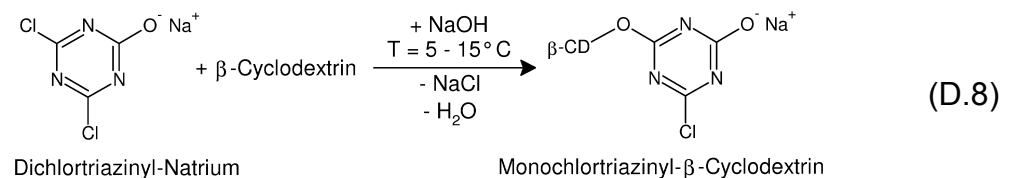
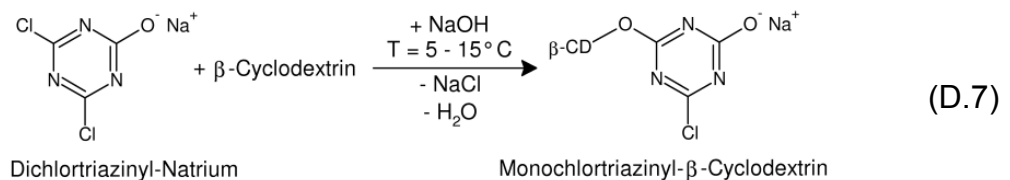
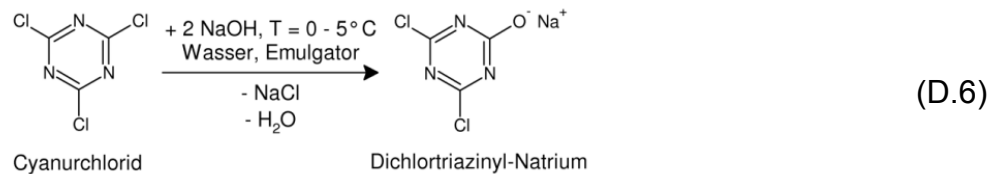
2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Man temperiert 25 mL destilliertes Wasser auf 0° bis 5° C und gibt 1,48 g Cyanurchlorid hinzu. Unter Rühren werden langsam 4 mL Natronlauge, $c = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 5° C steigen darf. Bei 5 bis 15° C werden weitere 2 mL Natronlauge und 4,54 g β -Cyclodextrin hinzugegeben. Dann taucht man nacheinander die Baumwollproben in die Lösung ein, presst den Stoff in den Händen (Handschuhe tragen!) aus und legt den Stoff zwischen zwei Aluminiumfolie-Streifen. Dieses Päckchen wird auf die Heizplatte gelegt und mit dem auf 150° C erhitzten Ölbad-Topf beschwert. Nach einer Minute nimmt man die Probe heraus und wäscht die Baumwollprobe unter kaltem Wasser aus. Die Probe wird mit dem Fön vollständig getrocknet. Zum Nachweis für die Ausrüstung des Baumwollstoffes mit Cyclodextrin tropft man mit der Pipette einige Tropfen einer alkalischen Phenolphthalein-Lösung auf die Stoffprobe. Zum Vergleich wird auch eine unbehandelte Baumwollprobe mit der Phenolphthalein-Lösung getestet.

Das Cyanurchlorid ist nicht wasserlöslich und schwimmt zunächst auf der Wasseroberfläche. Nach Zugabe der Natronlauge bildet sich zunächst eine Suspension, gibt man auch noch das β -Cyclodextrin hinzu, entsteht eine klare Lösung. Die in der Lösung getränkten Baumwollproben zeigen auch nach der Wärmebehandlung keine sichtbaren Veränderungen. Die magentafarbene, alkalische Phenolphthalein-Lösung entfärbt sich auf den behandelten Baumwollproben, während bei unbehandelten Baumwollproben die rotviolette Farbe deutlich zu erkennen ist.

3 Versuchsauswertung

Da β -Cyclodextrin nicht reaktiv genug ist, um direkt an die Baumwollfaser gebunden zu werden, wird es zunächst derivatisiert. Als Anker-molekül wird das reaktive Cyanurchlorid verwendet, das in einem ersten Schritt mit Natronlauge umgesetzt wird. In der Reaktion greift das Hydroxid-Ion an einem positiv polarisierten Kohlenstoff-Atom in dem Cyanurchlorid an. Das Produkt Dichlortriazinyl-Natrium ist deutlich besser wasserlöslich.



Das Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin ist reaktiv genug, um mit Hydroxy-Gruppen der Baumwollfaser zu reagieren. Das chlosubstituierte Kohlenstoff-Atom im Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin ist so stark positiv polarisiert, dass hier eine nucleophile Substitution mit einer Hydroxy-Gruppe aus der Cellulose erfolgen kann.

Nachdem man nicht kovalent gebundenes Cyclodextrin aus den Baumwollproben ausgewaschen hat, kann der Stoff getestet werden. Ist die Textiloberfläche mit Cyclodextrin-Molekülen versehen, dann entfärbt sich die alkalische Phenolphthalein-Lösung sofort, da sich ein farbloser Cyclodextrin-Komplex mit dem Phenolphthalein-Dianion bildet

4 Tipps und Anmerkungen

Wenn man die getränkte Baumwollprobe zwischen Heizplatte und Ölbad erhitzt, kann es zu braunen Verfärbungen kommen, da sich das Cyclodextrin thermisch zersetzt. Dann muss die Zeit der Wärmeeinwirkung verkürzt werden. Einen Anhaltspunkt gibt das Zischen, das aufgrund der Wasserverdampfung zu hören ist. Wenn der größte Teil des Wassers verdampft ist, lässt das Zischen nach und man kann die Stoffprobe aus der Aluminiumfolie nehmen. Die Wärmebehandlung ist notwendig, um das Cyclodextrin-Derivat an der Baumwolloberfläche zu fixieren. Wäscht man ein in der Cyclodextrin-Lösung getränktes Baumwollstück mit Wasser aus und führt dann den Test mit der Phenolphthalein-Lösung durch, so bleibt die rotviolette Farbe sichtbar. Auch der Waschvorgang nach der Wärmebehandlung ist wichtig, da dann nicht fixiertes Cyclodextrin abgewaschen wird und den Test mit der Phenolphthalein-Lösung nicht verfälscht. Die gefertigten Baumwollproben können in dem Versuch 11 (Maskierung von Zigarettenrauch) eingesetzt und auf ihre Funktionsfähigkeit getestet werden.

Versuch 16: Wirt-Gast-Komplex mit thermochromen und photochromen Eigenschaften

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Schnappdeckelglas	γ -Cyclodextrin
Magnetrührer, Rührstäbchen	Spiropyran
Waage	Ethanol
Spatel	destilliertes Wasser
Glasfiltertiegel bzw. Büchnertrichter mit Filterpapier	
Saugflasche, Gucoring	
Wasserstrahlpumpe	
Exsikkator	
Lichtquelle z.B. Diaprojektor	
UV-Handlampe	
Heizplatte	

Die Herstellung des Komplexes benötigt sechs Stunden Rührzeit. Nachdem der Feststoff abgenutscht und getrocknet wurde, kann er ihm Unterricht eingesetzt werden. Die Untersuchung der thermochromen und photochromen Eigenschaften ist innerhalb von 15 Minuten durchführbar.

Die Chemikalie Spiropyran kann im Chemikalienhandel bestellt oder in einer einstufigen Synthese hergestellt werden.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Ein Gemisch aus 0,2 g γ -Cyclodextrin, 0,05 g Spiropyran, 3 mL Ethanol und drei Tropfen Wasser wird für sechs Stunden im Dunkeln gerührt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und dann unter Vakuum im Exsikkator im Dunkeln getrocknet.

Zur Untersuchung der photochromen und thermochromen Eigenschaften wird der Feststoff mit einem Spatel möglichst großflächig auf einem Filterpapier verteilt.

Um die thermochromen Eigenschaften des Feststoffes zu testen, legt man das Filterpapier auf die heiße Heizplatte und beobachtet die Veränderung beim Erwärmen und beim Abkühlen auf Raumtemperatur.

Das photochrome Verhalten wird mit verschiedenen Lichtquellen getestet. Dazu wird das Filterpapier in den Strahlengang des Diaprojektors gehalten. Es können auch Farbfilter eingesetzt werden. Bei der Untersuchung mit UV-Licht muss die Lampe unmittelbar über das Filterpapier gehalten werden.

Um die Wiederholbarkeit der Farbveränderungen im Licht zu testen, geht man am besten immer von der Farbe aus, die der Feststoff nach der Wärmebehandlung annimmt. Nach der Behandlung mit Licht kann der Feststoff durch Erwärmen und anschließendem Abkühlen wieder in die Ausgangsfarbe gebracht werden.

Das Stoffgemisch ist zu Beginn des Versuchs schwach gelb, verfärbt sich aber innerhalb der sechs Stunden magentafarben. Sowohl der Feststoff wie auch das Filtrat sind magenta gefärbt.

Erhitzt man den magentafarbenen Feststoff auf der Heizplatte, so verfärbt er sich blauviolett. Entfernt man das Filterpapier mit dem Feststoff von der Heizplatte, so nimmt der Komplex schon nach wenigen Sekunden wieder die Farbe Magenta an. Der Komplex hat im Dunkeln und im diffusen Tageslicht eine stark rosa Farbe, die im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit dem Diaprojektor verblasst und ins Gelbliche übergeht. Anders als die Farbveränderung beim Abkühlen geht der Feststoff nach der Bestrahlung mit Licht nur sehr langsam wieder in die Rosafärbung über. Bei Bestrahlung mit dem Licht der UV-Handlampe verfärbt sich der Feststoff leicht violett.

Zur Versuchsauswertung siehe Kap. 3.4.

Versuch 17: Herstellung eines Perlglanzshampoos

1 Materialien, Chemikalien, Zeitbedarf

Materialien	Chemikalien
Schnappdeckelgläser	Eis
Spatel	β -Cyclodextrin
Waage	Shampoo
Glasrührstab	z.B. <i>Balea Antihairbruch-Shampoo</i>
Becherglas	

Für die vorbereitenden Arbeiten müssen circa 10 Minuten eingeplant werden. Um einen deutlichen Perlglanz beobachten zu können, muss das Shampoo nach dem Einrühren von β -Cyclodextrin mindestens 30 Minuten ruhen.

2 Versuchsdurchführung und -beobachtung

Zu 20 mL Shampoo werden 1,25 g β -Cyclodextrin gegeben. Das Gemisch wird mit einem Glasstab gut verrührt, bis eine einheitliche Suspension entstanden ist. Das Gemisch sollte nicht kräftig geschüttelt werden, da die sich bildenden Blasen sonst den Eindruck des Perlglanzes trüben.

Um die Bildung des Perlglanzes zu beschleunigen, erwärmt man das Gemisch leicht und setzt das Schnappdeckelglas dann in Eiswasser.

Bei Verwendung des Shampoos *Balea Haircare Anti-Haarbruch-Shampoo* bildet sich innerhalb einer halben Stunde ein Perlglanz aus, der sich nach Tagen weiter verstärkt.

Zur Versuchsauswertung siehe Kap. 3.5.

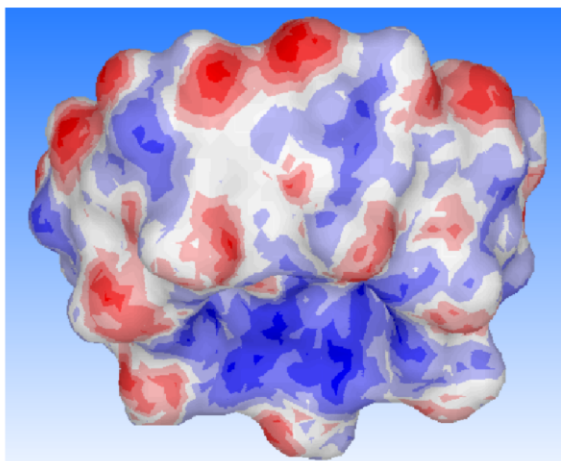
Anhang E: Arbeitsblatt zu Modell-Darstellungen des β -Cyclodextrin-Moleküls

1 Modell-Darstellungen des β -Cyclodextrin-Moleküls

Erkunden Sie die [Flash-Animation mit den Strukturmodellen des \$\beta\$ -Cyclodextrin-Moleküls](#) und beurteilen Sie jeweils, mit welchem(n) Modell-Typ(en) die genannte Eigenschaft am besten erklärt werden kann. Bewerten Sie die Nützlichkeit mit ++, + oder –.

	Form eines hohlen Kegelstumpfs	Cyclische Oligosaccharide	α -glykosidische Verknüpfung der Glucose-Einheiten	Stellen, an denen Wasserstoff-Brücken möglich sind	Ladungsverteilung im Molekül	Hydrophober Innenraum und hydrophile Außenseite
Stäbchen-Modell						
Oberflächen-Modell						
Oberflächen-Stäbchen-Modell						
Kugel-Stäbchen-Modell						
Kalotten-Modell						
Oberflächen-Modell mit elektr. Potential						

2 Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potential



β -Cyclodextrin-Molekül im Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potential

2.1 Welche Farbe entspricht erhöhter Elektronendichte? Begründen Sie.

2.2 Vergleichen Sie den Farbwechsel rot-blau an der Außenseite und an der Innenseite des Moleküls und erklären Sie damit die Eigenschaften hydrophil und hydrophob.

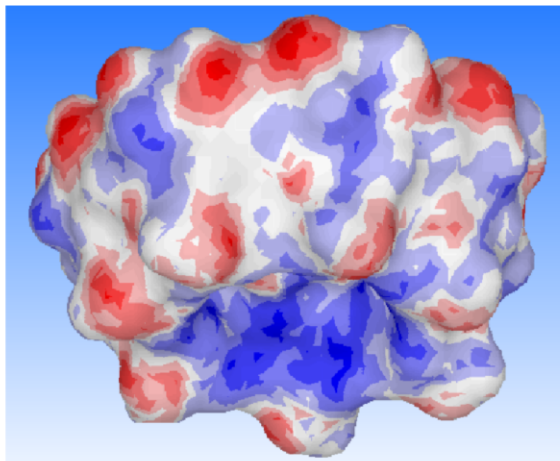
Lösung zum Arbeitsblatt

1 Modell-Darstellungen des β -Cyclodextrin-Moleküls

Erkunden Sie die [Flash-Animation mit den Strukturmodellen des \$\beta\$ -Cyclodextrin-Moleküls](#) und beurteilen Sie jeweils, mit welchem(n) Modell-Typ(en) die genannte Eigenschaft am besten erklärt werden kann. Bewerten Sie die Nützlichkeit mit ++, + oder –.

	Form eines hohlen Kegelsstumpfs	Cyclische Oligosaccharide	α -glykosidische Verknüpfung der Glucose-Einheiten	Stellen, an denen Wasserstoff-Brücken möglich sind	Ladungsverteilung im Molekül	Hydrophober Innenraum und hydrophile Außenseite
Stäbchen-Modell	-	++	++	++	-	-
Oberflächen-Modell	++	-	-	-	-	-
Oberflächen-Stäbchen-Modell	+	+	+	+	-	-
Kugel-Stäbchen-Modell	-	+	++	+	-	-
Kalotten-Modell	+	+	-	+	-	-
Oberflächen-Modell mit elektr. Potential	++	-	-	++	++	++

2 Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potential



β -Cyclodextrin-Molekül im Oberflächen-Modell mit elektrostatischem Potential

2.1 Welche Farbe entspricht erhöhter Elektronendichte? Begründen Sie.

Die Farbe rot entspricht erhöhter Elektronendichte im Molekül, weil sie immer dort auftaucht, wo elektronegative Sauerstoffatome in stark polarisierten Hydroxy-Gruppen vorkommen.

2.2 Vergleichen Sie den Farbwechsel rot-blau an der Außenseite und an der Innenseite des Moleküls und erklären Sie damit die Eigenschaften hydrophil und hydrophob.

Der Farbwechsel rot-blau ist an der Außenseite ausgeprägt, d.h. der Wechsel zwischen partieller, positiver und partieller, negativer Ladung tritt häufig auf. Das macht die Außenseite hydrophil. Die Innenseite erscheint fast ausschließlich einfarbig (blau) und ist daher weitgehend unpolar. Das korreliert mit der hydrophoben Eigenschaft der Innenseite.

Anhang F: CD-ROMs

In hinteren Einband der Arbeit befindet sich die CD-ROM „Didaktische Silicon Dokumentation“ mit der Ergänzung zu Cyclodextrinen.

Die zweite CD-ROM enthält die aktuelle Version der in Kap. 3.6.3.1 beschriebenen Flash-Animation zu „Wirt-Gast-Komplexen mit Cyclodextrinen“ sowie die Dissertation als pdf-Dokument.

Die Inhalte beider CD-ROMs befinden sich auf dem Hochschulschriftenserver der Bergischen Universität Wuppertal und können von dort heruntergeladen werden.

Sie finden diese unter

<http://elpub.bib.uni-wuppertal.de/edocs/dokumente/fbc/chemie/diss2009/krees>. □□