

7. Zusammenfassung

Der Marktanteil an so genannten „functional food“ Lebensmittel ist in den letzten Jahren stetig gestiegen. Die Definition des Begriffs „functional“ beinhaltet in diesem Zusammenhang Lebensmittel, die bei Einnahme einen positiven Effekt auf die Gesundheit haben. Im Besonderen seien hier Oligosaccharide mit präbiotischen Eigenschaften genannt, die beispielsweise eine intakte Darmflora begünstigen und in diesem Zusammenhang zur Stärkung des Immunsystems beitragen. Diese Oligosaccharide und deren synthetischer Zugang in größerem Maßstab stehen daher im zentralen Interesse der Lebensmittelindustrie.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Selektivität und die Donorspezifität der α -Hydrolasen RAF-A und aGaB sowie der β -Hydrolase BgLT untersucht. Einhergehend wurden neue Donoren synthetisiert sowie enzymatische Zugänge zu neuen Oligosacchariden entwickelt und das upscaling mit den Enzymen aus Bovine testes, *Bacillus circulans* und *Aspergillus oryzae* erfolgreich durchgeführt.

Bei RAF-A handelt es sich um eine α -Galactosidase, die gegenüber monomeren Akzeptoren wie Methylglucosid, Methylmannosid oder Methylgalactosid eine ausgeprägte $\alpha(1\rightarrow6)$ Spezifität und zusätzlich mit geringeren Anteilen an $\alpha(1\rightarrow4)$ galactosyliertem Produkt für Methylglucosid zeigte. Weiterhin konnte bei selektiv 6-O-geschützten Akzeptorsubstraten die Galactosylierungsposition gezielt beeinflusst werden. Bei Disaccharidakzeptoren wie Saccharose und Isomaltulose entstanden ausschließlich die $\alpha(1\rightarrow6)$ Derivate. Gleichzeitig zeigte RAF-A eine weitere interessante Donorspezifität, denn neben dem klassischen Donor *p*NP-Galactosid **19**, werden auch Mellibiose **27**, Galactosylfluorid **18**, sowie teilweise Fucosylfluorid **21** und Arabinosylfluorid **24** als Donoren akzeptiert.

Bei aGaB handelt es sich eine thermophile α -Galactosidase, deren Optimum bei 65 °C liegt und die ausschließlich $\alpha(1\rightarrow6)$ Spezifität zeigt. Dieses Enzym war wegen seiner Donorspezifität weniger universell verwendbar als RAF-A und akzeptierte neben *p*NP-Galactopyranosid **19** nur Mellibiose **27** und α -Galactopyranosylfluorid **18**.

BgLT ist eine thermophile β -Galactosidase, die sich als Substitut für das Enzym aus Bovine testes herausstellte. Dieses Enzym zeigt eine ausgeprägte Regiospezifität zur Bildung von $\beta(1\rightarrow3)$ glycosidischen Bindungen und akzeptiert neben *p*NP- β -D-Galactopyranosid (**85**), Lactose **28** und 4-Pyridinyl- β -D-galactopyranosid (**20**) auch 4-Pyridinyl- β -D-fucopyranosid (**23**) sowie 4-Pyridinyl- α -L-arabinopyranosid (**26**) als

Donorsubstrate. Neben den Akzeptoren Saccharose (**11**), Isomalt (**12**), Isomaltulose (**13**) und Methyl- α -D-glucopyranosid (**14**) ließ sich auch Allyl- α -N-acetylglucosaminid **17**, enzymatisch galactosylieren, was einen interessanten Syntheseweg für neuartige Chitooligomere eröffnen mag.

Ebenso gelang die Durchführung von Transgalactosylierungsreaktionen mit den spezifischen β -Galactosidasen aus Bovine testes und *Aspergillus oryzae* in sehr guten Ausbeuten ohne Pufferlösung. Weiterhin konnte mit den beiden vorher genannten Enzymen, sowie mit *Bacillus circulans* β -(1 \rightarrow 3)-, β -(1 \rightarrow 4) sowie β -(1 \rightarrow 6)-galactosylierte Strukturen im Grammaßstab hergestellt werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt neue, interessante Synthesewege zur Darstellung spezifischer Oligosaccharide und unterstreicht die vielseitige Einsatzmöglichkeit von Hydrolasen mit natürlichen und künstlichen Donoren in der organischen Synthese.