



# Reader

Mit Hintergrundinformationen zum Thema

# Cyclodextrine

für Grundschullehramt-Studierende

## Inhaltsverzeichnis

1.	Was ist ein Cyclodextrin?	S. 2
2.	Eigenschaften der Cyclodextrine	S. 3
3.	Komplexbildung	S. 4
4.	Anwendungen von Cyclodextrinen	S. 5
4.1	Pharmazie	S. 6
4.2	Kosmetik	S. 7
4.3	Nahrungsmittel	S. 8
4.4	Haushalt	S. 9

## 1. Was ist ein Cyclodextrin?

Cyclodextrine bestehen aus mehreren Glucosemolekülen, die ringförmig miteinander verbunden sind. Einen Ring aus sechs Glucoeseinheiten nennt man  $\alpha$ -Cyclodextrin, den aus sieben  $\beta$ -Cyclodextrin und den aus acht  $\gamma$ -Cyclodextrin. Diese Ringgrößen bilden sich bevorzugt, da bei ihnen die Spannung innerhalb des Rings sehr klein ist. Die Struktur der Glucoseringe ist konisch. Da die Glucose zur Stoffklasse der Zucker gehört, bezeichnet man Cyclodextrine deshalb auch als „molekulare Zuckertüten“.

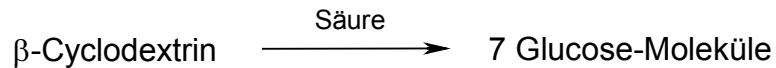


Durch die Anordnung der Glucoesemoleküle im Cyclodextrin ergibt sich im Inneren ein wasserabweisender (hydrophober) Hohlraum. Im Gegensatz dazu ist das Äußere des Cyclodextrins wasserliebend (hydrophil).

In reiner Form hergestellt wurden die Cyclodextrine erstmals 1891. Seit über 50 Jahren ist ihre Funktion bekannt, aber erst seit etwa 30 Jahren werden Cyclodextrine und ihre Anwendungen intensiver erforscht.

## 2. Eigenschaften der Cyclodextrine

In basischen Lösungen sind Cyclodextrine stabil. In sauren Lösungen dagegen werden sie in die einzelnen Glucoseeinheiten zersetzt (hydrolysiert), z.B.:



Ein Zuckernachweis (z.B. Fehlingsche Probe), der bei Cyclodextrinen auf Grund der Bindungen zwischen den Glucoseeinheiten negativ verläuft, zeigt folglich nach der Spaltung mit Säure ein positives Ergebnis.

Cyclodextrine besitzen keine festen Schmelzpunkte. Sie sind bis etwa 200 °C stabil. Darüber beginnen sie sich zu zersetzen. Die Zersetzungsprodukte sind typisch für Zucker: Kohlenstoff und Wasser.

Wegen ihrer wasserliebenden Hülle sind Cyclodextrine relativ gut wasserlöslich. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur.

Um die Eigenschaften der Cyclodextrine zu verbessern, z. B. ihre Wasserlöslichkeit oder ihre Reaktivität zu erhöhen, können die Cyclodextrine chemisch verändert werden. Man kann aus ihnen viele ähnliche Stoffe herstellen. Solche ähnlichen Stoffe bezeichnet man auch als Derivate. Während sich von unverändertem  $\beta$ -Cyclodextrin bei 25 °C in 100 ml Wasser nur etwa 1,85 g lösen, existiert ein Derivat, von dem sich unter gleichen Bedingungen 300 g lösen lassen, also mehr als das 150-fache.

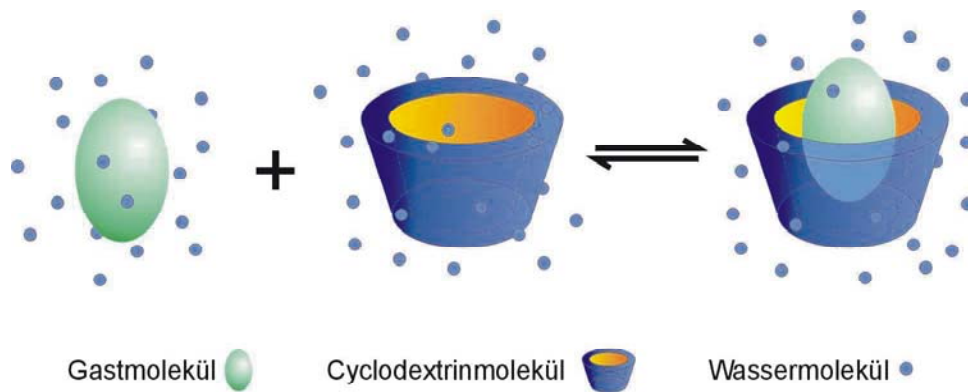
Unveränderte Cyclodextrine rufen keine Haut- und Augenempfindlichkeit hervor. Auch Untersuchungen zu Einatmen, Erbgutveränderung etc. haben keine negativen Effekte ergeben. Daher gelten diese Cyclodextrine als relativ sicher bei oraler oder nasaler Einnahme. Sie gelangen so nicht in die Blutbahn des Menschen, sondern werden unverändert wieder ausgeschieden.  $\beta$ -Cyclodextrin darf aber keinesfalls intravenös gegeben werden, da es in Verbindung mit Cholesterin Niederschläge bildet, die zur Verstopfung von Blutgefäßen führen könnten.

In Deutschland darf  $\beta$ -Cyclodextrin seit November 2000 zu technologischen Zwecken als Zusatzstoff in Lebensmitteln verwendet werden.

### 3. Komplexbildung

Cyclodextrine können mit anderen Molekülen Komplexe bilden. Das bedeutet, dass Moleküle, die von ihrer Größe und Geometrie in den Hohlraum des Cyclodextrins passen, sich in diesen einlagern können. Man spricht in diesem Fall auch von einer Wirt-Gast-Beziehung. Dabei ist das Cyclodextrin der Wirt und das Molekül, das sich einlagert, der Gast.

Die Abbildung zeigt schematisch den Vorgang bei der Komplexbildung in Gegenwart von Wasser.



Man kann bei der Bildung des Komplexes mehrere Schritte annehmen:

Zunächst nähert sich das Gastmolekül an. Dann werden die Wassermoleküle aus dem Hohlraum entfernt. Nun bilden sich Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast aus und das Gastmolekül lagert sich in den Hohlraum ein.

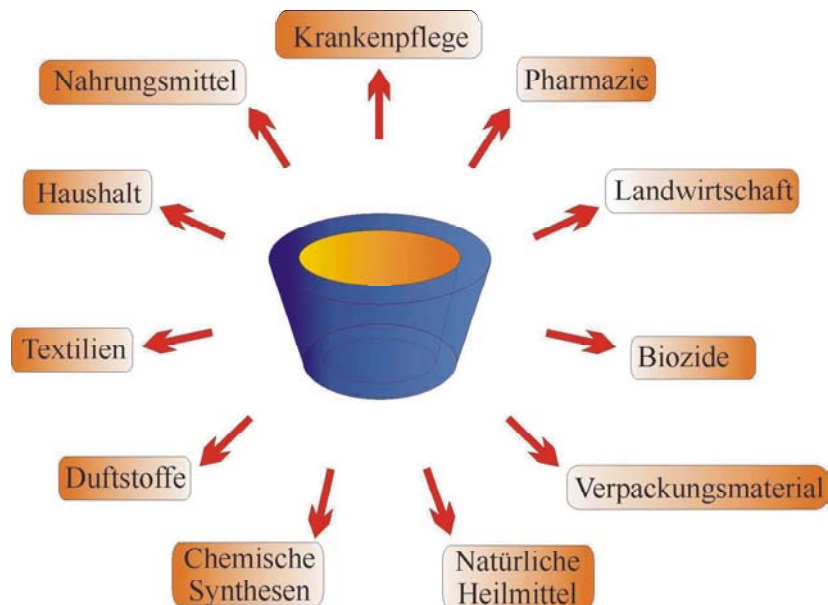
Ein solcher Komplex würde sich jedoch nicht „freiwillig“ ausbilden, wenn nicht ein Energiegewinn für die beteiligten Substanzen damit verbunden wäre. In diesem Fall ist die treibende Kraft der Komplexbildung der Austausch der Wassermoleküle gegen das Gastmolekül. Dieses besitzt meist wasserabweisende Eigenschaften. Es kann also wesentlich günstigere Wechselwirkungen mit dem ebenfalls wasserabweisenden Innenraum des Cyclodextrins aufbauen als die Wassermoleküle. Somit wird ein Zustand mit geringerer Energie erreicht. Normalerweise lagert sich genau ein Gastmolekül in das Cyclodextrin ein, das Verhältnis Wirt:Gast ist also 1:1. Natürlich wird die Komplexbildung durch verschiedene Faktoren wie z. B. die Art des Cyclodextrins, Konzentration, Temperatur usw. beeinflusst.

Bei der Auflösung des Komplexes finden die umgekehrten Vorgänge statt. Folglich ist für diese Reaktion eine gewisse Menge Wasser erforderlich. Wenn die Konzentration

des Wassers um den Käfig sehr groß ist, so steigt seine Wirksamkeit gegenüber dem Gastmolekül. Dieses verlässt dann trotz der Energiebarriere das Cyclodextrinmolekül. Da in diesem Fall die Konzentration der Gastmoleküle sehr klein ist, ist es unwahrscheinlich, dass sich ein Wirt- und ein Gastmolekül erneut „finden“ und einen Komplex ausbilden.

## 4. Anwendungen von Cyclodextrinen

Aus der Eigenschaft der Cyclodextrine, mit Gastmolekülen Wirt-Gast-Komplexe bilden zu können, ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungsbereichen, die in folgendem Schema im Überblick dargestellt werden. Einige Anwendungsgebiete werden anschließend näher erläutert.



## 4.1 Pharmazie

Im Bereich der Pharmazie sind Cyclodextrine von großer Bedeutung und erfüllen verschiedene Funktionen.

Viele Wirkstoffe sind schlecht wasserlöslich. Sie können jedoch in Cyclodextrine eingelagert werden, welche sich wegen ihrer wasserliebenden Hülle wiederum selbst gut in Wasser lösen. Der Wirkstoff kann so im menschlichen Körper, der überwiegend aus Wasser besteht, wesentlich besser verteilt werden. Durch das „Einfangen“ des Wirkstoffs kann dieser außerdem nicht chemisch verändert werden, bevor er den Ort seiner Wirksamkeit erreicht hat. Auch nachteilige Geruchs- oder Geschmackseffekte können durch die Komplexierung vermindert oder aufgehoben werden.

Ein weiterer Vorteil ist das Vermeiden von Wechselwirkungen zweier Wirkstoffe, da diese durch die Einkapselung nicht miteinander in Verbindung treten können.

Außerdem kann durch die Komplexierung einiger Wirkstoffe eine langsame Abgabe über einen längeren Zeitraum erreicht werden (z. B. Vitamin-Präparate).

Vom technischen Gesichtspunkt her ist interessant, dass die komplexierten Wirkstoffe oft chemisch stabiler sind als die reinen Wirkstoffe. Als Pulver sind sie außerdem leichter zu handhaben und zu dosieren als Flüssigkeiten. Damit ergeben sich für die Pharmaunternehmen u. a. verminderte Verpackungs- und Lagerungskosten.

### **Beispiele**

#### a) Knoblauchpillen

In Knoblauchpillen werden Cyclodextrine eingesetzt, um den unangenehmen Geruch des antibakteriell wirkenden Knoblauch-Wirkstoffs Allicin zu maskieren. In Deutschland werden z. B. unter dem Namen „Tegra“ von der Firma *Hermes* Knoblauchtabletten vertrieben, die  $\beta$ -Cyclodextrin enthalten.

#### b) Ibuprofen

Ibuprofen ist ein entzündungshemmendes Schmerzmittel. Es ist in Wasser schwer löslich. Seine Löslichkeit und damit seine Verfügbarkeit im menschlichen Körper kann in einem Cyclodextrin-Komplex deutlich erhöht werden.

c) Nitroglycerin

Nitroglycerin ist ein wichtiger Wirkstoff gegen *Angina pectoris*. Es ist aber ein Explosivstoff und auch in hohen Verdünnungen sehr instabil. Der  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplex mit Nitroglycerin jedoch ist explosions sicher.

## 4.2 Kosmetik

In kosmetischen Zubereitungen werden Cyclodextrine u. a. dazu verwendet, unangenehm riechende Stoffe zu maskieren. Andererseits dringen komplexierte Wirkstoffe tiefer in die Haut ein als nicht komplexierte Wirkstoffe.

### **Beispiele**

a) Selbstbräuner

Der Wirkstoff, der in Selbstbräunern die Reaktion zwischen UV-Licht und Haut imitiert, ist wasserabweisend und instabil. Dies führt dazu, dass solche Kosmetika nicht lange haltbar sind und nach einiger Zeit unangenehm riechen. Außerdem entstehen beim Auftragen auf die Haut Zwischenprodukte, die einen stechenden und teerigen Geruch besitzen.

Hier kommt das  $\gamma$ -Cyclodextrin ins Spiel: Es dient dazu, die entstehenden übel riechenden Moleküle zu komplexieren. Dadurch wird die Anwendung angenehmer, und das Produkt bekommt eine längere Haltbarkeit.

b) Zahnpasta

Zahnpasta, die einen mit einem  $\beta$ -Cyclodextrin komplexierten Geschmacksstoff, einen zweiten Geschmacksstoff und unkomplexiertes  $\beta$ -Cyclodextrin enthält, könnte ihren Geschmack während des Gebrauchs ändern. Sie könnte so die angemessene Zeit für das Zähneputzen anzeigen.



### 4.3 Nahrungsmittel

Für die Anwendung von Cyclodextrinen in Nahrungsmitteln kann es viele Gründe geben:

Mit ihnen kann man Lagerungsproblemen abhelfen, da sich empfindliche Lebensmittel durch Komplexierung vor Zersetzung schützen lassen.

Schädliche und unerwünschte Komponenten können durch vorherige Komplexierung leichter entfernt werden. Demgegenüber können wertvolle Komponenten aus dem Rohmaterial extrahiert und dann dem Nahrungsmittel zugefügt werden, um es aufzuwerten. Zudem besteht die Möglichkeit, unangenehme Duft- und Geschmacksstoffe zu neutralisieren. Andererseits werden Cyclodextrine z. B. in Kaugummis verwendet, um ihren Geschmack beim Kauen länger zu erhalten.

Technisch ist vorteilhaft, dass Inhaltsstoffe den Nahrungsmitteln genau dosiert zugegeben werden können, da die Verarbeitung als Pulver die Dosierung erleichtert.

#### **Beispiele**

##### a) Aromastoffe

Fast alle Nahrungsmittel enthalten Aromastoffe. Ihre Mengen konstant zu halten, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Nahrungsmittelherstellung und –verarbeitung ist aufwändig. Die Rohmaterialien haben wechselnde Zusammensetzung, ihr Aroma ist von vielen Faktoren abhängig wie z. B. von der Verarbeitung, der Fruchtreife, den Lagerbedingungen usw.. Lange Lagerzeiten führen zu Aromaverlust und anderen unerwünschten Veränderungen der Frischwaren.

Mit Cyclodextrinen gelingt es, die empfindlichen, frischen Produkte schnell und verlustarm zu verarbeiten und daraus pulverförmige, stabile Komplexe von gleichbleibender Qualität herzustellen. Dabei ergeben sich eine Reihe von Vorteilen: Weitere Aromastoffe können verfügbar gemacht werden, Aromastoffe werden länger haltbar, eine einfache Handhabung als Pulver wird ermöglicht und Verdauungsproblemen kann vorgebeugt werden.

b) Zigarren und Zigaretten

Tabakaromen werden üblicherweise direkt mit dem Tabak gemischt, doch verdampfen diese leichtflüchtigen Substanzen während der Lagerzeit nach und nach. Als Cyclodextrinkomplex verbleiben sie im Tabak und werden erst bei der Verbrennung frei gesetzt. So kann z. B. Menthol in Mentholzigaretten fixiert werden.

Imprägniert man Zigarettenfilter mit Cyclodextrinen, dann halten diese ein Mehrfaches der Teer- und Nikotinmengen zurück, als unbehandelte Filter aufnehmen können.

c) Entfernen von Bitterstoffen

Lässt man Kaffee bei 90 °C acht Stunden lang ohne und mit 2 g  $\beta$ -Cyclodextrin stehen und probiert anschließend, so stellt man fest, dass der Kaffee mit  $\beta$ -Cyclodextrin im Gegensatz zum anderen kaum bitter schmeckt, da die entstehenden Bitterstoffe komplexiert wurden.

d) Cholesterinreduzierte Lebensmittel

Mit  $\alpha$ -Cyclodextrin und  $\beta$ -Cyclodextrin kann aus Lebensmitteln wie Butter oder Käse Cholesterin entzogen werden.

## 4.4 Haushalt

### **Beispiele**

a) Duftstoffe in Waschmitteln

Große Firmen in der Kosmetik-Branche sind sehr daran interessiert, die Vorlieben ihrer Kunden für bestimmte Duftnoten herauszufinden, da z. B. Sauberkeit, Frische und Weichheit (mehr oder weniger unbewusst) mit bestimmten Düften in Verbindung gebracht werden.

Cyclodextrine helfen auf zweierlei Weise diese Parfüme zu stabilisieren. Sie haften besser auf den Fasern als freies Parfümöl und werden weniger leicht ausgewaschen. Außerdem bleiben die Moleküle der Parfümbestandteile in den Cyclodextrin-Käfigen sehr lange erhalten.

Ein allgemein bekanntes Beispiel ist die Verwendung von Cyclodextrinen in Textilerfrischern wie dem viel umworbenen *Fébreze*.

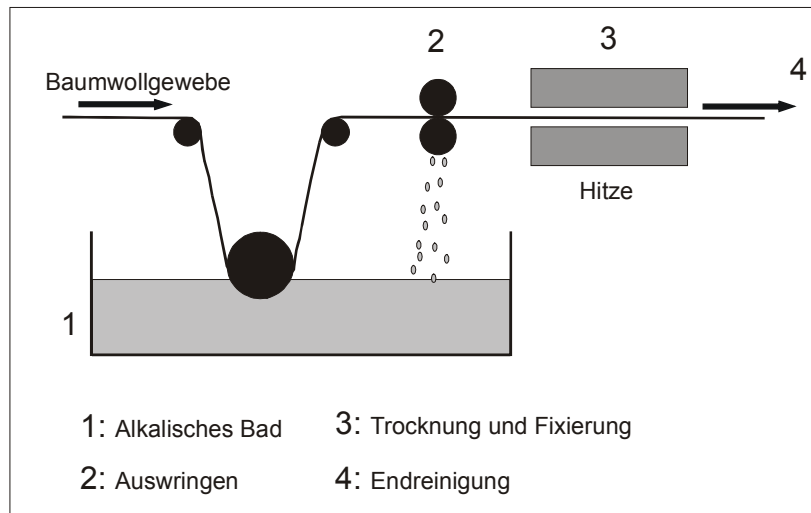


#### b) Textilien

In der Textilbranche forscht man daran, Cyclodextrine an Fasern zu fixieren, um sich ihre Komplexierungseigenschaften zur langsamen Abgabe von Duftstoffen bzw. Aufnahme von mikrobiellen Ausscheidungsprodukten in Folge des Schwitzens zu Nutze zu machen. Außerdem können mit ihrer Hilfe u. a. insektenabweisende Mittel, UV-Absorber und medizinische Wirkstoffe am Textil verankert werden.

Möchte man Cyclodextrine dauerhaft auf Kleidungsstücke aufbringen, müssen sie chemisch an die Fasern der Stoffe gebunden werden. Da die Cyclodextrine selbst nicht mit den Fasermaterialien reagieren, werden zunächst reaktive Cyclodextrin-Derivate hergestellt.

In einem Tauchbad wird ein solches Derivat dann chemisch an die Stofffaser gebunden. Als Fasern eignen sich sowohl Baumwolle wie synthetische Polyamid-Fasern. Nachdem es durch Hitzeeinwirkung auf dem Stoff fixiert wurde, kann das überschüssige Cyclodextrin einfach ausgewaschen werden.



Verfahren zur Fixierung von Cyclodextrinen an Baumwollstoffen

Die auf den Textilfasern fixierten Cyclodextrinmoleküle können genutzt werden, um Gerüche aufzunehmen oder Duftstoffe nach und nach abzugeben. Beim Wäschewaschen lassen sich die von ihnen aufgenommene Geruchsstoffe, z. B. aus Zigarettenrauch und Schweiß, entfernen. Die Hohlräume der Cyclodextrinmoleküle können dann wieder neue Stoffe aufnehmen. Andererseits können die Textilien durch Eintauchen oder Besprühen mit diversen Duftstoffen „aufgeladen“ werden.

Neben Duftstoffen können auch antimikrobiell wirkende Substanzen aufgebracht werden. Diese können bei Feuchtigkeitszutritt über einen langen Zeitraum abgegeben werden. Je mehr Feuchtigkeit zutritt, desto mehr Substanz wird frei. So „reagiert“ der Stoff auf wechselnde Bedingungen.

Beispiele für die Verwendung derart veredelter Textilien sind T-Shirts, Bettwäsche, Dekorstoffe, etc..

## **Literaturverzeichnis**

GRÖGER, M., KRETZER, E. K., WOYKE, A.: Reader mit Hintergrundinformationen zum Thema Cyclodextrine. Didaktik der Chemie an der Universität Siegen, Juli 2001

(<http://www.science-forum.de>)

## **Danksagung**

Unser Dank gilt Herrn Dr. Martin Gröger und seinen Mitarbeitern am Institut für Didaktik der Chemie an der Universität Siegen für die Bereitstellung von Literatur und Versuchsvorschlägen sowie ihre sonstige Mitarbeit.