



УДК 582.273-119.2.088:577.114.5

ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРОСЛЕЙ

XXXIX *. ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ГАЛАКТАНА
ИЗ КРАСНОЙ ВОДОРОСЛИ *PALMARIA STENOSONA* PEREST.

Усов А. И., Вергунова Г. И.

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

Из тихоокеанской красной водоросли *Palmaria stenogona* выделен сульфатированный галактан, содержащий галактозу (*D*- и *L*-формы, 3:4), 6-*O*-метил-*D*-галактозу, 2-*O*-метил-*L*-галактозу, *D*-ксилозу и сульфат в соотношении 100:12:4:9:40. Его строение исследовано с использованием модификации под действием щелочи, десульфатирования с последующим метилированием или расщеплением по Смитту, а также с помощью спектров ¹³C-ЯМР. Показано, что полисахарид является своеобразным представителем группы агара, практически не содержащим 3,6-ангидро-*L*-галактозы. В основе его молекулы лежит линейная главная цепь из чередующихся остатков 3-*O*-замещенной β-*D*-галактопиранозы (или ее 6-*O*-метилпроизводного) и 4-*O*-замещенной α-*L*-галактопиранозы (или ее 2-*O*-метилпроизводного); около половины всех сульфатных групп занимают положение 6 в 4-*O*-замещенных остатках *L*-галактозы; остатки ксилозы и небольшая часть остатков галактозы, вероятно, присоединены к главной цепи в виде единичных ответвлений, однако расположение этих боковых остатков и остальной части сульфатных групп осталось невыясненным.

В одном из предыдущих сообщений [2], посвященном характеристике полисахаридного состава тихоокеанской красной водоросли *Palmaria* (= *Rhodymenia*) *stenogona*, мы описали выделение из нее фракции сульфатированного галактана. Данная работа посвящена изучению строения этого полисахарида.

Сульфатированный галактан (I) был выделен из водоросли экстракцией горячей водой с последующим осаждением бромистым цетилтриметиламмонием (цетавлоном) и переводом в Na-соль, как описано ранее [2]; выход составил 10%, считая на сухую обезжиренную биомассу. Полисахарид не обладал гелеобразующими свойствами; он содержал 10% сульфатных групп, 1,5% 3,6-ангидрогалактозы и небольшую примесь белка. В гидролизате полисахарида (I) были обнаружены галактоза, 6-*O*-метилгалактоза, 2-*O*-метилгалактоза и ксилоза в соотношении 100:15:5:17**, а также следы арабинозы. После препаративного выделения моносахаридных компонентов гидролизата было установлено, что галактоза в полисахариде (I) представлена смесью *D*- и *L*-форм в соотношении 3:4, 6-*O*-метилгалактоза и ксилоза имеют *D*-, а 2-*O*-метилгалактоза — *L*-конфигурацию.

Для оценки однородности галактан (I) хроматографировали на колонке с ДЕАЕ-целлюлозой в карбонатной форме [3]. При этом было обнаружено, что в водном элюате содержится небольшая фракция нейтрального ксилана. Основная часть галактана (более 60%) элюировалась с колонки 1 М раствором карбоната аммония и по содержанию сульфата и соотношению моносахаридов (за исключением ксилозы) мало отличалась от исходного образца. Препаративное отделение нейтрального ксилана было достигнуто повторным осаждением сульфатированного галактана цетавлоном. Третье осаждение цетавлоном не изменило соотношения компонентов в полисахариде. В табл. I приведена характеристика галактана (II), полученного после трехкратного цетавлонового осаждения.

Как известно, многие галактаны красных водорослей обладают регу-

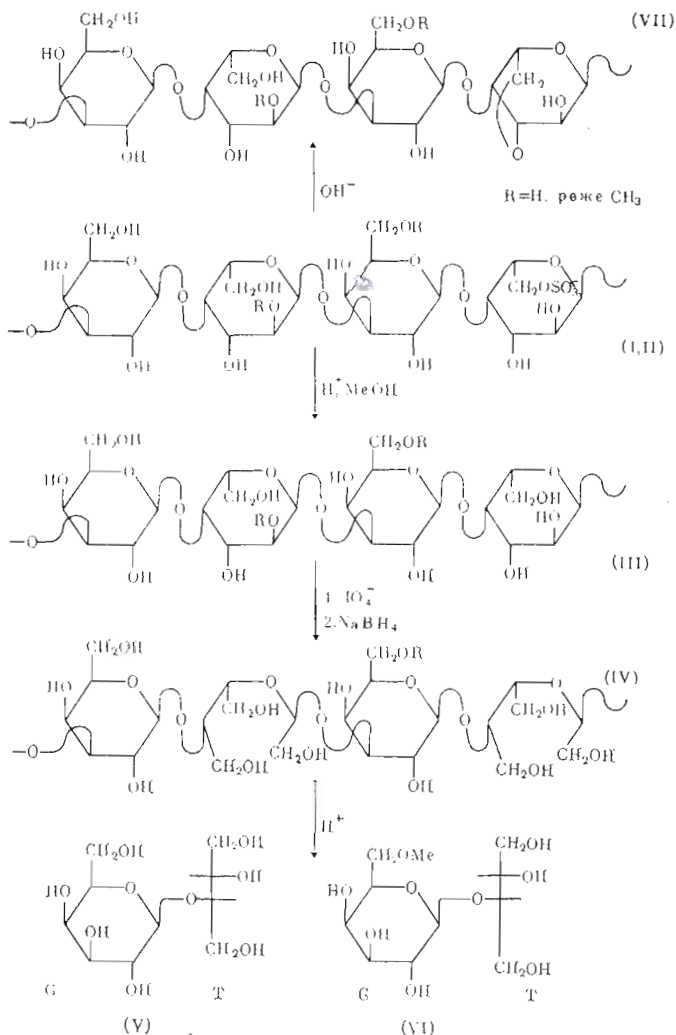
* Сообщение XXXVIII см. [1].

** Соотношение сахаров здесь и далее определяли методом ГЛХ в виде ацетатов полиолов или ацетатов альдопониридов.

Состав полисахаридов из *Palmaria stenogona* Perest.

Полисахарид	Содержание, %		Мольные отношения			
	SO ₃ Na	3,6-Ангидрогалактоза	Галактоза	6-О-Метилгалактоза	2-О-Метилгалактоза	Ксиллоза
I	10,0	1,6	100	15	5	17
II	16,8	1,5	100	12	4	9
III	0,75	0,6	100	14	5	5
VII	8,0	10,3	100	16	2	17

лярной или замаскированной регулярной структурой, причем идентифицировать входящие в состав молекулы дисахаридные повторяющиеся звенья можно по спектрам ¹³C-ЯМР полисахаридов [4, 5]. Однако спектр ¹³C-ЯМР галактана (II) достаточно сложен для однозначной интерпретации (рис. 1): хотя два главных сигнала в области аномерных атомов углерода совпадают по положению с сигналами C-1 фрагмента [→3]-β-D-Gal-(1→4)-α-L-Gal-(1→) молекулы порфирана [5], эта область содержит также дополнительные сигналы, происхождение которых не вполне ясно. Сигналы прочих атомов углерода указанного фрагмента можно обнаружить в остальной части спектра, однако и эта область в свою очередь усложнена, вероятно, за счет нерегулярности, создаваемой паличием в молекуле полисахарида О-метильных и сульфатных групп.



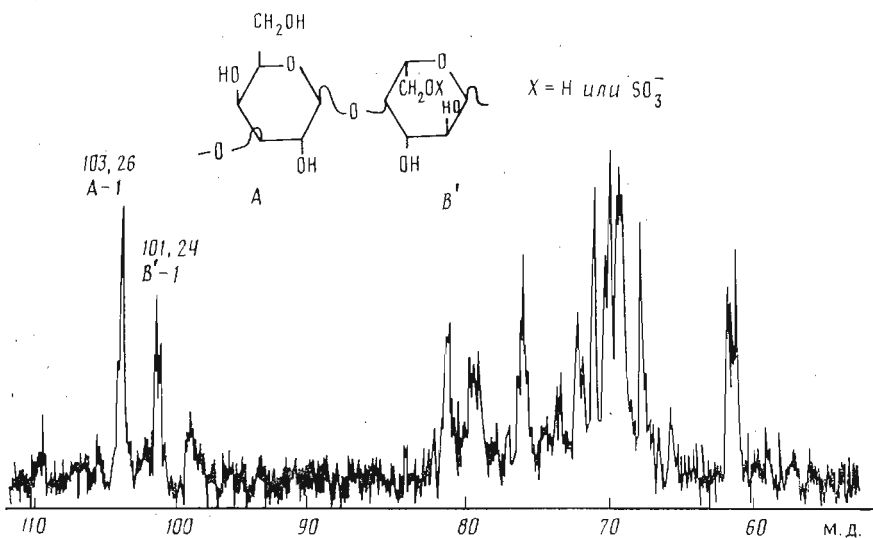


Рис. 1. Спектр ^{13}C -ЯМР сульфатированного галактана (II)

Для изучения строения углеводной цепи галактана (I) из *P. stenogona* было проведено его десульфатирование (схема). Учитывая незначительное содержание в нем остатков 3,6-ангидрогалактозы и предполагая на этом основании достаточно высокую устойчивость гликозидных связей молекулы полисахарида в кислых условиях, мы применили для отщепления сульфатных групп кислотный метаполилиз [6]. Трехкратная обработка галактана (I) безводным HCl в метаноле (0,09 M) привела к получению десульфатированного галактана (III), содержащего 0,75% сульфатных групп, с выходом 62%. Его моносахаридный состав отличался от состава полимера (I) пониженным содержанием ксилитозы и полным отсутствием арабинозы; соответственно кислые метанольные растворы, полученные в процессе десульфатирования, были обогащены этими сахарами. Сравнение профилей элюции галактанов (I) и (III) на колонке с сефадексом G-100 показало, что сильной деструкции полимерных молекул в процессе десульфатирования не происходит.

Спектр ^{13}C -ЯМР десульфатированного галактана (III) (рис. 2) содержит 12 главных сигналов, которые практически полностью совпадают с опубликованным недавно [7] спектром десульфатированной фракции агара из *Porphyrha haitenensis*, построенной из чередующихся остатков 3-О-замещенной β -D-галактопиранозы и 4-О-замещенной α -L-галактопиранозы. Очевидно, что такое чередование является главной структурной особенностью также и полисахарида (III); исходный полисахарид (I) на этом основании можно отнести к группе агара.

В спектре полимера (III) имеется также несколько минорных сигналов, среди которых можно обнаружить пики, отвечающие двум О-метильным группам (59,2 и 58,2 м.д.), другим углеродным атомам остатков 6-О- и 2-О-метилгалактозы, С-1 4-О-замещенного остатка 3,6-ангидро-L-галактозы (98,7 м.д.); однозначное отнесение прочих минорных сигналов затруднительно.

Строение десульфатированного галактана было изучено методами метилирования и распада по Смитту. Как и следовало ожидать исходя из данных спектроскопии ^{13}C -ЯМР, в продуктах гидролиза метилированного полисахарида (III) были найдены два главных компонента — 2,3,6- и 2,4,6-три-О-метилпроизводные галактозы, отвечающие линейным участкам молекул. Кроме того, были обнаружены полностью метилированные производные галактозы и ксилитозы (один на 15 и один на 30 остатков линейной цепи соответственно) и сравнимое с ними количество диметилпроизводных галактозы (2,6; 2,4 и 2,3), что позволяет предположить наличие в полисахариде (III) ответвлений от главной цепи, по всей вероятности,

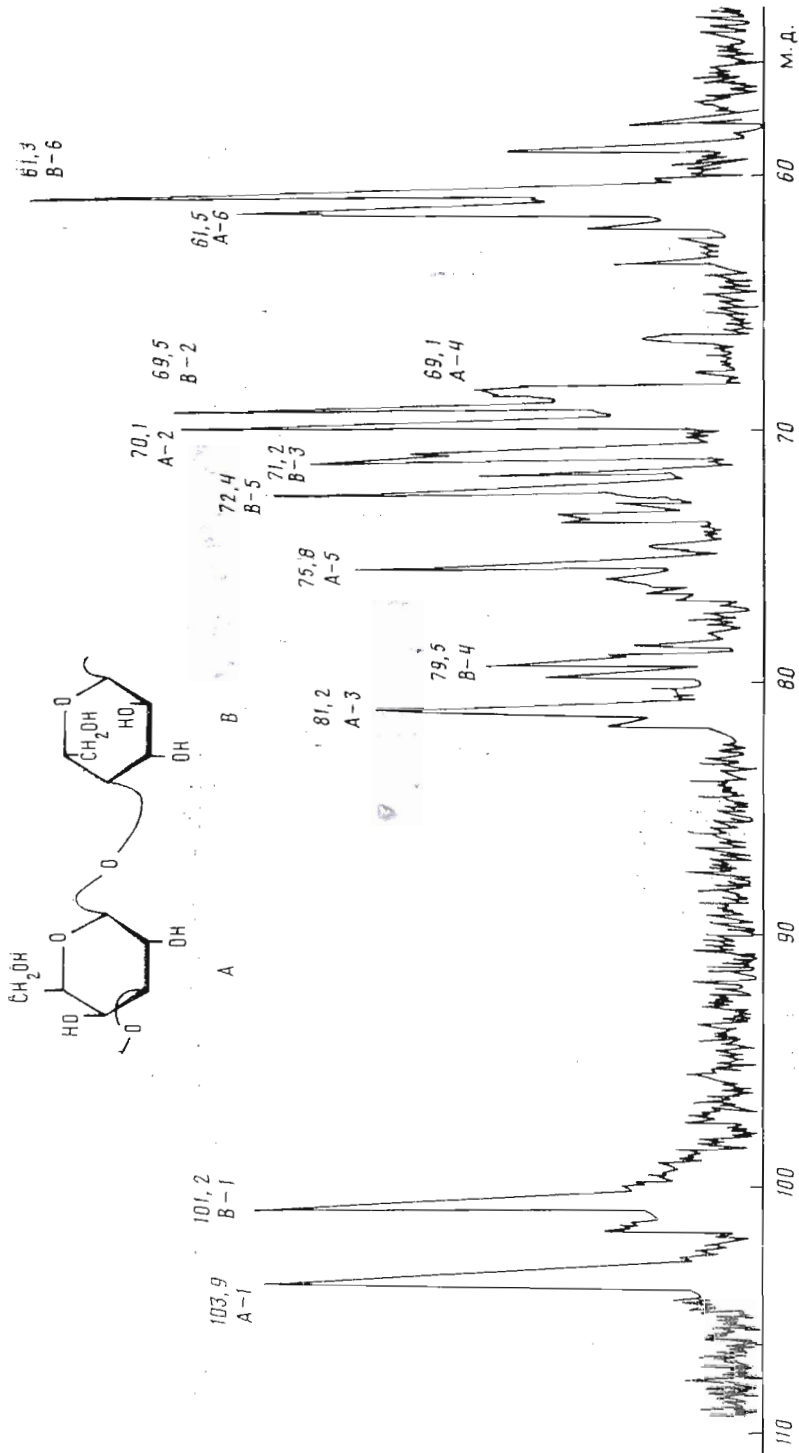
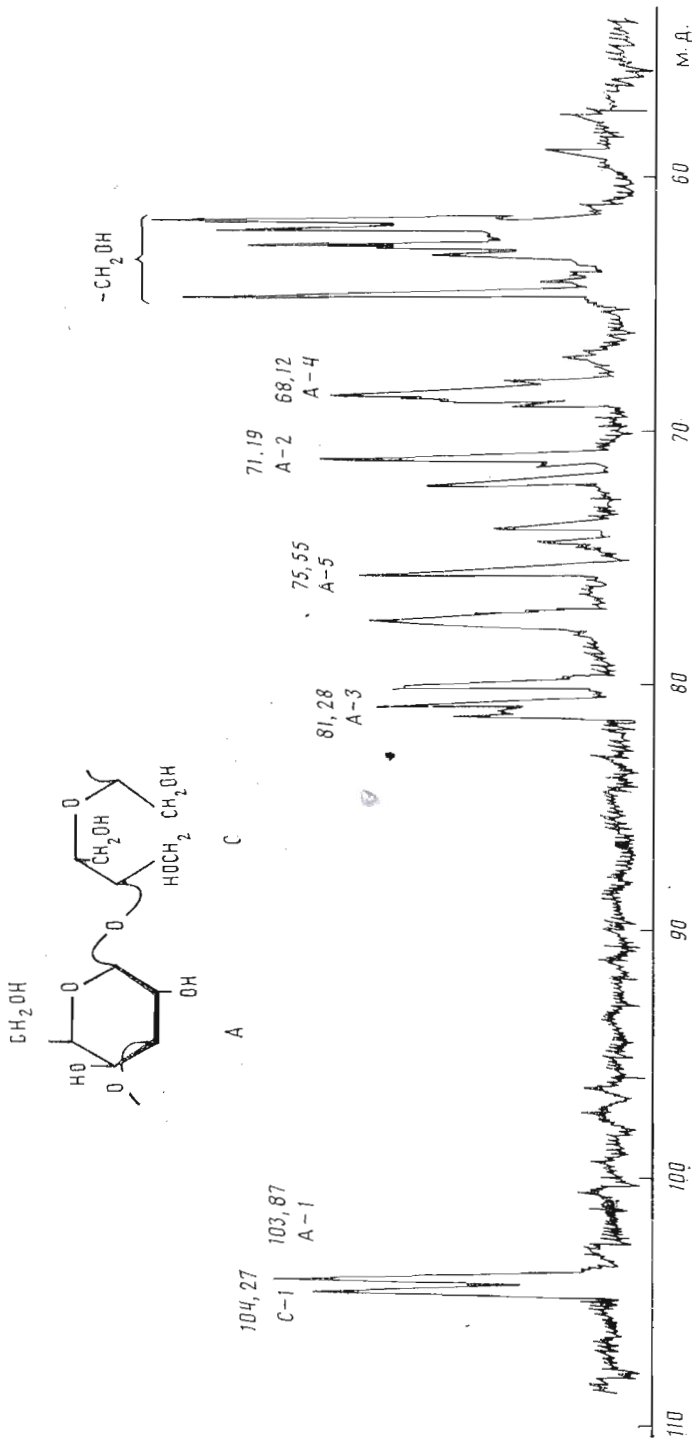


Рис. 2. Спектр ¹³C-ЯМР десульфированного галактана (III)

Рис. 3. Спектр ^{13}C -ЯМР полиспирга (IV)

в виде единичных моносахаридных остатков. Подобную разветвленность изредка обнаруживали ранее при изучении других галактанов красных водорослей [8–10].

В соответствии с данными метилирования при периодатном окислении десульфатированный галактан (III) поглощал около 0,5 моль окислителя на моносахаридный остаток. Продукт окисления восстанавливали боргидридом натрия (схема). Спектр ^{13}C -ЯМР полученного полиспирта (IV) (рис. 3), если судить по главным пикам, соответствует структуре линейного регулярного полисахарида, в котором модификации подвергся каждый второй моносахаридный остаток. В аномерной области спектра содержатся два интенсивных сигнала, один из которых совпадает по химическому сдвигу с сигналом 3-О-замещенного β -D-галактопиранозного остатка в галактане (III), а второй, очевидно, принадлежит C-1 фрагмента гликолевого альдегида. В области сигналов CH_2OH -групп имеются четыре пика; среди прочих сигналов легко найти пики, отвечающие C-2 — C-5 3-О-замещенного остатка β -D-галактопиранозы и немного уступающие им по интенсивности пики C-атомов фрагмента трейта. Несколько минорных сигналов отражают некоторую нерегулярность полимера, связанную с наличием метильных групп, причем метильная группа в положении 2, очевидно, защищает соответствующий 4-О-замещенный остаток L-галактозы от периодатного окисления.

При мягком кислотном гидролизе полиспирта (IV) в качестве главного продукта был получен 2-О- β -D-галактопиранозил-L-треит (V) (схема), строение которого установлено следующим образом. D-Конфигурация остатка галактозы и β -конфигурация гликозидного центра следовали из расщепления вещества под действием β -галактозидазы, L-конфигурация трейта была доказана измерением его удельного вращения, а положение гликозидной связи вытекало из спектра ^{13}C -ЯМР (табл. 2). Кроме фрагмента (V) из продуктов расщепления по Смитсу был выделен также 6-О-метил- β -D-галактопиранозилтреит (VI) (схема), строение которого следовало из спектра ^{13}C -ЯМР (табл. 2) и масс-спектра его ацетата. В более высокомолекулярных продуктах расщепления по Смитсу отмечено повышенное содержание остатков 2-О-метилгалактозы.

Из ИК-спектра галактана (II) (полоса поглощения при 820 см^{-1}) и спектра ^{13}C -ЯМР (сигнал 67,6 м.д., рис. 1) можно было предположить, что часть сульфатных групп занимает положение 6 в остатках 4-О-замещенной α -L-галактопиранозы. Для обнаружения этих структурных фрагментов (биогенетических предшественников 3,6-ангидро- α -L-галактопиранозных остатков в агароподобных полисахаридах) галактан (II) обрабатывали щелочью в условиях, рекомендованных для элиминирования сульфата из положения 6 с одновременным замыканием 3,6-ангидроциклов [13]. Оказалось, что при щелочной модификации полисахарид (II) теряет половину имеющегося сульфата, а содержание 3,6-ангидрогалактозы в модифицированном полисахариде (VII) возрастает до 10,3%.

Таблица 2

Спектры ^{13}C -ЯМР десульфатированного галактана (III), галактозилтреита (V), 6-О-метилгалактозилтреита (VI)^a

Соединение	Звено	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	6-О-Ме
III	A	103,9	70,1	81,2	69,1	75,8	61,55	
	B	101,2	69,5	71,2	79,5	72,4	61,3	
V	G	104,16	71,87 ^b	73,20	69,17	75,65	61,51	
	T	62,26	81,80	71,71 ^b	62,74			
VI	G	103,56	71,02 ^b	72,51	68,78	73,15	71,46 ^b	58,42
	T	61,85	81,60	71,33 ^b	62,16			

^a Для полисахарида (III) отнесения как в работе [7], для соединений (V), (VI) — в соответствии с данными работ [11, 12].

^b — Отнесения могут быть заменены на обратные.

В спектре ^{13}C -ЯМР галактана (VII) отчетливо видны две серии сигналов, одна из которых соответствует хорошо известному спектру агарозы [4, 5], а вторая совпадает со спектром десульфатированного галактана (III). Необходимо отметить, что сравнительно высокая интегральная интенсивность первой серии сигналов не вполне соответствует содержанию остатков 3,6-ангидрогалактозы в полисахариде (VII), определенному химическим методом. Этот факт пока не нашел удовлетворительного объяснения.

Таким образом, на основании имеющихся данных можно заключить, что сульфатированный галактан из красной морской водоросли *P. stenogona* является своеобразным представителем полисахаридов группы агара. В основе его молекулы лежит линейная главная цепь, построенная из чередующихся остатков 3-О-замещенной β -D-галактопиранозы и 4-О-замещенной α -L-галактопиранозы. Регулярность строения главной цепи замаскирована несколькими способами: некоторая часть остатков D-галактозы имеет метильную группу при С-6, а L-галактозы — при С-2; в среднем каждый гексасахаридный фрагмент содержит две сульфатные группы, одна из которых занимает положение 6 в остатке L-галактозы; точное положение остального сульфата, а также некоторого количества боковых ответвлений в виде остатков ксилозы и галактозы пока не определено; содержание остатков 3,6-ангидро- α -L-галактозы весьма невелико. Насколько нам известно, изученный полисахарид — первый представитель сульфатированных галактанов красных водорослей, относящихся к порядку *Rhodymeniales*. Являются ли особенности его структуры типичными для водорослей этого порядка, должны показать дальнейшие исследования.

Экспериментальная часть

Спектры ^{13}C -ЯМР получали на спектрометре Bruker WM-250 для 2% растворов полисахаридов в D_2O при 80°C и для 1% растворов олигосахаридов в D_2O без нагревания; внутренний стандарт — диметилсульфоксид (39,5 м. д. от тетраметилсилана).

Хромато-масс-спектрометрические исследования смесей ацетатов полиолов выполняли на хромато-масс-спектрометре Hitachi M-80A (колошка с SE-30, $210\text{--}290^\circ\text{C}$, $6^\circ/\text{мин}$), а ацетатов частично метилированных полиолов — на приборе Varian MAT 111 (колошка с OV-1, 170°C).

Ацетаты полиолов для ГЖХ готовили по методике [14], а ацетаты альдононитрилов — по методике [15]. ГЖХ выполняли на хроматографе Pye-104 с пламенно-ионизационным детектором, колонки с 3% ECNSS-M на хромосорбе Q, $150\text{--}180^\circ\text{C}$ ($4^\circ/\text{мин}$), далее 180°C (для ацетатов полиолов), и с 3% NGA на диатомите С при 205°C (для ацетатов альдононитрилов).

Оптическое вращение определяли на поляриметрах Perkin — Elmer 141 (США) и Jasco Dip-360 (Япония).

Препаративную БХ проводили нисходящим способом на бумаге Filtrak FN-15 в системах растворителей *n*-бутанол — пиридин — вода, 6:4:3 (система А), и метилэтилкетон — AcOH — насыщенная борная кислота, 9:1:1 (система Б). Прочие общие аналитические приемы описаны в работе [2].

Характеристика сульфатированного галактана (I). Полисахарид (I) выделяли как описано в работе [2], выход 10%, $[\alpha]_D^{21} -96^\circ$ (*c* 0,8, вода). ИК-спектр: $1260, 820\text{ см}^{-1}$ (сульфат). Состав полисахарида приведен в табл. 1. Продукты полного гидролиза (2 н. H_2SO_4 , 100°C , 5 ч, нейтрализация BaCO_3) разделяли препаративной БХ, получали галактозу, $[\alpha]_D^{20} -10^\circ$ (*c* 1, вода), что соответствует смеси D- и L-форм в соотношении 3:4; 6-О-метил-D-галактозу, $[\alpha]_D^{23} +82,9^\circ$ (*c* 1,38, вода), ср. [16]: $[\alpha]_D +77^\circ$ (вода); 2-О-метил-L-галактозу, $[\alpha]_D^{23} -48^\circ$ (*c* 0,49, вода), ср. [17] для D-изомера: $[\alpha]_D +82,4^\circ$ (вода); ксилозу, $[\alpha]_D^{21} +16,8^\circ$ (*c* 1,1, вода), ср. [18]: $[\alpha]_D +18,8^\circ$ (вода).

Получение галактана (II) и его модификация действием щелочи. 1,57 г полисахарида (I) перемешивали 48 ч с 400 мл воды, небольшой осадок отделяли, к раствору приливали 60 мл 10% водного раствора бромистого цетилтриметиламмония. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, раствор диализовали и лиофилизовали, получали остаток (0,14 г), дающий при гидролизе преимущественно ксилозу.

Осадок цетавлоновой соли галактана перемешивали 7 ч со 150 мл насыщенного этанольного раствора AsONa , осадок отделяли и обрабатывали тем же реагентом еще 5 раз. Затем осадок растворяли в воде, диализовали, отделяли небольшую нерастворимую фракцию (0,12 г) и раствор лиофилизовали, получали Na-соль галактана, выход 1 г (63%). С этим веществом еще раз проводили осаждение цетавлоном в описанных выше условиях, получали Na-соль очищенного галактана (II), выход 85%, $[\alpha]_D^{20} -102^\circ$ (с 0,345, вода) (см. также табл. 1, рис. 1).

К раствору 150 мг галактана (II) в 15 мл воды прибавляли 25 мг NaBH_4 , оставляли на ночь, далее вносили 275 мг NaBH_4 и 900 мг NaOH , смесь нагревали 2 ч при 80°C , после чего охлаждали, нейтрализовали AsOH , диализовали и лиофилизовали, получали модифицированный галактан (VII), выход 130 мг (87%) (см. также табл. 1, рис. 4).

Десульфатирование галактана (I). 1,38 г полисахарида (I), высушенного в вакууме над P_2O_5 , перемешивали 5 ч при 20°C со 120 мл 0,09 M раствора HCl в абсолютном метаноле, осадок отделяли центрифугированием и обрабатывали еще 2 раза в тех же условиях свежими порциями метанольного HCl . Полученный осадок растворяли в воде, раствор нейтрализовали Na_2CO_3 , диализовали и лиофилизовали, получали десульфатированный полисахарид (III), выход 0,85 г (68%), $[\alpha]_D^{20} -100,5^\circ$ (с 0,2; вода) (см. также табл. 1, рис. 2).

Метилирование десульфатированного галактана (III). 50 мг полисахарида (III), высушенного в вакууме над P_2O_5 , растворяли в 3 мл абсолютного диметилсульфоксида и метилировали по методу Хакомори [19], диализовали и лиофилизовали, выход 37 мг. Продукт (33 мг) повторно метилировали в тех же условиях, получали метилированный полисахарид (III) с выходом 18 мг, полосы поглощения OH-групп в ИК-спектре отсутствовали. 6 мг метилированного полисахарида (III) растворяли в 2 мл 84% HCOOH , выдерживали 16 ч при 20°C , нагревали 2 ч при 100°C , упаривали с водой для удаления HCOOH , остаток нагревали 6 ч с 2 мл 0,1 M H_2SO_4 при 100°C , нейтрализовали BaCO_3 и продукты гидролиза переводили в ацетаты частично метилированных полиолов. С помощью ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии в полученной смеси обнаруживали ацетаты 2,3,4-три-О-метилксилита, 2,3,4,6-тетра-О-метилдальциты, 2,3,6-три-О-метилдальциты и 2,4,6-три-О-метилдальциты в соотношении 0,45 : 1 : 6,8 : 7, а также 2,6-, 2,4- и 2,3-ди-О-метилдальцитов (суммарное содержание около 1,5 ед. относительно 2,3,4,6-тетра-О-метилдальцита).

Периодатное окисление десульфатированного галактана (III). 213 мг полисахарида (III) в 300 мл 5 mM раствора NaIO_4 выдерживали при 20°C до окончания реакции окисления (70 ч). Расход окислителя, измеренный спектрофотометрически по поглощению при 305 нм, составил 0,52 моль на моносахаридное звено. К раствору прибавляли 0,5 мл этиленгликоля, диализовали, концентрировали в вакууме, прибавляли 0,4 г NaBH_4 , через 20 ч нейтрализовали AsOH , снова диализовали и лиофилизовали, получали полиспирт (IV) с выходом 180 мг. В гидролизате полиспирта (IV) обнаружили галактозу, 6-О-метилгалактозу, 2-О-метилгалактозу, трент и глицерин; соотношение галактоза — трент, по данным ГЖХ, составило 1,1 : 1,0 (см. также рис. 3).

250 мг полиспирта (IV) растворяли в 250 мл 2 M CF_3COOH , выдерживали 70 ч при 20°C , упаривали в вакууме, отгоняя следы кислоты с водой, в остатке с помощью БХ (система А) обнаруживали стартовую зону и вещества с $R_{\text{св}}$ 0,88; 1,1; 1,5; 1,9; 2,6; 3,3. 10 мг этой смеси ацетилировали и с помощью хроматомасс-спектрометрии идентифицировали галактозилтрент, масс-спектр которого совпал с описанным ранее [20],

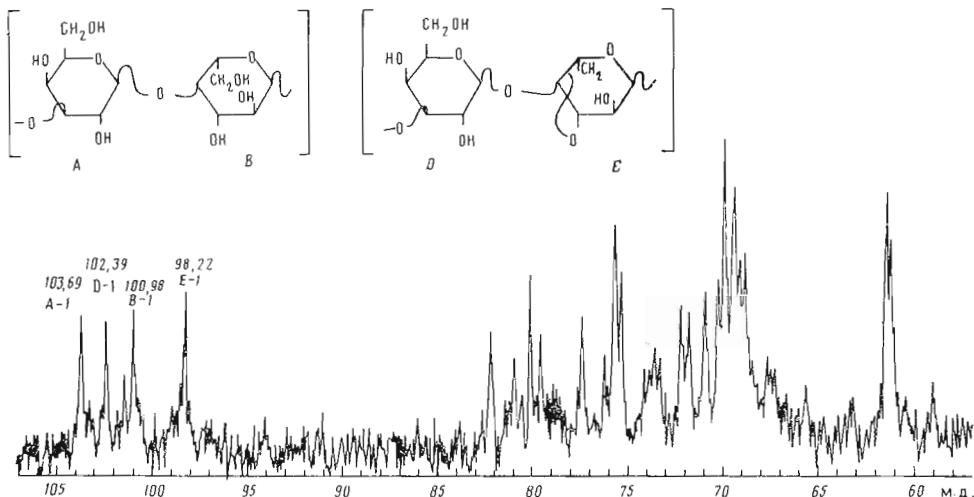


Рис. 4. Спектр ^{13}C -ЯМР полисахарида (VII)

и 6-О-метилгалактозилтреит. Продукты частичного гидролиза полииола (IV) разделяли препаративной БХ (система А), получали главные компоненты смеси с $R_{\text{cal}} 0$ (84 мг), 0,88 (V, 54 мг) и 1,5 (VI, 20 мг). Гидролизат стартовой зоны, по данным ГЖХ, качественно идентичен гидролизату полииола (IV), но содержание 2-О-метилгалактозы вдвое превосходит содержание 6-О-метилгалактозы.

Вещество (V), $[\alpha]_D^{20} -2^\circ$ (с 1,2; вода) при гидролизе давало галактозу и трейт. 4 мг соединения (V) растворяли в 1 мл 0,1 М фосфатного буфера, pH 7,0, прибавляли 0,02 мл суспензии β -галактозидазы из *Escherichia coli* (Schuchardt), выдерживали 17 ч при 20°C , нагревали 5 мин при 100°C , деионизировали ионитами КУ-2 (H^+) и IRA-400 (HCO_3^-) и упаривали, в остатке с помощью БХ обнаруживали галактозу и трейт, исходный полиол (V) отсутствовал. Треит из гидролизата выделяли препаративной БХ, $[\alpha]_D^{21} +13,0^\circ$ (с 1,28; спирт) и $[\alpha]_D^{21} -4,16^\circ$ (с 1,21; вода), ср. [21]: для *L*-треита $[\alpha]_D +11,0^\circ$ (спирт) и $[\alpha]_D -4,4^\circ$ (вода).

Вещество (VI), $[\alpha]_D^{20} -2,6^\circ$ (с 1; вода), давало при гидролизе 6-О-метилгалактозу и трейт. Спектры ^{13}C -ЯМР соединений (V) и (VI) см. в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усов А. И., Добкина И. М. // Биоорг. химия. 1988. Т. 14. № 5. С. 642–651.
2. Усов А. И., Яроцкий С. В., Шашков А. С., Тищенко В. П. // Биоорг. химия. 1978. Т. 4. № 1. С. 57–65.
3. Siddiqui I. R., Wood P. J. // Carbohydr. Res. 1971. V. 16. № 2. P. 452–454.
4. Usov A. I. // Bot. Mar. 1984. V. 27. № 5. P. 189–202.
5. Усов А. И. // Прогресс химии углеводов/Ред. Торгов П. В. М.: Наука, 1985. С. 77–96.
6. Kantor T. G., Schubert M. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 1. P. 152–153.
7. Lahaye M., Yarpe W., Rochas C. // Carbohydr. Res. 1985. V. 143. P. 240–245.
8. Кочетков Н. К., Усов А. И., Мирошникова Л. И., Чижов О. С. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 8. С. 1832–1839.
9. Allsobrook A. J. R., Nunn J. R., Parolis H. // Carbohydr. Res. 1974. V. 36. № 1. P. 139–145.
10. Hirase S., Watanabe K., Takano R., Tamura J. // XI Intern. Carbohydr. Symp., Abstracts/Vancouver, 1982. P. 111–112.
11. Angyal S. J., Le Fur R. // Carbohydr. Res. 1980. V. 84. № 2. P. 201–209.
12. Pfejfer P. E., Valentine K. M., Parrish F. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 5. P. 1265–1274.
13. Rees D. A. // J. Chem. Soc. 1961. № 12. P. 5168–5171.
14. Слободкин Д. // Методы исследования углеводов/Ред. Хорлин А. Я. М.: Мир, 1975. С. 22–25.
15. Lehrfeld J. // Anal. Biochem. 1981. V. 115. № 2. P. 410–418.
16. Pacsu E., Trister S. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 9. P. 2301–2304.

17. Oldham J. W. H., Bell D. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 323-325.
18. Isbell H. S., Pigman W. W. // J. Org. Chem. 1937. V. 1. № 6. P. 505-539.
19. Конрад Г. Е. // Методы исследования углеводов/Ред. Хорлин А. Я. М.: Мир, 1975. С. 276-278.
20. Барбакадзе В. В., Усов А. И. // Биоорг. химия. 1978. V. 4. № 8. С. 1100-1106.
21. Maquenne L., Bertrand G. // Compt. rend. 1901. V. 132. P. 1419-1421.

Поступила в редакцию
4.VII.1988

POLYSACCHARIDES OF ALGAE. XXXIX. STUDY ON SULFATED GALACTAN FROM THE RED SEAWEED *PALMARIA STENOSONA* PEREST.

USOV A. I., VERGUNOVA G. I.

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

Sulfated galactan, containing galactose (*D*- and *L*-, 3:4), 6-O-methyl-*D*-galactose, 2-O-methyl-*L*-galactose, *D*-xylose, and sulfate at a ratio of 100:12:4:9:40, was isolated from the pacific red seaweed *Palmaria stenogona* and structurally investigated using alkaline modification, desulfation followed by methylation or Smith degradation, and ¹³C NMR spectroscopy. The galactan was shown to be a peculiar representative of agar-type polysaccharides practically devoid of 3,6-anhydro-*L*-galactose residues. It has a linear backbone built of alternating 3-O-substituted β-*D*-galactopyranose (or its 6-O-methyl derivative) and 4-O-substituted α-*L*-galactopyranose (or its 2-O-methyl derivative) residues. About half of the sulfate groups are located at position 6 of 4-O-substituted *L*-galactose residues. Xylose and small part of galactose residues are probably linked to the backbone as single branches but their location as well as location of the residual sulfate groups are still to be determined.