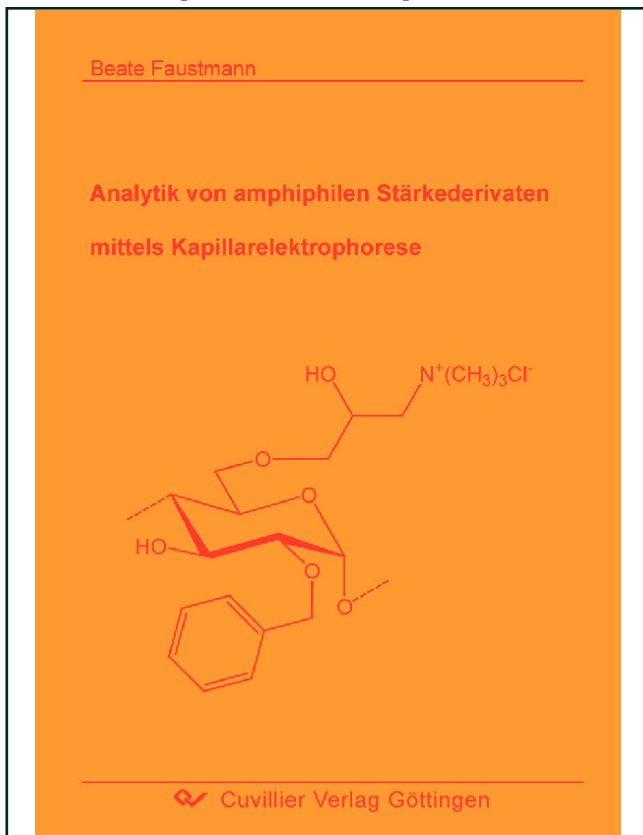




Beate Faustmann (Autor)  
**Analytik von amphiphilen Stärkederivaten mittels  
Kapillarelektrophorese**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1499>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

## 1. Einleitung

### 1.1. Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die einer Verwendung im sogenannten Non-food-Bereich zugeführt werden. Ihre Produktion gehört neben der Nahrungsmittelherstellung zu den Hauptaufgaben der Landwirtschaft. Die Verdrängung landökonomischer Erzeugnisse, die nicht der Ernährung und Tierfütterung dienen, begann erst Mitte des neunzehnten Jahrhunderts insbesondere durch Kohle und seit den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts verstärkt durch Erdöl. Neue Bedeutung bekamen die nachwachsenden Rohstoffe in den 1970er Jahren durch die Ölkrise und die Erkenntnis, dass das Vorkommen fossiler Rohstoffe begrenzt ist [1]. Nicht nur die Rohstoffknappheit und ökonomische Aspekte, sondern auch ökologische Gründe haben verstärkt das Interesse von Öffentlichkeit, Politik und Industrie an nachwachsenden Rohstoffen für die chemische Industrie geweckt. Ein wichtiger Auslöser hierfür ist der negative Einfluss fossiler Rohstoffe auf den globalen CO<sub>2</sub>-Haushalt. Die energetische Verwertung nachwachsender Rohstoffe hingegen setzt nur soviel CO<sub>2</sub> frei, wie beim Wachstum der Pflanzen aus der Atmosphäre aufgenommen wurde.

Die auf Grund der anhaltenden Überschussproduktion auf den Agrarmärkten stillgelegten Ackerflächen fanden durch Energie- und Industriepflanzenbau neue Verwendung [2]. Im Jahr 2000 wurden in Deutschland auf rund 680.000 ha nachwachsende Rohstoffe angebaut. Das entspricht einem Anteil von ca. 6 % der gesamten Anbaufläche.

Die größte Bedeutung als nachwachsende Rohstoffe in der chemischen Industrie haben die natürlichen Fette und Öle, die in Deutschland im wesentlichen aus Raps, Sonnenblumen und Leinsamen gewonnen werden [3]. Rund 46 % der von der Industrie genutzten nachwachsenden Rohstoffe entfallen auf Kohlenhydrate (s. Abb. 1-1). Andere landwirtschaftlich erzeugte Produkte wie Farbstoffe, Duft- und Aromastoffe oder Proteine spielen mengenmäßig eine untergeordnete Rolle.

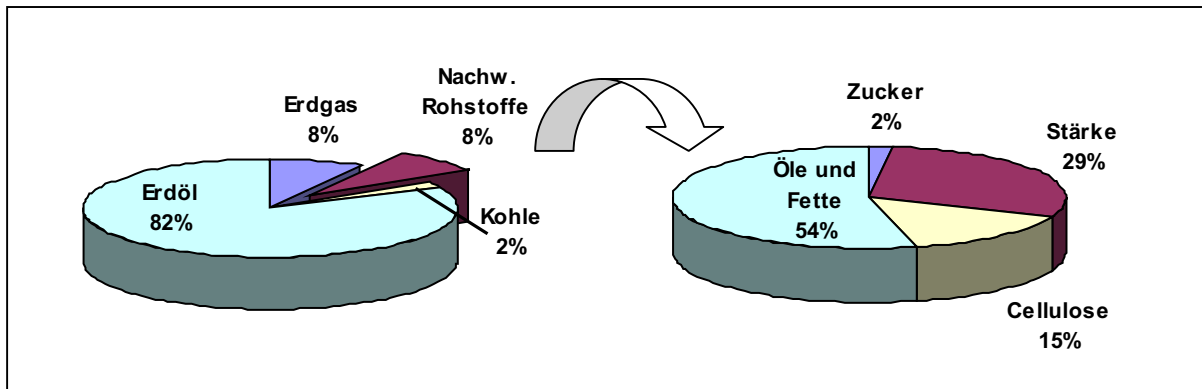


Abb. 1-1: Rohstoffe für die chemische Industrie in Deutschland [4]

Von den jährlich rund 200 Mrd. t durch Photosynthese erzeugter Biomasse bilden die Kohlenhydrate mit ca. 95 % den größten Anteil. Von der Menschheit werden davon lediglich 3 % genutzt, während der Rest verrottet und auf natürlichem Wege recycelt [5]. Die von der chemischen Industrie weltweit am meisten genutzten Kohlenhydrate sind Cellulose und Stärke.

Stärke wird in erster Linie aus Kartoffeln, Getreide, Mais oder Reis gewonnen. Der größte Teil der industriell genutzten Stärke wird von der Papierindustrie in nativer Form als Bindemittel, Klebstoff für Pappen oder als Hilfsstoff zur Verbesserung verschiedener Papiereigenschaften wie Steifigkeit, Glanz oder Bedruckbarkeit verwendet. Modifizierte Stärken wie Stärkeacetat oder Hydroxypropylstärke dienen bevorzugt als Verdicker in Lebensmitteln und im Non-food-Bereich wie die analogen Cellulosederivate als Hilfsstoffe in der Textil- und Papierindustrie [6]. Benzylierte Stärke ist wie Benzylcellulose thermoplastisch verarbeitbar, aber wegen der niedrigen Zersetzungstemperatur hierfür weniger geeignet [7].

## 1.2. Native Stärke

Das am zweithäufigsten industriell verwendete Polysaccharid ist Stärke, die den höheren Pflanzen als Reservopolysaccharid dient. Sie besteht aus den beiden Makromolekülen Amylose und Amylopektin, die aus  $\alpha$ -1,4-verknüpften Glucosemolekülen aufgebaut sind [8]. Das Amylopektin unterscheidet sich von der Amylose durch eine zusätzliche  $\alpha$ -1,6-Verzweigung (s. Abb. 1-2), die etwa alle 20 Glucoseeinheiten entlang der Hauptkette auftritt.

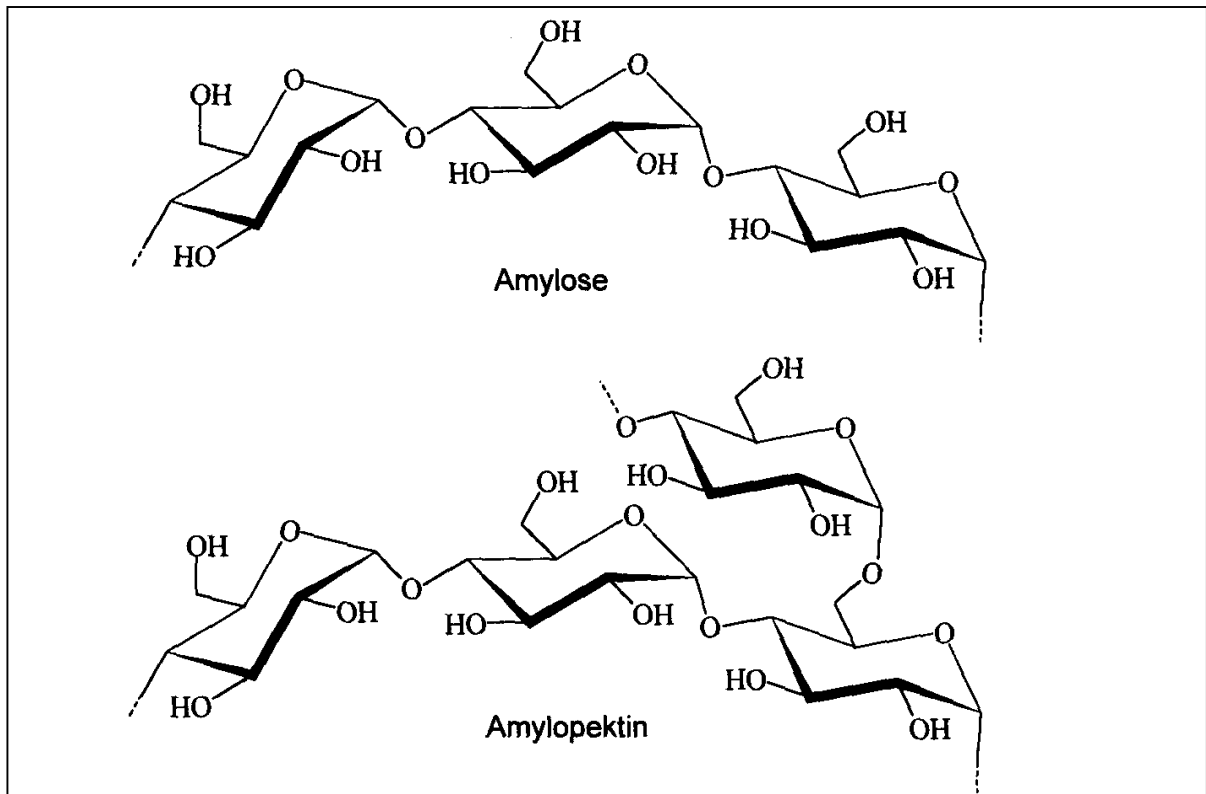


Abb. 1-2: Ausschnitt aus einem Stärkemolekül

Aufgrund der  $\alpha$ -1,4-Bindung bilden beide Polymere der Stärke spiralförmige Bereiche aus, die im festen Zustand als Doppelhelix vorliegen. Es gibt sowohl links- als auch rechtsgängige Helices, von denen die linksgängigen energetisch leicht bevorzugt sind. Stärke liegt in halbkristallinen Körnern vor, in denen amorphe und halbkristalline Bereiche, die sogenannten Wachstumsringe, alternieren (s. Abb. 1-3). Die halbkristallinen Wachstumsringe setzen sich wiederum aus amorphen und kristallinen Lamellen zusammen. Die kristalline Schicht wird durch die helikale Anordnung der A-Ketten des Amylopektinmoleküls gebildet. Die Amylose wird nach *Jenkins* und *Donald* [9] schichtübergreifend eingelagert und bildet Cokristallite mit den A-Ketten der Amylopektinmoleküle. Dies induziert anscheinend eine Verbreiterung der kristallinen und eine Verengung der amorphen Region.

Die Elektronenmikroskopie war in der Vergangenheit die beste Möglichkeit, um die übermolekulare Struktur der Stärkemoleküle im Stärkekorn zu untersuchen. Allerdings ist diese Methode mit chemischen und enzymatischen Modifikationen und Vorbehandlungen der Stärken verbunden. Atomic Force Microscopy (AFM) dagegen, eine Methode, die sich in den 90iger Jahren etabliert hat, erlaubt die Untersuchung der übermolekularen Stärkekornstruktur im nativen, unbehandelten Stärkekorn.

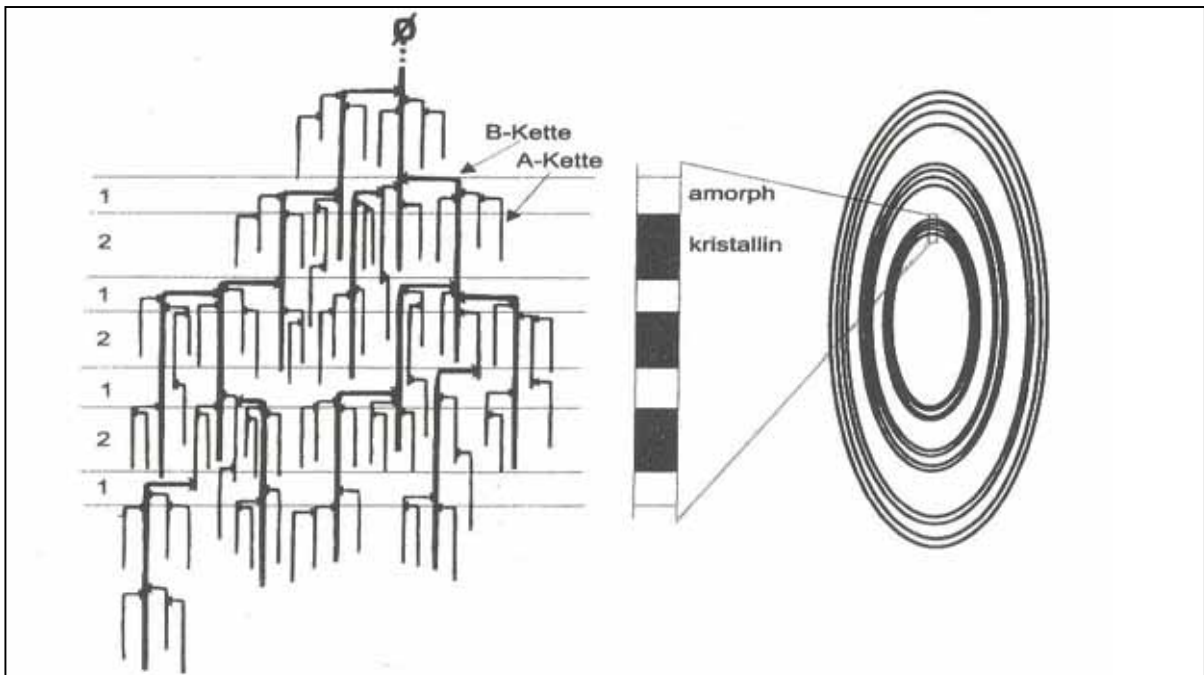


Abb. 1-3: Clustermodell der Amylopektinstruktur [9]

Stärken enthalten je nach Herkunft außer Amylose und Amylopektin Fette, Fettsäuren, Proteine und Mineralstoffe bis zu einem Anteil von 0,9 %. Der Amyloseanteil beträgt je nach Stärkeart 14-27 %, der Rest besteht aus Amylopektin. Extremfälle sind Wachsmais mit 1 % und Amylomais mit bis zu 85 % Amylose [10].

Ringförmige Abbauprodukte der Stärke stellen die Cyclodextrine dar. Diese cyclischen Oligosaccharide bestehen aus  $\alpha$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen. Sie werden im Allgemeinen aus Stärke gewonnen, die von speziellen Enzymen (Cyclodextrin-Glycosyltransferasen – CGTasen) enzymatisch abgebaut wird. Je nach Anzahl der sie aufbauenden Glucosemoleküle unterscheidet man  $\alpha$ -Cyclodextrin (n =6 Glucosemoleküle),  $\beta$ -Cyclodextrin (n =7 Glucosemoleküle) und  $\gamma$ -Cyclodextrin (n =8 Glucosemoleküle) (s. Abb. 1-4).

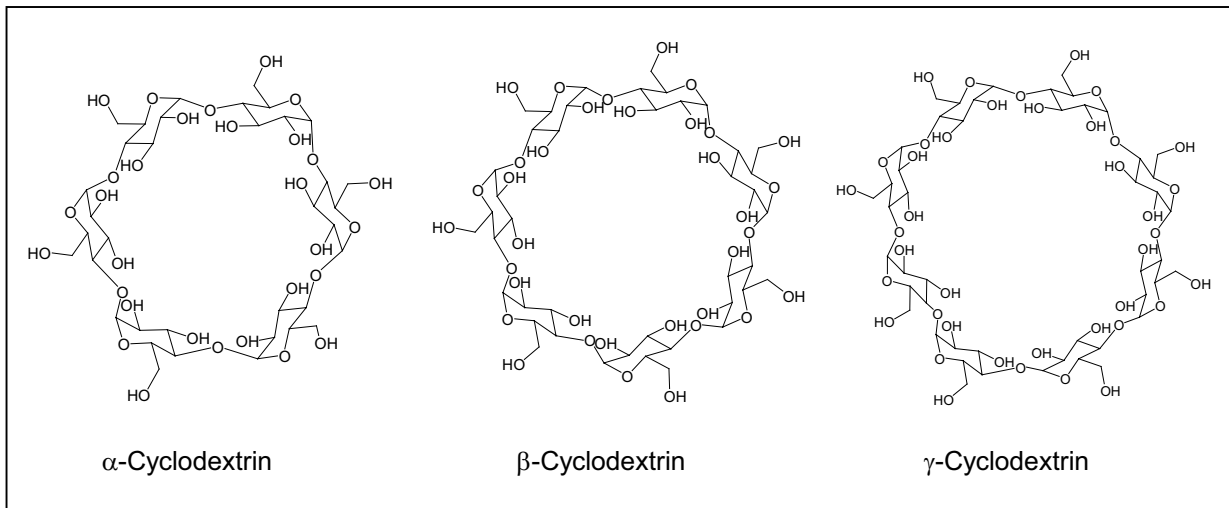


Abb. 1-4 : Struktur von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin

Infolge der speziellen Anordnung der Glucosemoleküle im Cyclodextrin-Ring entsteht eine hydrophobe Kavität im Inneren und eine polare Außenfläche. Dadurch sind die Cyclodextrine (CD) in der Lage, so genannte Einschlussverbindungen mit apolaren organischen Verbindungen zu bilden. Diese Fähigkeit und ihre Wasserlöslichkeit machen sie zu einem immer wichtigeren Gegenstand der pharmazeutischen Forschung (s. Kap. 1.3.) [11], da die Komplexe mit Pharmazeutika in der Regel besser wasserlöslich sind als die reinen Pharmazeutika und daher auch im Körper leichter verfügbar sind. Weiterhin ist ihre Fähigkeit, die eingeschlossene Substanz vor UV-Strahlung und umgebenden Verbindungen (z.B. Sauerstoff) zu schützen sowie die eingeschlossenen Substanzen über einen längeren Zeitraum abzugeben, von Interesse.

Um die Eigenschaften der CD zu verbessern, z.B. die Wasserlöslichkeit oder die Reaktivität zu erhöhen, werden CD-Derivate hergestellt, die einige besondere Eigenschaften aufweisen im Vergleich zu den unveränderten CD. Wichtige CD-Derivate stellen die Methyl-, Hydroxypropyl-, Monochlortriazinyl- $\beta$ -, Acetyl- und Triacetyl-CD dar.

### 1.3. Modifizierte Stärken

Für die Nutzung nativer Stärke im Papier-, Textil-, Lebensmittel- und in geringem Umfang auch im Kosmetikbereich sind ihre charakteristischen Eigenschaften wie Hydrophilie und Thermolabilität nicht hinderlich. Jedoch eröffnet

erst die Modifizierung der natürlichen Form durch physikalische oder chemische Einwirkung bzw. eine Kombination beider weitere Anwendungsgebiete. In Abb. 1-5 ist eine Einteilung modifizierter Stärken aufgezeigt.

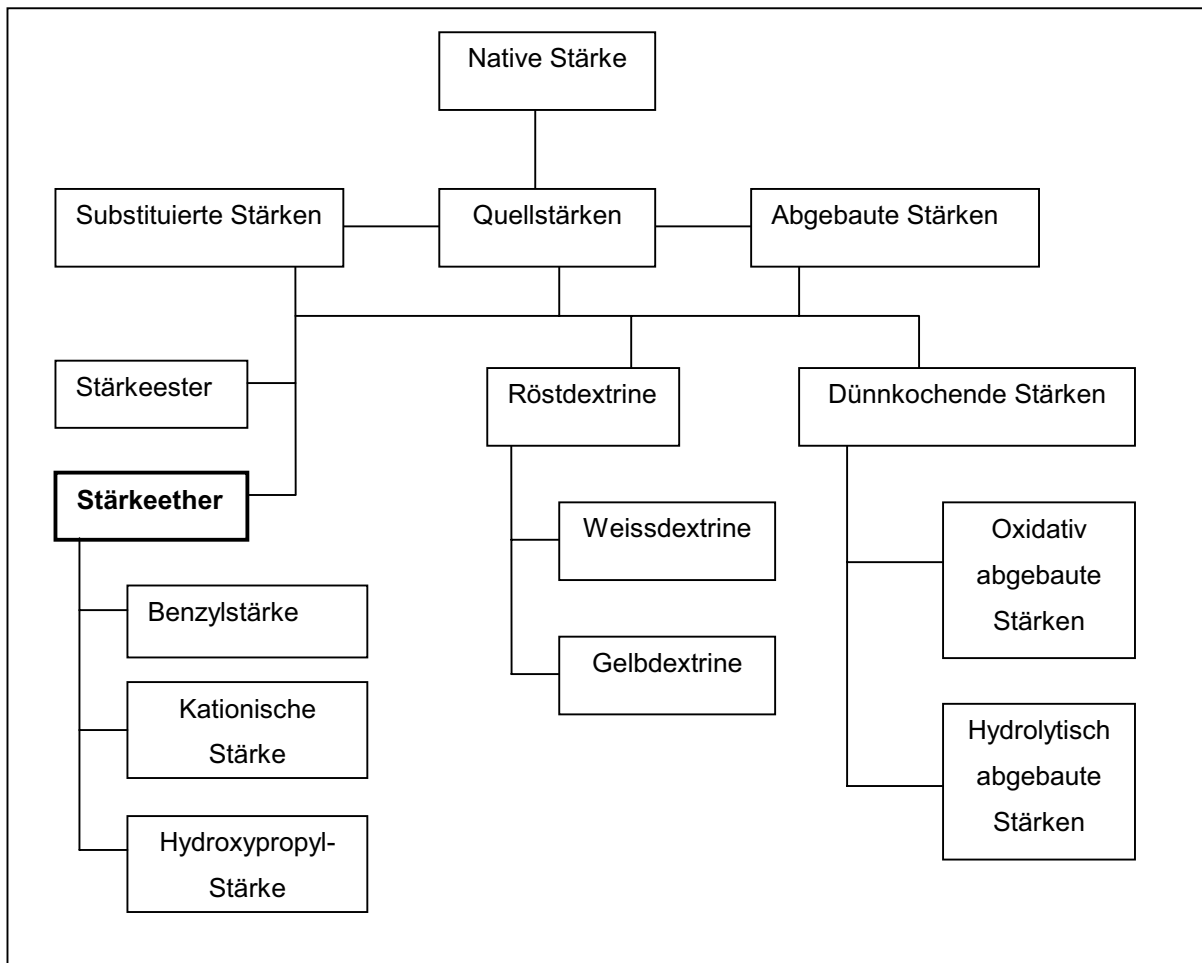


Abb. 1-5: Einteilung Modifizierter Stärken [12]

Zur Verwendung im Lebensmittelbereich ist allerdings nur eine begrenzte Anzahl modifizierter Stärken (E-Nummer: E 1404 – E 1450) zugelassen. Sie spielen jedoch in diesem Bereich eine weitaus größere Rolle als die unmodifizierten Ausgangsprodukte und sollen zur Temperatur-, Säure-, Gefrier-Tau- und Scherstabilität beitragen [8]. Des weiteren verhindern sie Phasentrennungen durch ihre emulgierenden Eigenschaften. Zum Einsatz kommen beispielsweise:

- Oxidierte Stärken (E 1404)
- Quellstärken (vernetzt)
- niedrig substituierte Acetyl- (E 1420) und Hydroxypropylstärken (E 1440)
- Phosphatstärken (E 1413)
- Acetyliertes Distärkeadipat (E 1422)

Im non-food-Bereich findet eine weitaus größere Vielfalt von Derivaten Anwendung [8], weshalb an dieser Stelle nur einige Beispiele genannt werden sollen:

- Papierindustrie  
Kationische und Ammonium-phosphatstärken
- Textilindustrie  
Hydroxyethyl-, Acetyl-, Carboxyl-, Phosphatstärken und ebenso kationische und Quellstärken (vernetzt) werden eingesetzt, sorgen für Garn-Glättung und verdicken Farbdruckpasten.
- Waschmittel  
Carboxylierte und oxidierte Stärken erhöhen die Wirksamkeit von Detergentien.
- Wasseraufbereitung  
Unlösliche Stärkexanthate dienen zur Entfernung von Schwermetallen. Kationische Stärken oder Propfpolymeren binden Schwebstoffe.
- Erdölbohrung  
Säuremodifizierte und wachsige Maisstärken werden als Stabilisatoren für Bohrschlämme eingesetzt und verhindern hier den Wasserverlust.
- Medizin  
 $\beta$ -Cyclodextrine (s. Kap. 1.2.) dienen als Löslichkeitsverbessernde Komplexbildner für Arzneimittel. Hydroxyethylstärken eignen sich als Blutplasmaexpander und als Gefrierschutzagens für Erythrozyten. Bestimmte kationische und Cyanoethylstärken (St-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CN) dienen als Puderzusätze.

In der vorliegenden Arbeit wird der Bereich der Stärkeether näher betrachtet, insbesondere sind hier die Benzyl- und die kationischen Stärken zu nennen sowie auch amphiphile Stärken mit Bn- und kationische Gruppen.

### Benzylstärke

Benzylstärke (**2**) besitzt als funktionelle Komponente die lipophile Benzylgruppe. Für ihre Herstellung wird native Stärke (**1**) mit NaOH und BnCl in H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder in Isopropanol umgesetzt (s. Abb. 1-6) [13-16].

Aufgrund der Hydrophobizität der Bn-Gruppe wird dieses Derivat in der Papierindustrie zur Herstellung feuchtigkeitsabweisender Papiere und Pappen



eingesetzt. Des weiteren dient sie als Vorstufe für die Synthese amphiphiler Stärkederivate.

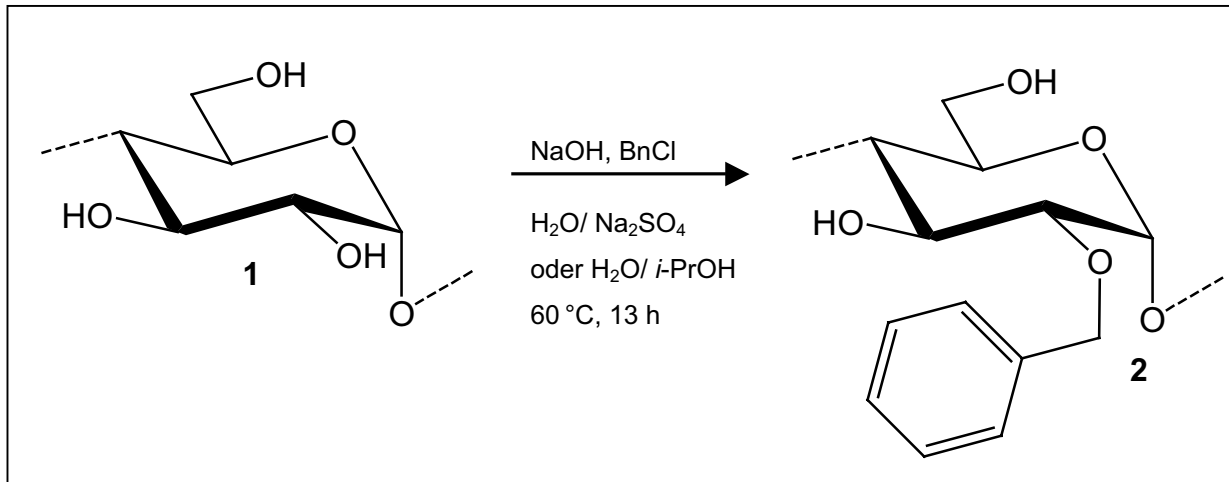


Abb. 1-6: Reaktionsschema zur Darstellung von Benzylstärken

### Kationische Stärken

Kationische Stärken (**3**) sind stickstoffhaltige Stärkeether, bei denen der Substituent eine positive Ladung trägt. Im Falle der O-(2-Hydroxy-3-trimethylammoniumpropyl)stärke verleiht der quartäre Stickstoff dem Polymer die permanente Ladung, die über den gesamten pH-Bereich erhalten bleibt.

Die Kationisierung der Stärke kann in unterschiedlichen Systemen erfolgen [17]. Der größte Teil der kationischen Stärke wird in wässriger Suspension hergestellt. Umsetzungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen (DMSO oder Isopropanol/Wasser) dagegen wurden nur im Labormaßstab erprobt. Des weiteren sind Prozesse wie Trockenkationisierung in Abwesenheit von Lösungsmitteln sowie *in-situ*-Kationisierung zu nennen. Letztere findet unmittelbar im Kocher (Extruder) statt, während oder nach dem Stärkeaufschluss.

Die Derivate in der vorliegenden Arbeit werden speziell durch Umsetzung von nativer Stärke mit (2,3-Epoxypropyltrimethyl)ammoniumchlorid (EPTMA) und NaOH als Base in 50 % MeOH/H<sub>2</sub>O hergestellt (s. Abb. 1-7) [17-19].

Aufgrund ihrer Eigenschaften wie z.B. niedrige Verkleisterungstemperaturen, erhöhte Spitzenviskositäten, Kaltwasserlöslichkeit [20, 21] und Ausbildung von elektrostatischen Wechselwirkungen [22] werden kationische Stärken bevorzugt in der Papier- und Textilindustrie eingesetzt. Des weiteren finden sie durch ihre Flockungseigenschaften Anwendung im Bereich der Abwasserwirtschaft [23].