

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109852

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.06.78 (P. 207649)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.04.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.²

CO8B 37/16

C13L 1/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Dziennik Urzędowy

Twórca wynalazku: Mieczysław Maciejewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania związków inkluzyjnych dekstryn cyklicznych

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania związków inkluzyjnych dekstryn cyklicznych.

Cyklodekstryny należą do grupy oligomerycznych wielocukrów o budowie makrocyklicznej, wytwarzanych przez enzymatyczny rozkład skrobi za pomocą enzymu, wytworzonego przez szczep *Bacillus macerans*. Cyklodekstryny znane są powszechnie jako dekstryny Schardingera. Rząd homologiczny tworzą przede wszystkim alfa – cyklodekstryna (cykloheksamyloza), beta – cyklodekstryna (cykloheptaamyloza) oraz gamma – cyklodekstryna (cyklooktaamyloza). Dekstryny Schardingera tworzą związki inkluzyjne z licznymi związkami organicznymi, a także z niektórymi związkami nieorganicznymi (F. Cramer, *Einschlussverbindungen*, Springer-Verlag, Heidelberg 1954; L. Mandelcom *Non-stoichiometric compounds*, Academic Press, New York and London 1964; prospekt handlowy „beta-cyklodextrin”, Corn Products Company, 1968).

Znany sposób wytwarzania związków inkluzyjnych cyklodekstryn polega na działaniu włączanymi związkami organicznymi lub nieorganicznymi na roztwór wodny dekstryn cyklicznych. Substancje ciekłe bezpośrednio wyklóca się z roztworem wodnym cyklodekstryn, natomiast w przypadku substancji stałych działa się ich roztworami, na przykład eterowymi. Substancje rozpuszczalne w wodzie rozpuszcza się w roztworze wodnym cyklodekstryny i pozostawia do krystalizacji (F. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* 90, 2561–2571 (1957). W każdym z tych przypadków woda jest niezbędnym czynnikiem, pośredniczącym w powstawaniu związków inkluzyjnych cyklodekstryn (F. Cramer, W. Saenger, and H. – Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 14–20 (1967). Stosowanie wodnych roztworów cyklodekstryn jest bardzo niedogodne ze względu na trudny proces oczyszczania powstającego związku inkluzyjnego od substratów. Według stosowanej dotąd metody, oczyszczanie polegało na przemywaniu związku inkluzyjnego zimną wodą, co jednakże prowadziło do usuwania z produktu jedynie niezwiązanej cyklodekstryny. Nadmiar drugiego składnika substancji włączonej pozostaje nieoddzielony lub oddzielony niecałkowicie. Zanieczyszczeń związku inkluzyjnego nadmiarem organicznej substancji włączonej nie można usunąć także przez działanie rozpuszczalników organicznych. Przemywanie rozpuszczalnikami organicznymi związku inkluzyjnego, na przykład beta-cyklodekstryny ze styrenem lub chlorkiem winylidenu, akrylanem metylu, metakrylanem metylu, chlorkiem alilu, acenaftylenem, zawsze prowadzi do całkowitego wypłukania substancji włączonej z beta-cyklodekstryny. Poza tym, wodne roztwory cyklodekstryn nie pozwalają na wytwarzanie związków inkluzyjnych z substancjami reagującymi z wodą.

Sposób według wynalazku, pozbawiony wyżej wymienionych wad, polega na ogrzewaniu 5-50% roztworu cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie z organicznym związkiem włączanym, zwłaszcza ze związkiem chlorowcopochodnym lub aromatycznym, do temperatury od około 50°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Jako związki włączane stosuje się wszystkie związki organiczne tworzące związki inkluzyjne z beta-cyklodekstryną z roztworów wodnych, bez ogrzewania. Korzystnymi związkami włączanymi są związki chlorowcopochodne lub aromatyczne.

Niezwykłe zachowanie się beta-cyklodekstryny w roztworze dwumetyloformamidu, polega na jej krystalizacji, po ogrzaniu do temperatury około 100°C, przy czym po ochłodzeniu roztworu wydzielony osad krystaliczny ponownie ulega rozpuszczeniu. Nieoczekiwanie stwierdzono, że proces krystalizacji na gorąco z dwumetyloformamidu można wykorzystać do wytwarzania związków inkluzyjnych, jeżeli obok cyklodekstryny do roztworu dwumetyloformamidu zostaną wprowadzone również inne związki chemiczne (substancje włączane). Niektóre z tych związków, takie jak na przykład chlorek winylidenu, przyspieszają proces krystalizacji, który może przebiegać już w temperaturze około 50°. Krystalizująca na gorąco w tych warunkach cyklodekstryna zawiera związaną inkluzyjnie substancję włączaną. Powstający krystaliczny związek inkluzyjny można przemycać gorącym dwumetyloformamidem, który rozpuszcza zarówno niezwiązaną cyklodekstrynę, jak i nadmiar substancji włączanej.

Przedmiot wynalazku ilustrują podane niżej przykłady wykonania, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Sporządzono 20% roztwór beta-cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie, a następnie dodano 1,1,2,2-czterochloroetan w ilości 1:1 wagowo, w stosunku do wagi suchej beta-cyklodekstryny. Roztwór ogrzewano do temperatury 100°C i oddzielono na sączku; na gorąco wydzielony krystaliczny osad. Bezpośrednio po odsączeniu osad przemyto nadmiarem gorącego dwumetyloformamidu, a następnie zimną wodą. Otrzymano związek inkluzyjny beta-cyklodekstryny z czterochloroetanem.

Widmo w podczerwieni wytworzonego produktu pokrywa się z widmem czystej beta-cyklodekstryny. Analiza elementarna wykazała, że produkt zawiera 10,48% chloru, co oznacza zawartość 1 mola substancji włączanej na 1 mol beta-cyklodekstryny.

Przykład II. Sporządzono 5% roztwór beta-cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie, a następnie dodano 1,2-dwubromoetan w ilości 1:1 wagowo, w stosunku do wagi suchej beta-cyklodekstryny. Roztwór ogrzewano do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, po czym oddzielono na sączku na gorąco wydzielony, krystaliczny osad. Osad przemyto gorącym dwumetyloformamidem i zimną wodą. Otrzymano związek inkluzyjny beta-cyklodekstryny z dwubromoetanem, zawierający 0,35 mola 1,2-dwubromoetanu na 1 mol beta-cyklodekstryny.

Przykład III. Sporządzono 50% roztwór beta-cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie, a następnie dodano o-dwubromobenzen w ilości 1:3 wagowo, w stosunku do wagi suchej beta-cyklodekstryny. Roztwór ogrzano do temperatury 50°C i po przemyciu wytrąconego osadu otrzymano związek inkluzyjny beta-cyklodekstryny z dwubromobenzenem, zawierający 0,23 mola o-dwubromobenzenu na 1 mol beta-cyklodekstryny.

Przykład IV. Sporządzono 50% roztwór beta-cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie, a następnie dodano m-dwuchlorobenzen w ilości 1:1 wagowo, w stosunku do wagi suchej beta-cyklodekstryny. Roztwór ogrzano do temperatury 80°C i po przemyciu wytrąconego osadu otrzymano związek inkluzyjny beta-cyklodekstryny z dwuchlorobenzenem, zawierający 1,04 mola m-dwuchlorobenzenu na 1 mol beta-cyklodekstryny.

Przykład V. Sporządzono 20% roztwór beta-cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie, a następnie dodano bromobenzen w ilości 1:5 wagowo, w stosunku do wagi suchej beta-cyklodekstryny. Roztwór ogrzano do temperatury 100°C i po przemyciu wytrąconego osadu otrzymano związek inkluzyjny beta-cyklodekstryny z bromobenzenem, zawierający 1,08 mola bromobenzenu na 1 mol beta-cyklodekstryny.

Przykład VI. Sporządzono 5% roztwór beta-cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie, a następnie dodano o-chlorofenol w ilości 1:3 wagowo w stosunku do wagi suchej beta-cyklodekstryny. Roztwór ogrzano do wrzenia i po przemyciu wytrąconego osadu otrzymano związek inkluzyjny beta-cyklodekstryny z chlorofenolem, zawierający 1,23 mola o-chlorofenolu na 1 mol beta-cyklodekstryny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania związków inkluzyjnych dekstryn cyklicznych z roztworów, z n a m i e n n y t y m, że 5-50% roztwór cyklodekstryny w dwumetyloformamidzie ogrzewa się z organicznym związkiem włączanym, zwłaszcza ze związkiem chlorowcopochodnym lub aromatycznym, do temperatury od około 50°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.