



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 888

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 07 H 3/02

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 03 83

(21) (PV 1884-83)

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 01 01 87

(75)

Autor vynálezu

BÍLIK VOJTECH RNDr. DrSc.,
BIELY PETER RNDr. CSc., BRATISLAVA,
KOLINA JOZEF ing. CSc., PRAHA

(54) Spôsob prípravy D-/U-¹⁴C/glukózy a D-/U-¹⁴C/manózy z L-/U-¹⁴C/glukánu

Vynález sa týka spôsobu prípravy D-/U-¹⁴C/glukózy a D-/U-¹⁴C/-manózy z L-/U-¹⁴C/glukánu. Podstata vynálezu spočíva v hydrolýze L-/U-¹⁴C/glukánu a za upravených reakčných podmienok následnej epimerizácii D-/U-¹⁴C/glukózy katalyzovanej molybdénanovými iónmi za vytvorenia rovnovážnej zmesi D-/U-¹⁴C/glukózy a D-/U-¹⁴C/manózy v pomere 3 : 1.

Vynález má význam pre prípravu D-/U-¹⁴C/glukózy a D-/U-¹⁴C/-manózy, ktoré sa veľmi často využívajú pri štúdiách chemických a biochemických premien sacharidov.

Vynález sa týka prípravy D-/U-¹⁴C/glukózy a D-/U-¹⁴C/manózy z α -/U-¹⁴C/glukánu.

Izomerizácie D-glukózy vo vodných roztokoch alkálií, prípadne v pyridíne, alebo v chinolíne je v mnohých prípadoch vhodná na prípravu D-fruktózy /J.C.Jr. Speck: Advan. Carbohydr. Chem. 13, 63 (1958)/, ale len veľmi málo užitočná pre súčasné získanie D-manózy (konverzia D-glukózy na D-manózu v žiadnom prípade nedosahuje 5 %). Vo vodných roztokoch kyseliny molybdénovej D-glukóza epimerizuje za vytvorenia rovnovážnej zmesi D-glukózy a D-manózy v pomere 3 : 1 a v reakčnej zmesi spravidla nie sú prítomné žiadne ďalšie zlúčeniny /V. Bílik: Chem. zvesti 26, 183 (1972)/. Východisková D-glukóza sa najčastejšie pripravuje jedným z najvšeobecnejších postupov, ktorý je založený na kyslej hydrolýze α -glukánu, najčastejšie kyselinou solnou, prípadne kyselinou sírovou, alebo kyselinou šťavelovou /J. Szejtli: Säurehydrolyse glykosidischer Bindungen, s. 205, Akadémiai Kiadó, Budapest 1976/, prípadne tiež enzýmovou hydrolýzou. Vzájomné spájanie metód hydrolýzy α -glukánu a epimerizácie D-glukózy má svoje špecifické obmedzenie.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že α -/U-¹⁴C/glukán sa hydrolyzuje 1 M až 2 M kyselinou solnou pri teplote 80 až 100°C po dobu 2 až 4 hodiny, roztok sa upraví na pH 1 až 3 s výhodou odparením časti chlorovodíku, alebo prídavkom octanu amonného a za katalýzy 0,1 až 2 % kyseliny molybdénovej epimerizuje pri teplote 80 až 100°C po dobu 0,5 až 1 hodiny.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy D-/U- ^{14}C /glukózy a D-/U- ^{14}C /manózy je, že jednoduchým a rýchlym spôsobom sa α -D-/U- ^{14}C /glukán konvertuje na 90 až 95 % D-/U- ^{14}C /glukózy, ktorá sa neizoluje, ale za upravených reakčných podmienok epimerizuje na rovnovážnu zmes D-/U- ^{14}C /glukózy a D-/U- ^{14}C /manózy v pomere 3 : 1. Všetky potrebné chemikálie sú bežne dostupné a technické prevedenie prípravy je veľmi jednoduché.

Príklad 1

Zmes α -glukánu (10 mg, ustricový glykogén), α -D-/U- ^{14}C -glukán (130 kBq), 2 M kyselina solná (1 ml) sa zahrieva pri 90°C 2,5 hodiny. Roztok sa zriedi 96 % etanolom (3 ml) a zahustí za zníženého tlaku pri teplote 20°C na 1/3 objem, potom sa pridá ďalšie množstvo etanolu (3 ml) a zahustí na 1/4 objem (0,5 až 1 ml). Do destilačného zvyšku sa pridá 1 % vodný roztok kyseliny molybdénovej (1 ml) a zmes sa zahrieva pri teplote 90°C po dobu 1 hodiny. Reakčná zmes sa chromatografuje na chromatografickom papieri (1 hárok, Whatman No 1) elučným systémom 1-butanol - etanol - voda 5 : 1 : 4 (prietok pri teplote 20 až 24°C po dobu 60 až 70 hodín). Chromatografická pohyblivosť vzťahovaná na glukózu (1,0) je pre manózu 1,3 a limitné dextríny a produkty reverzie 0 až 0,3.

Z pôvodnej rádioaktivity α -D-/U- ^{14}C /glukánu je v zóne D-/U- ^{14}C /manózy 20 až 22 %, v zóne D-/U- ^{14}C /glukózy 60 až 65 % a v zóne α -D-/U- ^{14}C /glukánu a reverzných produktov 5 až 10 % rádioaktivity.

Príklad 2

Zmes α -glukánu (10 mg), α -D-/U- ^{14}C /glukánu (130 kBq) a 2 M kyseliny solnej sa zahrieva pri teplote 90°C po dobu 2,5 hodiny. Do roztoku sa pridá 4 M roztok octanu amonného (0,5 ml), 2 % vodný roztok kyseliny molybdénovej (0,5 ml) a zmes sa zahrieva pri teplote 90°C po dobu 1 hodiny. Reakčná zmes sa chromatografuje chromatografiou na papieri ako je uvedené v príklade 1. Rozloženie rádioaktivity v zóne D-/U- ^{14}C /manózy, D-/U- ^{14}C -glukózy a zóne α -D-/U- ^{14}C /glukánu je obdobné ako je uvedené v príklade 1.

Vynález umožňuje pripraviť D-/U- ^{14}C /glukózu a D-/U- ^{14}C /manózu, ktoré sa veľmi často využívajú pri štúdiách chemických a biochemických premien sacharidov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

232 888

Spôsob prípravy D-/U- ^{14}C /glukózy a D-/U- ^{14}C /manózy z α -/U- ^{14}C /glukánu je vyznačený tým, že α -/U- ^{14}C /glukán sa hydrolyzuje 1 M až 2 M kyselinou soľnou pri teplote 80 až 100°C po dobu 2 až 4 hodiny, roztok sa upraví na pH 1 až 3 s výhodou odparením časti chlóróvodíku, alebo prídavkom octanu amonného a za katalýzy 0,1 až 2 % kyseliny molybdénovej epimerizuje pri teplote 80 až 100°C po dobu 0,5 až 1 hodiny.