



УДК 582.273-119.2.088 : 577.114.5

© 1991 г.

А. Н. Усов, И. М. Добкина

ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ

43*. НЕЙТРАЛЬНЫЙ КСИЛАН И СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ
КСИЛОМАННАН ИЗ КРАСНОЙ ВОДОРΟΣЛИ *LIAGORA VALIDA*

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

Из красной морской водоросли *Liagora valida* выделены сульфатированный ксилосманнан и несколько фракций нейтральных полисахаридов. С помощью метилирования и спектра ^{13}C -ЯМР показано, что водорастворимый нейтральный ксилан, очищенный через медный комплекс, является линейным полимером с β -1 $\rightarrow$ 4- и β -1 $\rightarrow$ 3-связями в соотношении 6 : 1 между остатками *D*-ксилопираноз. Строение сульфатированного полисахарида изучено методами частичного гидролиза, метилирования до и после десульфатирования, расщепления по Смитсу после десульфатирования, а также с помощью спектроскопии ^{13}C -ЯМР. Показано, что сульфатированный ксилосманнан содержит *D*-маннозу, *D*-ксилозу, 3-О-метил-*D*-ксилозу в соотношении 100 : 30 : 8 и 24% сульфатных групп. В основе его молекул лежит линейная цепь из α -1 $\rightarrow$ 3-связанных остатков *D*-маннопиранозы, к которой в положения 2 (реже в положения 6) присоединены единичные остатки β -*D*-ксилопиранозы, 3-О-метил- β -*D*-ксилопиранозы или короткие цепи из остатков β -*D*-ксилопираноз с 1 $\rightarrow$ 4-связями между ними. Сульфатные группы занимают положения 6 и 4 главной цепи.

Сульфатированные ксилосманнаны встречаются в красных морских водорослях довольно редко и обнаружены лишь в нескольких видах, относящихся к порядку немалиевых. В одном из предыдущих сообщений мы описали строение сульфатированного ксилосманнана, выделенного из водоросли *Liagora* sp. [2]. Данная работа посвящена изучению полисахаридного состава близкородственного вида *Liagora valida*, по предварительным данным [3] также содержащего сульфатированный ксилосманнан.

Водоросль *L. valida* была собрана на о. Куба. Для удаления содержащихся в талломах минеральных веществ измельченную и обезжиренную водоросль обрабатывали водной уксусной кислотой, а затем экстрагировали горячей водой. Из водного экстракта осаждением бромидом цетилтриметиламмония (цетавлоном) выделяли кислый полисахарид, который переводили в Na-соль. Выход полученного таким образом вещества (I) составил 5,15% от массы обезжиренной водоросли. Из маточного раствора после отделения цетавлоновых солей была выделена с выходом 4,7% нейтральная полисахаридная фракция, в качестве главного моносахаридного компонента содержащая ксилозу. Еще две фракции аналогичного состава с выходами соответственно 1,66 и 0,1% были получены при обработке остатка водоросли холодным и затем горячим 1 М NaOH. Остаток водоросли после этих экстракций составил 0,77%.

Очищенный ксилан был выделен в результате обработки фракции нейтральных водорастворимых полисахаридов реактивом Фелинга. По данным метилирования, удельного вращения и спектра ^{13}C -ЯМР [4], он оказался обычным для красных водорослей линейным полисахаридом, построенным из остатков β -*D*-ксилопиранозы со связями 1 $\rightarrow$ 3 и 1 $\rightarrow$ 4 в соотношении 1 : 6.

Главное внимание было уделено установлению строения кислого полисахарида (I). В его состав входит 24% сульфатных групп и несколько моносахаридов, которые были выделены после полного кислотного гидролиза с помощью препаративной ВХ и идентифицированы по хроматографи-

* Сообщение 42 см. [1].

Характеристика (1 → 3)- α -D-манноолигосахаридов, полученных при частичном гидролизе полисахарида (I)

Степень полимеризации	R^*_{Map}	$[\alpha]_D^{20}$ (вода), град (ср. [2])	Расчетная молекулярная масса	Данные SIMS **
2	0,66	+35 (с, 0,17)	342	365 ($M + \text{Na}^+$)
3	0,46	+55 (с, 0,11)	504	505 ($M + \text{H}^+$) 527 ($M + \text{Na}^+$)
4	0,30	+77 (с, 0,27)	666	689 ($M + \text{Na}^+$) 705 ($M + \text{K}^+$)
5	0,16	+76 (с, 0,35)	828	829 ($M + \text{H}^+$) 851 ($M + \text{Na}^+$)
6	0,09	+68 (с, 0,47)	990	867 ($M + \text{K}^+$) 1013 ($M + \text{Na}^+$) 1029 ($M + \text{K}^+$)

* Подвижность по отношению к маннозе при ВХ в системе растворителей *n*-бутанол — пиридин — вода, 6:4:3.

** Масс-спектрометрия вторичных ионов.

(IIB). Эти фракции не различались по содержанию остаточного сульфата и имели сходный моносахаридный состав, однако в нерастворимой фракции отмечены пониженные количества 3-О-метилксилозы, ксилозы и галактозы (табл. 1).

Дальнейшее упрощение строения фракции (IIA) было осуществлено с помощью расщепления по Смиту. Состав полученного при этом вещества (III) приведен в табл. 1. Главными компонентами модифицированного полисахарида являются манноза и 3-О-метилксилоза, однако необходимо отметить, что даже после периодатного окисления в полимере сохраняются остатки ксилозы и небольшие количества глюкозы и галактозы.

Строение полисахаридов (I)–(III) было изучено методом метилирования и с помощью спектроскопии ^{13}C -ЯМР. Рассматривая полученные результаты, следует иметь в виду, что, как хорошо известно, линейные α -1 → 3-маннаны не растворяются в воде, водной щелочи и тем более в органических растворителях из-за ярко выраженной склонности к межмолекулярной ассоциации. Встречающиеся в природе производные этих маннанов приобретают растворимость в воде в результате замещения маннозных единиц ацетильными [6], сульфатными группами [7] или моносахаридными остатками [8]. В этом случае растворимость отдельных фракций замещенных маннанов может сильно различаться даже при одинаковом суммарном составе за счет различного распределения заместителей вдоль главной цепи. По-видимому, этим объясняется в нашем случае разделение полисахарида (I) на две близкие по составу фракции при растворении его в 4 М NaCl, разделение десульфатированного полисахарида (II) на две фракции при растворении в воде и т. д. К сожалению, не располагая специфическим методом расщепления α -1 → 3-маннозидных связей с сохранением заместителей, мы не можем пока экспериментально подтвердить гипотезу о неравномерном их распределении вдоль главной цепи полисахарида.

Ограниченная растворимость полисахаридов в диметилсульфоксиде затрудняет проведение реакции метилирования. Для преодоления этой трудности в нашей предыдущей работе [2] мы применяли предварительную обработку ряда образцов по Хеурсу, а на заключительной стадии пользовались методикой Хакомори. В данном исследовании мы использовали в нескольких случаях рекомендованное для α -1 → 3-маннанов [6] растворение в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде с последующим прибавлением диметилсульфоксида и метилированием по Хакомори; в других случаях использовалась многократная обработка веществ по Хакомори. Несмотря на эти приемы, мы испытывали серьезные затруднения в достижении необходимой полноты метилирования и получении воспроизводимых количественных результатов. Тем не менее выводы о расположении заместителей в главной цепи полисахаридов удалось сделать, сопоставляя результаты метилирования соединений (IA-3), (IIA) и (III) (табл. 4) с данными спектров ^{13}C -ЯМР (табл. 5).

Таблица 4

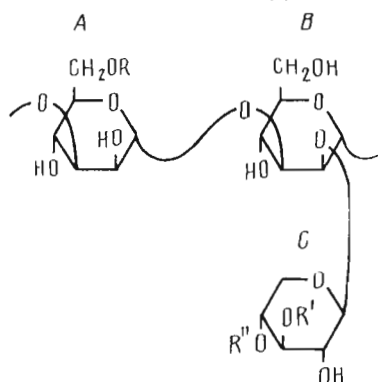
Метилированные производные маннозы в продуктах метилирования и гидролиза некоторых полисахаридов (молярные отношения)

Производные маннозы *	Полисахарид		
	III	IIA	IA-3
2,4,6-Me ₃	20	20	20
4,6-Me ₂	9,4	11,1	4,5
2,6-Me ₂	—	—	7,8
2,4-Me ₂	2,7	5,9	5,5
4-Me	1,0	3,3	15,1

* Приведено положение О-метильных групп.

Таблица 5

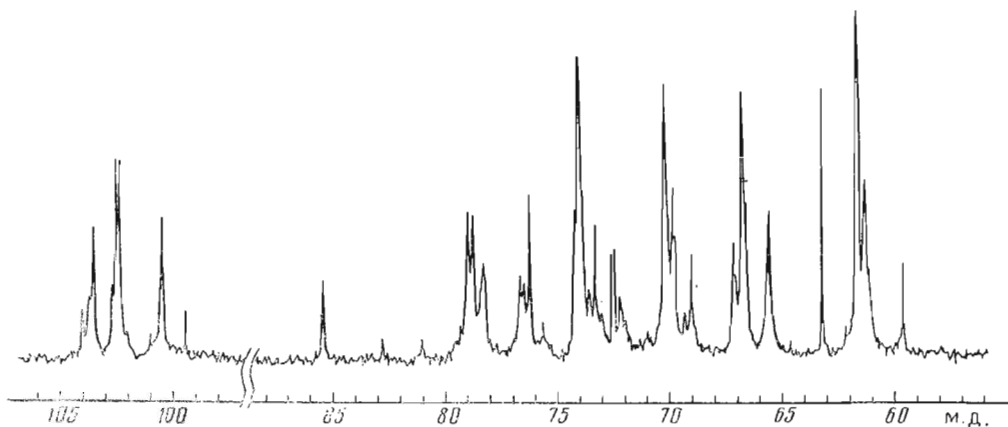
Химические сдвиги (м.д. от Me₄Si) сигналов в спектрах ¹³C-ЯМР сульфатированного ксилманнана (I) и его производных



Остаток	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
A, R = H	102,4	70,2	78,7	66,7	74,0	61,6
A, R = Xyl					72,5	69,1
A, R = SO ₃ ⁻						68,2
B	100,5	78,4	79,0	67,2	73,7	61,2
C, R' = R'' = H	103,6	73,3	76,2	69,8	65,6	
C, R' = CH ₃ *, R'' = H			85,4			
C, R' = H, R'' = Xyl				76,6	63,2	

* δ (OCH₃) 59,6 м.д.

В продуктах метилирования и последующего гидролиза полисахарида (III) в качестве главного компонента, как и следовало ожидать, была обнаружена 2,4,6-три-О-метилманноза — моносахарид, отвечающий линейным участкам главной цепи полимера. Кроме него, были найдены 4,6-ди-О-метилманноза и, в существенно меньшем количестве, 2,4-ди-О-метилманноза, откуда следует, что заместители в главной цепи расположены преимущественно в положении 2, но некоторая их часть может занимать также положение 6. Наличие 4-О-метилманнозы указывает на то, что изредка в цепи встречаются и 2,6-дизамещенные звенья. Этими заместителями являются концевые остатки ксилозы или 3-О-метилксилозы, которые после метилирования превращаются в 2,3,4-три-О-метилксилозу, а также, очевидно, и сравнительно короткие цепочки из 1 → 4- (иногда 1 → 3) связанных ксилозных остатков, хотя сохранение этих участков структуры при периодатном окислении довольно трудно объяснить. Кроме метилированных производных маннозы и ксилозы в гидролизате были обнаружены также 2,3,6- и 2,4,6-три-О-метилпроизводные галактозы, обычные продукты метилирования сульфатированных галактанов красных водорослей. Это можно расценивать как дополнительное свидетельство, что галактоза в исходном образце является составной частью отдельного полисахарида.



Спектр ^{13}C -ЯМР десульфатированного полисахарида (водорастворимой фракции (IIA))

Спектр ^{13}C -ЯМР полисахарида (III) содержит шесть главных сигналов, отвечающих углеродным атомам 3-О-замещенных остатков α -D-маннопиранозы главной цепи. Отнесение этих сигналов не вызывает затруднений и выполнено по аналогии со спектрами других известных α -1 $\rightarrow$ 3-D-маннанов [2, 6]. Сигналы меньшей интенсивности можно объяснить, воспользовавшись аналогией этого спектра со спектром ^{13}C -ЯМР ксилومانнана, полученного при обработке глюкуроноксилومانнана из *Cryptococcus neoformans* литием в этилендиаминах [8]. Для этого полисахарида доказано наличие единичных остатков β -D-ксилопиранозы в положениях 2 главной α -1 $\rightarrow$ 3-D-маннопиранановой цепи. Отличие полисахарида (III) заключается прежде всего в том, что он содержит остатки 3-О-метил-D-ксилозы, которым в спектре соответствуют сигналы О-метильной группы при 59,6 м. д. и С-3 при 85,4 м. д. Однако области сигналов аномерных атомов углерода для этих полисахаридов практически идентичны. Это означает, что главными точками присоединения боковых 3-О-метил-D-ксилозных остатков, имеющих β -конфигурацию (сигнал 103,6 м. д.), служат положения 2 остатков α -D-маннопиранозы главной цепи. Заместитель в этом положении вызывает сдвиг сигнала С-1 соответствующего маннозного остатка в сильное поле (сигнал 100,5 м. д.) в результате β -эффекта. Кроме того, из спектра можно сделать вывод о наличии в полисахариде (III) 4-О-замещенных остатков β -D-ксилопиранозы (по сигналу С-5 при 63,2 м. д.) и о наличии части заместителей в положениях 6 главной цепи (по сигналам замещенного С-6 при 69,1 м. д. и соответствующего С-5 при 72,5 м. д.). Таким образом, данные спектра ^{13}C -ЯМР находятся в соответствии с результатами метилирования полисахарида (III).

Спектр ^{13}C -ЯМР десульфатированного полисахарида (водорастворимой фракции IIA) отличается от спектра (III) только интенсивностью отдельных сигналов в соответствии с большим содержанием ксилозы в образце (рисунок). Как следует из этого спектра и данных метилирования, около половины 3-О-замещенных α -D-маннопиранозных звеньев главной цепи имеют дополнительный заместитель в положении 2, представленный единичными остатками β -D-ксилопиранозы, ее 3-О-метилпроизводного или же короткими цепочками из остатков β -D-ксилопиранозы с 1 $\rightarrow$ 4-связями между ними. В то же время некоторое количество заместителей расположено в положениях 6 главной цепи, а изредка встречаются и 2,6-дизамещенные звенья. По данным метилирования, соотношение 2,4,6-три-, 4,6-ди-, 2,4-ди- и 4-О-монометилпроизводных маннозы составило около 8 : 4 : 2 : 1. Расщепление некоторых сигналов в спектре (например, главного сигнала в аномерной области при 102,4 м. д. или сигнала С-6 в районе 61,6 м. д.) является, очевидно, результатом дальнего влияния заместителей.

Спектры ^{13}C -ЯМР сульфатированных полисахаридов (I), (IA) и (IA-3) отличаются повышенной сложностью. В них можно отметить уменьшение

относительной интенсивности сигнала незамещенной CH_2OH -группы маннозных остатков, что свидетельствует о присоединении сульфатных групп в положение 6 главной цепи. Метилирование подтверждает, что большая часть сульфатных групп расположена при С-6, однако значительная их часть присоединена также в положение 4 α -D-маннопиранозных остатков (табл. 4).

Таким образом, красная водоросль *L. valida* является новым представителем этого отдела, содержащим сульфатированный ксиломаннан и нейтральные β -(1 $\rightarrow$ 4, 1 $\rightarrow$ 3)-ксиланы. В основе молекулы ксиломаннана лежит линейная цепь из 1 $\rightarrow$ 3-связанных остатков α -D-маннопиранозы, около половины которых несут в положениях 2 заместители в виде единичных остатков β -D-ксилопиранозы, 3-О-метил- β -D-ксилопиранозы или коротких ксилановых цепочек. Часть таких заместителей присоединена к звеньям главной цепи в положения 6. Сульфатные группы присоединены к остаткам α -D-маннопиранозы в положения 6 и 4.

Экспериментальная часть

Общие приемы хроматографии, масс-спектрометрии, спектроскопии ^{13}C -ЯМР и количественного анализа см. в работе [2].

Выделение полисахаридов. Водоросль *L. valida* заготавливали в 1978 г. в районе г. Сантьяго-де-Куба, промывали пресной водой, метанолом, ацетоном и высушивали. 57,3 г полученной биомассы измельчали, суспендировали в 300 мл воды, прибавляли по каплям при перемешивании в течение 6 ч 150 мл AcOH , перемешивали еще 3 ч, оставляли на ночь, после чего приливали 150 мл 30% водного раствора AcONa и диализовали против дистиллированной воды. Объем суспензии после диализа составил 2,5 л. Раствор отделяли от осадка водоросли центрифугированием, разделяли на 4 равные части и использовали для экстракции осадка при 100° С в течение 4—5 ч. Еще две экстракции осадка проводили в тех же условиях дистиллированной водой. Все экстракты объединяли, прибавляли 90 мл 10% водного раствора бромид цетилтриметиламмония, выпавший обильный осадок отделяли, промывали водой, этанолом, перемешивали в течение нескольких дней с тремя порциями 20% этанольного раствора NaI , промывали этанолом, растворяли в воде, диализовали и лиофилизировали, получали Na -соль кислого полисахарида (I). Выход 2,95 г, содержание SO_3Na 24%, $[\alpha]_D^{20} +64^\circ$ (с 0,25; вода).

Маточный раствор, полученный после отделения цетавлоновых солей от водного экстракта водоросли, диализовали, концентрировали в вакууме до объема около 100 мл, прибавляли 5 объемов этанола, выпавший осадок отделяли и высушивали сменной растворителей, получали смесь водорастворимых нейтральных полисахаридов (выход 3,7 г), в гидролизате которой методом БХ обнаружили ксилозу и следы других сахаров.

Остаток водоросли после водной экстракции обрабатывали тремя порциями по 300 мл 1 М NaOH при 20° С в течение 24 ч. Экстракты объединяли, нейтрализовали AcOH и диализовали, выпавший незначительный осадок отбрасывали, раствор концентрировали и прибавляли 5 объемов этанола. Выпавший осадок отделяли и сушили сменной растворителей (выход 0,95 г), гидролизат содержал ксилозу, глюкозу и следы других сахаров.

Остаток водоросли экстрагировали 300 мл 1 М NaOH 5 ч при 100° С, из экстракта после диализа и осаждения этанолом получали полисахаридный препарат (выход 0,06 г). Гидролизат содержал глюкозу, ксилозу и небольшое количество маннозы.

Остаток водоросли отмывали от щелочи водой и сушили сменной растворителей (выход 0,44 г), в гидролизате найдены глюкоза и ксилоза.

Характеристика водорастворимого ксилана. Фракцию нейтральных водорастворимых полисахаридов (2,7 г) перемешивали 1 ч при небольшом нагревании со 100 мл воды, нерастворившийся осадок отделяли, а к раствору приливали 35 мл реактива Фелинга. Выпавший осадок отделяли, промывали холодной водой и дважды растирали с холодным 4% раствором конц. HCl в этаноле. Осадок промывали этанолом до полного удаления кислоты, затем ацетоном и высушивали в вакууме, получали ксилан. Выход 250 мг, $[\alpha]_D^{20} -73^\circ$ (с 1; вода). Спектр ^{13}C -ЯМР содержал сигналы, от-

вещающие 3-О- и 4-О-замещенным остаткам β -D-ксилопиранозы в соотношении 1 : 6 (ср. [4]). Ксилан (10 мг) метилировали дважды по методу Хакмори, метилированный полисахарид подвергали формолизу и гидролизу, полученные вещества переводили в ацетаты полиолов и анализировали методом ГЖХ. Сравнением с известными соединениями в смеси были идентифицированы ацетаты 2,4- и 2,3,4-ди-О-метилксилита в соотношении 1 : 6, а также следы ацетата 2,3,4-три-О-метилксилита.

Моносахаридный состав сульфатированного полисахарида (I). Полный кислотный гидролиз полисахарида (I), выделение и идентификацию моносахаридов проводили как описано в работе [2], получили D-маннозу, $[\alpha]_D^{20} +13,5^\circ$ (с 0,88; вода), D-ксилозу, $[\alpha]_D^{20} +16^\circ$ (с 0,09; вода), 3-О-метил-D-ксилозу, $[\alpha]_D^{20} +17,5^\circ$ (с 0,4; вода), и галактозу, $[\alpha]_D^{20} -6^\circ$ (с 0,065; вода; смесь D- и L-форм в соотношении 46 : 54). Результаты количественного определения этих компонентов в гидролизате полисахарида (I) см. в табл. 1.

Фракционирование полисахарида (I). Полисахарид (I) (300 мг) перемешивали 6 ч с 200 мл 4 М NaCl. Осадок отделяли центрифугированием, раствор диализовали и лиофилизовали, получали фракцию (IA) с выходом 150 мг. Осадок растворяли в воде и после диализа и лиофилизации получали фракцию (IB) с выходом 100 мг.

120 мг фракции (IA) растворяли в 10 мл 0,01 М NaCl и наносили на колонку (0,6 $\times$ 29 см) с DEAE-сефадексом А-50 (Cl⁻-форма). Колонку последовательно промывали 0,01, 0,5, 1, 2, 3 и 4 М NaCl, каждый раз до отрицательной реакции на сахара (при промывании 0,01 и 4 М NaCl заметной элюции веществ углеводной природы не наблюдалось). Фракции, соответствующие различным концентрациям NaCl, объединяли, диализовали и лиофилизовали. Выходы и характеристики всех фракций приведены в табл. 2.

Частичный гидролиз полисахарида (I). К 150 мг полисахарида (I) прибавляли 2,25 мл 98% HCOOH, выдерживали 2 ч при 100° С, затем приливали 22,5 мл 0,4 н. H₂SO₄ и нагревали еще 20 мин при 100° С (в предварительных опытах показано, что эти условия обеспечивают максимальный выход олигосахаридов). Полученный раствор обрабатывали анионитом АВ-17 (HCO₃⁻-форма) до нейтральной реакции, затем таким же объемом катионита КУ-2 (H⁺-форма) и упаривали до небольшого объема. По данным БХ, в гидролизате содержались 3-О-метилксилоза, ксилоза, манноза, галактоза и манноолигосахариды со степенью полимеризации от 2 до 6, что подтверждено масс-спектрами этих соединений, полученными в режиме SIMS. Зависимость фракции R_M от степени полимеризации олигосахаридов (ср. [2, 5]) представляла собой прямую линию. Вещества по хроматографическому поведению были идентичны соответствующим (1 $\rightarrow$ 3)- α -D-манноолигосахаридам, полученным в нашей предыдущей работе [2]. Олигосахариды выделяли препаративной БХ; их характеристика приведена в табл. 3.

Десульфатирование полисахарида (I). Полисахарид (I) (600 мг), высушенный в вакууме над P₂O₅, перемешивали 24 ч при 20° С в 150 мл 0,1 М раствора HCl в абсолютном метаноле. Осадок отделяли центрифугированием и прибавляли к нему свежую порцию раствора HCl в абсолютном метаноле; такую обработку проводили 4 раза. Далее осадок промывали метанолом, суспендировали в воде, нейтрализовали раствором NaHCO₃ и диализовали, осадок и раствор обрабатывали отдельно. Осадок суспендировали в воде и лиофилизовали, получали десульфатированный полисахарид (IIB) с выходом 300 мг. Раствор концентрировали и лиофилизовали, получали десульфатированный полисахарид (IIA) с выходом 210 мг. Моносахаридный состав десульфатированных полисахаридов приведен в табл. 1.

Расщепление по Смитсу десульфатированного полисахарида (IIA). Полисахарид (IIA) (150 мг) растворяли в 100 мл 8 мМ раствора NaIO₄. Раствор выдерживали в темноте при 20° С, контролируя расход окислителя по изменению поглощения раствора при 305 нм. По окончании реакции (через 75 ч) избыток периодата разлагали этиленгликолем, раствор диализовали, концентрировали до небольшого объема, прибавляли NH₄OH

до pH 11 и 300 мг NaBH₄. Через 4 ч раствор нейтрализовали AcOH, затем подкисляли 1 н. HCl до pH 1 и выдерживали 16 ч при 5° С и 7 ч при 20° С. Далее прибавляли NH₄OH до pH 3, раствор упаривали в вакууме досуха, борную кислоту отгоняли с метанолом, остаток растворяли в воде, диализовали и лиофилизировали, получали полисахарид (III) с выходом 90 мг.

Метилирование полисахаридов. Высушенный полисахарид (3—5 мг) и моногидрат N-метилморфолин-N-оксида (140—200 мг) нагревали при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона на глицериновой бане при 120° С в течение 0,5—2 ч до полного растворения. Реакционную смесь разбавляли 0,6—1,0 мл абс. DMSO, охлаждали до 20° С и прибавляли раствор диметилнатрия в DMSO. Наличие избытка диметилнатрия контролировали по окрашиванию трифенилметана. Смесь перемешивали в токе аргона 3—4 ч, затем прибавляли по каплям 0,5 мл CH₃I, перемешивали еще 1,5—2 ч, разбавляли хлороформом и водой, диализовали и упаривали досуха с метанолом или этанолом. Полученное вещество использовали для повторного метилирования по Хакомори [9] или для гидролиза. В последнем случае продукт метилирования нагревали 3 ч с 3 мл 98% HCOOH при 100° С, кислоту отгоняли с водой, остаток растворяли в 3 мл 2 н. CF₃COOH, нагревали 10 ч при 100° С, упаривали с водой или изопропанолом и продукты гидролиза переводили в ацетаты частично метилированных полиолов [10] и исследовали методами ГЖХ и ГЖХ-масс-спектрометрии [11].

Авторы выражают глубокую признательность М. Л. Эстевес за сбор и предоставление водоросли, В. Л. Садовской за получение масс-спектров и А. С. Пашкову за съемку и помощь в интерпретации спектров ¹³C-ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усов А. И., Иванова Е. Г. // Биоорг. химия. 1990. Т. 16. № 11. С. 1545—1551.
2. Усов А. И., Добкина И. М. // Биоорг. химия. 1988. Т. 14. № 5. С. 642—651.
3. Эстевес М. Л. Исследование полисахаридов некоторых красных морских водорослей Кубы: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1981.
4. Kovač P., Hirsch J., Shashkov A. S., Usov A. I., Yarotsky S. V. // Carbohydr. Res. 1980. V. 85. № 2. P. 177—185.
5. Усов А. И., Адамянц К. С., Яроцкий С. В. // Журн общей химии. 1975. Т. 45. № 6. С. 1377—1381.
6. Hara C., Yokomori Y., Kiho T., Nagai K., Ukai S. // Carbohydr. Res. 1988. V. 173. № 2. P. 332—338.
7. Усов А. И., Адамянц К. С., Яроцкий С. В., Аношина А. А., Кочетков Н. К. // Журн. общей химии. 1974. Т. 44. № 2. С. 416—420.
8. Cherniak R., Jones R. G., Reiss E. // Carbohydr. Res. 1988. V. 172. № 1. P. 113—138.
9. Конрад Г. Е. // Методы исследования углеводов / Ред. Хорлин А. Я. М.: Мир, 1975. С. 276—278.
10. Джонс Г. Дж. // Методы исследования углеводов / Ред. Хорлин А. Я. М.: Мир, 1975. С. 26—37.
11. Bjorndal H., Hellerqvist C. G., Lindberg B., Svensson S. // Angew Chem., Internat. Ed. 1970. V. 9. № 8. P. 610—619.

Поступила в редакцию
10.1.1991

A. I. USOV, I. M. DOBKINA

POLYSACCHARIDES OF ALGAE. 43. NEUTRAL XYLAN AND SULFATED XYLOMANNAN FROM THE RED SEAWEED *LIAGORA VALIDA*

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

A sulfated xylomannan and several fractions of neutral polysaccharides have been isolated from the red alga *Liagora valida*. Water-soluble neutral xylan, purified through a copper complex, was shown to be a linear polymer having β-1→4 and β-1→3 linkages between D-xylopyranose residues at a ratio of 6 : 1. The sulfated polysaccharide was investigated using partial hydrolysis, methylation before and after desulfation, Smith degradation after desulfation, and ¹³C NMR spectroscopy. The xylomannan was shown to contain D-mannose, D-xylose, 3-O-methyl-D-xylose (100 : 30 : 8) and 24% of sulfate. It has a linear backbone built of α-1→3-linked D-mannopyranose residues. Single β-D-xylopyranose or 3-O-methyl-β-D-xylopyranose residues and short chains of 1→4-linked β-D-xylopyranose residues are attached to positions 2 or (more seldom) 6, whereas sulfate groups occupy positions 6 and 4 of the main chain.