



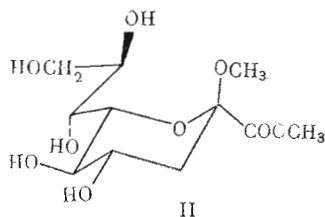
УДК 577.114.5.088:579.842.16

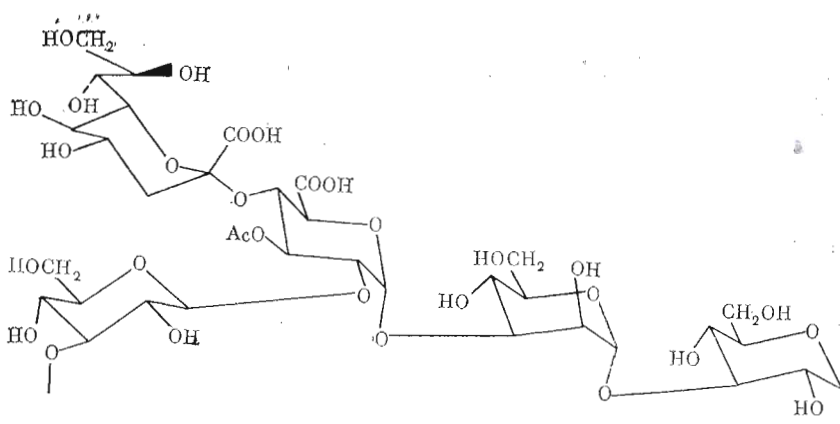
СТРОЕНИЕ КАПСУЛЬНОГО ПОЛИСАХАРИДА
KLEBSIELLA OZAENAE К4, СОДЕРЖАЩЕГО
3-ДЕЗОКСИНОУЛОЗОНОВУЮ КИСЛОТУЕнирель Ю. А., Мамонтова В. А.*, Кочарова Н. А.,
Шашков А. С., Соловьева Т. Ф.*, Кочетков Н. К.Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва;*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО
Академии наук СССР, Владивосток

Klebsiella ozaenae (серотип К4) является возбудителем озецы — тяжелого заболевания верхних дыхательных путей человека [1]. Установлено, что антигенный капсульный полисахарид (КПС) штамма *K. ozaenae*, выделенного от больного, имеет повторяющееся звено, включающее *D*-глюкозу, *D*-маннозу и *D*-глюкуроновую кислоту в соотношении 2 : 1 : 1, а также *O*-ацетильную группу [2]. В то же время в составе КПС музейного штамма *K. ozaenae* 2211 (серотип К4) обнаружена 3-дезоксинуюлозоновая кислота [3]. В настоящем сообщении приведены результаты идентификации этой кислоты и установления структуры КПС штамма 2211.

¹³C-ЯМР-спектр КПС указывал, что этот полимер построен из пентасахаридных повторяющихся звеньев (присутствовали сигналы пяти аномерных атомов углерода в области 100,6–105,2 м. д.), содержащих три остатка гексоз (сигналы трех гидроксиметильных групп в области 61,6–62,2 м. д.), остаток уроновой кислоты (сигнал С6 при 175,1 м. д.), остаток 3-дезоксинуюлозоновой кислоты (сигналы С1, С3 и С9 с типичными химическими сдвигами 176,4; 41,7 и 64,3 м. д. соответственно) и *O*-ацетильную группу (сигнал СН₃ при 22,3 м. д., СО при 174,3 м. д.).

Анализ гидролизата КПС с помощью углеводного анализатора привел к идентификации глюкозы и маннозы в соотношении 3 : 1 и глюкуроновой кислоты. *D*-Конфигурация глюкозы и глюкуроновой кислоты была установлена по окислению *D*-глюкозооксидазой (для уроновой кислоты после ее восстановления в глюкозу), *D*-конфигурация маннозы — по величине удельного оптического вращения. Кроме моносахаридов в гидролизате была обнаружена альдобиноуроновая кислота α -*D*-GlcрA-(1→3)-*D*-Man (I), строение которой было установлено методом ¹H-ЯМР-спектроскопии с применением ядерного эффекта Оверхаузера. Присутствием этого дисахарида объясняется заниженное относительное содержание маннозы в гидролизате КПС (Glc : Man ~3 : 1 вместо ожидаемого ~2 : 1). Таким образом, совокупность данных моносахаридного анализа и ЯМР-спектроскопии указывает на то, что в состав КПС входят *D*-глюкоза, *D*-манноза, *D*-глюкуроновая кислота, 3-дезоксинуюлозоновая кислота и *O*-ацетильные группы в соотношении ~2 : 1 : 1 : 1 : 1.





Эта структура отличается от структуры КПС штамма этого серотипа, выделенного от больного [2], присутствием дополнительного остатка 3-деокси-*D*-глицеро-*D*-галакто-нонulosоновой кислоты, присоединенного в виде отщепления, и взаимным расположением остатков α - и β -глюкозы в основной цепи.

Авторы благодарят Г. М. Липкина (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР) за проведение компьютерного анализа ^{13}C -ЯМР-спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников А. П., Мякинников М. В., Крылов И. А. Озена. Минск: Беларусь, 1974. 125 с.
2. Merrifield E. H., Stephen A. M. // Carbohydr. Res. 1981. V. 96. № 1. P. 113–120.
3. Елькин Ю. Н., Мамонтова В. А., Соловьева Т. Ф. // Химия природн. соедн. 1985. № 1. С. 115–116.
4. Mononen I. // Carbohydr. Res. 1981. V. 88. № 1. P. 39–50.
5. Nadano D., Iwasaki M., Endo S., Kitajima K., Inoue S., Inoue Y. // J. Biol. Chem. 1986. V. 261. № 25. P. 11 550–11 557.
6. Dabrowski U., Friebohn H., Brossmer R., Supp M. // Tetrahedron Lett. 1979. № 48. P. 4637–4640.
7. Bock K., Pedersen C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. № 3. P. 293–297.
8. Lipkind G. M., Shashkov A. S., Knirel Y. A., Vinogradov E. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1988. V. 175. № 1. P. 59–75.

Поступило в редакцию
13.VI.1988

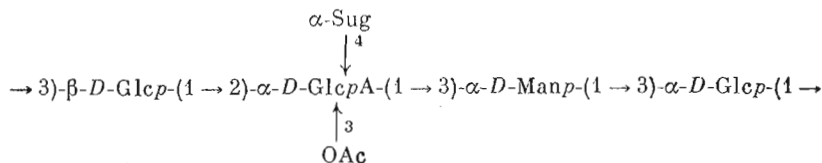
STRUCTURE OF THE CAPSULAR POLYSACCHARIDE OF *KLEBSIELLA OZAENAE* K4 CONTAINING A 3-DEOXYNONULOSONIC ACID

KNIREL Y. A., MAMONTOVA V. A.*, KOCHAROVA N. A., SHASHKOV A. S.,
SOLOV'eva T. F.*, KOCHETKOV N. K.

*Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow;*

* *Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far-East
Branch of Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

3-Deoxy-*D*-glycero-*D*-galacto-nonulosonic acid was identified as a component of the *Klebsiella ozaenae* K4 capsular polysaccharide. On the basis of methylation, complete and partial acid hydrolyses, Smith degradation, and NMR analysis including computer-assisted ^{13}C NMR evaluation, the following structure of the polysaccharide has been established:



where Sug is the residue of the above-mentioned nonulosonic acid.