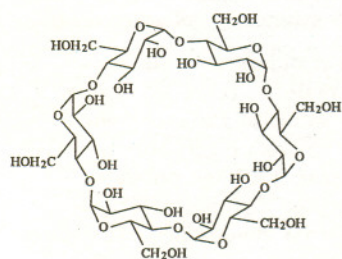


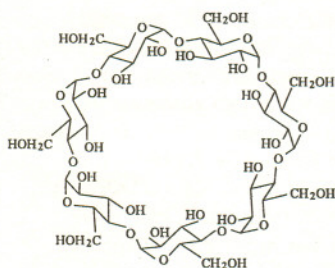
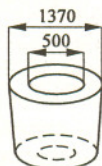
# Kompleksy cyklodekstryn,

czyli od pojedynczej cząsteczki do układów molekularnych

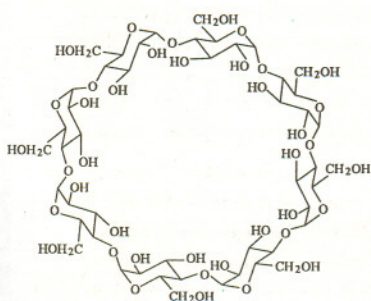
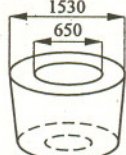
Helena DODZIUK



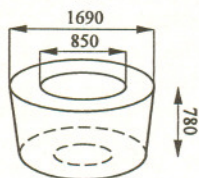
(1)



(2)



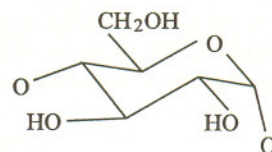
(3)



Rys. 1. Wzory  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -cyklodekstryn oraz ich schematyczna budowa. Na rysunku podano ich wymiary w pikometrach.

Obecnie coraz większe znaczenie zyskuje badanie obiektów, które są zbudowane z dwóch lub więcej cząsteczek chemicznych nie związanych standardowym wiązaniem chemicznym. Połączenia takie są obiektem badań nowego, burzliwie rozwijającego się działu – chemii supramolekularnej. Stworzenie podstaw tej dziedziny przez Pedersena, Crama i Lehna zostało w 1987 roku uhonorowane Nagrodą Nobla.

Cyklodekstryny (CD) są to makrocykliczne, czyli wielocząsteczkowe, związki cukrowe otrzymywane przez enzymatyczną degradację skrobi. Najbardziej znane są  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -CD o wzorach (1), (2) i (3) z rysunku 1, zbudowane odpowiednio z 6, 7 lub 8 połączonych jednostek glukozydowych (rys. 2).

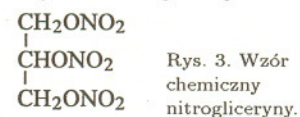


Rys. 2. Jednostka glukozydowa.

$\beta$ -CD (2) jest podstawowym produktem przerobu skrobi przez bakterie *Bacillus macerans*, natomiast  $\alpha$ - i  $\gamma$ -CD (1) i (3) to właściwie błędy w sztuce, produkty uboczne tej reakcji. Obecnie potrafimy tak sterować procesem otrzymywania CD dobierając warunki reakcji, że uzyskuje się znaczne ilości  $\alpha$ - i  $\gamma$ -cyklodekstryn. Ostatnio otrzymano CD składające się z pięciu jednostek glukozydowych, choć wcześniej uważano, że jest to niemożliwe, natomiast większe niż  $\gamma$ -CD są mniej zbadane i rzadziej stosowane, ponieważ nie są wytwarzane na skalę przemysłową.

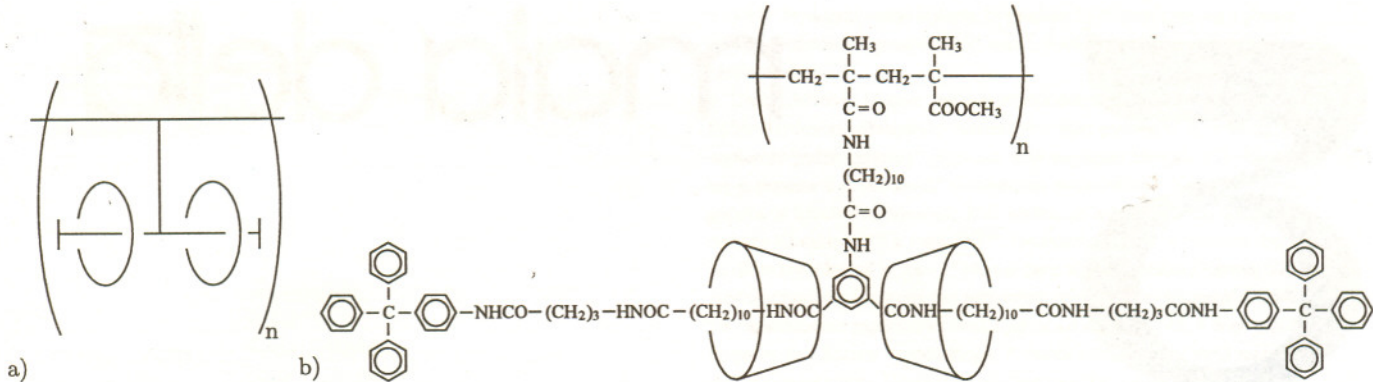
Jak widać ze wzorów (1)–(3), związki te mają „wnękę”, do której mogą „wchodzić” inne, mniejsze cząsteczki. Tworzą się wtedy tzw. kompleksy inkluzyjne, w których wiązanie cząsteczki gospodarza, czyli cyklodekstryny, z cząsteczką gościa nie ma charakteru standardowego wiązania chemicznego. Ze względu na łatwość tworzenia kompleksów zarówno z niepolarnymi gazami szlachetnymi i węglowodorami nasyconymi, jak również z silnie polarnymi cząsteczkami (kwasy karboksylowe i sole), związki te mają duże znaczenie teoretyczne i praktyczne. Według ładnego sformułowania Stoddarda są one „uniwersalnymi pojemnikami molekularnymi zarówno dla związków organicznych, jak i nieorganicznych, organometalicznych oraz metalorganicznych, które mogą być obojętne lub występować w postaci kationu, anionu, a nawet rodnika”. (Rodnik jest to układ z co najmniej jednym, niesparowanym elektronem.) W zjawisku inkluzji podstawową rolę odgrywa tzw. rozpoznawanie molekularne, ponieważ w tworzeniu kompleksów z CD istotne jest wzajemne dopasowanie kształtów cząsteczek oraz odpowiadających im potencjałów elektrostatycznych. W związku z tym ze względu na przybliżone rozmiary wnęk (przedstawione na rysunku 1), na ogół większe cząsteczki tworzą bardziej trwałe kompleksy z  $\beta$ - niż z  $\alpha$ -CD, ich kompleksy zaś z  $\gamma$ -CD są trwalsze niż z  $\beta$ -CD. Kompleksy takie nie są na ogół bardzo trwałe. Dość łatwo rozpadają się one na czynniki składowe, co często wykorzystuje się.

Znaczenie teoretyczne CD oparte jest na zastosowaniu tworzenia kompleksów tych związków do modelowania reakcji enzymatycznych. Natomiast ich burzliwie rozwijające się zastosowania w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, agrochemicznym i spożywczym obejmują, między innymi, stosowanie wrażliwych na światło i wpływy atmosferyczne herbicydów oraz leków w postaci kompleksów z CD, wytwarzanie nierozpuszczalnych w wodzie leków w dobrze rozpuszczalnej formie oraz rozdział mieszanin związków. Na przykład, amatorów herbaty Earl Grey zainteresuje zapewne fakt, że substancje aromatyzujące są w niej zawarte w postaci kompleksów cyklodekstrynowych. Podobnie nitroglicerynę (rys. 3), która jest ważnym lekiem nasercowym, a jednocześnie często używanym środkiem wybuchowym, również stosuje się w postaci takich kompleksów.

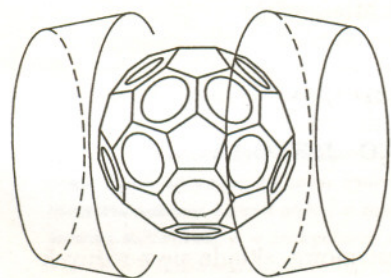


Oto kilka ciekawych przykładów kompleksów CD:

I. Kompleksy CD mogą mieć postać długich łańcuchów „przeciągniętych” przez środek cyklodekstryny. Przykładem tego typu wielokrotnie skompleksowanego



Rys. 4. Łańcuchy przeciągnięte przez cyklodekstryny; a) schemat, b) wzór.

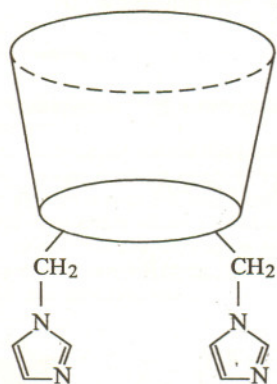


Rys. 5. Kompleks fullerenu z  $\gamma$ -cyklodekstryną.

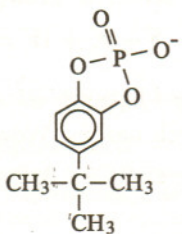
związku jest polimer (przedstawiony na rysunku 4), w którym duże podstawniki na końcu łańcuchów zapobiegają „ześlizgnięciu się” cyklodekstrynowych „obrączek”.

II. Jedna cząsteczka gościa może być wspólna dla dwóch CD. Dzieje się tak w przypadku kompleksu przedstawionego na rysunku 5, który to kompleks zbudowany jest z wysokosymetrycznego fullerenu  $\text{C}_{60}$  z  $\gamma$ -CD.

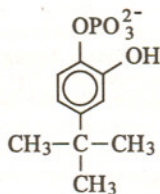
III. Jak wspomniano, CD i ich pochodne są również używane jako modele enzymów. I tak, na przykład, CD z rysunku 6 wpływa na przebieg reakcji hydrolizy związku z rysunku 7. W nieobecności CD w wyniku tej reakcji powstaje mieszanina związków z rysunków 8 i 9, natomiast po jej dodaniu reakcja ulega przyspieszeniu, przy czym tworzy się jedynie związek z rysunku 9. A więc w tym przypadku CD pełni również rolę katalizatora. Znane są przykłady, gdy użycie CD jako katalizatora zwiększa szybkość reakcji setki tysięcy razy.



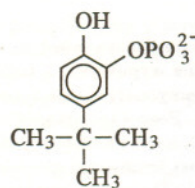
Rys. 6. Cyklodekstryna jako model enzymu.



Rys. 7



Rys. 8

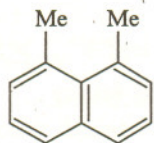


Rys. 9

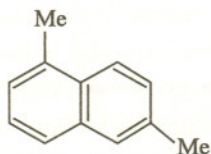
IV. Na ogromną rolę wzajemnego dopasowania cząsteczek gospodarza i gościa w procesie kompleksowania, które nosi nazwę rozpoznawania molekularnego, wskazuje wysoka selektywność kompleksowania różnych dimetylnaftalenów. Okazuje się mianowicie, że kompleks związku z rysunku 10 z  $\beta$ -CD (2) jest około 100 razy silniejszy niż analogiczny kompleks związku z rysunku 11.

Tak więc kompleksy CD stanowią przykład układów supramolekularnych, tzn. układów cząsteczek, które nie są związane kowalencyjnymi wiązaniami chemicznymi. Na przykład, wiązanie w kompleksie CD z takim węglowodorem, jak związek z rysunku 10, powstaje dzięki bardzo licznym, aczkolwiek bardzo słabym, oddziaływaniom dyspersyjnym, które nie mają kierunkowego charakteru. W innych układach supramolekularnych kompleksowanie zachodzi dzięki tworzeniu wiązań wodorowych. Grają one istotną rolę w organizmach żywych. W przypadku układów supramolekularnych zbudowanych z większej liczby cząsteczek mówimy o zjawisku asocjacji. Ich badanie pozwala na lepsze zrozumienie oddziaływań międzycząsteczkowych i roli, jaką pełnią w zjawiskach asocjacji, modelowaniu procesów katalizy enzymatycznej, transportu przez błony biologiczne itp. A więc są one istotne dla zrozumienia molekularnej podstawy wielu procesów życiowych. Jednocześnie, jak wspomniano powyżej, kompleksy CD znalazły również wiele zastosowań praktycznych.

Autorka dziękuje wydawnictwu VCH Publishers, New York, za zezwolenie na wykorzystanie rysunku 1 z książki H. Dodziuk „Modern Conformational Analysis. Elucidating Novel Molecular Structures”, która ukazała się w 1995 r.



Rys. 10



Rys. 11