



УДК 577.114.012.7:543.422.25

КОНФОРМАЦИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРИСАХАРИДОВ
С ВИЦИНАЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО
ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
III. СПЕКТРЫ ^{13}C -ЯМР И КОНФОРМАЦИИ ТРИСАХАРИДОВ
С ОСТАТКОМ ГАЛАКТОЗЫ В УЗЛЕ РАЗВЕТВЛЕНИЯ *

*Дипкинн Г. М., Шапков А. С., Нечаев О. А.,
Торгов В. И., Шибяев В. Н., Кочетков Н. К.*

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР,
Москва*

Проведен анализ химических сдвигов в спектрах ^{13}C -ЯМР трисахаридов с вицинальным замещением по положениям 2 и 3 или 3 и 4 остатков галактозы. Найденно, что наблюдаемые величины α - и β -эффектов гликозилирования в большинстве случаев коррелируют с пространственной близостью атомов водорода, находящихся вблизи гликозидных связей. В то же время для некоторых сигналов, например для C2 в 2,3-дизамещенных производных, такая корреляция отсутствует.

Спектроскопия ^{13}C -ЯМР играет в настоящее время чрезвычайно важную роль в установлении структуры олиго- и полисахаридов. Изменения химических сдвигов сигналов атомов углерода при переходе от моносахаридов к дисахаридам (эффекты гликозилирования**) характерным образом зависят от природы моносахаридных остатков и типа связи между ними [3, 4]. В случае линейных олиго- и полисахаридов их ^{13}C -ЯМР-спектры могут быть с удовлетворительной точностью вычислены по аддитивной схеме, что позволяет определять структуры полимеров путем сопоставления рассчитанных и экспериментальных спектров [3, 5, 6]. Подобный подход, однако, не может быть использован в случае разветвленных олиго- и полисахаридов, так как имеющиеся данные указывают на значительные отклонения от аддитивности эффектов гликозилирования в случае остатков моносахаридов, замещенных по вицинальным гидроксильным группам.

Как было показано ранее [4, 7–11], в случае дисахаридов имеет место однозначная корреляция между величинами эффектов гликозилирования в спектрах ^{13}C -ЯМР и пространственной близостью атомов водорода, находящихся вблизи гликозидной связи и принадлежащих различным моносахаридным остаткам. Это находит отражение в величинах ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО), определенного при облучении аномерных протонов [8, 10, 11].

Задачей настоящей работы является исследование вопроса о том, существует ли подобная корреляция для разветвленных трисахаридов, и выяснение связи между величиной наблюдаемых отклонений от аддитивности химических сдвигов в спектрах ^{13}C -ЯМР и пространственной структурой трисахаридов.

В качестве объектов исследования были выбраны производные метил- β -D-галактопиранозида, гликозилированные по соседним гидроксильным группам 3-ОН и 4-ОН (I–IV) или 2-ОН и 3-ОН (V–VIII). Теоретический конформационный анализ этих соединений был описан в предыдущих сообщениях этой серии [1, 2], там же приведены экспериментальные данные по ЯЭО в спектрах ПМР этих соединений. На осно-

* Сообщения I и II – см. [1, 2].

** α -Эффект гликозилирования относится к сигналам атомов углерода, участвующих в образовании гликозидной связи, β -эффекты – к изменениям химических сдвигов соседних с α -углеродом атомов.

Данные спектров ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.) трисахаридов (I–VIII) и их фрагментов* (остаток *D*-галактозы)

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6
(V)	105,95 105,36 0,6	78,64 75,64 -3,0	74,87 76,24 -1,4	64,53 66,18 -1,6	75,98 75,94 0	61,72 61,65 0,1
(VI)	103,54 103,56 0	76,00 78,59 -2,6	76,71 78,73 -2,0	65,16 66,23 -1,1	76,54 76,25 0,3	62,04 62,28 -0,2
(VII)	105,84 105,31 0,5	74,10 76,57 -2,5	81,07 80,30 0,8	70,56 69,97 0,6	76,02 76,04 0	61,86 61,57 0,3
(VIII)	103,55 103,51 0	77,53 79,52 -2,0	83,19 82,79 0,4	70,23 70,02 0,2	76,42 76,35 0,1	62,36 62,20 0,2
(I)	104,76 104,76 0	70,59 70,87 -0,3	78,58 77,97 0,6	73,03 74,36 -1,3	75,38 75,29 0,1	61,92 61,62 0,3
(IV)	104,81 105,11 -0,3	70,31 70,75 -0,4	76,77 77,26 -0,5	73,83 74,59 -0,8	76,20 76,22 0	61,18 61,39 -0,2
(III)	105,01 105,06 0	72,44 71,68 0,8	78,82 81,32 -2,5	78,39 78,38 0	76,45 76,32 0,1	61,40 61,31 0,1
(II)	104,73 104,71 0	72,24 71,80 0,4	79,67 82,03 -2,4	75,42 78,15 -2,7	75,56 75,39 0,2	61,83 61,54 0,3
(IX)	104,83	70,35	77,52	65,85	76,07	62,10
(X)	104,78	71,28	81,63	69,64	76,17	62,02
(XI)	105,43	77,09	72,57	70,13	76,07	61,65
(XII)	103,63	80,04	75,06	70,18	76,38	62,28
(XIII)	105,18	72,20	73,59	78,54	76,35	61,39
(XIV)	104,83	72,32	74,30	78,31	75,42	61,62
Gal β 1-OMe	104,9	71,8	73,9	69,8	76,2	62,1

* Для соединений (IX) — (XIV) и Gal β 1-OMe приведены только экспериментальные значения, для остальных в трех последовательных строках — экспериментальные, вычисленные и Δ ($\Delta = \delta(\text{эксп.}) - \delta(\text{выч.})$). Расчет проводили по формуле $\delta(\text{выч.}) = \delta(1) + \delta(2) - \delta(3)$, где $\delta(1)$ — химический сдвиг в дисахариде (IX) или (X), $\delta(2)$ — в дисахариде (X) или (XIV), $\delta(3)$ — в β -метил-*D*-галактопиранозиде.

ЕП, должен сопровождаться сдвигом сигналов C1'', C3 и C4 в сторону слабого поля.

Дисахаридные производные (XI и XII) с замещением по экваториальной ОН-группе остатка галактозы и отсутствием экваториальных протонов при β -углеродных атомах принадлежат соответственно к стереохимическим группам ЕПb и ЕПа. Для первой из них α -эффекты гликозирования на C1' и C2 несколько меньше, чем для второй; характерен заметный отрицательный β -эффект на C3 (во втором случае — на C1). С помощью ЯЭО в спектрах ПМР в обоих случаях удалось обнаружить только взаимодействия H1'—H2 [11]; в работе [4] наблюдаемые различия в спектрах ^{13}C -ЯМР предположительно объяснены близостью атомов H1 или H3 с кислородом цикла O5'.

Наконец, дисахариды (XIII и XIV) с замещением по аксиальной ОН-группе остатка галактозы также составляют особую группу. В этом случае различия в эффектах гликозирования для α - и β -изомеров слабо выражены. Однако конформационные различия между двумя дисахаридами четко следуют из данных ЯЭО [10]. Для первого соединения на-

Данные спектров ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.) и ЯЭО для трисахаридов (I–VIII) и их фрагментов (остаток *D*- глюкозы) *

Соединение	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	ЯЭО **	
							n	$\frac{f(\text{Hn})}{f(\text{H}2')}$
(V)	98,01	72,41	74,13	71,11	72,95	62,21	2	0,8
	-1,2	-0,2	0,2	0,5	0,1	0	1	0,1
(VI)	103,81	74,90	77,47	70,91	77,32	62,25	2	3,7
	-0,3	0,5	0	0	0,3	0,1		
(VII)	98,30	72,80	73,92	70,75	73,20	62,09	2	0,6
	-0,9	0,2	0	0,1	0,4	0	1	0,1
(VIII)	104,06	74,79	77,36	71,25	77,67	62,36	2	5,1
	0	0,4	-0,1	0,3	0,6	0,2		
(I)	104,14	74,41	76,67	70,82	76,81	61,92	4	2,1
	-0,6	-0,3	-0,2	0,1	-0,1	0,3		
(IV)	101,22	72,91	73,77	70,22	73,06	61,31	4	0,6
	-0,1	-0,3	-0,2	-0,4	0	0	6,6	0,7
(III)	101,39	73,25	73,67	70,45	73,25	61,54	4	1,0
	0	0,1	-0,3	-0,1	0,1	0,2	6,6	0,2
(II)	103,52	74,44	76,66	70,80	76,84	61,73	4	2,5
	-1,2	-0,3	-0,2	0,1	-0,1	0,1		
(XI)	99,15	72,57	73,92	70,69	72,82	62,08	2	1,0
(XII)	104,10	74,35	77,45	70,96	77,04	62,16	2	3,4
(XIII)	101,35	73,17	74,01	70,59	73,17	61,36	4	1,0
							6,6	0,5
(XIV)	104,73	74,73	76,90	70,71	76,90	61,62	4	2,2

* Для соединений (XI)–(XIV) приведены только экспериментальные значения, для остальных — экспериментальные и $\Delta = \delta(\text{трисахарид}) - \delta(\text{дисахарид})$.

** Дано отношение усиления сигнала протона H с номером n остатка *D*-галактозы и сигнала H2' при облучении H1'. В тех случаях, когда величину ЯЭО не удается определить экспериментально, использованы вычисленные значения откликов [1, 2].

блюдаются значительные ЯЭО как на протоне H4, так и на протонах H6, H6, тогда как во втором соединении ЯЭО на H6, H6 не зафиксирован.

Рассмотрим, в какой мере характерные протон-протонные взаимодействия в разветвленных трисахаридах влияют на величины химических сдвигов в спектрах ^{13}C -ЯМР.

В случае 2,3-дизамещенных трисахаридов (V–VIII), в которых отсутствует замещение по 4-ОН остатка галактозы, можно проследить зависимость химических сдвигов атомов углерода C1'', C3 и C4 от величины γ -гош-взаимодействий протонов H1'' и H4 в звеньях с типом связи 1–3.

Сопоставление химических сдвигов сигналов C1'' в производных (V–VIII) (табл. 3) показывает, что для соединений, содержащих остаток α -*D*-маннозы (V и VI), имеет место заметный сильнополюсный сдвиг рассматриваемого сигнала по сравнению с дисахаридом (IX), для трисахаридов (VII и VIII) с остатком α -*L*-рамнозы, напротив, характерен небольшой слабополюсный сдвиг сигнала C1'' по сравнению с дисахаридом (X). Сигналы C3 и C4 остатка галактозы в рассматриваемых трисахаридах отклоняются от рассчитанных значений химических сдвигов в ту же сторону, что и сигналы C1'' (табл. 1). Таким образом, для дисахаридного звена (IX) в соединениях (V и VI) становятся более ярко выраженными признаки, характерные для дисахаридов стереохимической группы EI, а для дисахаридного звена X в составе трисахаридов (VII и VIII) — признаки, типичные для группы EII.

Найденные отклонения от аддитивности химических сдвигов (Δ) атомов углерода C1'', C3 и C4 (табл. 1 и 3) находятся в качественном согласии с результатами конформационного анализа и экспериментальными исследованиями ЯЭО [2]. Как было показано, в соединениях (V и VI) имеет место значительное ограничение свободы вращения вокруг

Данные спектров ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.) и ЯЭО для трисахаридов (I–VIII) и их фрагментов (остаток D-маннозы или L-рамнозы) *

Соединение	C1''	C2''	C3''	C4''	C5''	C6''	ЯЭО **	
							$\frac{f(\text{H3})}{f(\text{H2}'')}$	$\frac{f(\text{H4})}{f(\text{H2}'')}$
(V)	96,31 -1,0	70,97 -0,4	71,58 0	68,42 0,5	74,08 0,2	62,11 0	0,4	1,7
(VI)	96,58 -0,8	71,43 0	71,95 0,4	68,17 0,3	74,08 0,2	62,25 0,1	0,2	1,2
(VII)	104,19 0,8	71,78 0,5	71,65 0,4	73,59 0,4	70,81 0,5	18,19 0,4	2,1	0,2
(VIII)	103,94 0,5	71,42 0,1	71,42 0,1	73,20 0	69,88 -0,4	17,85 0	1,5	0,2
(I)	97,56 0,2	71,29 -0,1	71,48 -0,1	67,59 -0,3	73,35 -0,5	61,88 -0,3	0,9	1,0
(IV)	98,32 1,0	71,27 -0,1	71,42 -0,2	67,63 -0,3	73,83 -0,1	61,92 -0,2	0,9	0,9
(III)	102,78 -0,6	71,18 -0,1	71,26 0	73,25 0,1	70,45 0,2	17,90 0,1	0,8	0
(II)	102,69 -0,7	71,06 -0,2	71,13 -0,2	72,96 -0,2	70,62 0,3	17,90 0,1	0,9	0
(IX)	97,34	71,39	71,58	67,89	73,90	62,16	0,5	1,1
(X)	103,40	71,28	71,28	73,18	70,28	17,81	1,3	0,1

* Для соединений (IX), (X) приведены только экспериментальные значения, для остальных — экспериментальные и $\Delta = \delta(\text{трисахарид}) - \delta(\text{дисахарид})$.

** Даны отношения усиления сигналов H3 и H4 остатка D-галактозы к усилению сигнала H2'' при облучении H1'' [1, 2].

связи Man-Gal, усиление взаимодействия H1''—H4 и ослабление взаимодействия H1''—H3. Это проявляется в том, что в трисахаридах (V и VI) величина ЯЭО на протоне H4 в 5–6 раз больше ЯЭО на протоне H3, тогда как в дисахаридах (IX) соотношение указанных ЯЭО равно только 2 (табл. 3). Благодаря такому усилению γ -*gouh*-взаимодействий протонов химические сдвиги атомов C1'' и C4'' в трисахаридах (V и VI) дополнительно смещены в сильное поле (величины Δ отрицательны, табл. 1 и 3).

Напротив, в наиболее стабильной конформации трисахаридов (VII–VIII) атомы H1'' и H3 заметно больше сближены, чем с дисахаридах (X). Это следует из относительного увеличения отношения ЯЭО на протонах H3 и H2'' в этих трисахаридах (табл. 3). Поэтому величины Δ для α -эффектов гликозилирования на атомах C3 и C1'' в трисахаридах (VII и VIII) имеют положительный знак (табл. 1 и 3).

Таким образом, взаимодействие ковалентно несвязанных атомов водорода остатков галактозы и маннозы или рамнозы вносит значительный вклад в изменение химических сдвигов сигналов C1'', C3 и C4, наблюдаемое для 2,3-дизамещенных трисахаридов. В то же время определенное значение имеет и конфигурация остатка глюкозы при C2: как видно из табл. 1, значения Δ для сигнала C3 характерным образом отличаются у изомеров (V и VI) или (VII и VIII).

Для всех 2,3-дизамещенных трисахаридов (V–VIII) характерно значительное смещение сигнала C2 в сильное поле по сравнению с расчетными значениями химических сдвигов, $\Delta \sim -2 \div -3$ м. д. (табл. 1). Величина этого отклонения мало зависит от аномальной конфигурации остатка глюкозы при атоме C2 и от природы моносахаридного заместителя при атоме C3. Оно, очевидно, не зависит от протон-протонного взаимодействия: по данным ЯЭО (табл. 2), расстояния H2—H1' изменяются в противоположные стороны при переходе от дисахаридов (XI и XII) к со-

ответствующим трисахаридам. Можно предполагать, таким образом, что наблюдаемые отклонения от аддитивности эффектов гликозилирования на С2 обусловлены в первую очередь электронными факторами. Не исключено, что такая ситуация характерна для замещения по двум vicinalным экваториальным гидроксильным группам.

Остановимся на изменениях химических сдвигов в звеньях с типом связи 1-2. Химические сдвиги сигналов аномерных атомов углерода остатков глюкозы в разветвленных трисахаридах (V—VIII) (табл. 2) свидетельствуют об отсутствии выходящих за пределы 0,5 м.д. изменений в случае 2,3-дизамещенных соединений (VI и VIII), производных дисахарида (XII) с β 1-2-связью между остатками глюкозы и галактозы. Напротив, в спектрах соединений (V и VII), содержащих α 1-2-гликозидную связь, сигналы С1' находятся в заметно более сильном поле ($\Delta \sim -1$ м.д.), чем в случае дисахарида (XI).

Такое различие хорошо коррелирует с результатами конформационного анализа [2]: в соединениях (VI и VIII) почти не происходит изменения свободы вращения вокруг гликозидной связи Glc-Gal по сравнению с производным дисахарида (XII). Напротив, для производных (V и VII) характерно сильное ограничение конформационной подвижности, при котором протоны Н1' и Н2 оказываются удаленными друг от друга в большей степени, чем в дисахариде (XI). В этом случае удастся измерить ЯЭО, указывающий на сближение атомов Н1' и Н1, не наблюдаемый в производном дисахарида (табл. 2). В соответствии с этим для трисахаридов (V и VII) обнаруживается небольшой, но воспроизводимый сдвиг сигнала С1 в сторону слабого поля по сравнению с дисахаридом, отсутствующий в случае соединений (VI и VIII) (табл. 1).

Таким образом, можно видеть, что сближение атома водорода при аномерном центре гликона с аксиальным β -атомом водорода в остатке агикона приводит к положительному вкладу в величину β -эффекта гликозилирования в спектрах ^{13}C -ЯМР. В то же время для дисахаридов стереохимической группы EI, в которых с аномерным атомом водорода сближен экваториальный β -протон остатка агликона, наблюдается отрицательный β -эффект в спектре ^{13}C -ЯМР. Согласно общей теории стерических возмущений в спектрах ^{13}C -ЯМР [14, 15], изменение химического сдвига атома углерода за счет взаимодействия несвязанных атомов водорода зависит как от расстояния между ними, так и от $\cos \theta$ (θ — угол между векторами С—Н и Н...Н), который имеет разные знаки в рассматриваемых случаях: положительный в 1-м случае и отрицательный — во 2-м.

Аналогичный анализ химических сдвигов аномерных атомов углерода в 3,4-дизамещенных трисахаридах (I—IV) показывает, что качественная картина наблюдаемых изменений в этом случае противоположна картине, наблюдаемой для 2,3-дизамещенных производных. Заметные отрицательные величины Δ характерны для сигнала С1' остатка β -D-глюкозы (табл. 2) в соединениях (I и II), но не для атома С1' остатка β -D-глюкозы в производных (III и IV). Подобным образом, если величина Δ сигнала С1'' остатка α -L-рамнозы в трисахаридах (VII и VIII) имеет положительный знак, то в трисахаридах (II и III) — отрицательный (табл. 3). Сигнал С1'' остатка D-маннозы в соединениях (I—IV), напротив, смещен в сторону слабого поля по сравнению с дисахаридом (IX).

Для трисахаридов (II и III), содержащих остатки α -L-рамнозы и D-глюкозы, наблюдается значительное сильнополюсное смещение сигналов С3 остатка галактозы ($\Delta = -2,5$ м.д., табл. 1). При β -конфигурации остатка глюкозы сигнал С4 остатка галактозы претерпевает аналогичный сдвиг, а при α -конфигурации отклонение от аддитивности эффектов гликозилирования для последнего сигнала отвечает обычному разбросу химических сдвигов в олигосахаридах, $\pm 0,5$ м.д. (экспериментальная ошибка).

Напротив, в трисахаридах (I и IV), включающих остатки α -D-маннозы, столь значительное сильнополюсное смещение сигналов С3 отсутствует. Величина Δ для этого сигнала в трисахариде (I) имеет даже поло-

жительный знак (табл. 1). Отметим, что в случае трисахарида (IV) наблюдаются наименьшие отклонения от аддитивности эффектов гликозилирования. В этом соединении определенно выходит за пределы экспериментальных ошибок лишь величина Δ для сигнала C4 (табл. 1).

Как было показано в работе [1], в трисахаридах (II и III) сильно ограничено вращение вокруг гликозидной связи Rha-Gal и стабилизирован конформер, в котором взаимодействия H1''-H4 практически отсутствуют (табл. 3). Взаимодействия же H1''-H3 при этом также ослаблены по сравнению с дисахаридом (X), что обуславливает отрицательную величину изменения α -эффектов гликозилирования для атомов углерода C1'' и C3 (табл. 1).

В трисахариде (III) взаимодействие H1'-H4 по сравнению с дисахаридом (XIII) практически не изменяется: соответственно этому «чистый» эффект ослабления взаимодействия H1''-H3 сводится к отрицательным значениям Δ для C3 и C1''. Количественно эти отклонения заметно различаются между собой, что позволяет предположить определенный вклад дополнительных факторов в изменение величины химического сдвига, например различий в значениях $\cos \theta$ между векторами C-N и H...N у разных атомов углерода.

Взаимодействия H1'-H4 несколько усилены в производном (II) по сравнению с дисахаридом (XIV), что следует из увеличения ЯЭО на протоне H4 (табл. 2). Таким образом, в этом случае наблюдаемое отклонение сигнала C4 остатка галактозы в сторону сильного поля может быть обусловлено частично усилением взаимодействия H1'-H4. Сильнопольному смещению сигнала C4, возможно, также способствует пространственное сближение протона H4 с протоном H5'' остатка рамнозы в преимущественной конформации трисахарида (II) (рис. 4 в работе [1]). Эти протоны разделены нечетным числом связей C-C и C-O, поэтому взаимодействие между ними аналогично γ -гош-взаимодействию протонов H1'' и H4 в дисахариде (IX), которое обеспечивает сильнопольный сдвиг сигнала C4 в спектре ^{13}C -ЯМР [10].

Для трисахарида (I) характерна конформация (рис. 2 [1]), в которой взаимодействия H1'-H4 практически не изменены по сравнению с дисахаридом (XIV) (табл. 2), но наблюдается значительное изменение взаимодействий с участием протона H1'': он приблизительно одинаково сближен с атомами водорода H3 и H4, что приводит к усилению взаимодействия H1''-H3 и ослаблению взаимодействия H1''-H4 по сравнению с дисахаридом (IX), что следует из данных ЯЭО (табл. 3). Таким образом, в этом случае дисахаридный фрагмент Man-Gal имеет конформацию, отличную от конформации свободного дисахарида, а наблюдаемые положительные значения величины Δ для сигналов C1'' и C3 (табл. 1 и 3) можно интерпретировать как результат такого конформационного изменения. В то же время величина Δ для сигнала C4 отрицательна, хотя и меньше по абсолютной величине, чем в трисахариде (II) (табл. 1).

Таким образом, в разветвленных трисахаридах (I-VIII) наблюдаемые величины α - и β -эффектов гликозилирования в большинстве случаев коррелируют с пространственной близостью атомов водорода, находящихся вблизи гликозидных связей. Качественное соответствие величин Δ и изменения протон-протонных взаимодействий имеет место для сигналов C1', C1'', C3, C4 и C1 в соединениях (V-VIII) и сигналов C1', C1'' и C3 в производных (I-IV). В то же время значительные отрицательные величины Δ для сигнала C2 в трисахаридах (V-VIII) не могут быть связаны с изменениями ЯЭО; это относится также к меньшим по абсолютной величине изменениям химических сдвигов сигналов C4 в соединениях (I-IV).

Рассмотрим влияние более далеких взаимодействий на химические сдвиги ядер ^{13}C . Как показывают полученные данные, изменение протон-протонных взаимодействий с участием атомов водорода, разделенных между собой более чем пятью связями, мало сказывается на величинах химических сдвигов сигналов соответствующих атомов углерода. Так, в трисахаридах (III и IV) взаимодействие протона H1' с протонами при C6

заметно изменено по сравнению с дисахаридом (XIII), как это видно из величины ЯЭО (табл. 2); в то же время изменение химического сдвига сигналов С6 не выходит за пределы экспериментальной ошибки (табл. 1). Не отражаются в заметной степени на величинах химических сдвигов и взаимодействиях протонов, принадлежащих остаткам глюкозы и маннозы (или рамнозы), экспериментально обнаруженные в работах [1, 2]. На основании величин ЯЭО в спектрах ПМР (см. табл. 1 [1] и табл. 1 [2]) можно было ожидать смещений сигналов С5' в соединении (IV), С3' в соединении (VII), С5'' в трисахаридах (II и III), С3'' в трисахаридах (II и IV) и С2'' в трисахаридах (I и VIII). В действительности, однако, величины Δ для указанных сигналов составляют всего лишь от 0,15 до -0,35 м. д. (табл. 2 и 3).

Максимально точное определение величин Δ для разветвленных трисахаридов с вицинальным замещением представляет значительный интерес для распространения компьютерного анализа структуры полисахаридов по спектрам ^{13}C -ЯМР на случай разветвленных полимеров. В этой связи важно оценить, в какой степени возможен перенос найденных в этой работе значений на другие олигосахариды аналогичной структуры.

В работе Лемье с сотр. [16] приведены спектры ^{13}C -ЯМР для трисахаридных детерминант групп крови В и А [16], близких по структуре к рассмотренным в данной работе соединениям (V - VIII). Для производного $\text{DGal}(\alpha 1-3)[\text{L-Fuc}\alpha 1-2]\text{DGal}(\beta)(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ величины Δ для сигналов С2, С3 и С4 составили -2,6, -1,7 и -1,7 м. д. соответственно. Это достаточно близко к аналогичным величинам для стереохимически родственного (определение см. в [4]) соединения (VI) (табл. 1). Сходные значения инкрементов наблюдаются и для ряда трисахаридов, описанных в работе [13].

Экспериментальная часть

^{13}C -ЯМР спектры сняты на приборе WM-250 (Bruker) с использованием MeOH в качестве внутреннего стандарта для растворов в D_2O . Отнесение ключевых сигналов выполнено методом селективного гетероядерного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липкинд Г. М., Шашков А. С., Нечаев О. А., Торгов В. И., Шибеев В. Н., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 5. С. 656-669.
2. Липкинд Г. М., Шашков А. С., Нечаев О. А., Торгов В. И., Шибеев В. Н., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 5. С. 670-680.
3. Lipkind G. M., Shashkov A. S., Knirel Yu. A., Vinogradov V. M., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1988. V. 175. № 1. P. 59-75.
4. Shashkov A. S., Lipkind G. M., Knirel Yu. A., Kochetkov N. K. // Magn. Res. Chem. 1988. V. 26. № 9. P. 735-747.
5. Kochetkov N. K., Shashkov A. S., Lipkind G. M., Knirel Yu. A. // Sov. Sci. Rev. B. Chem. 1988. V. 13.
6. Jansson P.-E., Kenne L., Wildmalm G. // Carbohydr. Res. 1987. V. 168. № 1. P. 67-77.
7. Kochetkov N. K., Chizhov O. S., Shashkov A. S. // Carbohydr. Res. 1984. V. 133. P. 173-185.
8. Липкинд Г. М., Шашков А. С., Мамян С. С., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 4. С. 522-531.
9. Bock K., Brignole A., Siglerskjold B. W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. № 11. P. 1711-1713.
10. Липкинд Г. М., Мамян С. С., Шашков А. С., Нечаев О. А., Торгов В. И., Шибеев В. Н., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 340-351.
11. Мамян С. С. Экспериментальное и теоретическое исследование конформационных состояний дисахаридов в водных растворах. Дисс. па сонск. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР. 1988.
12. Нечаев О. А., Торгов В. И., Шибеев В. Н., Мамян С. С. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 359-369.
13. Нечаев О. А., Торгов В. И., Шибеев В. Н. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1224-1233.
14. Grant D. M., Cheeney B. V. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 21. P. 5315-5318.
15. Martin G. M., Martin M. L., Odiet S. // Organ. Magn. Res. 1975. V. 7. № 1. P. 2-17.
16. Lemieux R. U., Bock K., Delbaere L. T. J., Koto S., Rao V. S. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. № 6. P. 631-653.

Поступила в редакцию
21.II 1989

CONFORMATIONS OF BRANCHED TRISACCHARIDES WITH VICINAL
SUBSTITUTION BASED ON NUCLEAR OVERHAUSER EFFECTS
AND THEORETICAL CALCULATIONS. III. ^{13}C NMR SPECTRA
AND CONFORMATIONS OF TRISACCHARIDES WITH A GALACTOSE
RESIDUE IN THE BRANCHING POINT

LIPKIND G. M., SHASHKOV A. S., NECHAEV O. A., TORGOV V. I.,
SHIBAEV V. N., KOCHETKOV N. K.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Academy of Sciences
of the USSR, Moscow*

Chemical shifts in ^{13}C NMR spectra of trisaccharides with vicinal substitution at 2,3 and 3,4 positions of a galactose residue has been analysed. It was found that the observed values of α - and β -glycosylation effects correlate with special proximity of hydrogen atoms located near to the glycosidic linkages. At the same time such correlation was not observed for several signals, for instance, for C2 in the 2,3-disubstituted derivatives.