

Dergelijke polymeren kunnen als vast elektrolyt in galvanische systemen (batterijen, foto-elektrochemische cellen) en ionselectieve sensoren worden toegepast. Recent onderzoek is gericht op het vinden van beter geleidende systemen, het vaststellen van de aard van de ladingsdrager (kation, anion), de relatie tussen geleidbaarheid en structuur (kristallijn, amorf) en de redoxstabiliteit ten opzichte van elektrodematerialen in verband met batterijtoepassingen<sup>4</sup>.

#### Literatuur:

1. D. M. Bigg e.a., *Polymer Composites* 4 (1983) 40.
2. O.-K. Kim e.a., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 2765 en *Polym. Lett. Ed.* 21 (1983) 575.
3. P. Calvert, *Nature* 304 (1983) 487.
4. M. Leveque e.a. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 497.
- M. Watanabe e.a. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 21 (1983) 939.

# Glycoconjugaten en koolhydraten in opmars

J. F. G. Vliegthart, J. P. Kamerling en G. A. Veldink

Koolhydraten spelen een sleutelrol in allerlei biologische processen. In 1983 is veel bekend geworden over de structuren van deze belangrijke verbindingen. De auteurs verwachten ook voor de komende jaren doorbraken van betekenis.

Het chemisch en biochemisch georiënteerde onderzoek van polysacchariden en van koolhydraatketens die covalent gebonden zijn aan eiwitten of lipiden, de zgn. glycoconjugaten, is de laatste jaren in een stroomversnelling geraakt. Van grote invloed op deze ontwikkeling is geweest het beschikbaar komen van nieuwe adequate methoden voor structuurbevestiging. De analyse van primaire structuren is thans gebaseerd op een combinatie van chemische en enzymatische technieken met <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-NMR spectroscopie en gaschromatografie/massaspectrometrie (1-5). Hierdoor zijn in 1983 de structuren van een respectabel aantal verbindingen bekend geworden.

De ontwikkelingen in het onderzoek van capsulaire polysacchariden van pathogene bacteriën zijn interessant (6). In het algemeen zijn deze biopolymeren opgebouwd uit repeterende eenheden van 2 à 10 monosacchariden, die bovendien verschillende substituenten kunnen dragen (b.v. acetylgroepen, methylgroepen, pyruvaatgroepen). De polysacchariden zijn antigenen, maar voor de immunologische activiteit zijn ketens van één tot enkele repeterende eenheden reeds toereikend. Hier is het mogelijk geworden *synthetische vaccins* te bereiden, waaraan om diverse redenen behoefte bestaat. Oligosacchariden verkregen uit polysacchariden via chemische degradatie of door middel van bacteriofaag geassocieerde glycanasen (7) kunnen, indien gekoppeld aan eiwitten of geïncorporeerd in liposomen als zodanig worden benut (6, 8). Deze ontwikkeling zal nog in belang toenemen indien de antigene determinanten op grote schaal kunnen worden gesynthetiseerd.

De bepaling van de ruimtelijke structuur van koolhydraten wordt bemoeilijkt door de kristallisatieproblemen van deze verbindingen. Op dit gebied vallen er dan ook weinig vorderingen te melden. De aanpak via eenvoudige HSEA (Hard Sphere calculations including the Exo-Anomeric effect) berekeningen in combinatie met <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-NMR spectroscopie (9) lijkt veelbelovend te worden. Langs deze weg kan wellicht beter inzicht verkregen worden in de relatie structuur-antigene werking van koolhydraten.

## Meest complexe structuren

Polysacchariden afkomstig uit plantecelwanden blijken tot de meest complexe structuren te behoren die tot dusverre zijn geanalyseerd. Fragmenten, die afgeleid zijn van zulke polysacchariden kunnen voor plantecellen een regulatoire rol vervullen, bijvoorbeeld in de bescherming van planten tegen binnendringende micro-organismen (5). Met de ontdekking van de zgn. 'oligosaccharines' wordt een geheel nieuwe dimensie toegevoegd aan de functies van natuurlijk voorkomende oligosacchariden. Het is niet bij voorbaat uitgesloten, dat ook in andere organismen dan planten signaalfuncties worden vervuld door zulke verbindingen.

Zetmeel en cellulose zijn nog steeds industriële polysacchariden bij uitstek. Er is een continue stroom van publicaties omtrent nieuwe modificaties of degradaties, alle gericht op mogelijke toepassingen op velerlei gebied. Naast xanthangom lijken nu ook andere polysacchariden van microbiële oorsprong toegepast te gaan worden. De ontwikkeling van nieuwe polysacchariden met de gewenste fysisch-chemische eigenschappen zal op middellange termijn kunnen worden gerealiseerd.

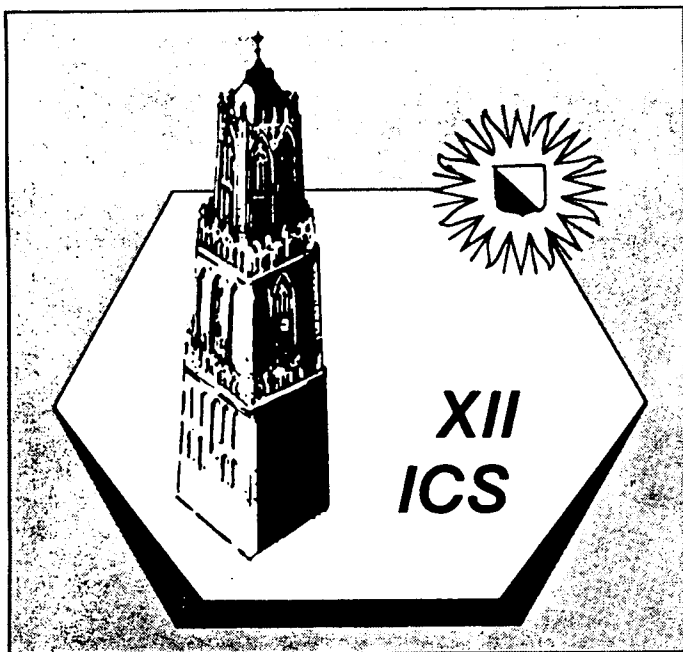
Belangrijke successen worden er geboekt in de synthese van koolhydraatketens en koolhydraatderivaten. Essentieel is de ontwikkeling en toepassing van beschermende groepen in combinatie met geschikte koppelingsmethodieken. Als resultaten van synthese kunnen genoemd worden: celwandbestanddelen, oligoglucosidestructuren die plantecellen aanzetten tot het accumuleren van phytoalexines, heparinefragmenten waarvan belangrijke toepassingen te verwachten zijn, onderdelen van glycosidisch gebonden koolhydraatketens van glycoproteïnen (5). Voor de komende jaren kan men verwachten dat belangrijke doorbraken kunnen optreden als gevolg van inspanningen in deze tak van doelgerichte synthese.

## Stormachtig

Stormachtig verloopt het onderzoek naar de structuur en functie van de koolhydraatketens van glycoconjugaten. In

*'Kennis van de capsulaire polysacchariden van ziekteverwekkende bacteriën maakt het mogelijk synthetische vaccins te bereiden'*

het bijzonder heeft de toepassing van 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR spectroscopie in combinatie met methyleringsanalyse op glycopeptiden of oligosacchariden afkomstig van glycoproteïnen, vele primaire structuren opgeleverd (1, 2, 5). Naar verwachting zal de incorporatie van 'fast atom bombardment' massaspectrometrie in het arsenaal van methoden nog belangrijke bijdragen gaan leveren (5, 10). De koolhydraatketens van glycoconjugaten vervullen sleutelfuncties in biologische herkenningsprocessen (bv. celgroei, -differentiatie, -levensduur, -adhesie). Teneinde deze fenomenen op moleculair niveau te doorgronden, is gedetailleerde kennis om-



trent de architectuur van deze ketens onmisbaar. Aan de hand van  $^1\text{H-NMR}$  gegevens, modelbouw en berekeningen zijn thans diverse ideeën ontwikkeld over de conformatie van de N-glycosidische koolhydraatketens van glycoproteïnen (ketens gekoppeld via N-acetylglucosamine aan asparagine). Op deze wijze zal er een beter beeld ontstaan over de interactie tussen zulke koolhydraatketens en verbindingen die deze structuren herkennen.

*'Voor de komende jaren verwachten we belangrijke doorbraken in de synthese van koolhydraatketens en koolhydraatderivaten.'*

Verder is vermeldenswaard dat men er voor enkele pathogene micro-organismen in geslaagd is het receptormolecuul te isoleren en te karakteriseren (5). Het blijkt hier in het algemeen te gaan om glycolipiden (11). Deze resultaten zullen nieuwe mogelijkheden gaan openen voor ziektepreventie in mens en dier op basis van de hierbij betrokken koolhydraatstructuren.

Tijdens het XIIth International Carbohydrate Symposium dat in Utrecht georganiseerd wordt van 1-7 juli 1984 zal de voortgang op het gebied van de chemie, biochemie en de industriële toepassingen van glycoconjugaten en koolhydraten aan de orde komen.

#### Literatuur -

1. E. G. Berger, E. Buddecke, J. P. Kamerling, A. Kobata, J. C. Paulson en J. F. G. Vliegenthart, *Experientia* 38 (1982) 1129-1162.
2. J. F. G. Vliegenthart, L. Dorland en H. van Halbeek, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 41 (1983) 209-374.
3. G. O. Aspinall (Ed.), *The Polysaccharides*, Vol. 1 (1982) en Vol. 2 (1983), Academic Press, New York.
4. B. A. Dmitriev, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 655-670.
5. M. A. Chester, D. Heinegard, A. Lundblad en S. Svensson, *Proc. 7th Int. Symp. Glycoconjugates* (1983), Rahms Lund.
6. H. J. Jennings, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 41 (1983) 155-208.
7. H. Geyer, K. Himmelspach, B. Kwiatkowski, S. Schlecht en S. Stirn, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 637-653.
8. H. Snippe, J. E. G. van Dam, A. J. van Houte, J. M. N. Willers, J. P. Kamerling en J. F. G. Vliegenthart, *Infection and Immunity* 42 (1983) in druk.
9. K. Bock, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 605-622.
10. J. P. Kamerling, W. Heerma, J. F. G. Vliegenthart, B. N. Green, I. A. S. Lewis, G. Strecker en G. Spik, *Biomed. Mass Spectrom.* 10 (1983) 420-425.
11. H. Smit, W. Gaastra, J. P. Kamerling, J. F. G. Vliegenthart en F. K. de Graaf, *Eur. J. Biochem.* (1984) in druk.

# Nog steeds 'al zilver wat er blinkt'

A. C. H. van Peski en M. M. Kops-Werkhoven

Bij een trendbeschouwing over fotografie behoeft de lezer niet bevreesd te zijn dat hij geconfronteerd zal worden met sombere berichten uit deze bedrijfstak. Na de enorme stijging van de zilverprijzen enige jaren geleden, kan nu gesteld worden dat de rust op het zilverfront grotendeels teruggekeerd is. Geconstateerd kan worden dat de onzekere situatie rondom de zilverprijs niet geresulteerd heeft in een vlucht naar zilvervrije systemen; wel valt er een economischer gebruik van het lichtgevoelig materiaal en een verdergaande optimalisatie van de produkteigenschappen te rapporteren.

Het onderzoek naar de verbetering van lichtgevoelige materialen heeft in de laatste jaren zijn vruchten afgeworpen. Zo heeft Kodak een belangrijke technologische verbetering op het gebied van de emulsiebereiding gerealiseerd. Deze verandering van de vorm en sensibilisatie van de zilverhalogenide kristallen, heeft een sterke verhoging van de lichtgevoeligheid tot gevolg (ASA 1000).

Door deze verbeteringen in emulsietechnologie is er een nieuw optimum gekomen tussen de drie factoren die de beeldkwaliteit bepalen: gevoeligheid, scherpte en korrel. Beschouwen we deze drie factoren als de drie zijden van een driehoek, dan bleef tot voor kort de totale oppervlakte van deze driehoek constant. Dit wil zeggen: verhoging van gevoeligheid ging ten koste van scherpte en/of korrel, terwijl een verbetering in scherpte en korrel een verminderde gevoeligheid met zich meebracht.

De ontwikkeling van een nieuwe emulsie door Kodak, bestaande uit platte tablet-achtige deeltjes – de zogenaamde T-kristallen – brengt een sterke vergroting van het driehoek-oppervlak met zich mee, waardoor de algehele beeldkwaliteit aanzienlijk wordt verbeterd. Te zamen met een verbeterde sensibilisatiemethode, biedt deze nieuwe emulsietechnologie veelbelovende toekomstmogelijkheden.

Verhoging van het kwantumrendement van de huidige fotografische materialen, dat tot nu toe slechts één procent bedraagt, is mogelijk geworden door de ontwikkeling van het napjesprocédé door Polaroid(3). Door een nieuwe regelmatige rangschikking van de zilverhalogenide-kristallen in de emulsielaag te bewerkstelligen, krijgt men een vermindering in rendementsverlies van de fotoëlektronen.

Andere technologische verbeteringen aan de fotografische materialen zijn onder andere bewerkstelligd door:

- Invoering van kleinere, monodisperse zilverhalogenide-kristallen, waardoor de structuur van het zilverbeeld sterk wordt verbeterd.
- Gebruikmaking van de zogenaamde 'core-shell'-methode, waarbij kristallen met 'een' dubbele structuur ontstaan.