

---

# 1 Themenstellung

Die Löslichkeit in Wasser von Soluten<sup>1</sup> wie Cyclodextrin wird maßgeblich von der Struktur der Makromolekülen bestimmt, doch auch die Anordnung der umgebenden Wassermoleküle spielt eine wesentliche Rolle. Anlass dieser Untersuchung wässriger Lösungen von methylierten Cyclodextrinen mit bekannter Struktur mittels FTIR-Spektroskopie waren die besonderen Eigenschaften dieser Solute. Die Analyse der FTIR-spektroskopischen Charakteristiken von Wassermolekülen gilt als eine sensitive, lang benutzte Methode; es sollten mit ihrer Hilfe Aussagen über die spezielle Struktur von Wasser in direkter Umgebung von Cyclodextrin-Molekülen im Unterschied zum Rest der Lösung gefunden werden.

## 1.1 Motivation

Ausgangspunkt der Studie war die spezielle Löslichkeit von Cyclodextrin, einer ringförmigen Kohlen-Wasserstoff-Verbindung aus  $\alpha(1-4)$  verbundenen D-Glukose-Einheiten. Die Alpha-, Beta- bzw. Gamma-Cyclodextrin genannten Moleküle enthalten sechs, sieben bzw. acht Glukosereste pro Ring. Interessanterweise zeigt Cyclodextrin bei zwei- bzw. dreifacher Methylierung der drei OH-Gruppen pro Glukoseeinheit ein inverses Löslichkeitsverhalten. Dadurch ist methyliertes Cyclodextrin besser in kaltem als in warmem Wasser löslich. Ein solches Verhalten steht vermutlich im Zusammenhang mit der Hydrathülle solcher Cyclodextrin-Arten (Aree *et al.* 1999c), bei der Wassermoleküle rund um das Makromolekül spezifisch angeordnet und über Wasserstoffbrücken vernetzt sind. So zeigten die Kristallstrukturen von methylierten Cyclodextrin-Derivaten je nach Kristallisationstemperatur unterschiedliche und besondere Anordnungen von Hydratwassermolekülen (Aree *et al.* 2000b).

Die Infrarot-Spektroskopie stellte eine gut geeignete Methode zur Untersuchung von Cyclodextrin in wässriger Lösung bzw. von Wassermolekülen (in Hydrathüllen) dar, wobei sich für diese Arbeit zwei Aspekte als essentiell erwiesen hatten. Zum einen führten Schwingungen der Wassermoleküle zu sehr starken Absorptionsbanden im infraroten Wellenzahlbereich, d. h. die messtechnische Herausforderung bestand in der reproduzierbaren Verwendung von Küvetten mit Schichtdicken im Mikrometerbereich. Andererseits sollten die spektroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels Wasser sowohl in der

---

<sup>1</sup> zu lat. *solvere* „lösen“, d. h. *solvens* „lösend“ und *solut(us est)* „der zu lösende“

Umgebung des Cyclodextrins als auch fernab von den gelösten Molekülen im Bulkbereich differenziert werden, was eine entsprechende Messanordnung notwendig machte.

### **1.2 Realisierung**

Zur Durchführung der Messungen wurde der Messaufbau eines FTIR-Spektrometers IFS 66 (Bruker Saxonia Analytik) mit einer speziellen, temperierbaren Küvettenhalterung erweitert. Dadurch konnten zeitnahe Differenzspektren konzentrierter wässriger Cyclodextrin-Lösungen gegen Wasser aufgenommen werden, bei denen die Schichtdicken der Proben- und Referenzküvetten im Mikrometerbereich reproduzierbar abgestimmt blieben. Somit sollten die spektralen Beiträge des Bulkwassers vollständig kompensiert und allein die spezifischen spektralen Beiträge der Wassermoleküle in der Hydrathülle der Cyclodextrin-Moleküle registriert werden.

Der erste Schritt dieser Arbeit war die systematische Variation der Cyclodextrin-Konzentrationen, um die für das jeweilige Cyclodextrin-Derivat im gegebenen Aufbau optimale Kompensation zu ermitteln. Die Studien umfassten außerdem die Temperaturabhängigkeit der Spektren. Die wasserfreien IR-Spektren der Proben in KBr-Presslingen halfen, den spektroskopischen Beitrag des Cyclodextrins von den Anteilen der Wassermoleküle zu unterscheiden.

Als Erweiterung der Untersuchung wurden weitere Stoffverbindungen in wässriger Lösung ausgewählt. D-Glukose und methylierte Glukose waren interessant, weil sie nicht die Ringstruktur des Cyclodextrins besaßen. Von den Verbindungen Dimethylsulfoxid (DMSO), Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Trimethylamin sind in Lösung jeweils unterschiedliche Eigenschaften der Hydrathüllen veröffentlicht worden, so dass die FTIR-Spektren zum Vergleich heran gezogen werden sollten.

---

### **1.3 Aufbau der Dissertation**

Der erste Teil der folgenden Darstellung befasst sich mit den Vorkenntnissen zu methylierten Cyclodextrinen in wässriger Lösung. Diese umfassen eine Übersicht über die veröffentlichten Kristallstrukturen von Cyclodextrin und methyliertem Cyclodextrin (2.1), eine Einführung über das Lösungsmittel Wasser als Struktur gebendes Element (2.2) sowie einen Überblick über die publizierten spektroskopischen Eigenschaften wässriger Lösungen (2.3).

In einem weiteren Teil werden die von uns ergänzte Messapparatur vorgestellt sowie die verwendeten Methoden und Materialien aufgelistet (3).

Es folgt eine Darstellung der spektroskopischen Ergebnisse. Diese beinhaltet die Spektren von Wasser (4.1), von Cyclodextrin-Lösungen systematisch nach Methylierungsgrad (4.2 und 4.3) und von Lösungen der ausgesuchten Verbindungen (4.4). Ein Abschnitt ist der Zerlegung der FTIR-Spektren in Einzelkomponenten sowie der Abschätzung der Anzahl von Wassermolekülen in der Hydrathülle anhand der Ergebnisse gewidmet (4.5).

Eine Diskussion fasst die gefunden Resultate aus der Analyse der Differenzspektren und ihrer Zerlegung in einzelne Komponenten zusammen (5).

