



УДК 547.458.7 : 543.422.25

ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ

XXIV. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ^{13}C -ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ПОЛИСАХАРИДОВ ГРУППЫ АГАРА

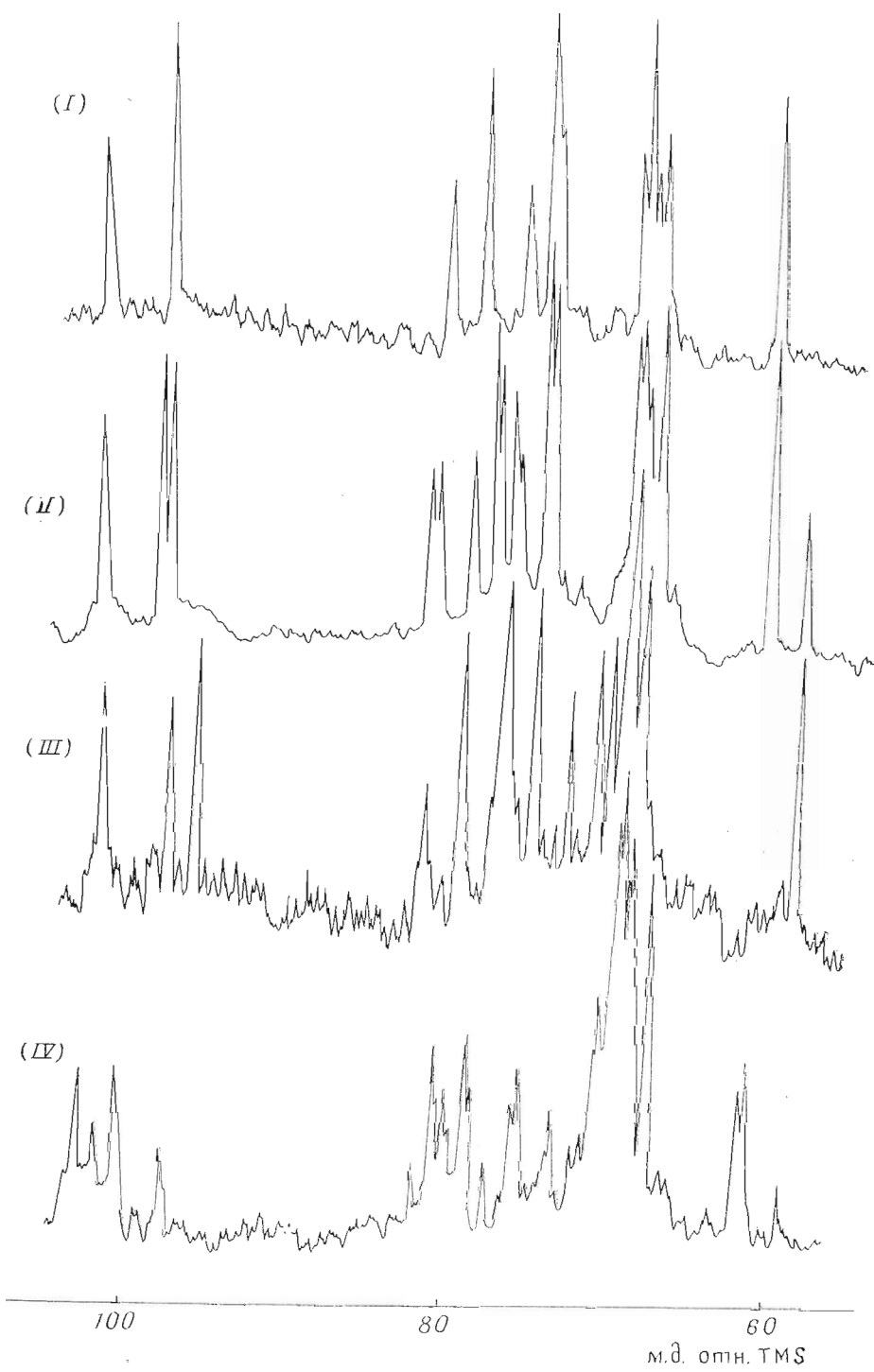
Шапков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В.

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

Получены и интерпретированы спектры ^{13}C -ЯМР ряда галактанов красных водорослей, относящихся к группе агара, а именно: агарозы, нейтральной фракции гелообразующего полисахарида из *Rhodospira larix*, сульфатированных галактанов из *Odonthalia corymbifera* и *Bangia fuscopurpurea*. Изучено влияние на спектр ^{13}C -ЯМР таких особенностей строения аналогов агарозы, как наличие метильной группы в положении 2 остатков 3,6-ангидро-*L*-галактозы, сульфатной группы в положении 4 и метильной — в положении 6 остатков *D*-галактозы, а также замена части остатков 3,6-ангидро-*L*-галактозы на остатки 6-сульфата *L*-галактозы. Полученные данные позволяют использовать спектроскопию ^{13}C -ЯМР в качестве нового эффективного метода структурного анализа полисахаридов, входящих в группу агара.

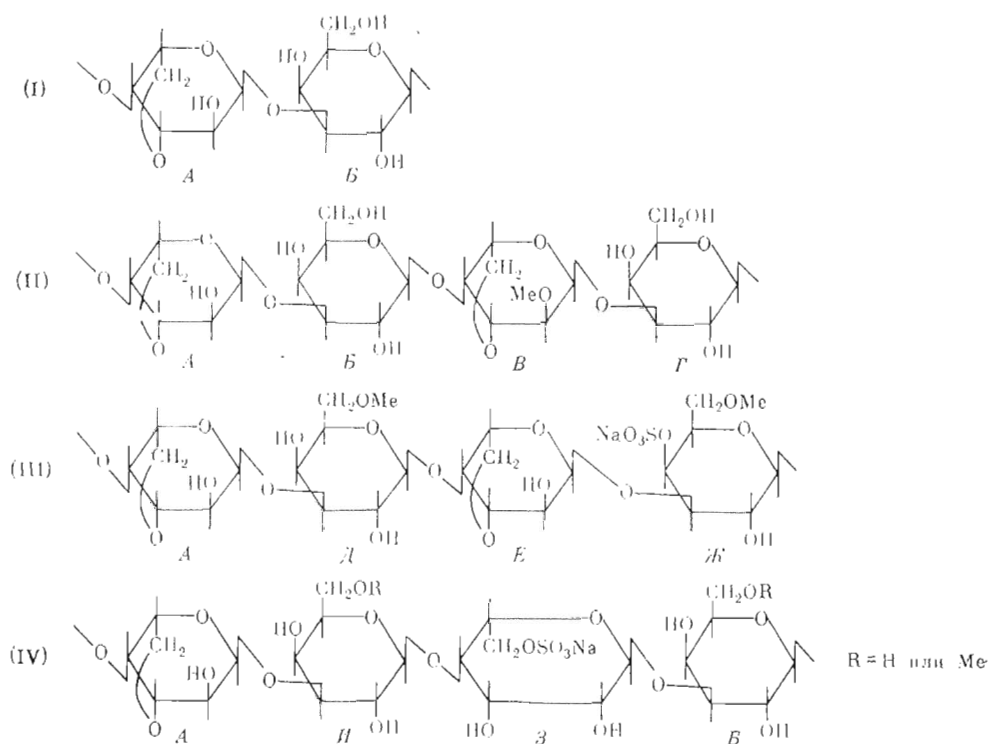
Галактаны красных морских водорослей обладают своеобразным строением. Молекулы большинства из них представляют собой линейные цепи из строго чередующихся α -1 \rightarrow 3- и β -1 \rightarrow 4-связанных остатков галактозы, причем замещенным в положение 4 остатком может быть также производное 3,6-ангидрогалактозы. Эти полисахариды принято подразделять на две группы в зависимости от абсолютной конфигурации 4-О-замещенной галактозы: в полисахаридах группы агара этот остаток принадлежит к *L*-ряду, а в полисахаридах группы каррагинана — к *D*-ряду (соседние 3-О-замещенные остатки галактозы всегда имеют *D*-конфигурацию). В различных положениях молекул этих полисахаридов могут находиться сульфатные и О-метильные группы.

Указанными особенностями строения обусловлено своеобразное химическое поведение галактанов красных водорослей. Так, наличие в их составе 3,6-ангидросахаров и сульфатных групп затрудняет применение классических методов химии полисахаридов для исследования их строения. Специальные приемы, разработанные для анализа структуры этих галактанов, как правило, трудоемки. Поэтому весьма актуальной представляется разработка новых подходов к изучению структуры углеводных цепей галактанов, определению положения сульфатных и О-метильных групп по возможности без деструкции и какой-либо модификации молекулы полимера. Наиболее перспективным для этой цели в настоящий момент следует считать метод ^{13}C -ЯМР, дающий ценную информацию о строении различных производных углеводов [1]. В данной работе проведен анализ спектров ^{13}C -ЯМР нескольких полисахаридов группы агара, строение которых достаточно подробно исследовано химическими методами.



Спектры ^{13}C -ЯМР полисахаридов (I) — (IV)

Ранее мы показали [2], что спектры ^{13}C -ЯМР галактанов красных водорослей позволяют определить абсолютную конфигурацию остатков 3,6-ангидрогалактозы и тем самым отнести полисахарид к группе агара или каррагинана. Для получения более детальной информации о строении галактанов группы агара были изучены спектры агарозы (I) [3], ней-



тральной фракции агара из *Rhodomela larix* (II) [4], одонталана (III) [5] и полисахарида из *Bangia fuscopurpurea** (IV) [6].

Строение агарозы (I) как регулярного полимера, повторяющееся звено которого изображено на схеме, в настоящее время можно считать надежно установленным. Как и следовало ожидать, в спектре ^{13}C -ЯМР агарозы наблюдается 12 сигналов равной интегральной интенсивности (рисунок). Для расшифровки спектра были использованы данные, полученные нами при изучении спектров ^{13}C -ЯМР метил-3,6-ангидро- α -D-галактопиранозида и его метиловых эфиров [7] и метил-3-O-метил- β -D-галактопиранозида [8]. При этом принималось, что эффекты метилирования и гликозилирования производных моносахаридов имеют одинаковую направленность, хотя могут различаться по величине. В области резонансов гликозидных атомов углерода в спектре ^{13}C -ЯМР агарозы имеются два сигнала, соответствующие $\text{C}_{(1)}$ остатков A и B, причем химический сдвиг резонанса $\text{C}_{(1)}$ остатка 3,6-ангидро-L-галактозы близок по значению соответствующему сигналу в спектре метил-3,6-ангидро-4-O-метил- α -D-галактопиранозида, тогда как химический сдвиг сигнала $\text{C}_{(1)}$ остатка D-галактозы заметно отличается от сигнала $\text{C}_{(1)}$ в спектре модельного метил-3-O-метил- β -D-галактопиранозида (табл. 1). Это, видимо, объясняется специфическим влиянием соседнего остатка A. В области сигналов замещенных атомов углерода, находящихся в кольце, наблюдаются три резонанса δ_c 82,2; 80,0 и 77,2 м.д., которые сравнением со спектрами модельных соединений однозначно относятся к $\text{C}_{(3)}$ остатка B и $\text{C}_{(4)}$ и $\text{C}_{(3)}$ остатка A соответственно. Остальные сигналы в спектре агарозы (I) также легко отнести по аналогии со спектрами модельных соединений (табл. 2).

По имеющимся данным [4, 9], нейтральная фракция (II) гелеобразующего полисахарида из *R. larix* построена аналогично агарозе, но около половины остатков 3,6-ангидрогалактозы в молекуле полисахарида имеют O-метиловую группу в положении 2. Рассмотрение спектра ^{13}C -ЯМР ней-

* См. предыдущую статью.

Таблица 1

Отнесение сигналов атомов углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР производных галактозы

Соединение	Химические сдвиги сигналов (м. д. относительно TMS)								
	C ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎	1-OMe	3-OMe	4-OMe
Метил- β -D-галактопиранозид	105,1	72,0	74,1	70,0	76,4	62,2	58,3		
Метил-3-О-метил- β -D-галактопиранозид	105,1	71,0	83,3	65,5	76,2	62,3	58,3	57,4	
4-Сульфат метил-3-О-метил- β -D-галактопиранозид	104,9	70,9	82,2	73,3	75,5	62,2	58,3	58,5	
Метил- α -D-галактопиранозид	100,7	69,5	70,9	70,6	72,0	62,5	56,2		
Метил-4-О-метил- α -D-галактопиранозид	101,4	70,5	72,0 *	81,1	72,4 *	62,0	55,6		62,1

* Отнесение может быть обратным.

Таблица 2

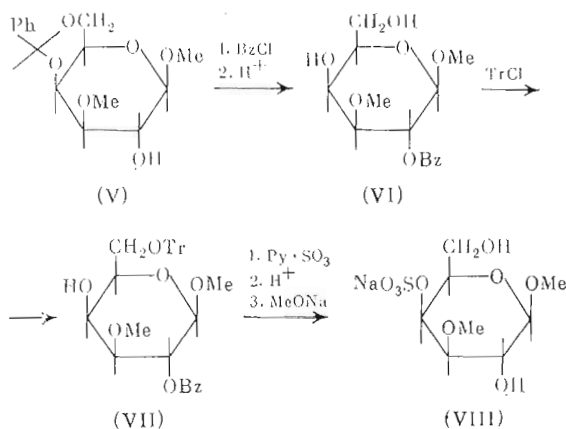
Отнесение сигналов атомов углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР галактанов типа агара

Галактан	Химические сдвиги сигналов (м. д. относительно TMS)						
	C ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎	C-OMe
(I)							
Звено А	98,2	69,7	80,0	77,2	75,5	69,7	
Б	102,3	70,1	82,2	68,6	75,2	61,3	
(II)							
Звено А	98,2	71,3	80,0	77,2	75,3	69,8	
Б	102,6	70,2	82,2	68,7	75,6	61,4	
В	98,7	78,8	78,4	77,6	75,3	69,8	59,1
Г	102,6	70,2	82,7	68,7	75,6	61,4	
(III)							
Звено А	98,3	70,0	80,0	77,4	75,6	69,0	
Д	102,4	70,0	82,0	67,2	73,2	70,0	59,0
Е	96,2	70,0	80,0	77,4	75,6	69,0	
Ж	102,4	70,0	80,0	71,5	70,8	70,0	59,0
(IV)							
Звено А	98,2	69,7	80,1	77,4	76,1	69,7	
Б	102,3	70,1	82,2	68,6	75,2	61,4	(59,0)
И	103,7	69,7	81,1	69,1	75,8	61,4	(59,0)
З	101,2	69,7	70,9	79,0	73,5	67,6	

тральной фракции агара (II) позволило установить, что появление этой метильной группы влияет не только на положение сигналов C₍₂₎ (α -эффект), C₍₁₎ и C₍₃₎ (β -эффект) остатка метилированного моносахарида, но и на сигнал C₍₄₎ этого остатка и даже на резонанс C₍₃₎ соседнего остатка β -D-галактопиранозы. В спектре фракции (II) можно выделить две группы сигналов, одна из которых принадлежит звеньям А и Б и не отличается от спектра агарозы, а вторая соответствует звеньям В и Г, причем часть сигналов этой группы совпадает с сигналами остатков А и Б; к этой второй группе относится и сигнал с δ_c 59,1 м. д., отвечающий атому углерода 2-О-метильной группы звена В (табл. 2). Сравнение интегральных интенсивностей неперекрывающихся сигналов обеих групп, в первую очередь

сигналов $C_{(1)}$, дает возможность оценить содержание остатков 2-О-метил-3,6-ангидрогалактозы в полисахариде. Корректность использования интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ^{13}C -ЯМР полисахаридов для количественного анализа была показана нами при изучении ксиланов из *Rhodymenia stenogona* [10]. Таким образом, трудоемкую химическую процедуру определения 2-О-метил-3,6-ангидрогалактозы (этот моносахарид достаточно часто встречается в полисахаридах группы агара) можно заменить рассмотрением спектра ^{13}C -ЯМР изучаемого галактана.

В отличие от агарозы одонталан (III) обладает так называемой «замаскированной регулярной структурой» [5]. В его молекуле практически все 3-О-замещенные остатки *D*-галактозы содержат метильные группы в положении 6, и, кроме того, многие из них имеют сульфатную группу в положении 4. Для оценки влияния сульфатной группы на спектр ^{13}C -ЯМР был синтезирован модельный 4-сульфат метил-3-О-метил- β -*D*-галактопиранозид по схеме:



Строение полученного вещества (VIII) было доказано следующим образом. В ИК-спектре соединения (VIII) имеется полоса поглощения при 850 см^{-1} , что характерно для сульфатной группы, ориентированной в кольцо моносахарида аксиально. В результате метилирования продукта (VIII) по методу Куна [11], при котором не затрагиваются сульфатные группы, последующего кислотного гидролиза, боргидридного восстановления и ацетилирования был получен ацетат частично метилированного полиола, идентифицированный методом хромато-масс-спектрометрии [12] как 1,4,5-три-О-ацетил-2,3,6-три-О-метил-дальцит; следовательно, сульфатная группа в соединении (VIII) занимает положение 4. Отнесение сигналов в спектре ^{13}C -ЯМР продукта (VIII) приведено в табл. 1. Как следует из полученных данных, введение сульфатной группы в положение 4 родоначального метил-3-О-метил- β -*D*-галактопиранозид приводит к сдвигу в слабое поле на 7,8 м. д. сигнала $C_{(4)}$ и сдвигам в сильное поле на 1,1 и 0,7 м. д. соответственно сигналов $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$. Необходимо отметить также влияние 4-сульфата на химический сдвиг сигнала атома углерода 3-О-метильной группы, приводящее к смещению этого сигнала на 1,1 м. д. в слабое поле. В целом влияние сульфатной группы на вид спектра ^{13}C -ЯМР вещества (VIII) хорошо согласуется с литературными данными [13,14].

Для интерпретации спектра ^{13}C -ЯМР одонталана (III) удобно рассмотреть порознь сигналы *C*-атомов дисахаридных фрагментов, отличающихся от соответствующих участков молекулы агарозы только *O*-метильной группой в положении 6 остатка *D*-галактозы (звенья *A* и *D*), и сульфатированных дисахаридных фрагментов (звенья *E* и *Ж*). Как следует из табл. 2,

положение сигналов звеньев *A* и *D* в спектре одонталана (III) практически совпадает с соответствующими сигналами в спектре агарозы (I), за исключением резонансов $C_{(6)}$ и $C_{(5)}$ звена *D*, первый из которых под влиянием 6-О-метильной группы смещен в слабое поле, а второе имеет меньшее смещение, но в сильное поле. Это хорошо согласуется с известными данными по изучению эффектов метилирования в различных сахарах [1]. Остальные сигналы в спектре полисахарида (III), очевидно, соответствуют звеньям *E* и *Ж*. Отличие их от сигналов звеньев *A* и *D* может быть вызвано только влиянием сульфатной группы в положении 4 звена *Ж*. Так, например, в области резонансов гликозидных атомов $C_{(1)}$ по сравнению со спектром агарозы (I) появляется третий сигнал δ_c 96,2 м. д. Можно считать, что этот сигнал принадлежит $C_{(1)}$ звена *E* и смещен в сильное поле по сравнению с сигналом $C_{(1)}$ звена *A* за счет сульфатной группы, находящейся в соседнем звене *Ж*. Влияние сульфатной группы в положении 4 на химический сдвиг сигнала С-атома 3-О-метильной группы отмечалось при анализе спектра модельного гликозида (VIII) (см. выше). В области 77—83 м. д., как и в спектре агарозы (I), находятся три сигнала; сопоставление их положения и интегральных интенсивностей позволяет сделать вывод, что сигнал δ_c 82,0 м. д. соответствует $C_{(3)}$ остатка *D*, сигнал δ_c 80,0 м. д. отвечает $C_{(3)}$ остатка *Ж*, $C_{(4)}$ остатка *A* и $C_{(4)}$ остатка *E*, а сигнал δ_c 77,4 м. д., как и в спектре соединения (I), происходит от $C_{(3)}$ остатков 3,6-ангидрогалактозы. Кроме того, в спектре полисахарида (III) по сравнению со спектром соединения (I) появляются дополнительно два сигнала δ_c 71,5 и 70,8 м. д., которые могут быть отнесены к соответственно $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ звена *Ж*, и сигнал δ_c 59,0 м. д., принадлежащий 6-О-метильной группе звеньев *D* и *Ж*. Таким образом, сравнение спектров полисахаридов (I) и (III) и привлечение данных, полученных при изучении спектров модельных соединений, позволило провести полную интерпретацию спектра одонталана (табл. 2).

В отличие от полисахаридов (I) — (III), для которых характерно высокое содержание остатков 3,6-ангидрогалактозы, в молекуле полисахарида (IV) большая часть остатков *L*-галактозы присутствует в виде 6-сульфата [6]. Поэтому в спектре ^{13}C -ЯМР соединения (IV) существует серия сигналов с малой интенсивностью, совпадающих со спектром агарозы (I) и отвечающих остаткам *A* и *B*, но наиболее интенсивные сигналы соответствуют звеньям *З* и *И*. В предыдущей работе [6] показано, что под действием щелочи полисахарид (IV) теряет все сульфатные группы с образованием соответствующего количества остатков 3,6-ангидро-*L*-галактозы, причем спектр ^{13}C -ЯМР модифицированного полисахарида практически идентичен спектру агарозы. Для упрощения интерпретации сигналов 4-О-замещенного остатка *З* мы предварительно сделали отнесение в спектре ^{13}C -ЯМР модельного метил-4-О-метил- α -*D*-галактопиранозиды (табл. 1). Далее, основываясь на данных, полученных при изучении модельных соединений, удалось сделать полное отнесение сигналов звеньев *З* и *И* в спектре полисахарида (IV) (табл. 2). В области резонансов гликозидных атомов $C_{(1)}$ наблюдаются, кроме небольших сигналов $C_{(1)}$ звеньев *A* и *B*, два сигнала δ_c 103,7 и 101,2 м. д., отвечающих $C_{(1)}$ остатка *З* и $C_{(1)}$ остатка *И* соответственно. Резонансы $C_{(3)}$ звена *З* (δ_c 81,1 м. д.) и $C_{(4)}$ звена *И* (δ_c 79,0 м. д.) находятся в диапазоне сигналов замещенных атомов углерода в кольце моносахаридов. Остальные сигналы также были отнесены сравнением со спектрами приведенных модельных соединений, а влияние сульфатной группы учитывали с привлечением данных по спектрам ^{13}C -ЯМР сульфатов других моносахаридов [13, 14]. В области сигналов атомов углерода О-метильных групп в спектре соединения (IV) наблюдается незначительный сигнал δ_c 59,0 м. д., происходящий от 6-О-метильной группы остатков *B* и *И*. Это в соответствии с данными химического анализа указывает на то, что содержание 6-О-метил-*D*-галактозы в полисахариде (IV) невелико.

Интересной особенностью спектров исследованных полисахаридов (I) — (IV) является различие в положении сигналов $C_{(1)}$ остатков *D*-галактозы для (I) — (III) (102,3—102,6 м. д.) и (IV) (103,7 м. д.). Из этого можно заключить, что остатки 3,6-ангидрогалактозы оказывают сильное воздействие на гликозидный центр связанного с ними моносахаридного звена, существенно изменяя электронную плотность в окружении $C_{(1)}$ и вызывая тем самым сдвиг его сигнала в сильное поле. В то же время положение сигнала $C_{(1)}$ остатка *I* в спектре полисахарида (IV) ближе к резонансу $C_{(1)}$ модельного метил-3-О-метил-β-*D*-галактопиранозид. Это явление следует учитывать при анализе спектров других полисахаридов, содержащих остатки 3,6-ангидрогалактозы.

Молекулы полисахаридов (I) — (IV), использованных в данной работе, включают в себя наиболее распространенные черты строения, присущие агароподобным полисахаридам, а именно регулярные участки со структурой типа агарозы и различные варианты «маскировки» этой регулярности, такие, как метилирование положения 2 остатков 3,6-ангидро-*L*-галактозы, сульфатирование положения 4 и метилирование положения 6 остатков *D*-галактозы, а также включение остатков 6-сульфата *L*-галактозы вместо остатков 3,6-ангидро-*L*-галактозы. Как видно из приведенных результатов, все эти особенности строения находят свое отражение в спектрах ^{13}C -ЯМР полисахаридов. Это позволяет рекомендовать спектроскопию ^{13}C -ЯМР в качестве высокоэффективного и удобного метода исследования структур галактанов красных водорослей, относящихся к группе агара.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с закрепленным слоем силикагеля L в смеси хлороформ — ацетон, 9 : 1. ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в таблетках KBr. Оптическую активность измеряли на поляриметре Perkin-Elmer 141. Хромато-масс-спектрометрию проводили на приборе Varian MAT 111.

Спектры ^{13}C -ЯМР снимали на спектрометре Bruker-Physik WP-60 при 15,08 МГц с полным подавлением по протонам. Вещества растворяли в D_2O ; спектры моносахаридов снимали при 30°, полисахаридов — при 80°; концентрация растворов полисахаридов 5%, среднее число накоплений 70 000. Химические сдвиги в спектрах моносахаридов измерены относительно метанола и пересчитаны относительно TMS по соотношению $\delta_{TMS} = \delta_{MeOH} + 50,12$ м. д., в спектрах полисахаридов химические сдвиги измерены относительно DMSO и пересчитаны относительно TMS по соотношению $\delta_{TMS} = \delta_{DMSO} + 39,47$ м. д.

Агарозу (I) получали из бакто-агара Difco по методике [15], частично метилированную агарозу (II) — из *Rhodomela larix* по методике [4].

Одонталан (III) выделяли из *Odonthalia corymbifera* и очищали осаждением цетавлоном, как описано в работе [5]. Выделение галактана из *Bangia fuscopurpurea* описано в предыдущей статье [6].

Метил-2-О-бензоил-3-О-метил-β-*D*-галактопиранозид (VI). 2 г метил-3-О-метил-4,6-О-бензилиден-β-*D*-галактопиранозид (V) [8] обрабатывали 24 ч при комнатной температуре 6 мл хлористого бензоила в 30 мл пиридина. Затем удаляли пиридин упариванием с толуолом, остаток растворяли в $CHCl_3$, раствор промывали водой, 2 н. HCl (при этом удалялась бензилиденовая группа), водой, упаривали $CHCl_3$ и хроматографией на колонке с силикагелем ($CHCl_3$) выделяли 1,65 г (79%) гомогенного (ТСХ) вещества (VI), R_f 0,4, т. пл. 120—122° (из метанола). $[\alpha]_D^{20} + 26,1^\circ$ (с 1,5; $CHCl_3$). Найдено, %: С 57,57; Н 6,55. $C_{15}H_{20}O_7$. Вычислено, %: С 57,69; Н 6,44.

Метил-2-О-бензоил-3-О-метил-6-О-тримил-β-*D*-галактопиранозид (VII). 0,6 г соединения (VI) обрабатывали 48 ч при комнатной температуре 1,5 г трифенилхлорметана в 5 мл сухого пиридина. Затем пиридин упарива-

ли с толуолом, из остатка хроматографией на колонке с Al_2O_3 при промывании CHCl_3 выделяли 0,8 г (72%) гомогенного (ТСХ) вещества (VII), R_f 0,7, т. пл. 79—80° (из гептана). $[\alpha]_D^{20} -3,1^\circ$ (c 2,5; CHCl_3). Найдено, %: С 73,34; Н 6,43. $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Вычислено, %: С 73,64; Н 6,31.

Na-соль 4-сульфата метил-3-О-метил-β-D-галактопиранозида (VIII). 0,52 г соединения (VII) обрабатывали 3 ч при 100° 1 г $\text{Ru}\cdot\text{SO}_3$ в 5 мл сухого пиридина (контроль с помощью ТСХ). Затем к смеси прибавляли 3 г NaHCO_3 , упаривали пиридин, остаток тщательно экстрагировали метанолом, экстракт упаривали. К остатку приливали 20 мл 1% AsOH , нагревали 20 мин при 100°, упаривали, остаток сушили в вакууме, растворяли в 20 мл 0,05 н. MeONa в метаноле, выдерживали 1 ч при комнатной температуре, обрабатывали катионитом КУ-2 (H^+ -форма), прибавляли воду, нейтрализовали раствором NaHCO_3 до pH 7, упаривали, остаток экстрагировали бензолом для удаления трифенилкарбинола, сушили, получали 180 мг (63%) вещества (VIII); аморфный порошок, $[\alpha]_D^{20} +26,3^\circ$ (c 3, 4; вода). ИК-спектр: 1250, 850 cm^{-1} (сульфат).

Установление положения сульфатной группы в соединении (VIII). 10 мг вещества (VII) метилировали иодистым метилом с окисью серебра в диметилформамиде [11]. Полученное полностью метилированное производное гидролизывали 4 ч при 100° 2 н. H_2SO_4 , раствор нейтрализовали BaCO_3 , фильтровали, к фильтрату прибавляли 50 мг NaBH_4 , оставляли на ночь, обрабатывали катионитом КУ-2 (H^+ -форма), упаривали несколько раз с метанолом, остаток ацетилировали уксусным ангидридом в пиридине. Полученный ацетат полиола идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии как 1,4,5-три-О-ацетил-2,3,6-три-О-метилдальцит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шашков А. С., Чижов О. С. (1976) Биоорган. химия, 2, 437—496.
2. Яроцкий С. В., Шашков А. С., Усов А. И. (1977) Биоорган. химия, 3, 1135—1137.
3. Percival E., McDowell R. H. (1967) Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides, pp. 130—133, Acad. Press, London — N. Y.
4. Усов А. И., Лотов Р. А., Кочетков Н. К. (1971) Ж. общ. химии, 41, 1154—1160.
5. Усов А. И., Козлова Е. Г. (1975) Биоорган. химия, 1, 912—918.
6. Усов А. И., Яроцкий С. В., Эстевес М. Л. (1978) Биоорган. химия, 4, 66—73.
7. Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В. (1977) Биоорган. химия, 3, 46—49.
8. Усов А. И., Яроцкий С. В. (1977) Биоорган. химия, 3, 746—751.
9. Усов А. И., Иванова Е. Г. (1975) Биоорган. химия, 1, 665—671.
10. Усов А. И., Яроцкий С. В., Шашков А. С., Тищенко В. П. (1978) Биоорган. химия, 4, 57—65.
11. Kuhn R., Trischmann H., Löw I. (1955) Angew. Chem., 67, 32.
12. Björndal H., Hellerqvist C. G., Lindberg B., Svensson S. (1970) Angew. Chem., Internat. Ed., 9, 610—619.
13. Honda S., Iuki H., Takiura T. (1973) Carbohydr. Res., 28, 150—153.
14. Усов А. И., Яроцкий С. В., Васянина Л. К. (1975) Биоорган. химия, 1, 1583—1588.
15. Patil N. B., Kale N. R. (1973) Indian J. Biochem. and Biophys., 10, 160—163.

Поступила в редакцию
21.VI.1977

POLYSACCHARIDES OF ALGAE. XXIV. APPLICATION OF ^{13}C -NMR SPECTROSCOPY FOR STRUCTURAL ANALYSIS OF POLYSACCHARIDES OF THE AGAR GROUP

SHASHKOV A. S., USOV A. I., YAROTSKY S. V.
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow

The ^{13}C -NMR spectra were obtained and interpreted of several red seaweed galactans belonging to the agar group (agarose, neutral fraction of the gel-forming polysaccharide from *Rhodomela larix*, sulfated galactans from *Odonthalia corymbifera* and *Bangia fuscopurpurea*). The agarose spectrum was compared with spectra of its analogs to investigate the effects of methylation at position 2 of 3,6-anhydro-*L*-galactose residues, sulfation at position 4 or methylation at position 6 of *D*-galactose residues and replacement of 3,6-anhydro-*L*-galactose with *L*-galactose 6-sulfate residues. The ^{13}C -NMR spectroscopy was shown to be a new and effective method of structural analysis of the agar-like polysaccharides.