

## Chromatografia pentóz na mikrokryštalickej celulóze

K. LINEK, E. KUŇIAK, B. ALINČE

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

*Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám*

V práci sa použila mikrokryštalickej celulóza na chromatografiu pentóz na tenkej vrstve a na ich preparatívne rozdelenie na kolóne. Diskutuje sa o jej výhodách v porovnaní s práškovou celulózu.

Chromatografia na tenkej vrstve sa začína významne uplatňovať pri rozdeľovaní monosacharidov a ich derivátov. Nesubstituované monosacharidy možno rozdeliť na tenkej vrstve kremeliny [1, 2], silikagélu [3, 4], alusilu [5], kremičitanu horečnatého [6], zmesi kremelina—škrob [7], silikagél—kremelina [8], celulózy [9—11] a mikrokryštalickej celulózy [12]. Rozdeľovacia chromatografia na stĺpci celulózy sa už dlhší čas používa na preparatívne rozdelenie monosacharidov. Technika rozdeľovania sa opisuje v práci [13]. M. L. Wolfrom a spolupracovníci [14] použili na tieto účely mikrokryštalickej celulózu „Avicel“.

V našej práci sme použili mikrokryštalickej celulózu na chromatografiu aldopentóz a pentulóz na tenkej vrstve a na ich preparatívne rozdelenie na kolóne. Chromatografia pentulóz zatiaľ nie je vyriešená v dôsledku komplikovanej prípravy 3-pentulóz.

### Experimentálna časť

Na prípravu tenkých vrstiev sa použila mikrokryštalickej celulóza pripravená na našom ústave kyslou heterogénnou hydrolyzou zušľachtenej bavlny. Kvalita takejto mikrokryštalickej celulózy zodpovedá produktu „Avicel“ (výrobok fy FMC Corporation — USA) [15]. Pri rozdeľovacej chromatografii na kolóne sa použila mikrokryštalickej celulóza a prášková celulóza Whatman (standard grade).

#### *Príprava vrstiev a vyvíjanie chromatogramov*

Pri príprave tenkých vrstiev sa postupovalo spôsobom uvedeným v práci [12]. Hrúbka vrstiev bola 0,6 mm a rozmery platničiek 10 × 20 cm. Chromatogramy sa vyvíjali obvyklým spôsobom. Pri nízkych hodnotách  $R_F$  možno pri niektorých rozpúšťadlových sústavách nechať chromatogramy pretiecť podľa [12].

#### *Preparatívne rozdelenie*

Kolóna mala rozmery 4 × 50 cm. Plnila sa suspenziou celulózy v acetóne a pred použitím sa premyla rozpúšťadlovou sústavou [13]. Prietok pri mikrokryštalickej celulóze je menší než pri práškovej celulóze, nie je však potrebné použiť pretlak. Jednotlivé frakcie (ca 15 ml) sa každých 40 minút zachytávali pomocou automatického zberača frakcií.

### Detekcia

Chromatogramy sa detegovali kyslým ftalátom anilínu [16] alebo činidlom jodistan draselný—benzidín [17] podobne ako pri papierovej chromatografii.

### Chemikálie

D-Arabinóza, D-xylóza, D-lyxóza a D-ribóza boli výrobky n. p. Lachema. D-erytro-2-pentulóza sa pripravila transformáciou D-arabinózy [18], D-treo-2-pentulóza transformáciou D-xylózy [19], erytro-3-pentulóza oxidáciou ribitu octanom ortuťnatým [20] a D-treo-3-pentulóza transformáciou D-arabinózy [21].

### Výsledky a diskusia

I keď možno sacharidy rozdeliť na tenkej vrstve za použitia rozličných materiálov, je výhodné používať celulózu, pretože pri tomto materiáli možno uplatniť rozpúšťadlové sústavy vypracované pre papierovú chromatografiu. Ďalšou výhodou je, že pri preparatívnom rozdelení sacharidov na stĺpci celulózy a pri kontrole čistoty jednotlivých frakcií chromatografiou na tenkej vrstve celulózy možno tiež použiť tie isté rozpúšťadlové sústavy.

Ešte výhodnejším materiálom než celulóza je tenká vrstva mikrokryštalickej celulózy, ktorú prvýkrát použili M. L. Wolfrom a spolupracovníci [12]. Mikrokryštalická celulóza má väčšiu kapacitu než celulóza, dá sa dobre nanášať a tvorí hladké a tuhé vrstvy. Vrstva mikrokryštalickej celulózy drží tak pevne na skle, že sa dá na ňu nanášať, detegovať a písať ako na papier; detegované platničky možno skladovať ľubovoľne dlhú dobu, podobne ako papierové chromatogramy.

Tabuľka 1

Výsledky rozdelenia pentóz na tenkej vrstve mikrokryštalickej celulózy

Látka	Hodnota $R_F$ v rozpúšťadlovej sústave (S)				
	1	2	3	4	5
D-arabinóza	0,19	0,11	0,22	0,11	0,28
D-xylóza	0,28	0,17	0,28	0,17	0,35
D-lyxóza	0,31	0,18	0,30	0,17	0,38
D-ribóza	0,38	0,26	0,35	0,21	0,47
D-treo-2-pentulóza	0,46	0,33	0,39	0,26	0,53
D-erytro-2-pentulóza	0,47	0,33	0,41	0,26	0,54
D-treo-3-pentulóza	0,48	0,34	0,42	0,27	0,56
erytro-3-pentulóza	0,50	0,35	0,44	0,30	0,61

S1: acetón—*n*-butanol—voda (7 : 2 : 1),

S2: octan etylnatý—pyridín—voda (7 : 2 : 1),

S3: metyletylketón—kyselina octová—voda (6 : 3 : 1),

S4: metyletylketón—*n*-propanol—voda (10 : 2 : 2),

S5: acetón—*n*-butanol—voda (8 : 1 : 1).

Výsledky rozdelenia pentóz na tenkej vrstve mikrokryštalickej celulózy sú v tab. 1. K dispozícii sme mali ako prví všetky aldopentózy, 2-pentulózy a 3-pentulózy, pretože transformáciou D-arabínózy sa nám podarilo získať zatiaľ nepripravenú D-treo-3-pentulózu [21].

Čas potrebný na vyvíjanie bol pri rozpúšťadlových sústavách S1 až S4 ca 30 minút a pri S5 ca 25 minút. Osvedčila sa rozpúšťadlová sústava S1 používaná i pri rozdelení sacharidov chromatografiou na papieri [22]. Najvýhodnejšou je jej modifikácia (sústava S5); za použitia tejto sústavy chromatogram sa vyvíja rýchle a rozdeľovací efekt je najlepší. Poradie jednotlivých pentóz na chromatograme je pri všetkých rozpúšťadlových sústavách rovnaké. Podobne je tomu aj v prípade papierovej chromatografie pentóz a sú známe len niektoré výnimky [23]. Rozdelenie zmesi D-xylóza—D-lyxóza a pentulózy okrem erytro-3-pentulózy nie je dokonalé, ale rozdelenie uvedených látok je problémom i za použitia chromatografie na papieri.\*

Preparatívne rozdelenie pentóz na stĺpci mikrokryštalickej celulózy je účinnejšie v porovnaní s práškovou celulózu (tab. 2).

Tabuľka 2

Porovnanie účinnosti rozdelenia pentóz na stĺpci práškovej a mikrokryštalickej celulózy

Látka	Prášková celulóza		Mikrokryštalicá celulóza	
	dané na kolónu (mg)	získané z kolóny chromatograficky čistej látky (mg)	dané na kolónu (mg)	získané z kolóny chromatograficky čistej látky (mg)
D-arabínóza	300	42	300	185
D-xylóza	300	0	300	180
D-ribóza	300	100	300	295

Za tých istých pracovných podmienok (rozмеры kolóny, prietok) je rozdeľovací efekt lepší pri mikrokryštalickej celulóze; pri použití práškovej celulózy sa vôbec nepodarilo získať chromatograficky čistú D-xylózu. Použitie mikrokryštalickej celulózy pri rozdeľovacej chromatografii je výhodné, najmä ak je nevyhnutné rozdeliť väčšie množstvá látok. Pri preparatívnom rozdelení pentóz sa pre obidva druhy celulózy použila rozpúšťadlová sústava S1 a čistota jednotlivých frakcií sa kontrolovala chromatografiou na tenkej vrstve za použitia sústavy S5.

Ďakujeme A. Kiškovi za pomoc pri experimentálnych prácach.

\* Uvedenými problémami sa zapodieваме v ďalšej práci.

## ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕНТОЗ НА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

К. Линек, Л. Куниак, Б. Алиньче

Химический институт Словацкой академии наук,  
Братислава

В работе была применена микрокристаллическая целлюлоза для хроматографии альдопентоз, 2-пентулоз и 3-пентулоз на тонком слое и для их препаративного разделения на колонне. Преимуществом микрокристаллической целлюлозы в сравнении с порошкообразной целлюлозой является ей большая емкость и лучший разделительный эффект. Для разделения пентоз на тонком слое микрокристаллической целлюлозы, из в работе испытанных систем, самой удобной является ацетон—*n*-бутанол—вода (8 : 1 : 1).

Preložil M. Fedoroňko

CHROMATOGRAPHIE VON PENTOSEN  
AUF MIKROKRISTALLISCHER CELLULOSE

K. Linek, L. Kuniak, B. Alinče

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde mikrokristallische Cellulose für die Dünnschichtchromatographie von Aldopentosen, 2-Pentulosen und 3-Pentulosen, und für die präparative Trennung dieser Stoffe auf der Kolonne benutzt. Der Vorteil der mikrokristallinen Cellulose im Vergleich zur pulverförmigen beruht in deren größeren Kapazität und im besseren Trennungseffekt. Für die Trennung von Pentosen auf einer Dünnschicht aus mikrokristallischer Cellulose erwies sich unter den in dieser Arbeit geprüften Lösungsmittelsystemen das System Aceton—*n*-Butanol—Wasser (8 : 1 : 1) als das vorteilhafteste.

Preložil K. Ulrich

## LITERATÚRA

1. Stahl E., Kaltenbach U., *J. Chromatography* **5**, 351 (1961).
2. Prey V., Berbalk H., Kausz M., *Mikrochim. Acta* **1961**, 968.
3. Pastuska G., *Z. anal. Chem.* **179**, 427 (1961).
4. Hay G. W., Lewis B. A., Smith F., *J. Chromatography* **11**, 479 (1963).
5. Stahl E., *Dünnschicht-Chromatographie*, 477. Springer Verlag, Berlin 1962.
6. Grasshof H., *J. Chromatography* **14**, 513 (1964).
7. Shasha B., Whistler R. L., *J. Chromatography* **14**, 532 (1964).
8. Prey V., Scherz H., Bancher E., *Mikrochim. Acta* **1963**, 567.
9. Ďatlovická E. V., Voronkova V. V., Bergelson L. D., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **145**, 325 (1962).
10. Schweiger A., *J. Chromatography* **9**, 374 (1962).
11. Vomhof D. W., Tucker T. C., *J. Chromatography* **17**, 300 (1965).
12. Wolfom M. L., Patin D. L., de Lederkremer R. M., *J. Chromatography* **17**, 488 (1965).

13. Mikeš O., *Příručka laboratorních chromatografických metod*, 163. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
14. Wolfrom M. L., Busch D. H., de Lederkremer R. M., Vergez S. C., Vercellotti J. R., *J. Chromatography* **18**, 42 (1965).
15. Kuniak L., Neuvěřejnené výsledky.
16. Partridge S. M., *Nature* **164**, 443 (1949).
17. Cifonelli J. A., Smith F., *Anal. Chem.* **26**, 1132 (1954).
18. Glatthaar C., Reichstein T., *Helv. Chim. Acta* **18**, 80 (1935).
19. Schmidt O. T., Treiber R., *Ber.* **66**, 1765 (1933).
20. Stoodley R. J., *Can. J. Chem.* **39**, 2593 (1961).
21. Fedoroňko M., Linek K., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
22. Giri K. V., Nigam V. N., *J. Indian. Inst. Science* **36**, 49 (1954).
23. Futterman S., Roe J. H., *J. Biol. Chem.* **215**, 257 (1955).

Do redakcie došlo 7. 5. 1966

*Adresa autorov:*

*Ing. Kazimír Linek, CSc., Ing. Ľudovít Kuniak, CSc., Ing. Bohumil Alinče, CSc.,  
Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*