



УДК 582.272-119.2.088.577.114.5

ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ

XL*. УГЛЕВОДНЫЙ СОСТАВ БУРОЙ ВОДОРΟΣЛИ *CHORDA FILUM*

Усов А. И., Чижов А. О.

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

Из водоросли *Chorda filum* выделены *D*-маннит, несколько его гликозидов (1-*O*-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-маннит, 1-*O*-β-генциобиозил-*D*-маннит, 1-*O*-β-генциобиозил-6-*O*-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-маннит), высокоразветвленный ламинаран с β-1→3- и β-1→6-связями между остатками *D*-глюкопиранозы в главной цепи, несколько фракций сульфатированных фукоиданов и альгинат, содержащий остатки *D*-маннуроновой и *L*-гулуруновой кислот в соотношении 1,7 : 1.

В одном из предыдущих сообщений [2] мы привели сведения о полисахаридном составе 20 видов бурых водорослей Японского моря. Настоящая работа посвящена более детальному изучению углеводов одного из этих видов — *Chorda filum* (L.) Lam. Эта водоросль широко распространена в водах Мирового океана; углеводный состав ее ранее подробно не исследовался.

Для выделения углеводных компонентов из высушенной и измельченной водоросли была применена фракционная экстракция. Низкомолекулярные вещества извлекали смесью хлороформ — метанол — вода, 2 : 4 : 1 [3], и после расслоения экстракта получали фракцию липидов и фракцию полярных веществ. Остаток водоросли обрабатывали (ср. [4]) 80% водным этанолом для извлечения фракции олигосахаридов. Далее с помощью 2% водного раствора хлорида кальция экстрагировали ламинаран и фукоидан А, обработкой остатка водоросли разбавленной соляной кислотой извлекали фукоидан Б, после чего экстракцией 3% водным раствором соды получали смесь фукоидана В и альгината, которые разделяли, осаждая альгинат в виде Са-соли. Растворимые полисахариды выделяли из экстрактов диализом и лиофилизацией; Са-альгинат переводили в Na-соль.

Фракцию липидов, полученную с выходом 2,7%, подробнее не исследовали. Фракция полярных веществ (22% от биомассы) содержала неорганические соли и *D*-маннит, который был выделен и идентифицирован в виде кристаллического ацетата. Количественное определение, проведенное методом ГЖХ, показало, что содержание *D*-маннита в этой фракции составляет 24%.

Фракции олигосахаридов (1,15% от биомассы) также содержала маннит (16% по данным ГЖХ) и несколько более полярных веществ углеводной природы. Три из них были выделены препаративной ВХ. Они оказались гликозидами маннита (I) — (III).

Вещество (I) давало при гидролизе глюкозу и маннит в соотношении 1 : 1. Пиранозная форма остатка глюкозы и положение гликозидной связи (1→1) были доказаны методом метилирования. Масс-спектр метилированного вещества (I) (табл. 1) был аналогичен известному масс-спектру метилированного генциобинита [5, 6], что является дополнительным подтверждением положения гликозидной связи. β-Конфигурация гликозидного центра следовала из характера сигналов аномерного протона в спектре ¹H-ЯМР (4.45 м.д., *J*_{1,2} 7 Гц) и аномерного атома углерода в спектре ¹³C-ЯМР (104,1 м.д.). Отнесение сигналов в спектре ¹³C-ЯМР вещества

* Сообщение XXXIX см. [1].

Масс-спектры метилированных олигосахаридов (I) – (III) (интенсивности пиков в % от пика пона с m/z 187)

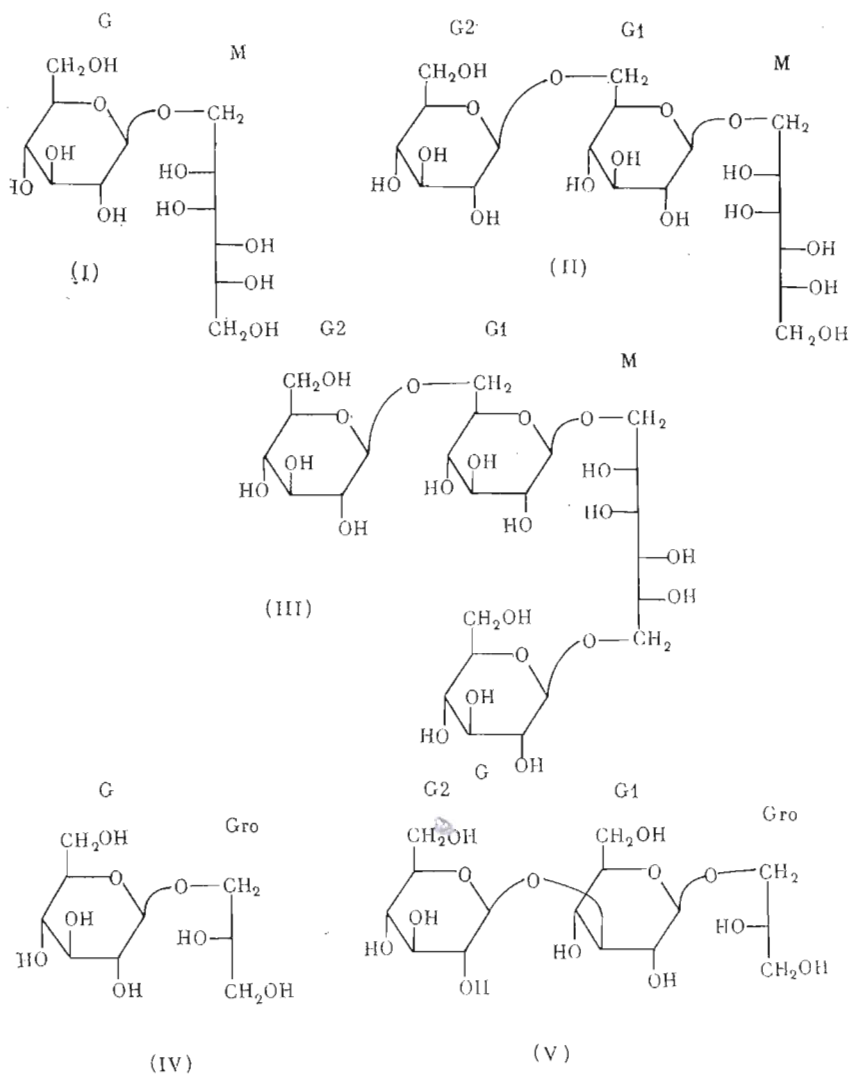
m/z	Родоначальный олигосахарид			m/z	Родоначальный олигосахарид		
	(I)	(II)	(III)		(I)	(II)	(III)
133	110	66		393	0,5	0,4	3
145	570	140		407		3	8
171	60	23		423		0,3	8
177	250	45		425	0,3		
187	100	100	100	438	0,2		
219	23	13	42	439	0,2	5	15
235	65	21	36	453			4
249	13	4	27	467		0,1	
277			15	470	0,05[M ⁺]		
279			24	483		0,2	8
295	25	5	33	499		3	12
305	5			509		0,15	
327			14	515		0,1	
329			14	541		0,7	
337	5	1,5	21	611			4
343		0,4	12	629		0,4	
349	0,2			643		0,1	4
361	0,5	0,4	10	659		0,05	
375		1,5	10	674		0,05[M ⁺]	
381	0,2			703			8
391		0,6	10				

(I) проводили путем сравнения с литературными данными для *D*-маннита [7] и метил- β -*D*-глюкопиранозида [8]. Наконец, константы вещества (I) удовлетворительно совпали с литературными данными для 1-О- β -*D*-глюкопиранозил-*D*-маннита, выделенного ранее из других бурых водорослей [9].

Вещество (II) при гидролизе дало глюкозу и маннит в соотношении 2:1. В результате метилирования и гидролиза были получены производные, соответствующие концевому остатку глюкопиранозы, 6-О-гликозилированному остатку глюкопиранозы и 1-О-гликозилированному остатку маннита. β -Конфигурация обоих гликозидных центров следовала из положения сигналов аномерных протонов в спектре ¹H-ЯМР (4,53 и 4,535 м.д.) и аномерных атомов углерода в спектре ¹³C-ЯМР (104,2; 104,1 м.д.) вещества (II). Отнесение сигналов в спектре ¹³C-ЯМР выполнено сравнением со спектрами *D*-маннита [7] и метил- β -гепцинобиозита [10]. В этом спектре присутствует только один сигнал (64,5 м.д.) углеродного атома со свободной первичной гидроксильной группой остатка полиола и один сигнал (62,04 м.д.) не замещенного по С-6 глюкопиранозного звена. Характеристическим для связи 1→6 является сигнал при 76,2 м.д. (С5, G1), сдвинутый приблизительно на 1 м.д. в сильное поле за счет β -эффекта гликозилирования по сравнению с сигналом С5 незамещенного остатка *D*-глюкопиранозы (G или G2). Масс-спектр метилированного трисахарид (II) (табл. 1) имеет аналогии в литературе [11, 12] и также подтверждает расположение гликозидных связей в исходном соединении.

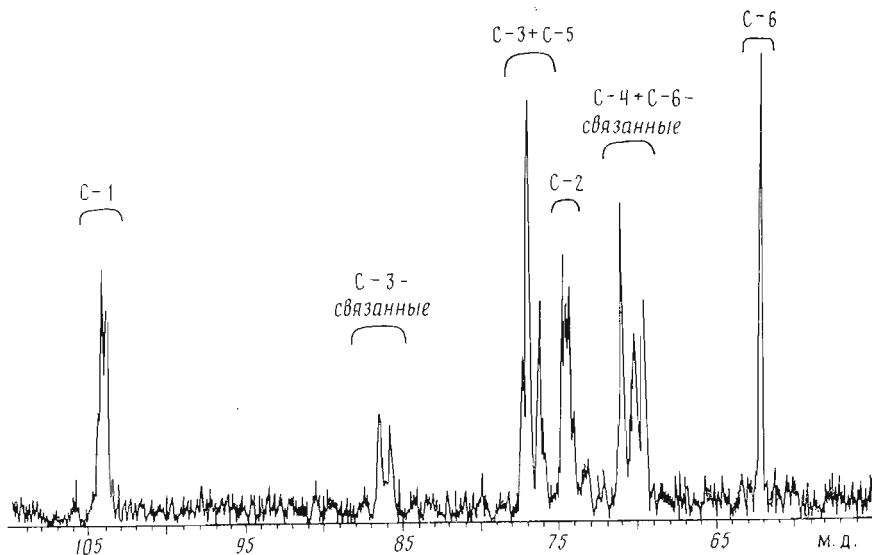
Вещество (III) дало при гидролизе глюкозу и маннит в соотношении 3:1. Методом метилирования было установлено, что в остатке маннита замещены обе первичные гидроксильные группы, остатки глюкозы находятся в пиранозной форме, причем два из них являются концевыми, а один замещен в положении 6. Масс-спектр метилированного соединения (III) (табл. 1) подтверждает такое расположение остатков глюкозы. β -Конфигурация гликозидных центров, как и в предыдущих случаях, следует из спектров ¹H- и ¹³C-ЯМР. Полная интерпретация спектра ¹³C-ЯМР затруднительна, однако строение вещества подтверждается отсутствием сигналов в области 80–90 м.д. (вторичные гидроксильные группы не гликозилированы) и в районе 64 м.д. (обе первичные группы

остатка маннита замещены), а также наличием сигнала 76,2 м.д. (С5 звена G1, см. выше).



В литературе можно встретить указания, что ламинаран в водоросли *Chorda filum* отсутствует [13]. В нашей работе фракцию ламинарана и фукоидана А, полученную с выходом 16,2% от биомассы, хроматографировали на колонке с DEAE-сефадексом А-25, водный элюат концентрировали и дополнительно хроматографировали на колонке с сефадексом G-15 для отделения солей. Выход ламинарана составил около 5% от исходной фракции (0,8% от биомассы). Вещество, $[\alpha]_D -35,6^\circ$ (с 2,8; вода), при кислотном гидролизе давало *D*-глюкозу и маннит в соотношении 26,7:1. Наличие маннита означало, что, как и в случае других ламинаранов, часть полисахаридных молекул (М-цепи) представляют собой гликозиды маннита, тогда как другие (G-цепи) оканчиваются восстанавливающим остатком глюкозы. Соотношение М- и G-цепей было определено по методике [14] и составило 3:1.

Методом метилирования было показано, что молекулы ламинарана сильно разветвлены и содержат концевые, 3-О-, 6-О- и 3,6-ди-О-замещенные остатки *D*-глюкопиранозы в сопоставимых количествах (табл. 2). Эти данные подтверждаются спектром ^{13}C -ЯМР ламинарана (рисунок), из которого следует, что полисахарид содержит только β -1 \rightarrow 3- и β -1 \rightarrow 6-связи между остатками *D*-глюкопиранозы и напоминает описанные ранее



¹³C-ЯМР-спектр ламинарана бурой водоросли *Chorda filum*

разветвленные глюкоаны из водоросли *Emiliana huxleyi* [15] и нескольких бурых водорослей [16, 17].

При расщеплении ламинарана по Смитту в продуктах мягкого кислотного гидролиза обнаружены глицерин, 1-О-β-D-глюкопиранозил-L-глицерин (IV), 1-О-β-ламинарабиозил-L-глицерин (V) и незначительные количества высших олигосахаридов; полимерная фракция отсутствовала. Соединения (IV) и (V) были выделены в соотношении около 1,3:1. Масс-спектр метилированного глюкозида (IV) был идентичен описанному в литературе [18]. Полное строение соединения (IV) и (V) было установлено с помощью спектров ¹³C-ЯМР (табл. 3); заведомый образец моноглюкозида (IV) был получен окислением генциобиозы тетраацетатом

Таблица 2

ГЖХ-анализ гидролизата метилированного ламинарана
(в виде ацетатов метилированных производных сорбита, выходы в % от суммарной площади пиков хроматограммы)

Число и положение метильных групп	Выход, %	Природа соответствующего остатка глюкозы
2,3,4,6-Me ₄	17,8	Glc _p (1→
2,4,6-Me ₃	30,6	→3) Glc _p (1→
2,4,3-Me ₃	24,3	→6) Glc _p (1→
2,4-Me ₂	18,2	→3), →6) Glc _p (1→

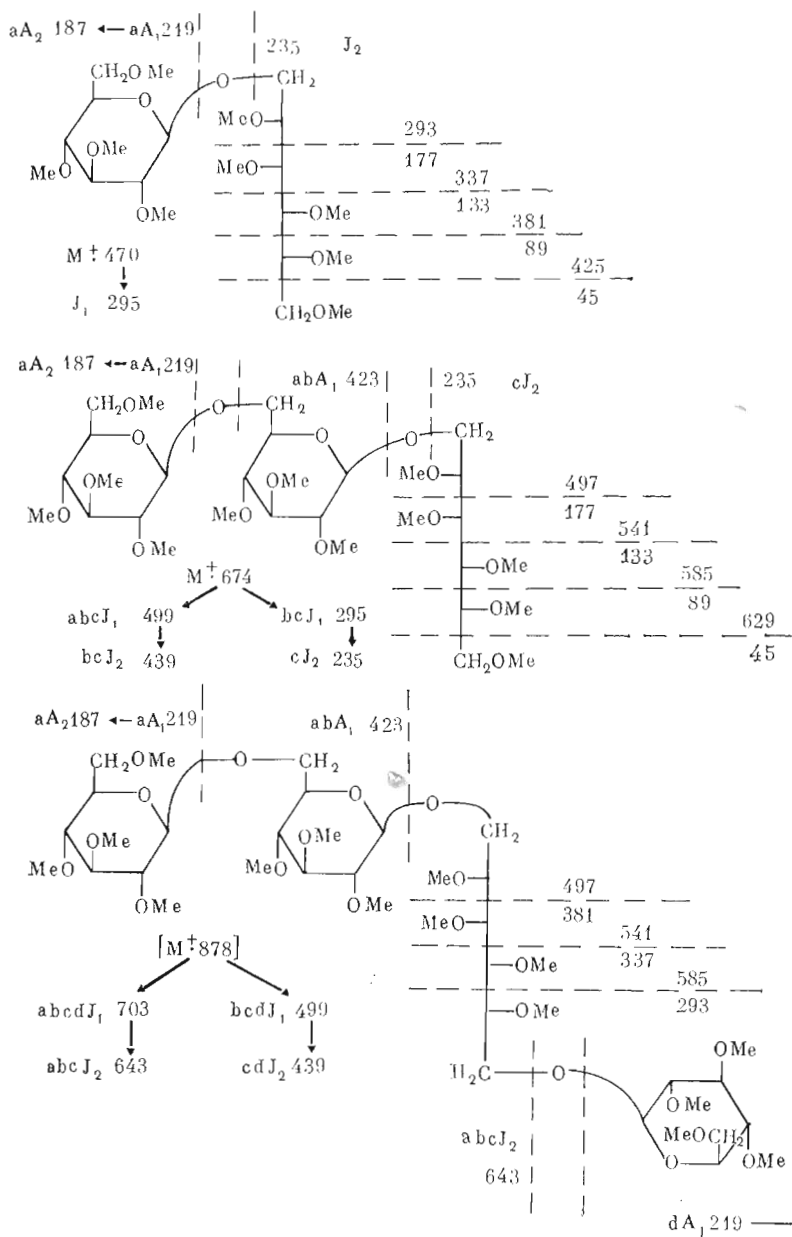
Таблица 3

Химические сдвиги (δ, м.д.) сигналов в спектрах ¹³C-ЯМР 1-О-β-D-глюкопиранозил-L-глицерина (IV) и 1-О-β-ламинарабиозил-L-глицерина (V)

Соединение	Остаток	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
(IV)	G	104,0	74,4	76,9 ¹	70,9	77,2 ¹	62,0
	Gro	71,9	72,2	63,6			
(V)	G1	103,7	74,1	85,8	69,5	76,9 ²	62,0
	G2	104,0	74,8	76,8 ²	70,9	77,3	62,0
	Gro	71,9	72,3	63,7			

^{1,2} Отнесение сигналов может быть изменено на обратное.

свинца по модифицированной методике [19]. Расщепление ламинарана по Смуту показало, что в глюкозе из *Chorda filum* оба типа связей (1→3 и 1→6) содержатся в главной цепи молекулы, а их распределение вдоль цепи, по-видимому, близко к статистическому.



Фукоидан А после отделения ламинарана элюировали с DEAE-сефадекса различными концентрациями NaCl в виде трех фракций: А-1, А-2 и А-3. Главная фракция А-2 представляет собой практически чистый фукоансульфат (табл. 4). Наличие уруновых кислот в А-1 может объясняться примесью альгината. Фукоиданы В и В, состав которых также приведен в табл. 4, явно нуждаются в дополнительной очистке. Установлению строения фукоиданов, содержащихся в *Chorda filum*, будет посвящено отдельное сообщение.

Выделенный из водоросли с выходом 3,3% альгинат натрия, судя по спектру ^{13}C -ЯМР, имеет строение, типичное для этого класса полисахаридов (ср. [2, 20]). Соотношение D-маннуроновой и L-гулурановой кислот в его составе, рассчитанное по спектру ^{13}C -ЯМР, составило 1,7:1. Эта

Характеристика фукоиданов, выделенных из *Chorda filum*

Фукоидан	Выход (% от биомассы)	Фукоза, %	Уроновые кислоты, %	SO ₃ Na, %
A-1	1,6	50	6	17
A-2	5,8	64	0	26,5
A-3	2,2	38	0	26,5
Б	6,4	44	9	17
В	1,9	20	8	9

величина достаточно сильно отличается от значения 0,47 : 1, приведенного в нашей предыдущей статье [2], однако нужно принять во внимание, что в этих двух работах использованы водоросли, собранные в разное время и в разных местах.

Остаток водоросли (18,2%), полученный после экстракции полисахаридов, давал при гидролизе в качестве главного компонента глюкозу, которая, очевидно, происходит из содержащейся в нем целлюлозы. Отсутствие в гидролизате фукозы свидетельствовало о полноте извлечения сульфатированных фукоиданов.

Таким образом, бурая водоросль *Chorda filum* по составу углеводов в целом аналогична другим бурым водорослям. Особенности же можно считать наличие новых гликозидов маннита (1-О-β-генциобиозил-*D*-маннита и 1-О-β-генциобиозил-6-О-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-маннита), высоко-разветвленного ламинарана с β-1→3- и β-1→6-связями между остатками *D*-глюкопиранозы в главной цепи и сравнительно небольшое содержание альгината.

Экспериментальная часть

Аналитическую БХ выполняли нисходящим способом на бумаге Filtrak FN-11, препаративную — на FN-18; системы растворителей: бутанол-1 — пиридин — вода, 6 : 4 : 3 (А) и бутанол-1 — уксусная кислота — вода, 5 : 4 : 2 (Б). Зоны восстанавливающих сахаров обнаруживали кистым фталатом анилина, невосстанавливающих — AgNO₃ и NaOH после периодатного окисления на бумаге [21].

Содержание сульфата в полисахаридах определяли по методу Доджсона [22], уроновых кислот — по реакции с *m*-гидроксифенилом [23], фукозы — по реакции с цистеином [24].

Полный гидролиз олиго- и полисахаридов проводили нагреванием в 2 н. H₂SO₄ при 100°С в течение 6 ч с последующей нейтрализацией BaCO₃. Перевод моносахаридов в ацетаты полиолов и количественный анализ методом ГЖХ проводили по методике [25]. ГЖХ выполняли на приборе Chrom-4, колонки с 3% OV-225, при 200°С.

Метилирование олигосахаридов и ламинарана проводили по методу Хакомори [26] с последующей очисткой препаративной ТСХ на силикагеле или на Sep-Pak C-18 [27]. Идентификацию продуктов гидролиза метилированных соединений (в виде ацетатов полиолов) проводили с помощью хроматомасс-спектрометрии [28].

Масс-спектры электронного удара (70 эВ) получали на масс-спектрометре Varian CH-6, хроматомасс-спектрометрию выполняли на приборе Varian MAT-111 (колонка длиной 1 м с 3% SE-30).

Спектры ¹H-ЯМР получали на спектрометрах Tesla BS-467 (60 МГц) и Bruker WM-250 (250 МГц), спектры ¹³C-ЯМР — на спектрометрах Bruker WM-250 (62,86 МГц) и Bruker AM-300 (75,43 МГц). Растворитель — D₂O, остаточный сигнал которой в спектрах ¹H-ЯМР припят за 4,8 м.д. (комнатная температура); в спектрах ¹³C-ЯМР внутренним стандартом служил метанол, 50,15 м.д. от ТМС.

Экстракция низкомолекулярных углеводов. Водоросль *Chorda filum* собрана в проливе Старка (о. Попова, Японское море) 25 июля 1981 г. на глубине 0,5–1 м. Талломы высушивали на воздухе, затем в вакууме

над P_2O_5 , измельчали, 606,4 г полученного материала заливали 3,5 л смеси хлороформ — метанол — вода, 2 : 4 : 1, оставляли, изредка встряхивая, на неделю, после чего экстракт отделяли декантацией, а остаток водоросли обрабатывали той же смесью растворителей в аналогичных условиях еще 4 раза. Экстракты объединяли, прибавляли $\frac{1}{3}$ (по объему) воды и $\frac{1}{3}$ хлороформа, встряхивали в делительной воронке, органический слой упаривали, получали смесь липидов, выход 16,5 г. Водно-метанольный слой концентрировали в вакууме и лиофилизировали, получали фракцию низкомолекулярных полярных веществ (ПВ), выход (после высушивания над P_2O_5 в вакууме) 133,4 г.

Остаток водоросли промывали 2 л этанола, перемешивали с 2 л 80% водного этанола 5 дней при 20° С, экстракт отделяли, к остатку еще раз приливали 2 л 80% этанола и перемешивали 2 дня при 70° С. По окончании экстракции водоросль отделяли, промывали 800 мл этанола, затем дважды ацетоном и высушивали в вакууме, выход 433,8 г. Спиртовые экстракты объединяли, упаривали, остаток распределяли между 500 мл воды и 500 мл хлороформа, водный слой концентрировали и лиофилизировали, получали фракцию спирторастворимых веществ (СВ), выход 6,94 г.

Экстракция полисахаридов. 15 г обезжиренной биомассы перемешивали с тремя порциями по 150 мл 2% водного раствора $CaCl_2$ (2 раза при 20° С и 1 раз при 70° С) в течение 4 ч, экстракты объединяли, диализовали, упаривали и лиофилизировали, получали смесь ламинарана и фукоидана А, выход 3,4 г. Остаток водоросли перемешивали 4 раза с порциями по 150 мл HCl , pH 2, при 70° С в течение 4 ч, объединенные экстракты диализовали и лиофилизировали, получали фукоидан Б, выход 1,34 г. Далее остаток водоросли перемешивали 5 раз с порциями по 150 мл 3% Na_2CO_3 при 50° С в течение 4 ч, объединенные экстракты диализовали и прибавляли $CaCl_2$ до концентрации 2%. После отделения осадка раствор диализовали и лиофилизировали, получали фукоидан В, выход 0,39 г. Осадок Са-альгината перемешивали с 5 порциями 0,1 н. HCl при 20° С, растворяли в разбавленном растворе соды, диализовали и лиофилизировали, получали Na-альгинат, выход 0,7 г. Остаток водоросли промывали водой, ацетоном и высушивали в вакууме над P_2O_5 , выход 3,82 г.

Идентификация низкомолекулярных углеводов. Фракция ПВ, по данным ГЖХ после ацетилирования, содержала гексаацетат маннита (24%); другие углеводы отсутствовали. 200 мг этой фракции ацетилировали As_2O в пиридине, продукт реакции выделяли хроматографией на силикагеле (элюент — хлороформ) и перекристаллизовывали из метанола, получали гексаацетат D-маннита, выход 24 мг, т. пл. 122° С, $[\alpha]_D^{20} +24,3^\circ$ (с 1,16; $CHCl_3$); лит. т. пл. 122° С, $[\alpha]_D^{20} +24,4^\circ$ ($CHCl_3$) [29].

Фракцию СВ растворяли в воде, окрашенный осадок отбрасывали, раствор разделяли препаративной БХ в системе А, зоны олигосахаридов с R_{Gal} 0,4, 0,1 и 0,04 рехроматографировали в системе Б, получали вещества (I), (II) и (III) с выходами 7; 5,7 и 3% соответственно.

1-О-β-D-Глюкопиранозил-D-маннит (I), $[\alpha]_D^{20} -14^\circ$ (с 2,8; вода), лит.: -18° [30], $-19,8^\circ$ [31]. 1H -ЯМР (δ м.д.): 4,45 д, $J_{1,2}$ 7 Гц, 1H (H-1, G); ^{13}C -ЯМР (δ м.д.): 104,1 (C1, G); 74,5 (C-1, M); 64,5 (C-6, M); 62,0 (C-6, G).

1-О-β-Генциобиозил-D-маннит (II), $[\alpha]_D^{20} -28^\circ$ (с 1,1; вода), 1H -ЯМР (δ м.д.): 4,53 д, $J_{1,2}$ 8 Гц, 1H; 4,545 д, $J_{1,2}$ 8 Гц, 1H (H-1, G1 и H-1, G2). ^{13}C -ЯМР (δ м.д.): 104,2 и 104,1 (C-1, G1 и C-1, G2), 76,2 (C-5, G1), 74,5 (C-1, M), 64,5 (C-6, M), 62,0 (C-6, G2).

1-О-β-Генциобиозил-6-О-β-D-глюкопиранозил-D-маннит (III), $[\alpha]_D^{20} -45^\circ$ (с 0,25; вода), 1H -ЯМР (δ м.д.): 4,55 д, $J_{1,2}$ 8 Гц, 3H (H-1, G, G1, G2); ^{13}C -ЯМР (δ м.д.): 104,1 (C-1, G, G1, G2), 76,2 (C-5, G1), 74,5 и 74,3 (C-1 и C-6, M), 62,0 (C-6, G2).

Масс-спектры метилированных гликозилманнитов (I) — (III) см. в табл. 1.

Выделение ламинарана и фракционирование фукоидана А. 0,48 г сме-

си ламинарана и фукоидана А растворяли в 5 мл воды, наносили на колонку с 50 г DEAE-сефадекса А-25 (Cl^-), промывали 200 мл воды, элюат упаривали, остаток дополнительно очищали гель-хроматографией на колонке с сефадексом G-15, собирая высокомолекулярную фракцию. Выход ламинарана 25 мг, $[\alpha]_D^{25} -35,6^\circ$ (с 2,8; вода), спектр ^{13}C -ЯМР см. на рисунке. Вещество при гидролизе давало глюкозу и маннит в соотношении 26,7:1 (ГЖХ), выход D-глюкозы не менее 95% (определение с глюкозооксидазным реагентом Fermognost Blut-Zucker Test, ГДР). Результаты анализа ламинарана методом метилирования см. в табл. 2.

Колонку с DEAE-сефадексом после отделения ламинарана промывали последовательно 1; 1,5 и 2 М растворами NaCl (по 400 мл), фракции диализовали и лиофилизовали, получали соответственно фукоиданы А-1, А-2 и А-3, характеристики которых см. в табл. 4.

Расщепление ламинарана по Смигу. К раствору 51,3 мг ламинарана в 2 мл воды прибавляли 37 мл охлажденного 8,6 мМ водного раствора NaIO_4 (D_{305} 0,86) и выдерживали в темноте при 5°C . Реакция заканчивалась через 7–8 сут (D_{305} 0,07), расход окислителя составил 0,95 моль/моль моносахаридного остатка. К раствору добавили 10 мкл этиленгликоля, затем 150 мг NaBH_4 , выдерживали сутки при комнатной температуре, после чего пропускали через колонку с анионитом АВ-17 (HCO_3^-), элюат упаривали до объема 40 мл, прибавляли по каплям при встряхивании 3 мл 100% трифторуксусной кислоты (до концентрации 1 н.) и выдерживали сутки. Раствор упаривали при пониженном давлении, добавляя воду до удаления кислоты, затем метанол до удаления бората. Остаток (43 мг) фракционировали на геле TSK HW-40 (колонка 90×2 см, нулевой объем 140 мл, элюент – вода, скорость элюции 1 мл/мин, рефрактометрический детектор). Фракции с объемом удерживания 270 и 290 мл представляют собой гликозиды глицерина (V) и (IV) соответственно.

1-O-β-D-Глюкопиранозил-L-глицерин (IV). Выход 4,2 мг. Идентифицирован сравнением (БХ, ВЭЖХ) с заведомым образцом, полученным из генциобиозы. Масс-спектр метилированного производного соответствует полученному в работе [18].

1-O-β-Ламинарибиозил-L-глицерин (V). Выход 5,3 мг. $[\alpha]_D^{30} -28,5^\circ$ (с 1,1; вода), $R_{\text{Gal}} 0,91$ (система А). Спектр ^{13}C -ЯМР см. табл. 3.

1-O-β-D-Глюкопиранозил-L-глицерин из генциобиозы. К раствору 85 мг генциобиозы в 1 мл воды приливали 10 мл уксусной кислоты и при перемешивании в течение 40 мин вносили небольшими порциями 316,6 мг (2,88 моль/моль) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$. Далее перемешивали еще 2 ч, приливали 1 мл 3 М NaCl, осадок отделяли, к раствору приливали метанол, новую порцию осадка отбрасывали, раствор упаривали досуха, остаток растворяли в воде и обрабатывали избытком NaBH_4 . Через 16 ч раствор последовательно обрабатывали катионитом КУ-2 (H^+) и анионитом АВ-17 (HCO_3^-), упаривали с метанолом (3×2 мл) для удаления бората и остаток разделяли методом ВЭЖХ на колонке Nucleosil 5C₁₈ (элюент – вода, 0,5 мл/мин, спектрофотометрический детектор, λ 195 нм) на 9 фракций, которые дополнительно анализировали методом БХ. Фракцию с временем удерживания 8 мин, содержащую вещество с $R_{\text{Gal}} 1,18$ (система А), упаривали, получали 12,2 мг соединения (IV), выход 19,3%, $[\alpha]_D^{24} -23,5^\circ$ (с 1,35; вода); по данным [19]: $[\alpha]_D^{15} -30,1^\circ$ (с 1,23; вода); спектр ^{13}C -ЯМР см. в табл. 3.

При использовании соотношения генциобиозы и окислителя, равного 1:2,16, как рекомендовано в работе [19], в качестве главного продукта получен 1-O-β-D-глюкопиранозил-L-эритрит, идентифицированный по спектру ^{13}C -ЯМР, выход 62%, $R_{\text{Gal}} 1,00$ (система А), $[\alpha]_D^{26} -19,3^\circ$ (с 5,7; вода), по данным [19]: $[\alpha]_D^{24} -20,5^\circ$ (с 0,2; вода).

ЛИТЕРАТУРА

1. Усов А. И., Вергунова Г. И. // Биоорганич. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 198–207.
2. Усов А. И., Кошелева Е. А., Яковлев А. П. // Биоорганич. химия. 1985. Т. 11. № 6. С. 830–836.

3. Whyte J. N. S., Southcott B. A. // *Phytochemistry*. 1970. V. 9. № 5. P. 1159–1161.
4. Mian A. J., Percival E. // *Carbohydr. Res.* 1973. V. 26. № 1. P. 133–146.
5. Kärkkäinen J. // *Carbohydr. Res.* 1970. V. 14. № 1. P. 27–33.
6. Чижов О. С., Малышева Н. Н., Каденцев В. И., Кочетков Н. К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 4. С. 836–839.
7. Angyal S. J., Le Fur R. // *Carbohydr. Res.* 1980. № 2. P. 201–209.
8. Pfejfer P. E., Valentine K. M., Parrish F. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. № 5. P. 1265–1274.
9. Bouveng H., Lindberg B. // *Acta chem. scand.* 1955. V. 9. № 1. P. 168–169.
10. Шапков А. С. ¹³C-ЯМР-спектроскопия углеводов. Дис. ... д-ра хим. наук. М., ИОХ АН СССР, 1983, приложение. С. 65.
11. Kärkkäinen J. // *Carbohydr. Res.* 1971. V. 17. № 1. P. 11–18.
12. Чижов О. С., Кочетков Н. К., Малышева Н. Н., Поделько А. Я. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 3. С. 607–609.
13. Elyakova L. A., Zvyagintseva T. N. // *Carbohydr. Res.* 1974. V. 34. № 2. P. 241–248.
14. Yamaguchi H., Imamura S., Makino K. // *J. Biochem.* 1976. V. 79. № 2. P. 299–303.
15. Varum K. M., Kvam B. J., Myklestad S., Paulsen B. S. // *Carbohydr. Res.* 1986. V. 152. P. 243–248.
16. Yamamoto R., Nevins D. J. // *Carbohydr. Res.* 1983. V. 122. № 2. P. 217–226.
17. Ram S., Beyer R., Shepherd M. G., Sullivan P. A. // *Carbohydr. Res.* 1981. V. 96. № 1. P. 95–104.
18. Wei Tong Wang, Matsuura F., Nunez H., Ledonne N. Jr., Baltzer B., Sweely C. C. // *Glycoconjugate J.* 1984. V. 1. № 1. P. 17–35.
19. Kaneda M., Kobayashi K., Nishida K., Katsuta S. // *Phytochemistry*. 1984. V. 23. № 4. P. 795–798.
20. Grasdalen H., Larsen B., Smidsrod O. // *Carbohydr. Res.* 1981. V. 89. № 2. P. 179–191.
21. Усов А. И., Пехтер М. А. // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 4. С. 912–913.
22. Dodgson K. S., Price R. G. // *Biochem. J.* 1962. V. 84. № 1. P. 106–110.
23. Blumenkrantz N., Asboe-Hansen G. // *Anal. Biochem.* 1973. V. 54. № 2. P. 484–489.
24. Replow P. V., Somers P. J. // *Carbohydr. Res.* 1969. V. 9. № 1. P. 33–40.
25. Слоневкер Дж. // Методы исследования углеводов/Пер. с англ. под ред. Хорлина А. Я. М.: Мир, 1975, с. 22–25.
26. Конрад Г. Е. // Методы исследования углеводов/Пер. с англ. под ред. Хорлина А. Я. М.: Мир, 1975, с. 276–278.
27. Mort A., Parker S., Mao-Sung Kuo // *Anal. Biochem.* 1983. V. 133. P. 380–384.
28. Bjorndal H., Hellerquist C. G., Lindberg B., Svensson S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1970. V. 9. № 5. P. 610–619.
29. Pacsu E., Rich F. V. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. V. 55. № 7. P. 3018–3024.
30. Lindberg B. // *Acta chem. scand.* 1953. V. 7. № 7. P. 1119–1122.
31. Peat S., Whelan W. J., Evans J. M. // *J. Chem. Soc.* 1960. № 1. P. 175–178.

Поступила в редакцию
4.VII.1988

POLYSACCHARIDES OF ALGAE. XL. CARBOHYDRATE COMPOSITION OF THE BROWN SEAWEED *CHORDA FILUM*

USOV A. I., CHIZHOV A. O.

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

D-Mannitol, several mannitol glycosides (1-O- β -*D*-glucopyranosyl-, 1-O- β -gentiobiosyl-, and 1-O- β -gentiobiosyl-6-O- β -*D*-glucopyranosyl-*D*-mannitol), highly branched laminaran with 1 \rightarrow 3 and 1 \rightarrow 6 linkages between β -*D*-glucopyranosyl residues in the main chain, several fractions of sulfated fucoidans, and an alginate containing *D*-mannuronic and *L*-guluronic acid residues in a ratio of 1.7 have been isolated from the brown seaweed *Chorda filum*.