

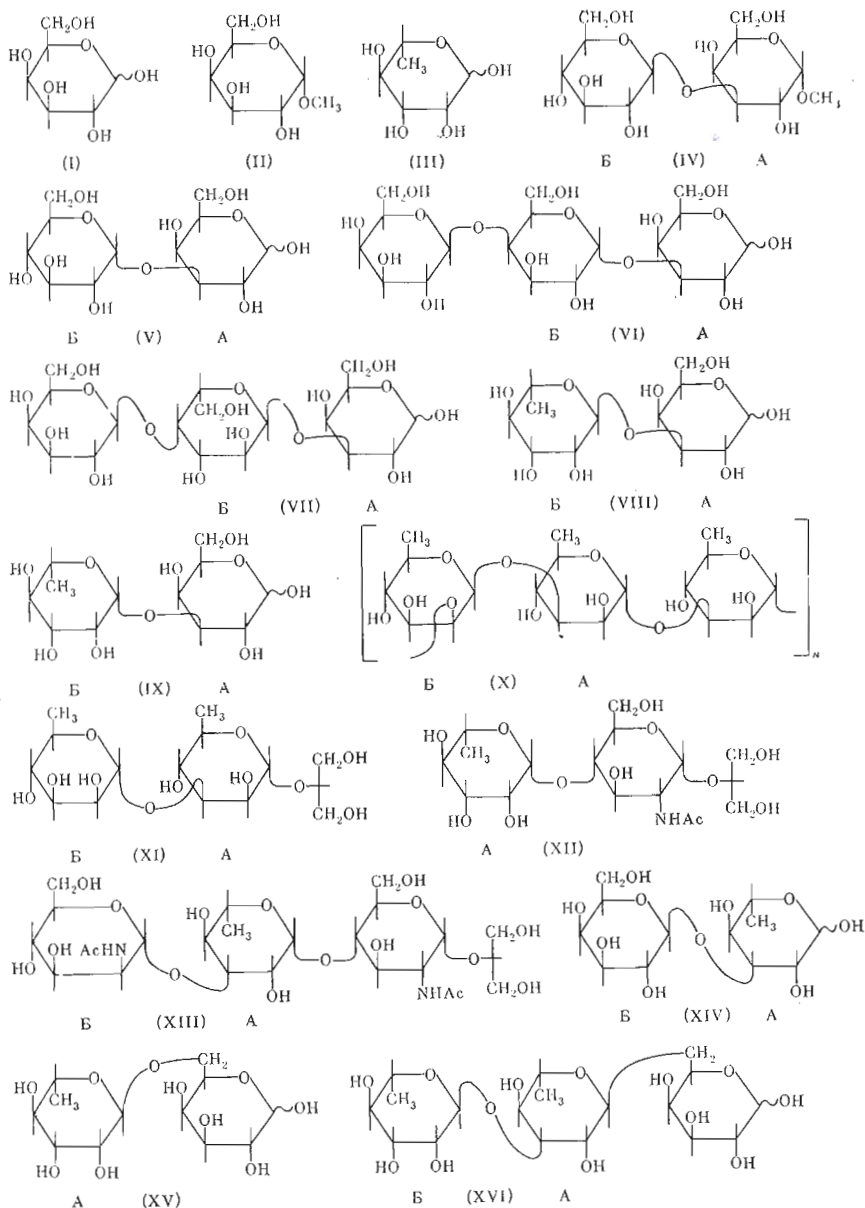


УДК 547.458+543.422.25

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ И АНОМЕРНОЙ КОНФИГУРАЦИИ  
САХАРОВ В ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДАХ ПО ЭФФЕКТАМ  
ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ В СПЕКТРАХ  $^{13}\text{C}$ -ЯМР****Шашков А. С., Усов А. И., Бнирель Ю. А.,  
Дмитриев В. А., Кочетков Н. К.***Институт органической химии им. Н. Д. Зеленского  
Академии наук СССР, Москва*

При рассмотрении спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР большого числа олиго- и полисахаридов установлено, что для пары моносахаридных остатков Б→А, связанных гликозидной связью, эффекты гликозилирования (изменения положения сигналов углеродных атомов А в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР вследствие гликозилирования его остатком Б) в ряде случаев мало зависят от природы Б, но определяются абсолютными конфигурациями А и Б и конфигурацией гликозидного центра Б, причем изменение абсолютной конфигурации одного из моносахаридных остатков приводит к такому же изменению эффектов гликозилирования, что и обращение конфигурации гликозидного центра. На этом основании по эффектам гликозилирования в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР предлагается определять абсолютную конфигурацию одного из моносахаридов в дисахаридном звене (если известны конфигурация гликозидной связи и абсолютная конфигурация другого моносахарида) или же конфигурацию гликозидного центра (если известны абсолютные конфигурации обоих моносахаридов).

Химические сдвиги сигналов в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР гликозидов, олиго- и полисахаридов для атомов углерода, окружающих гликозидную связь, определяются пространственным расположением этих атомов и находящихся при них заместителей. Различия в конфигурации гликозидного центра сказываются в первую очередь на положении резонанса аномерного атома углерода, что широко используется для определения конфигурации при С1 [1, 2]. Известно также, что в случае хиральных агликопов по спектрам  $^{13}\text{C}$ -ЯМР можно различить энантиомерные остатки сахаров. Например, в галактанах красных водорослей, где соседями 4-О-замещенных остатков  $\alpha$ -(D или L)-галактопиранозы или 3,6-ангидро- $\alpha$ -(D или L)-галактопиранозы всегда являются производные  $\beta$ -D-галактопиранозы, различия в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (в первую очередь различия в положении сигналов аномерного атома углерода) легко позволяют отнести указанные остатки к D- или L-ряду непосредственно в природных полисахаридах [3—5]. Однако при гликозилировании характерные смещения претерпевают не только сигналы С1-атомов моносахаридных остатков, но и сигналы ближайших углеродных атомов агликона; определение величины этих смещений может давать ценную стереохимическую информацию. Так, по величинам  $\alpha$ - и  $\beta$ -эффектов гликозилирования (при условии, что известны абсолютная конфигурация введенного моносахаридного остатка и конфигурация его гликозидного центра) предложено определять абсолютную



конфигурацию центра, несущего гидроксильную группу в хиральном агликоне [6, 7]. Недавно показано, что существенные различия в эффектах гликозилирования для разных стереоизомеров наблюдаются в ряду моно-*D*-глюкопиранозидов *транс*-циклогександиолов-1,2 — близких аналогов дисахаридов [8].

Наша работа посвящена использованию эффектов гликозилирования для определения абсолютной или аномерной конфигурации сахаров, входящих в состав олиго- и полисахаридов. Анализируя спектры <sup>13</sup>C-ЯМР различных олиго- и полисахаридов, мы обнаружили отчетливую зависимость величин некоторых α- и β-эффектов гликозилирования от конфигурации гликозидного центра гликозилирующего остатка и от абсолютной конфигурации обоих соединенных гликозидной связью моносахаридных остатков. Наиболее четко, если иметь в виду абсолютные величины изменения химических сдвигов, эта зависимость проявляется в тех случаях, когда гликозилирование происходит по экваториальной гидроксильной

Химические сдвиги в м. д. сигналов углеродных атомов гликозилированных по С3 и соответствующих негликозилированных остатков А в соединениях I–XVI (формулы см. на схеме)

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	Растворитель, эталон	Литературный источник
(II)	100,05	68,8	70,05	69,85	71,3	61,85	D <sub>2</sub> O, ДМСО (39,45 м.д.)	[9]
(IV)	100,0	69,6	80,4	67,85	71,1	61,85	То же	[9]
(Iα)	93,5	69,6	70,4	70,4	71,65	62,35	D <sub>2</sub> O, MeOH (50,15 м.д.)	[10]
(Vα)	93,6	67,9	75,4	66,9	71,5	62,2	То же	[10]
(VIα)	93,6	69,9	76,1	66,9	71,5	62,3	»	[6]
(VIIα)	93,6	68,8	79,0	69,9	71,7	62,3	»	[6]
(VIIIα)	93,9	70,6	78,45	70,0	71,7	62,4	»	[11] *
(IXα)	93,3	68,1	77,1	67,5	71,6	62,3	»	[12]
(Iβ)	97,7	73,1	74,0	69,95	76,25	62,2	»	[10]
(Vβ)	97,7	71,5	78,8	66,3	76,1	62,2	»	[10]
(VIβ)	97,7	72,9	79,0	66,4	76,2	62,3	»	[6]
(VIIβ)	97,6	73,0	82,3	69,9	76,2	62,3	»	[6]
(VIIIβ)	98,0	72,85	81,85	69,25	76,4	62,2	»	[11] *
(IXβ)	97,5	72,2	80,4	66,9	76,1	62,2	»	[12]
(XI) **	103,4	71,5	71,5	73,4	70,25	17,8	»	[13]
(X)	103,25	68,7	78,9	71,8	70,3	17,9	»	[13]
(XI)	100,55	71,5	79,6	72,7	70,25	17,8	»	[13]
(XII)	102,0	72,2	73,5	72,9	73,5	17,85	»	[14]
(XIII)	101,9	67,8	77,9	71,5	73,5	18,0	»	[14]
(IIIα)	95,2	72,0	71,2	73,4	69,5	18,0	<sup>2</sup> H <sub>2</sub> O, TMC внешний	[15]
(XIVα)	95,0	71,9	81,0	72,4	69,5	18,2	То же	[15]
(IIIβ)	94,7	72,5	74,0	73,2	73,2	18,0	»	[15]
(XIVβ)	94,5	72,4	83,4	72,4	73,0	18,2	»	[15]
(XV)	101,6	70,8	71,0	72,8	69,45	17,6	<sup>2</sup> H <sub>2</sub> O, диоксан (67,4 м.д.)	[16]
(XVI)	101,2	70,6	79,0	72,2	69,6	17,4	»	[16]

\* Отнесение некоторых сигналов этого дисахарида, приведенное в работе [11], впоследствии уточнено.

\*\* Химические сдвиги даны для атомов углерода остатка В.

группе, а один из соседних атомов углерода в пиранозном цикле гликозилируемого моносахарида имеет аксиальный гидроксил. Такая ситуация наблюдается в молекулах олиго- и полисахаридов, содержащих 3-О-замещенные гексопиранозные остатки с манно- и галакто-конфигурацией.

В табл. 1 приведены химические сдвиги сигналов атомов углерода остатков галактозы и рамнозы с заместителем в положении 3, входящих в различные олигомеры и полимеры, и соответствующих моносахаридов или гликозидов, где такой заместитель отсутствует. Разность химических сдвигов атома углерода С3, несущего гликозидный заместитель, в олиго- или полисахаридах и незамещенного атома С3 в соответствующем моно- или олигосахариде составляет α-эффект гликозилирования. β-Эффект гликозилирования определяется как разность химических сдвигов С2 (или С4) в олиго- или полисахариде, где рассматриваемый остаток замещен в положении 3, и этих же атомов углерода в соответствующем моносахариде или гликозиде со свободной гидроксильной группой при С3.

Как видно из табл. 2, α-эффекты гликозилирования по С3 D-галактопиранозных остатков не превышают 7 м.д., если гликозилирующий моносахарид имеет α-D- или β-L-конфигурацию, и превышают 7,5 м.д. при β-D- или α-L-конфигурации. β-Эффект на С4 не превышает 2 м.д., если гликозилирующий остаток имеет β-D- или α-L-конфигурацию, но составляет не менее 2,9 м.д., если его конфигурация α-D- или β-L-. Указанная закономерность соблюдается независимо от природы гликозилирующего остатка В. Напротив, β-эффекты на С2 нерегулярны и зависят от конфигу-

рации всех заместителей при кольцевых атомах углерода гликозилирующего моносахарида.

В случае олиго- и полисахаридов, содержащих 3-О-замещенные остатки рамнопиранозы,  $\alpha$ -эффект гликозилирования не может служить для определения конфигураций, но видна четкая зависимость  $\beta$ -эффектов на С4 и особенно на С2 от конфигурации гликозидного центра и/или абсолютной конфигурации обоих связанных гликозидной связью сахаров.  $\beta$ -Эффект на С4 составляет более 1 м.д., а на С2 — более 2,5 м.д., если гликозилирующий моносахарид имеет  $\alpha$ -D-конфигурацию, а 3-О-замещенный остаток рамнозы — L-конфигурацию. При одновременном изменении конфигурации аномерного центра гликозилирующего остатка и абсолютной конфигурации одного из сахаров  $\beta$ -эффекты остаются большими (табл. 2). Если же изменяется только конфигурация гликозидного центра гликозилирующего моносахарида или только абсолютная конфигурация одного из моносахаридных остатков, то  $\beta$ -эффекты оказываются небольшими ( $\leq 1$  м.д. на С4 и  $< 1$  м.д. на С2).

Аналогичную, хотя и не столь ярко выраженную, зависимость эффектов гликозилирования от стереохимических факторов можно обнаружить и в том случае, когда гликозилируемая гидроксильная группа и обе соседние с ней группировки занимают экваториальные положения. Так, в ряду 1→4-связанных дисахаридов, где «агликонами» являются остатки D-глюкозы, L-рамнозы и N-ацетил-D-глюкозамина,  $\alpha$ -эффекты гликозилирования на С4 и  $\beta$ -эффекты на С5 недиагностичны для определения абсолютной конфигурации образующих дисахарид моносахаридных остатков. Однако  $\beta$ -эффекты на С3 образуют два неперекрывающихся диапазона: от 0 до +1,2 м.д. и —1 м.д. и более по абсолютной величине (табл. 3). В первом диапазоне находятся величины  $\beta$ -эффектов на С3 мальтозы и других дисахаридов, отличающихся от нее абсолютной конфигурацией обоих моносахаридных остатков или абсолютной конфигурацией одного из остатков и конфигурацией гликозидного центра гликозилирующего моносахарида. Во второй диапазон попадают  $\beta$ -эффекты на С3 целлобиозы и дисахаридов, отличающихся от нее той же парой структурных параметров.

В обобщенном виде найденные закономерности можно сформулировать следующим образом. Если для пары сахаров А и В, где А — гликозилируемый, а В — гликозилирующий остаток, наблюдаются различия в величинах  $\alpha$ - и/или  $\beta$ -эффектов гликозилирования в зависимости от конфигурации гликозидного центра остатка В, то изменение абсолютной конфигурации одного из остатков А или В приведет к таким же (качественно) изменениям эффектов гликозилирования, что и обращение конфигурации гликозидного центра В.

В идеальном случае можно было бы ожидать, что изменение конфигурации гликозидной связи будет сказываться на величине всех трех эффектов гликозилирования. Однако для практического использования пригодны только те эффекты гликозилирования, для которых зависимость от конфигурации гликозидного центра существенно больше, чем от конфигурации заместителей при С2 — С5 звена В, и, следовательно, имеются два неперекрывающихся диапазона значений этих эффектов, определяемых конфигурацией гликозидной связи, а не природой гликозилирующего остатка. В приведенных примерах такие неперекрывающиеся диапазоны величин наблюдаются для  $\alpha$ -эффекта на С3 и  $\beta$ -эффекта на С4 в олиго- и полисахаридах, содержащих 3-О-замещенные остатки галактопиранозы, а также для двух  $\beta$ -эффектов в олиго- и полисахаридах с остатками 3-О-замещенной рамнопиранозы и для  $\beta$ -эффекта на С3 в 4-О-замещенных моносахаридных остатках с экваториальными группировками при С3—С5. Для других типов связей в дисахаридных звеньях эффекты гликозилирования, имеющие диагностическую ценность при определении абсолютной конфигурации сахаров и стереохимии гликозидного центра, еще предстоит найти экспериментально.

Таблица 2

$\alpha$ - и  $\beta$ -эффекты гликозилирования в некоторых олиго- и полисахаридах с 1  $\rightarrow$  3-связями  
Все сахара в пиранозной форме

Соединение	Гликозилирующий остаток (Б)	Гликозилируемый остаток (А)	Эффекты гликозилирования, м.д.		
			$\alpha$ -эффект на С3	$\beta$ -эффекты	
				на С2	на С4
(IV)	$\beta$ -D-Glc	$\alpha$ -D-Gal	+10,35	+0,8	-2,0
(V $\alpha$ )	$\alpha$ -D-Glc	$\alpha$ -D-Gal	+5,0	-1,7	-3,5
(V $\beta$ )	$\alpha$ -D-Glc	$\beta$ -D-Gal	+4,8	-1,6	-3,65
(VI $\alpha$ )	$\alpha$ -D-Gal	$\alpha$ -D-Gal	+5,7	+0,3	-3,5
(VI $\beta$ )	$\alpha$ -D-Gal	$\beta$ -D-Gal	+5,0	-0,2	-3,55
(VII $\alpha$ )	$\alpha$ -L-Gal	$\alpha$ -D-Gal	+8,6	-0,8	-0,5
(VII $\beta$ )	$\alpha$ -L-Gal	$\beta$ -D-Gal	+8,3	-0,1	-0,05
(VIII $\alpha$ )	$\alpha$ -L-Rha	$\alpha$ -D-Gal	+8,05	+1,0	-0,4
(VIII $\beta$ )	$\alpha$ -L-Rha	$\beta$ -D-Gal	+7,85	-0,25	-0,7
(IX $\alpha$ )	$\beta$ -L-Rha	$\alpha$ -D-Gal	+6,7	-1,5	-2,9
(IX $\beta$ )	$\beta$ -L-Rha	$\beta$ -D-Gal	+6,4	-0,9	-3,05
(X)	$\beta$ -D-Rha	$\alpha$ -D-Rha	+7,4	-2,8	-1,6
(XI)	$\alpha$ -D-Rha	$\alpha$ -D-Rha	+8,1	0	-0,7
(XIII)	$\alpha$ -D-ManNAc	$\beta$ -L-Rha	+4,6	-4,2	-1,3
(XIV $\alpha$ )	$\beta$ -D-Gal	$\alpha$ -L-Rha	+9,8	-0,1	-1,0
(XIV $\beta$ )	$\beta$ -D-Gal	$\alpha$ -L-Rha	+9,6	-0,1	-0,8
(XVI)	$\alpha$ -L-Rha	$\alpha$ -L-Rha	+8,0	-0,2	-0,6

Таблица 3

$\alpha$ - и  $\beta$ -эффекты гликозилирования в некоторых 1  $\rightarrow$  4-связанных дисахаридах

Дисахарид	Конфигурация гликозидного центра гликозилирующего остатка и абсолютные конфигурации сахаров	Эффекты гликозилирования, м.д.			Литературный источник
		$\alpha$ -эффект на С4	$\beta$ -эффекты		
			на С3	на С5	
$\alpha$ -D-Glcp-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glcp	$\alpha, D \rightarrow D$	+7,5	+1,2	-3,0	[17, 18] *
$\beta$ -D-Glcp-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glcp	$\beta, D \rightarrow D$	+9,0	-1,5	-1,3	[17, 18] *
$\beta$ -D-Glcp-(1 $\rightarrow$ 4)-L-Rhap	$\beta, D \rightarrow L(\alpha)$	+9,1	0	-1,5	[15]
	$\beta, D \rightarrow L(\beta)$	+8,8	0	-1,6	[15]
$\beta$ -D-Galp(1 $\rightarrow$ 4)-L-Rhap	$\beta, D \rightarrow L(\alpha)$	+8,9	0	-1,4	[15]
	$\beta, D \rightarrow L(\beta)$	+8,7	0	-1,4	[15]
$\beta$ -D-Manp-(1 $\rightarrow$ 4)-L-Rhap	$\beta, D \rightarrow L(\alpha)$	+7,4	-0,05	-1,25	[10]
	$\beta, D \rightarrow L(\beta)$	+7,4	+0,05	-0,35	[10]
$\alpha$ -D-Manp-(1 $\rightarrow$ 4)-L-Rhap	$\alpha, D \rightarrow L(\alpha)$	+9,25	-1,1	-0,4	[10]
	$\alpha, D \rightarrow L(\beta)$	+9,3	-1,15	-0,95	[10]
$\beta$ -L-Rhap-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-Rhap-1Me	$\beta, L \rightarrow L$	+10,5	-1,2	-1,8	[19]
$\alpha$ -L-Rhap-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -L-Rhap-1Me	$\alpha, L \rightarrow L$	+7,7	+0,7	-1,4	[19]
$\beta$ -L-Rhap-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-GlcNAcp-(1 $\rightarrow$ 2)-Gro **	$\beta, L \rightarrow D$	+7,7	0	0	[14]

\* По данным [17] с учетом уточнений, приведенных в работе [18].

\*\* Gro — глицерин.

Таким образом, по эффектам гликозилирования в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР можно определять абсолютную конфигурацию одного из моносахаридов, образующих дисахаридное звено, если известны конфигурация гликозидной связи и абсолютная конфигурация другого моносахарида. При известных абсолютных конфигурациях обоих моносахаридных остатков можно определять конфигурацию гликозидного центра гликозилирующего моно-

Ожидаемые абсолютные величины эффектов гликозилирования ( $\delta$ , м.д.)  
в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР дисахаридных звеньев Б  $\rightarrow$  А  
Все сахара в пиранозной форме

Абсолютные конфигурации А и В и конфигурация гликозидного центра В	Связь 1 $\rightarrow$ 3; аксиальный заместитель при С4 и экваториальные — при С2 и С3 в А		Связь 1 $\rightarrow$ 3; аксиальный заместитель при С2 и экваториальные — при С3 и С4 в А		Связь 1 $\rightarrow$ 4; экваториальные заместители при С2, С3 и С4 в А
	$\alpha$ -эффект на С3 (сдвиг в слабое поле)	$\beta$ -эффект на С4 (сдвиг в сильное поле)	$\beta$ -эффект на С2 (сдвиг в сильное поле)	$\beta$ -эффект на С4 (сдвиг в сильное поле)	
					$\beta$ -эффект на С3
$\alpha, D \rightarrow D$	<7	>2,9	<1	$\leq 1$	Отсутствие эффекта или сдвиг в слабое поле до 1,2 м.д.
$\alpha, L \rightarrow L$					
$\beta, L \rightarrow D$					Сдвиг в сильное поле на 1 м.д. и более
$\beta, D \rightarrow L$					
$\beta, D \rightarrow D$	>7	<2	>2,5	>1	
$\beta, L \rightarrow L$					
$\alpha, L \rightarrow D$					
$\alpha, D \rightarrow L$					

сахарида. Последнее может оказаться особенно ценным для таких моносахаридов, как манноза, где стереохимию гликозидной связи не всегда удастся надежно установить по положению резонанса аномерного атома углерода. В обоих случаях при определении конфигураций удобно пользоваться данными табл. 4.

Следует отметить еще один интересный аспект использования эффектов гликозилирования при установлении строения углеводных молекул. В тех случаях, когда известны и абсолютные, и аномерные конфигурации моносахаридных остатков, по величине эффектов гликозилирования можно судить о последовательности этих остатков в олигосахаридах и регулярных полисахаридах. Такой подход был применен при изучении О-специфического полисахарида из *Pseudomonas aeruginosa* 0 : 2, когда необходимо было выяснить, какой из моносахаридов, остаток N-ацетил- $\alpha$ -D-хиновозамина или же остаток N-ацетил- $\alpha$ -L-галактозаминуруновой кислоты, присоединен в положение 3 остатка L-рамнопиранозы в трисахаридном повторяющемся звене полисахарида. На основании больших  $\beta$ -эффектов на С2 ( $-2,9$  м.д.) и С4 ( $-1,6$  м.д.) атомах остатка L-рамнозы был сделан вывод о присоединении к этому остатку моносахарида, имеющего  $\alpha$ -D-конфигурацию, т. е. остатка N-ацетил- $\alpha$ -D-хиновозамина. Это положение было подтверждено затем результатами химического анализа структуры полисахарида [20].

### Экспериментальная часть

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР для растворов веществ в  $^2\text{H}_2\text{O}$  получали на спектрометре «Bruker-Physik WP-60» с рабочей частотой по углероду 15,08 МГц при полном подавлении спин-спинового взаимодействия ядер углерода с протонами. В качестве внутреннего стандарта использовались метанол или диметилсульфоксид, химические сдвиги сигналов которых были приняты равными 50,15 и 39,45 м.д. относительно тетраметилсилана соответственно. Для накопления использовался импульс длительностью 5,5 мкс ( $\sim 45^\circ$ ), объем памяти 8/4 К, время повторения импульсов 1,1 с. Способы получения образцов олиго- и полисахаридов и интерпретации спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. в работах, цитированных в табл. 1 и 3.

Авторы выражают глубокую благодарность В. И. Торгову, В. В. Барбакадзе и Я. В. Возному за предоставление соединений, использованных в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шашков А. С., Чижов О. С. Спектроскопия  $^{13}\text{C}$ -ЯМР в химии углеводов и родственных соединений.— Биоорг. химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437–497.
2. Jennings H. J., Smith I. C. P. Polysaccharide structures using carbon-13 nuclear magnetic resonance.— In: Methods in Enzymology. New York and London: Acad. Press, 1978, v. 50C, p. 39–50.
3. Яроцкий С. В., Шашков А. С., Усов А. П. Анализ спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР некоторых галактанов красных водорослей.— Биоорг. химия, 1977, т. 3, № 8, с. 1135–1137.
4. Bhattacharjee S. S., Yaphe W., Hamer G. K.  $^{13}\text{C}$ -N. m. r. spectroscopic analysis of agar,  $\kappa$ -carrageenan and i-carrageenan.— Carbohydr. Res., 1978, v. 60, № 1, p. C1–C3.
5. Usov A. I., Yarotsky S. V., Shashkov A. S.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy of red algal galactans.— Biopolymers, 1980, v. 19, № 5, p. 977–990.
6. Tori K., Seo S., Yoshimura Y., Arita H., Tomita Y. Glycosidation shifts in carbon-13 NMR spectroscopy: carbon-13 signal shifts from aglycone and glucose to glucoside.— Tetrahedron Lett., 1977, № 2, p. 179–182.
7. Seo S., Tomita Y., Tori K., Yoshimura Y. Determination of the absolute configuration of a secondary hydroxy group in a chiral secondary alcohol using glycosidation shifts in carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy.— J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 11, p. 3331–3339.
8. Itano K., Yamasaki K., Kihara C., Tanaka O. Stereospecific preparation of monoglucosides of optically active *trans*-1,2-cyclohexanediols by enzymic *trans*-D-glycosylation, and  $^{13}\text{C}$ -N. M. R. spectroscopy of the resulting mono-D-glucopyranosides.— Carbohydr. Res., 1980, v. 87, № 1, p. 27–34.
9. Vozney Y. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. Syntheses of (1→3)-, (1→4)-, and (1→5)-linked disaccharides from tritylated monosaccharides.— Carbohydr. Res., 1979, v. 73, p. 282–286.
10. Kochetkov N. K., Torgov V. I., Malysheva N. N., Shashkov A. S., Klimov E. M. Synthesis of the tetrasaccharide repeating unit of the O-specific polysaccharide from *Salmonella muenster* and *Salmonella minneapolis*.— Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 1227–1230.
11. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Николаев А. В., Байрамова Н. Э., Шашков А. С. Синтез бактериальных антигенных полисахаридов и их фрагментов. 10. Синтез гексасахарида — глюкозного аналога димера повторяющегося звена специфического полисахарида *Salmonella newington*.— Биоорг. химия, 1979, т. 5, № 1, с. 64–76.
12. Торгов В. И., Шибасев В. Н., Шашков А. С., Кочетков Н. К. Синтез бактериальных антигенов и их фрагментов. 12. Синтез и спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ди- и трисахаридных фрагментов O-антигенов *Salmonella* серогрупп А, В и D<sub>1</sub>.— Биоорг. химия, 1980, т. 6, № 12, с. 1860–1871.
13. Книрель Ю. А., Шашков А. С., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К., Касянчук Н. В., Захарова И. Я. Антигенные полисахариды бактерий. 11. Структура и спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР O-специфического полисахарида из *Pseudomonas ceracia*.— Биоорг. химия, 1980, т. 6, № 12, с. 1851–1859.
14. Шашков А. С., Дмитриев Б. А., Книрель Ю. А., Шерemet О. К., Кочетков Н. К. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР специфического полисахарида *Shigella dysenteriae* тип 10.— Биоорг. химия, 1979, т. 5, № 4, с. 583–587.
15. Colson P., King R. R. The  $^{13}\text{C}$ -N. M. R. spectra of disaccharides of D-glucose, D-galactose, and L-rhamnose as models for immunological polysaccharides.— Carbohydr. Res., 1976, v. 47, № 1, p. 1–13.
16. Laffite C., Nguyen Phuoc Du A. M., Winternitz F., Wylde R., Pralviel-Sosa F. Spectres de R. M. N.- $^{13}\text{C}$  de disaccharides et trisaccharides contenant du D-glucose, D-galactose et L-rhamnose.— Carbohydr. Res., 1978, v. 67, № 1, p. 105–115.
17. Usui T., Yamaoka N., Matsuda K., Tuzimura K., Sugiyama H., Seto S.  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectra of glucobioses, glucotrioses, and glucans.— J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, № 20, p. 2425–2432.
18. Balza F., Cyr N., Hamer G. K., Perlin A., Koch H. J., Stuart R. S. Applications of catalytic, hydrogen-deuterium exchange in  $^{13}\text{C}$ -n. m. r. spectroscopy.— Carbohydr. Res., 1977, v. 59, № 1, p. C7–C11.
19. Бажиновский Л. В., Балаи Н. Ф., Шашков А. С., Кочетков Н. К. Синтез  $\beta$ -L-рамнопиранозидов.— Биоорг. химия, 1980, т. 6, № 3, с. 464–467.
20. Книрель Ю. А., Vinogradov E. V., Shashkov A. S., Dmitriev B. A., Kochetkov N. K., Stanislavsky E. S., Mashilova G. S. Somatic antigens of *Pseudomonas aeruginosa*. The structure of the polysaccharide chain of *P. aeruginosa* O-serogroup 2 (Lanyi) lipopolysaccharide.— Eur. J. Biochem., in press.

Поступила в редакцию  
9.IV.1981

DETERMINATION OF THE ABSOLUTE AND ANOMERIC CONFIGURATIONS  
OF SUGAR RESIDUES IN OLIGO- AND POLYSACCHARIDES USING  
GLYCOSIDATION SHIFTS IN CARBON-13 NMR SPECTRA

SHASHKOV A. S., USOV A. I., KNIREL Yu. A., DMITRIEV B. A.,  
KOCHETKOV N. K.

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

Based on the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of many oligo- and polysaccharides, it has been stated that, for a pair of glycosidically linked monosaccharide residues B $\rightarrow$ A, the glycosidation shifts (the changes in the positions of carbon atom signals of residue A in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum as the result of its glycosidation by B) in several cases are independent of the nature of B, but are determined by absolute configurations of A and B as well as configuration of the glycosidic centre of B; the change of absolute configuration of A or B results in the same change of glycosidation shifts, as the inversion of glycosidic centre configuration. This fact permits to use the glycosidation shifts in  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra for determination of absolute configuration of one monosaccharide in a disaccharide residue (if the glycosidic centre configuration and the absolute configuration of another monosaccharide are known), or glycosidic centre configuration (if the absolute configurations of both monosaccharides are known).

---