



УДК 547.458.02:577.114.088.53:543.422.23

КОНФОРМАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА  
АНОМЕРНЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ОЛИГО-  
И ПОЛИСАХАРИДАХ

Шашков А. С.

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

Для 1→3-связанных дисахаридных фрагментов, имеющих в качестве гликозидированной пиранозы остаток с галакто- или манно-конфигурацией, обнаружены закономерности изменения химического сдвига атома С1 гликозилирующей пиранозы в зависимости от структурных факторов, определяющих преимущественную конформацию вблизи гликозидной связи. Обсуждаются возможности спектроскопии  $^{13}\text{C}$ -ЯМР при определении такой конформации в олиго- и полисахаридах.

Хорошо известна зависимость химического сдвига аномерного атома углерода (С1) от конфигурации заместителей при этом атоме углерода и других кольцевых атомах углерода. Так, в моносахаридах с *D*-глюко- или *D*-галакто-пиранозной конфигурацией заместителей химические сдвиги С1  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров различаются в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР примерно на 4 м.д. [1]. Это различие сохраняется в большинстве случаев и для пиранозидов, что позволяет по величине химического сдвига определять конфигурацию гликозидного центра глюко- и галактопиранозных остатков в олиго- и полисахаридах. У пираноз с аксиальным заместителем при С2 и/или при С3 химические сдвиги С1  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров различаются незначительно. Поэтому для определения конфигурации гликозидного центра таких остатков в олиго- и полисахаридах используется зависимость химических сдвигов других кольцевых атомов углерода (С3 и С5) от конфигурации гликозидного центра или зависимость констант спин-спинового взаимодействия  $^1J_{\text{H1-C1}}$  от ориентации заместителей при С1 [2]. Положение сигналов атомов углерода в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР пираноз (в том числе и сигналов С1) может изменяться при смещении равновесия конформеров (например,  $^4C_1 \rightleftharpoons ^1C_4$ ) в ту или иную сторону. Так, разность химических сдвигов соответствующих атомов углерода у  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров ксилопиранозы остается примерно такой же, как и у  $\alpha$ - и  $\beta$ -глюкопираноз, так как в каждой паре обе пиранозы существуют в конформации  $^4C_1$ , независимо от конфигурации заместителей при их аномерном центре [3, 4]. Наоборот, разности химических сдвигов соответствующих атомов углерода у  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров маннопиранозы и у  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров ликсопиранозы различаются, так как только у маннопиранозы оба аномера существуют в одинаковой преимущественной конформации  $^4C_1$ , тогда как у ликсопиранозы  $\beta$ -аномер имеет ту же конформацию цикла, а  $\alpha$ -аномеру присуще равновесие двух конформаций ( $^4C_1 \rightleftharpoons ^1C_4$ ) [3, 4]. Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соответствующих пираноз, принадлежащих к *D*- или *L*-ряду, естественно, не различаются, если агликон не имеет асимметрических центров и если съемка спектра ведется в ахиральном растворителе [5].

В последнее время обнаружено также, что помимо перечисленных выше факторов на химический сдвиг аномерных атомов углерода в пиранозах в существенной мере влияет и природа агликона. Чтобы по возможности исключить вклад индуктивных эффектов, в дальнейшем рассмотрим только О-гликозиды. В некоторых работах [6–8] уже обращалось внима-

Сокращения: гликозилирующая пираноза – Нехр1, гликозилируемая пираноза – Нехр2.

ние на различия химических сдвигов C1 в O-гликозидах и обсуждалась зависимость этих различий от стереохимического окружения гликозидной связи. Анализируя собственные и литературные данные по химическим сдвигам атома C1, мы обнаружили, что в дисахаридах и дисахаридных фрагментах олиго- и полисахаридов наибольшие изменения химического сдвига C1 гликозилирующей пиранозы (Hexp1) наблюдаются в том случае, когда гликозилированная пираноза (Hexp2) имеет манно- или галакто-конфигурацию, а замещение происходит по гидроксилу при C3 (см.

Таблица 1

Химические сдвиги атомов C1 гликозилирующей пиранозы в 1→3-связанных дисахаридах и дисахаридных фрагментах олиго- и полисахаридов

Дисахарид или фрагмент	δ, м.	Литература
$\alpha$ -D-Galp-(1→3)-D-Galp (I)	96,6	[9]
$\alpha$ -D-Galp-(1→3)-β-D-GalpNAc (II)	96,0	[10]
$\alpha$ -D-Glcp-(1→3)-β-D-Galp (III)	96,55	[11]
→4)- $\alpha$ -L-Galp-(1→3)-D-Galp (IV)	101,9	[9]
$\alpha$ -D-Glcp-(1→4)-β-D-Frup (V)*	101,6	[12]
β-D-Galp-(1→3)-D-Galp (VI)	105,2	[13]
β-D-GlcPA-(1→3)-D-Galp (VII)	104,5	[14]
β-D-Glcp-(1→3)- $\alpha$ -L-Fucp-(1→... (VIII)	100,3	[13]
→3)- $\alpha$ -D-Manp-(1→3)-D-Galp (IX)	97,1	[16]
$\alpha$ -L-Rhap-(1→3)-D-Galp (X)	103,6	[17]
β-L-Rhap-(1→3)-D-Galp (XI)	98,1	[17]
β-D-Manp-(1→3)-D-Galp (XII)	102,3	2*
$\alpha$ -D-GlcPA-(1→3)-D-Manp (XIII)	101,4	[16]
→3)- $\alpha$ -D-Galp-(1→3)- $\alpha$ -D-Manp-(1→... (XIV)	101,4	[14]
→4)- $\alpha$ -D-GlcPA <sup>3*</sup> -(1→3)-β-D-Manp-(1→... (XV)	100,5	[18]
$\alpha$ -D-GlcPA <sup>3*</sup> -(1→3)-L-Rhap (XVI)	94,4	[19]
$\alpha$ -D-Glcp-(1→3)- $\alpha$ -L-Rhap (XVII)	96,4	[20]
$\alpha$ -D-Glcp-(1→3)-β-L-Rhap (XVIII)	96,1	[20]
β-D-Glcp-(1→3)-β-D-Manp-(1→ (XIX)	100,2	[16]
β-D-Glcp-(1→3)-L-Rhap (XX)	105,0	[21]
β-D-Galp-(1→3)-L-Rhap (XXI)	105,5	[21]
→4)-β-D-GlcPA-(1→3)-β-L-Rhap-(1→ (XXII)	104,8	[22]
→3)- $\alpha$ -D-Manp-(1→3)- $\alpha$ -D-Manp-(1→ (XXIII)	103,5	[23]
$\alpha$ -L-Rhap-(1→3)- $\alpha$ -D-Manp-(1→ (XXIV)	98,3	[24]
$\alpha$ -D-Rhap-(1→3)- $\alpha$ -D-Rhap-(1→ (XXV)	103,4	[25]
$\alpha$ -L-Rhap-(1→3)-L-Rhap (XXVI)	103,1	[26]
→4)-β-D-Manp-(1→3)-β-D-Manp-(1→ (XXVII)	98,7	[27]
→2)-β-D-Rhap-(1→3)- $\alpha$ -D-Rhap-(1→ (XXVIII)	98,1	[28]

\* β-D-фруктопираноза гомоморфна α-L-галактопиранозе [3].

2\* Данные автора настоящей работы.

3\* GlcPA — глюкуроновая кислота, см. рекомендации ИЮПАК-ИЮВ (J. Biol. Chem., 1982, v. 257, p. 3348).

табл. 1). При сопоставлении данных по химическим сдвигам C1 остатка Hexp1 в таких дисахаридных фрагментах можно заметить ряд простых закономерностей. Так, конфигурация гликозидного центра у остатка Hexp2 (ср. дисахариды (XVII) и (XVIII)), ориентация гидроксильной группы при C4 у остатка Hexp1 (ср., например, соединения (XX) и (XXI)); при рода заместителя при C5 (ср. фрагменты (XX) и (XXII) или (XXVII) и (XXVIII)) не относятся к числу факторов, заметно влияющих на химический сдвиг C1 остатка Hexp1, и в дальнейшем обсуждаться не будут.

Зависимость химического сдвига C1 от хиральности центра C5. Из сравнения соединений (I) и (IV) (табл. 1) можно видеть, что изменение абсолютной конфигурации центра C5 одной из гексапираноз (D→L) приводит к изменению химического сдвига атома C1 примерно на 5 м.д. При этом не имеет значения, остаток какой именно пиранозы, Hexp1 или Hexp2, меняет конфигурацию C5 на альтернативную (ср., например, пары фрагментов (III) и (IV) или (XIX) и (XX)). Обращение абсолютной конфи-

гурации центра С5 сразу у обеих пираноз не вызывает изменения химического сдвига С1 остатка Нехр1.

*Зависимость химического сдвига С1 от ориентации гидроксильных групп при С2 и С4 в остатке Нехр2.* При сопоставлении дисахарида (I) и дисахаридного фрагмента (XIV) можно заметить, что замена Нехр2 с аксиальным заместителем при С4 на Нехр2 с аксиальным заместителем при С2 вызывает изменение химического сдвига С1 примерно на 5 м.д. Такая закономерность прослеживается и при сопоставлении других пар, различающихся только конфигурацией заместителей при С2 и С4 у остатка Нехр2, например дисахаридов или фрагментов (VII) и (XIX), (IX) и (XXIII), (X) и (XXIV). Поскольку эта зависимость имеет примерно ту же

Таблица 2

**Зависимость химических сдвигов С1 гликозилирующих пиранозидных остатков (Нехр1 в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР от положения аксиального заместителя в гликозилированной пиранозе (Нехр2) и абсолютной конфигурации обоих пиранозидных остатков в 1→3-связанных дисахаридных фрагментах**

Конфигурация заместителей Нехр1	Конфигурация гликозидного центра Нехр1	Химический сдвиг С1, м.д. у Нехр1	
		с «исходными» структурными параметрами*	при изменении одного из «исходных» структурных параметров на «альтернативный»
<i>Глюко</i> ( <i>галакто</i> )	$\alpha$	94,5–97	100,5–102
	$\beta$	104–105	100–101
<i>Манно</i>	$\alpha$	97–98,5	103–104
	$\beta$	102–103	98–99

\* «Исходные» структурные параметры: аксиальный заместитель при С4 в остатке Нехр2 и D-Нехр1-D-Нехр2- или L-Нехр1-L-Нехр2-конфигурация.

\*\* «Альтернативные» структурные параметры: аксиальный заместитель при С2 в остатке Нехр2 и D-Нехр1-L-Нехр2- или L-Нехр1-D-Нехр2-конфигурация. Замена одновременно двух «исходных» структурных параметров на «альтернативные» не вызывает существенных изменений химического сдвига С1 у Нехр1.

амплитуду, что и зависимость химического сдвига С1 от хиральности центра С5 гексапираноз, но противоположна по знаку, одновременное изменение абсолютной конфигурации центра С5 одного из сахаров и замена Нехр2 с аксиальным заместителем при С4 на Нехр2 с аксиальным заместителем при С2 не приводит к существенному изменению химических сдвигов С1 (ср. пары (IX) и (XXIV) или (X) и (XXIII)).

*Зависимость химического сдвига С1 от конфигурации гликозидного центра в остатке Нехр1.* Выше обсуждалась зависимость химического сдвига С1 от конфигурации гликозидного центра для свободных пираноз и их гликозидов, в которых агликон не имеет хиральных центров, и отмечалось, что для пираноз с манно-(рамно-)конфигурацией изменение ориентации заместителя при С1 практически не влияет на химический сдвиг этого атома углерода. Сопоставление спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР дисахаридного фрагмента (IX) и дисахарида (XII) показывает, однако, что химические сдвиги С1  $\alpha$ - и  $\beta$ -маннопиранозидных остатков в них различаются примерно на 5 м.д. Такая же по абсолютной величине разница химических сдвигов С1 наблюдается и у других пар, различающихся лишь конфигурацией аномерного центра манно- или рамнопиранозы (дисахариды и фрагменты (X) и (XI), (XXV) и (XXVIII), (XXIII) и (XXVII)). Очевидно, в этих случаях проявляется в чистом виде зависимость химического сдвига С1 у аномерных остатков Нехр1 от наличия аксиальных гидроксильных групп при С2 или С4 у остатков Нехр2. Для остатков гликозилирующих пираноз с глюко- и галакто-конфигурацией заместителей также можно выделить аналогичный вклад в изменение химического сдвига С1, отличный от того, который обусловлен только изменением ориентации OR-группы при С1. Действительно, химические сдвиги С1 гликозилирующих галактопиранозидных остатков в соединениях (I) и (VI) различаются на 8,6 м.д.; эта величина примерно на 5 м.д. больше по абсолютной величине, чем разница химических сдвигов у  $\alpha$ - и  $\beta$ -галактопираноз. Различие химических сдвигов С1 остатков  $\alpha$ -D- и  $\beta$ -D-глюкопиранозы, связанных

с *D*-маннопиранозой, у соединений (XIII) и (XIX) незначительно; химический сдвиг С1 β-аномера оказывается в более высоком поле, чем у α-аномера примерно на 1 м.д. Эти сопоставления убеждают, что общее изменение химического сдвига С1 остатка Нехр1 при переходе от α- к β-аномеру в рассматриваемых 1→3-связанных дисахаридных фрагментах можно разделить на две составляющие. Одна из них обусловлена изменением ориентации связи С1—О1 относительно С1—О5 и С2—О2 в остатке Нехр1. Вклад этой составляющей (условно его можно назвать конфигурационным) либо положителен при переходе от α- к β-аномеру (примерно +4 м.д.), если Нехр1 не имеет аксиальных гидроксильных групп при С2 и/или С3, либо близок к нулю, если один или оба таких гидроксила содержатся в этом остатке. Вклад другой составляющей, который можно назвать конформационным, имеет абсолютную величину порядка 5 м.д. и знак, зависящий от других, уже обсуждавшихся выше структурных факторов. Изменение знака конформационного вклада можно проследить на уже разобранных примерах. Так, для пары соединений (I) и (VI), где Нехр2 — *D*-галактоза с аксиальным гидроксилом при С4, конформационный вклад имеет положительный знак при переходе от α- к β-аномеру и изменяет химический сдвиг С1 в том же направлении, что и конфигурационный вклад. Если же Нехр2 — *D*-манноза с аксиальным гидроксилом при С2 (соединения (XIII) и (XIX)), конформационный вклад изменяет химический сдвиг С1 в направлении, противоположном конфигурационному. Знак конформационного вклада меняется на противоположный и при переходе от *D*- к *L*-ряду при одном и том же остатке Нехр2 (ср. дисахариды и дисахаридные фрагменты (IX) и (XII), с одной стороны, и (X) и (XI) — с другой). Следует также отметить, что столь большая амплитуда конформационного вклада (до 5 м.д.) характерна только для случая, когда остатки Нехр2 имеют аксиальный гидроксил (или другой заместитель) при С2 или С4; для остатков Нехр2 с экваториальными гидроксильными в этих положениях конформационный вклад обычно невелик [29, 30].

Полученные результаты могут оказаться весьма полезными при анализе спектров <sup>13</sup>С-ЯМР олиго- и полисахаридов, содержащих рассматриваемые дисахаридные фрагменты. В табл. 2 приведены интервалы изменения химических сдвигов С1 у остатков Нехр1 в таких фрагментах при определенных структурных параметрах, обсуждавшихся выше. Интервалы химических сдвигов приведены для остатков Нехр1, несущих свободную гидроксильную группу при С2. Замещение по этому гидроксилу или его замена на другую группировку могут повлиять на химический сдвиг С1, и это обстоятельство следует учитывать особо. Из табл. 2 видно, что по величине химического сдвига С1 глюко- и галактопиранозидных остатков в обсуждающихся дисахаридных фрагментах нельзя судить о конфигурации их гликозидных центров, если эта величина лежит в интервале 101±1 м.д. С другой стороны, такая величина химического сдвига отвечает все же вполне определенному набору структурных параметров, а именно: *D*-Нехр1-*L*-Нехр2- или *L*-Нехр1-*D*-Нехр2-конфигурации в случае Нехр2 с конфигурацией заместителей, как у маннопиранозы, и *D*-Нехр1-*D*-Нехр2- или *L*-Нехр1-*L*-Нехр2-конфигурации в случае Нехр2 с конфигурацией заместителей, как у галактопиранозы. Это обстоятельство важно для определения конфигурации остатков в дисахаридных фрагментах и последовательности их соединения в олиго- и полисахаридах.

Для гликозилирующих пираноз с манно- или рамно-конфигурацией в рассматриваемых фрагментах существует два неперекрывающихся интервала изменения химических сдвигов С1 — 97–99 и 102–104 м.д. Каждому интервалу соответствует определенный набор трех структурных параметров, обсуждавшихся выше. Это обстоятельство открывает возможность определения одного из них при известных двух других.

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о влиянии протон-протонных пространственных взаимодействий на химические сдвиги связанных с данными протонами атомов углерода. В теоретическом отношении этот эффект наиболее полно изучен в случае 1,4-расположения С-атомов в циклических и ациклических соединениях, когда при *gosh*-конформаций

углеродной цепи взаимодействие H1 и H4 приводит к сдвигу сигналов C1 и C4 в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР в высокое поле (так называемое  $\gamma$ -гош-взаимодействие) [31, 32]. Взаимодействие протонов при 1,5-расположенных C-атомах приводит к противоположному эффекту [33]. Хотя единого теоретического объяснения этому явлению не найдено [34, 35], высказана точка зрения, что при изменении на единицу числа связей между взаимодействующими протонами знак изменения химических сдвигов у связанных с ними атомов углерода становится противоположным [35]. С этой точки зрения пространственное взаимодействие протонов при 1,3-расположенных углеродах должно приводить к дезэкранированию последних. В литературе отсутствует обсуждение этой проблемы, но представляется вероятным, что в настоящее время накопилось достаточно экспериментальных данных, подтверждающих такое предположение.

1. Известна зависимость химического сдвига C1 алкилпиранозидов от числа заместителей при C1' агликона [6]. В ряду  $\alpha$  (или  $\beta$ )-D-гликопиранозидов с агликонами  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  сигналы C1 смещаются в высокое поле, причем для последнего гликозида химический сдвиг C1 практически совпадает с химическим сдвигом C1  $\alpha$  (или  $\beta$ )-D-гликопиранозы. Этот эффект можно было бы объяснить с точки зрения взаимодействия протонов при C1 и протонов метильных групп при C2' в агликоне [6]. Однако такое объяснение оказывается недостаточным, если рассматривать более широкий ряд агликонов. Например, в сахарозе [36] химический сдвиг C1  $\alpha$ -D-гликопиранозидного остатка практически совпадает с химическим сдвигом C1  $\alpha$ -D-гликопиранозы, т. е. замена H1 на  $\beta$ -D-фруктофуранозу не вызывает существенных изменений в положении сигнала C1. Между тем столь различные по структуре агликоны, как *трет*-бутильная группа и  $\beta$ -D-фруктофураноза, имеют одно очевидное сходство — отсутствие протона при C1'. Поэтому естественнее предположить, что пространственное взаимодействие протонов, разделенных четырьмя связями, приводит к смещению сигналов связанных с ними атомов углерода в низкое поле, и именно уменьшение числа протонов, обеспечивающих такое взаимодействие в ряду агликонов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , приводит к постепенному смещению сигнала C1 в соответствующих гликозидах в высокое поле, а в гликозидах с C1', не имеющим протонов, влияние замены H1 на агликон минимальное.

2. В предыдущей публикации [37] мы сообщали о закономерностях изменения  $\alpha$ - и  $\beta$ -эффектов гликозилирования в дисахаридных фрагментах (т. е. изменения химических сдвигов соответственно C3' и C2', C4' в  $\text{Hexr}2$ ) в зависимости от тех же структурных параметров, которые рассматриваются в данной работе. Из сопоставления результатов этих двух работ можно видеть, что в 1→3-связанных дисахаридах, имеющих в качестве  $\text{Hexr}2$  пиранозу с *манно*- или *галакто*-конфигурацией, наблюдается четкая корреляция между величинами химического сдвига C1 остатков  $\text{Hexr}1$  и  $\beta$ -эффектами гликозилирования у атомов углерода, несущих аксиальные гидроксилы у остатков  $\text{Hexr}2$ . Высокопольным сдвигам C1 у  $\text{Hexr}1$  всегда соответствует большой  $\beta$ -эффект (т. е. высокопольный сдвиг) атома C2' или C4', несущего аксиальный гидроксил в  $\text{Hexr}2$ . Этот  $\beta$ -эффект является результатом пространственного взаимодействия протона при C1 в остатке  $\text{Hexr}1$  и экваториального протона при C2' (или C4') в остатке  $\text{Hexr}2$ . При рассмотрении молекулярных моделей становится очевидным, что увеличение статистического веса (или времени жизни) конформера, обеспечивающего сближение атомов H1 и H2' (или H4'), автоматически означает уменьшение статистического веса конформера, в котором сближены атомы H1 и H3'. Одновременный сдвиг в высокое поле сигналов C1  $\text{Hexr}1$  и C3'  $\text{Hexr}2$  (в работе [37] этот факт установлен по крайней мере для остатков  $\text{Hexr}2$  с *галакто*-конфигурацией) независимым образом подтверждает, что при увеличении расстояния между протонами при указанных углеродах в среднестатистической конформации сигналы обоих углеродов смещаются в высокое поле.

3. В работе Лемье и Кото [7] изучалась конформация  $\alpha$ - и  $\beta$ -алкил-D-гликопиранозидов, в которых агликоны представляли собой остатки цикло-



мических сдвигов атомов углерода вблизи гликозидной связи наблюдали и для других дисахаридных фрагментов. В некоторых случаях эти изменения имели очевидную связь с изменением конформации полисахаридной цепи, например в результате образования макроцикла [9] или при гелезоле-переходе [39]; в других случаях, как, например, в цитированной выше работе [38] — с пространственным взаимодействием двух гликозидных остатков при соседних атомах углерода гликозилированной пиранозы у разветвленных олигосахаридов. Впрочем, авторы работы [38] в некоторых случаях для объяснения изменений химических сдвигов атомов углерода вблизи гликозидных связей в разветвленных олигосахаридов по сравнению с линейными привлекают иные факторы, помимо конформационных (например, изменение гибридизации атомов вблизи гликозидной связи). Такой подход нам кажется непоследовательным хотя бы потому, что в диметилловых эфирах пираноз нет никаких аномалий в изменении химических сдвигов атомов углерода, несущих метоксильные группы, по сравнению с соответствующими монометилловыми эфирами [40], а  $\alpha$ - и  $\beta$ -эффекты метилирования аддитивны в отличие от  $\alpha$ - и  $\beta$ -эффектов гликозилирования в разветвленных олигосахаридов, исследованных в работе [38]. Логичнее предположить, что  $^{13}\text{C}$ -ЯМР на самом деле более чувствителен к небольшим изменениям конформации вблизи гликозидной связи, чем расчетные и экспериментальные методы, использованные в этой работе.

Совокупность данных и наблюдений, приведенных в настоящей работе, позволяет сделать два вывода, важных для конформационного анализа полисахаридов: 1) если химические сдвиги атомов углерода вблизи гликозидной связи в дисахаридах совпадают с химическими сдвигами соответствующих атомов углерода у дисахаридных фрагментов, входящих в полисахаридную цепь, общая конформация полисахаридной цепи определяется преимущественными конформациями, характерными для дисахаридов; 2) изменение конформации полисахаридной цепи под влиянием каких-либо внешних воздействий приводит к изменению химических сдвигов атомов углерода вблизи гликозидной связи по сравнению с таковыми в соответствующих дисахаридах. Направление смещения сигналов позволяет определить характер изменения конформации вблизи гликозидной связи, если иметь в виду зависимости изменения химических сдвигов атомов углерода от наличия протон-протонных взаимодействий, рассмотренных в данной работе.

### Экспериментальная часть

Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР для соединений (X) и (XI) [17] измерены на приборе WH-360 в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $35^\circ\text{C}$ . Эффекты Оверхаузера измеряли по методике ТОЕ [28]; записывали дифференциальные спектры. За 100% принимали площадь насыщаемого пика ( $\text{H1}$  в  $\text{Hexp1}$ ). Задержки между импульсами:  $t_1=0,5$  с;  $t_2=0,8$  с и  $t_3=0,005$  с.

Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР для соединения (XII) снят на приборе WM-250 в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $35^\circ\text{C}$ , внутренний эталон —  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 50,15 м.д. от тетраметилсилана.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hall L. D., Jonson L. F. Chem. Commun., 1969, № 10, p. 509–510.
2. Bock K., Lundt I., Pedersen C. Tetrahedron Lett., 1973, № 13, p. 1037–1040.
3. Кроудар Дж. Стереохимия углеводов. М.: Мир, 1975, с. 116–117.
4. Perlin A. S., Casu B., Koch H. J. Can. J. Chem., 1970, v. 48, № 16, p. 2596–2609.
5. Gorin P. A. J., Mazurek M. Can. J. Chem., 1975, v. 53, № 8, p. 1212–1223.
6. Koch K. F., Roades J. A., Hagaman E. W., Wenkert E. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 10, p. 3300–3305.
7. Lemieux R. U., Koto S. Tetrahedron, 1974, v. 30, № 13, p. 1933–1944.
8. Tori K., Seto S., Joshimura J., Arita H., Tomita J. Tetrahedron Lett., 1977, № 2, p. 179–182.
9. Усов А. И., Барбакадзе В. В., Яроцкий С. В., Шашков А. С. Биоорган. химия, 1978, т. 4, № 11, с. 1507–1512.
10. Shashkova A. S., Zaretskaya M. Sh., Jarotsky S. V., Naumova I. B., Chizhov O. S., Shabarova Z. A. Eur. J. Biochem., 1979, v. 102, № 2, p. 477–481.
11. Kochetkov N. K., Torgov V. I., Malysheva N. N., Shashkov A. S., Klimov E. M. Tetrahedron, 1980, v. 36, № 9, p. 1227–1230.



12. Jarrell H. C., Conway T. F., Moyna P., Smith I. C. P. *Carbohydr. Res.*, 1979, v. 76, № 1, p. 45-57.
13. Messer M., Trifonoff E., Stern W., Collins J. G., Bradbury J. H. *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 83, № 2, p. 327-334.
14. Dutton G. G. S., Di Fabio J. *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 87, № 1, p. 129-139.
15. Шашков А. С., Книрель Ю. А., Кочарова Н. А., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К. *Биоорг. химия*, 1980, т. 6, № 9, с. 1332-1337.
16. Okutani K., Dutton G. G. S. *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 86, № 2, p. 259-271.
17. Торгов В. И., Шубаев В. Н., Шашков А. С., Кочетков Н. К. *Биоорг. химия*, 1980, т. 6, № 12, с. 1860-1871.
18. Шашков А. С., Гуллыев Н., Свиридов А. Ф., Горин С. Е., Чижов О. С., Кочетков Н. К. *Биоорг. химия*, 1977, т. 3, № 8, с. 1028-1033.
19. Dutton G. G. S., Folkman T. E. *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 80, № 1, p. 147-161.
20. Dutton G. G. S., Savage A. V. *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 83, № 2, p. 351-362.
21. Colson P., King R. R. *Carbohydr. Res.*, 1976, v. 47, № 1, p. 1-13.
22. Шашков А. С., Львов В. А., Тохтамышева Н. В., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К. *Биоорг. химия*, 1981, т. 7, № 5, с. 729-735.
23. Gorin P. A. J. *Can. J. Chem.*, 1973, v. 51, № 14, p. 2375-2383.
24. Gorin P. A. J., Haskins R. H., Travassos L. R., Mendonça-Previato L. *Carbohydr. Res.*, 1977, v. 55, № 1, p. 21-33.
25. Книрель Ю. А., Шашков А. С., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К., Кослячук Н. В., Захарова И. Я. *Биоорг. химия*, 1980, т. 6, № 12, с. 1851-1859.
26. Laffite C., Nguyen Phuoc Du A. M., Winternitz F., Wilde R., Pratiel-Sosa F. *Carbohydr. Res.*, 1978, v. 67, № 1, p. 105-115.
27. Gorin P. A. J. *Carbohydr. Res.*, 1975, v. 39, № 1, p. 3-10.
28. Wagner G., Wüthrich K. *J. Magnetic Res.*, 1979, v. 33, № 3, p. 675-680.
29. Usui T., Yamaoka N., Matsuda K., Tuzimura K., Sugiyama H., Seto S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1973, № 20, p. 2425-2432.
30. Бакиновский Л. В., Балан Н. Ф., Шашков А. С., Кочетков Н. К. *Биоорг. химия*, 1980, т. 6, № 3, с. 464-467.
31. Grant D. M., Cheney B. V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, № 21, p. 5315-5318.
32. Cheney B. V., Grant D. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, № 21, p. 5319-5327.
33. Batchelor J. G. *J. Magnetic Res.*, 1975, v. 18, № 1, p. 212-214.
34. Engelhardt G., Jancke H., Zeigan D. *Org. Magn. Reson.*, 1976, v. 8, № 12, p. 655-657.
35. Beierbeck H., Saunders J. K. *Can. J. Chem.*, 1976, v. 54, № 19, p. 2985-2995.
36. Seymour F. R., Knapp R. D., Zweig L. E., Bishop S. H. *Carbohydr. Res.*, 1979, v. 72, № 1, p. 57-69.
37. Шашков А. С., Усов А. И., Книрель Ю. А., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К. *Биоорг. химия*, 1981, т. 7, № 9, с. 1364-1371.
38. Lemieux R. U., Bock K., Delbaere L. T. J., Koto S., Rao V. S. *Can. J. Chem.*, 1980, v. 58, № 6, p. 631-653.
39. Saito H., Ohki T., Sasaki T. *Biochemistry*, 1977, v. 16, № 5, p. 908-914.
40. Shashkov A. S., Evstigneev A. Ju., Derevitskaya V. A. *Carbohydr. Res.*, 1979, v. 72, № 1, p. 215-217.

Поступила в редакцию  
6.VIII.1982

## CONFORMATIONAL DEPENDENCE OF THE ANOMERIC CARBON CHEMICAL SHIFTS IN OLIGO- AND POLYSACCHARIDES

SHASHKOV A. S.

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

For 1-3-linked disaccharide fragments containing pyranose as glycosylated residue, with an axial hydroxyl at position 2 or 4, a dependence has been found between the C1 chemical shift of the glycosylating pyranose upon the absolute configurations of both pyranoses. A correlation between the C1 chemical shifts of the glycosylating pyranose and the  $\alpha$ - and  $\beta$ -glycosylation effects is found. Application of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy for determining the conformation at the glycosidic linkage is discussed.