



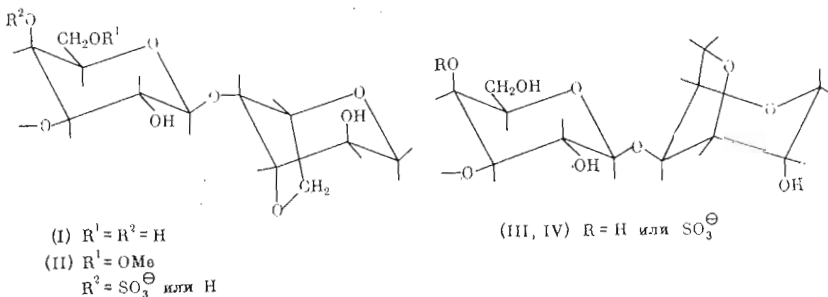
УДК 547.458.7 : 543.422.23

## АНАЛИЗ СПЕКТРОВ $^{13}\text{C}$ -ЯМР НЕКОТОРЫХ ГАЛАКТАНОВ КРАСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

*Яроцкий С. В., Шапков А. С., Усов А. И.*

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

Результаты, полученные нами при изучении спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР метил-3,6-ангидро- $\alpha$ -*D*-галактопиранозидов и его метиловых эфиров [1], некоторых сульфатированных производных моносахаридов [2] и метиловых эфиров метилгалактопиранозидов, позволили провести предварительный анализ спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ряда галактанов красных водорослей, характеризующихся высоким содержанием остатков 3,6-ангидрогалактозы. Объектами для исследования послужили агароза (I), одонталан (II),  $\kappa$ -каррагинан из *Tichocarpus crinitus* (III) и аналогичный полисахарид из *Phyllophora nervosa* (IV). Молекулы агарозы представляют собой линейные цепи из чередующихся остатков 3-О-замещенной  $\beta$ -*D*-галактопиранозы и 4-О-замещенной 3,6-ангидро- $\alpha$ -*L*-галактопиранозы [3]; одонталан отличается от агарозы высокой степенью метилирования С6 и сульфатирования С4 остатка *D*-галактозы [4]; в каррагинанах (III) и (IV) сульфатная группа тоже расположена при С4 остатка *D*-галактозы, а звенья 3,6-ангидрогалактозы имеют *D*-конфигурацию [5, 6].



После преодоления ряда технических затруднений, связанных со склонностью изучаемых веществ к гелеобразованию, были получены спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полисахаридов (I — IV). Для предварительного анализа в этих спектрах были выбраны следующие области: А (100—105 м. д.), содержащая сигналы гликозидных атомов С1 остатков *D*-галактозы; Б (92—99 м. д.), где расположены сигналы С1 остатков 3,6-ангидрогалактозы; В (55—62 м. д.), в которой находятся сигналы С6 остатков галактозы и атомов С метоксильных групп.

**Химические сдвиги сигналов в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР  
галактанов красных водорослей**

Полисахарид	Области спектра		
	А	Б	В
(I)	102,3	98,2	61,3
(II)	102,4	98,3 и 96,6	59,0
(III)	102,5	95,1 и 94,6	61,3
(IV)	102,6	95,1 и 94,6	61,2

Как видно из таблицы, в области А спектров всех галактанов имеется единственный сигнал с  $\delta_c$  102,3—102,6 м. д., соответствующий С1 остатка  $\beta$ -D-галактопиранозы. В области Б спектра агарозы также существует только один сигнал С1 остатка 3,6-ангидро-L-галактозы с  $\delta_c$  98,2 м. д. В случае одонталана в области Б наблюдается два сигнала, один из которых совпадает с сигналом спектра агарозы, а другой смещен в сильное поле. Этот сдвиг, очевидно, вызван влиянием сульфатной группы при С<sub>4</sub> соседнего моносахаридного остатка. Область В спектра агарозы содержит один сигнал с  $\delta_c$  61,3 м. д., отвечающий С6 остатка D-галактозы. В спектре одонталана в этой области наблюдается другой сигнал с  $\delta_c$  59,0 м. д., соответствующий атому С метоксильной группы; сигнал С6 остатка D-галактозы в результате O-метилирования выходит в этом случае за пределы области В, смещаясь в слабое поле.

Аналогичное рассмотрение спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР  $\kappa$ -каррагинанов (III) и (IV) показывает, что в области Б присутствуют два сигнала, не совпадающих с сигналами в спектрах агарозы и одонталана. Один из этих сигналов соответствует С1 остатков 3,6-ангидро-D-галактозы, связанных с несульфатированными, а второй — с сульфатированными при С4 остатками D-галактозы. Область В содержит единственный сигнал С6 остатков D-галактозы.

Таким образом, из спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР галактанов красных водорослей можно получить сведения о наличии и положении сульфатных и O-метильных групп, но наиболее важным результатом проведенного анализа является обнаружение различий в положении сигналов С1 остатков 3,6-ангидро-D и L-галактозы. Эти различия позволяют заменить трудоемкую процедуру химического расщепления полисахарида и выделения производных 3,6-ангидрогалактозы для определения абсолютной конфигурации этого сахара рассмотрением спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Следовательно, с помощью спектроскопии  $^{13}\text{C}$ -ЯМР непосредственно после выделения неизвестного полисахарида можно отнести его к группе агара и каррагинана, что во многом определяет стратегию дальнейшего изучения его строения.

### Экспериментальная часть

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР получены на спектрометре Bruker-Physik WP-60 при 15,08 МГц с полным подавлением по протонам. Химические сдвиги измерены относительно диметилсульфоксида как внутреннего стандарта и пересчитаны относительно TMS по соотношению  $\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{DMSO}} + 39,46$  м.д. Растворы полисахаридов 5% в D<sub>2</sub>O; температура съемки 80°; среднее число накоплений 70 000.

Агарозу получали из бакго-агара Difco по методике [7]. Одонталан выделяли из *Odonthalia corymbifera* и очищали осаждением цетавлоном, как описано в работе [4].  $\kappa$ -Каррагинан из *Tichocarpus crinitus* получали по методике [5].  $\kappa$ -Каррагинан из *Phyllophora nervosa* выделяли из образца агароида (Одесский агаровый завод) с помощью осаждения цетавлоном [8] с последующим осаждением KCl аналогично методике [9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В. (1977) Биоорг. химия, **3**, 46—49.
2. Усов А. И., Яроцкий С. В., Васянина Л. К. (1975) Биоорг. химия, **1**, 1583—1588.
3. Percival E., McDowell R. H. (1967) Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides, Acad. Press, London — N. Y.
4. Усов А. И., Козлова Е. Г. (1975) Биоорг. химия, **1**, 912—918.
5. Усов А. И., Рехтер М. А., Кочетков Н. К. (1970) Ж. общ. химии, **40**, 2732—2737.
6. Козарез Е. И., Дудкин М. С. (1974) Химия древесины, **8**, 59—64.
7. Patil N. B., Kale N. R. (1973) Indian J. Biochem. and Biophys., **10**, 160—163.
8. Воронова Ю. Г., Рехина Н. И., Усов А. И. (1973) Обработка рыбы и морепродуктов (экспресс-информация ЦНИИТЭИРХ), вып. 8, с. 6—10.
9. Шенгер Т. Дж. (1967) в сб. Методы химии углеводов, с. 339—340, «Мир», М.

Поступило в редакцию  
25.III.1977

## ANALYSIS OF $^{13}\text{C}$ -NMR SPECTRA OF SOME RED SEAWEED GALACTANS

YAROTSKY S. V., SHASHKOV A. S., USOV A. I.

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

The preliminary analysis of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of some red seaweed galactans with high 3,6-anhydrogalactose content has been carried out. The spectral data permit to determine the absolute configuration of 3,6-anhydrogalactose residues in a polysaccharide molecule and, therefore, attribute an unknown galactan to the agar or carrageenan structural type. Information about the presence and location of sulfate and O-methyl groups in the polysaccharide may be also inferred from the spectra.

---