



УДК 547.623' 122 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ^{13}C -ЯМР ПОЛНОСТЬЮ АЦЕТИЛИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ *D*-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ

Павленко А. Ф., Белогорцева Н. И., Исаков В. В.,
Оводов Ю. С.

Тихоокеанский институт биоорганической химии
ДВНЦ Академии наук СССР, Владивосток

Изучены спектры ^{13}C -ЯМР пиридиниевых солей полностью ацелилированных 2-, 3-, 4- и 6-сульфатов *D*-глюкопиранозы. Показано, что данные спектры характерны и могут быть использованы для определения положения сульфатной группы.

Определение положения сульфатных групп в сульфатированных гетерополисахаридах методом ^{13}C -ЯМР представляет собой сложную задачу, зачастую неразрешимую из-за невозможности интерпретации спектров. Гидролиз сульфатированного гетерополисахарида, ацелилирование гидролизата, отделение нейтральных моносахаридов экстракцией хлороформом и исследование методом ^{13}C -ЯМР фракции сульфатированных моносахаридов могут существенно облегчить определение местоположения сульфатных групп.

В этой связи нами были изучены спектры ^{13}C -ЯМР пиридиниевых солей полностью ацелилированных 2-, 3-, 4- и 6-сульфатов *D*-глюкопиранозы. Полученные данные приведены в таблице. Отнесение сигналов углерод-

Химические сдвиги ^{13}C в спектрах пиридиниевых солей полностью ацелилированных сульфатов *D*-глюкопиранозы *

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	Σ
Пентаацетат α - <i>D</i> -глюкопиранозы	89,15	69,35	68,95	68,05	69,95	61,60	427,05
Пентаацетат β - <i>D</i> -глюкопиранозы	91,8	70,05	72,75	68,05	72,75	61,70	437,55
Тетраацетат 2-сульфата α - <i>D</i> -глюкопиранозы	89,9 (-0,75)	73,4 (-4,05)	69,6 (-0,65)	68,04 (+0,01)	70,2 (-0,25)	61,8 (-0,2)	432,94
Тетраацетат 3-сульфата β - <i>D</i> -глюкопиранозы	91,8 (0,00)	70,0 (+0,5)	76,1 (-3,35)	68,4 (-0,35)	72,7 (0,00)	62,1 (-0,4)	441,1
Тетраацетат 4-сульфата β - <i>D</i> -глюкопиранозы	91,8 (0,00)	70,3 (+0,2)	73,7 (-0,95)	72,8 (-4,75)	73,3 (-0,55)	62,6 (-0,9)	454,5
Тетраацетат 6-сульфата β - <i>D</i> -глюкопиранозы	91,8 (0,00)	70,44 (+0,06)	73,2 (-0,45)	68,23 (-0,18)	72,91 (-0,16)	65,57 (-3,87)	442,15

* Значения в скобках указывают на относительные химические сдвиги ^{13}C -атомов в сравнении с полностью ацелилированными α -, β -, *D*-глюкопиранозами; Σ — сумма величин химических сдвигов ^{13}C в спектре.

ных атомов в спектрах сделано на основании ранее опубликованных работ [1, 2]. Данные химических сдвигов ^{13}C для полностью ацелированных α - и β -глюкопираноз взяты из работы [3].

Как видно из приведенной таблицы, спектры ^{13}C -ЯМР пиридиниевых солей ацелированных сульфатов *D*-глюкопиранозы характеристичны и могут быть использованы для определения положения сульфатной группы при изучении сульфатированных моно- и полисахаридов. При этом следует иметь в виду, что сульфатная группа в зависимости от положения дает значительный сдвиг сигнала ^{13}C по сравнению со сдвигом соответствующего углеродного атома в ацелированном производном, не содержащем сульфатной группы. Для C2, C3, C4 и C6, несущих SO_3^{2-} , такой сдвиг составляет соответственно $-4,05$; $-3,35$; $-4,75$; $-3,87$ м. д. (см. таблицу), в то время как сдвиг сигналов ^{13}C , не содержащих сульфатную группу, колеблется в пределах от $-0,95$ до $+0,5$ м. д. Следует также отметить, что сумма величин химических сдвигов сигналов ^{13}C характеристична для каждого из исследованных нами сульфатов моносахаридов.

Экспериментальная часть

Спектры ^{13}C -ЯМР снимали на спектрометре ПХ-90Е (Bruker, ФРГ) в CDCl_3 с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

ИК-спектры получали на двухлучевом спектрофотометре UR-20 с призмой из хлористого натрия (ГДР). Удельное вращение определяли на поляриметре «Perkin-Elmer 141» (США).

Бариевую соль 6-сульфата 1,2,3,4-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-глюкопиранозы получали сульфатированием 1,2,3,4-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-глюкопиранозы [4] пиридинсульфотриоксидом в пиридине как описано [5]. Выход 28,7%. $[\alpha]_D^{18} +11,3^\circ$ (с 0,13; H_2O). По данным работы [5]: $[\alpha]_D^{18} +12^\circ$ (H_2O). Найдено, %: S 33,46; H 3,93; C 6,44. Вычислено, %: C 33,8; H 3,8; S 6,46. Сульфатированием в условиях, аналогичных методике [5], 1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозы [6] и 1,2,3,6-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-глюкопиранозы [7] соответственно были получены:

1) бариевая соль 2-сульфата 1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозы. Выход 33%. $[\alpha]_D^{20} +43^\circ$ (с 0,23; H_2O). По данным работы [8]: $[\alpha]_D^{18} +40,5^\circ$ (H_2O). ИК-спектр: 820 см^{-1} , 1230 см^{-1} (сульфат). Найдено, %: C 33,56; H 3,88; S 6,55. Вычислено, %: C 33,8; H 3,8; S 6,46;

2) бариевая соль 4-сульфата 1,2,3,6-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-глюкопиранозы. Выход 33%. Найдено, %: C 33,48; H 3,9; S 6,42. Вычислено, %: C 33,8; H 3,8; S 6,46.

Бариевую соль 3-сульфата 1,2,4,6-тетра-*O*-ацетил-*D*-глюкопиранозы получали ацелированием бариевой соли 3-сульфата *D*-глюкопиранозы [9] уксусным ангидридом в пиридине. Выход 51%. $[\alpha]_D^{20} +22^\circ$ (с 0,58; H_2O). Найдено, %: S 6,48. Вычислено, %: S 6,46. По данным ЯМР-спектроскопии, преимущественно образуется β -аномер ($\delta_{\text{C}_1} 91,8$ м.д.). Пиридиниевые соли указанных сульфатов моносахаридов получали как описано ранее [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Honda S., Yuki H., Takiura K. (1973) Carbohydr. Res., 28, 150—153.
2. Усов А. И., Яроцкий С. В., Васянина П. К. (1975) Биоорган. химия, 1, 1583—1588.
3. Gaguairé D. Y., Taravel F. R., Vignon M. R. (1976) Carbohydr. Res., 51, 157—168.
4. Таллей Е. А. (1967) в кн. Методы химии углеводов (под ред. Кочеткова Н. К.), с. 177, «Мир», М.
5. Унстаер Р. П., Сиенсер В. В., Бемиллер Дж. Н. (1967) в кн. Методы химии углеводов (под ред. Кочеткова Н. К.), с. 158, «Мир», М.

6. Helferich B. (1962) Chem. Ber., 95, 2604—2611.
7. Helferich B. (1927) Liebigs Ann. Chem., 455, 173—182.
8. Turvey J. R. (1965) in Advances. Carbohydr. Chem., 20, 183—218.
9. Уистлер Р. П., Спенсер В. В., Бемиллер Дж. Н. (1967) в кн. Методы химии углеводов (под ред. Кочеткова Н. К.), с. 157, «Мир», М.
10. Павленко А. Ф., Белогорцева Н. И., Калиновский А. И., Оводов Ю. С. (1974) Изв. АН СССР. Сер. хим., 1593—1595.

Поступила в редакцию
17.VII.1977

После доработки
4.X.1977

^{13}C -NMR STUDY ON PERACETYLATED *D*-GLUCOPYRANOSE SULPHATES

PAVLENKO A. F., BELOGORTSEVA N. I., ISAKOV V. V.,
OVODOV Yu. S.

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Scientific
Center of the Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

^{13}C -NMR spectra of pyridinium salts of peracetylated *D*-glucopyranose 2-, 3-, 4-, 6-sulfates were studied. It was demonstrated that the spectra of the above compounds bear characteristic features and may be used for determining the sulfate group position.
