

研究简报

中国琼枝多糖的结构分析——用 IR 和 ^{13}C -NMR 谱图鉴定二个新型卡拉胶*

STRUCTURAL STUDIES ON POLYSACCHARIDES FROM *EUCHEUMA GELATINAE* COLLECTED IN CHINA

—DETECTION OF TWO NEW TYPE CARRAGEENAN BY MEANS OF IR AND ^{13}C -NMR SPECTROSCOPY

叶和珏

(中国科学院广州化学研究所)

Ye Hejue

(Guangzhou Chemistry Institute, Academia Sinica)

卡拉胶广泛地应用于食品、医药、日用化工和纺织等方面，而卡拉胶的成份和结构对它的物理性质有较大的影响，因此海藻多糖的组成和结构的快速分析在实际生产上有重大意义。目前公认利用 ^{13}C -NMR 谱图对海藻多糖成份和结构的分析是既方便又快速的有效测定方法。利用 ^{13}C -NMR 谱图对多糖进行结构分析一般需要预先制备一些模型化合物 (Model Compound)，再把模型化合物的 ^{13}C -NMR 谱图与结构未知多糖的 ^{13}C -NMR 谱图进行分析、比较，从而确定多糖的结构。但上述方法还是满足不了商业上的要求，于是 Шацков A. C. (1976) 提出用一些与未知物在结构上相似的多糖 ^{13}C -NMR 谱图和未知物的 ^{13}C -NMR 谱图进行分析、比较；然后参阅未知物的 IR 谱图；最后决定未知物的结构。本文就是采用后者，对琼枝 (*Eucheuma gelatinae*) 多糖溶于 KCl 部分进行结构分析，并鉴定它是一个混合物，即由 gamma(γ)—卡拉胶类似物和 mu(μ)—卡拉胶类似物组成(图1)。

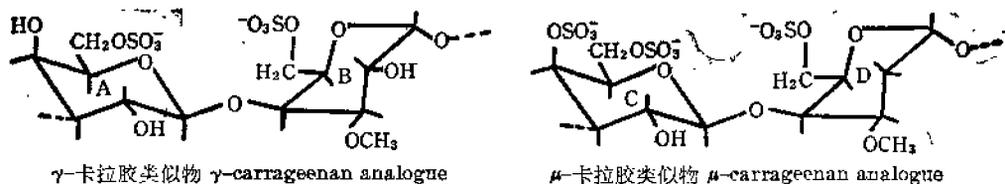


图1 琼枝 (*Eucheuma gelatinae*) 多糖中可溶于 KCl 部分的重重复二糖结构

Fig. 1 Repeating disaccharide structures being dissolved in KCl from *Eucheuma gelatinae*

* IR 谱图由中国科学院广州化学研究所测试中心提供。 ^{13}C -NMR 谱图由中国科学院大连化物所胡皆汉研究员提供。中国科学院广州化学研究所郑淑贞副研究员提供琼枝，在卡拉胶的制备中为本人提供工作上的方便，特此致谢。

材料和方法

一 卡拉胶的制备 琼枝(*Eucheuma gelatinae*)采自海南岛琼海养殖场。把洗净、晒干的琼枝溶于热水中后,再在95°C的水浴锅里加热二小时,然后过滤,浓缩,沉淀(用95%乙醇),干燥。把经过粉碎的琼枝多糖放入0.25M KCl溶液中搅拌,再把溶于KCl溶液中的多糖进行脱盐、浓缩、脱水、干燥,最后得到琼枝多糖溶于KCl部分的多糖样品,该样品占琼枝多糖的11%。

二 IR谱图 在日立270-30型红外分光光度计上测定,样品采用KBr压片法制备(图2)。

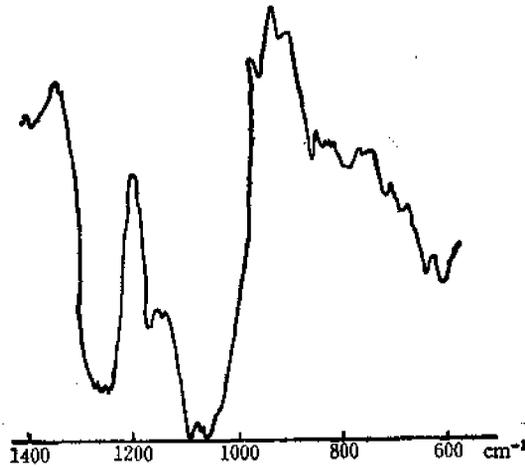


图2 琼枝(*Eucheuma gelatinae*)多糖中可溶于KCl部分的IR谱图

Fig. 2 IR spectra of component being dissolved in KCl from *Eucheuma gelatinae*

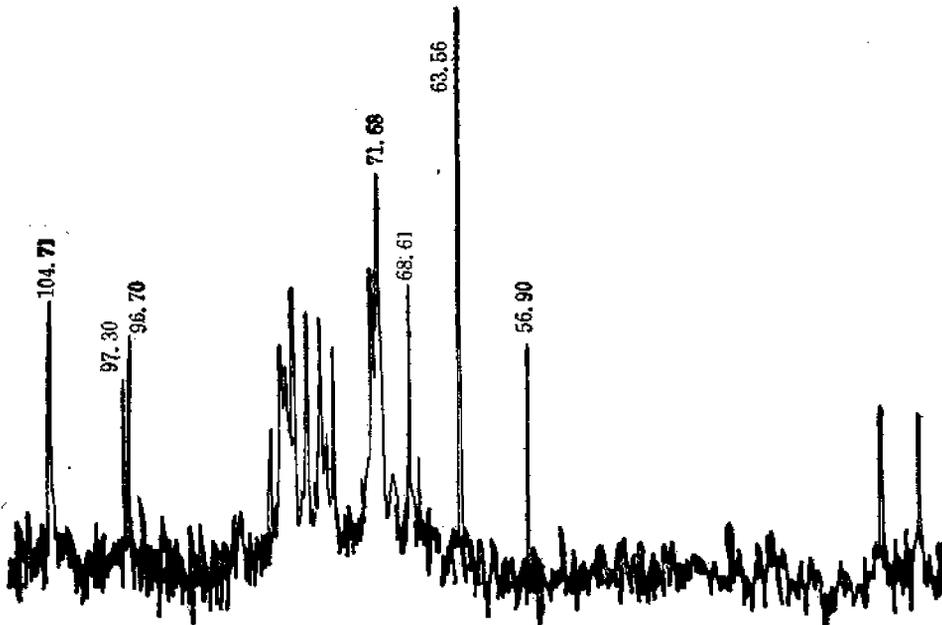


图3 琼枝(*Eucheuma gelatinae*)多糖中可溶于KCl部分的¹³C-NMR谱图。

Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of component being dissolved in KCl from *Eucheuma gelatinae*

三 ^{13}C -NMR 谱图 仪器为 FT-80A 型核磁共振波谱仪, 在 20MHz 下测定, 样品管直径为 10mm, 溶剂是 D_2O , 温度 25°C, 累加次数为 1.1×10^6 (图 3)。

结果与讨论

(1) 糖的绝对构型确定 在 ^{13}C -NMR 谱图中的异头碳区 (92~105ppm) 有三个峰值——104.71、97.30 和 96.70ppm, 其中 104.71 和 96.70ppm 与 γ -卡拉胶 (Gree and Yaphe 1984) 基本相符, 即 A 环 C_1 为 104.71ppm, B 环 C_1 为 96.70ppm; 图 3 中 97.30 与 96.70ppm 相差 0.6ppm, 这一点与 κ -卡拉胶和去硫酸酯的 κ -卡拉胶的情况一致 (Usov et al. 1980, Яроцкий и др., 1977), 由此可判定 C 环 C_1 为 104.71ppm, D 环 C_1 为 97.30ppm。同时还可以知道 C 环 C_4 上有硫酸酯基团。此外 A、B、C 和 D 环上异头碳的化学位移与 γ -卡拉胶和 μ -卡拉胶的异头碳化学位移有点差异 (Belion et al. 1983, Gree and Yaphe 1984), 原因在于 A、C 环上 C_6 有硫酸酯基团, B、D 环 C_6 上有甲氧基, 这些基团的引入使 A、B、C 和 D 环上异头碳化学位移 (与 γ -卡拉胶和 μ -卡拉胶异头碳化学位移相比) 发生微小的变动 (Шашков и Чижов 1976)。

(2) 硫酸酯基团的位置 IR 谱图在 1250cm^{-1} 处有一个强的吸收峰——琼枝多糖中可溶于 KCl 部分是硫酸酯化的卡拉胶 (Tooru Akahane and Sei-ichi Izumi 1976), 又根据 B、D 环上 C_1 的化学位移差值与 κ -卡拉胶、去硫酸酯的 κ -卡拉胶 C_1 的化学位移差值一致 (Usov et al. 1980, Яроцкий и др., 1977) 以及 IR 谱图有一个不大的 850cm^{-1} 峰 (Turvey et al. 1967)——硫酸酯基团以直立键型式与吡喃糖环键合, 因此可以肯定 C 环 C_4 上有硫酸酯基团, 以及硫酸酯基团引入对邻近碳原子的化学位移影响 (Usov et al. 1980, Шашков и Чижов 1976), 因此可以认为图 3 中 71.68ppm 为 C 环 C_4 的化学位移, 63.56ppm 为 A 环 C_4 的化学位移。IR 谱图在 820cm^{-1} 有吸收峰——硫酸酯以平伏键的型式与吡喃糖 C_6 相联 (Turvey et al. 1967), 在 ^{13}C -NMR 谱图上也未看到羟甲基的峰 (Усов и Яроцкий 1977, Яроцкий и др., 1977), 基于上述理由, 可以认为 A、B、C 和 D 环 C_6 上都有硫酸酯基团; 根据 γ -卡拉胶中 4- α -D-吡喃半乳糖基-6-硫酸酯的 C_6 化学位移 (Gree and Yaphe 1984), 以及 γ -卡拉胶类似物和 μ -卡拉胶类似物中甲氧基引入对邻近碳原子的化学位移影响 (Шашков и Чижов 1976, Шашков и др., 1978) 可以认为 B 和 D 环上 C_6 的化学位移为 68.61ppm; 又根据某些寡糖 (Усов и др., 1978) 中对应的 C_6 化学位移以及在 C_6 上引入硫酸酯基团后化学位移的变化 (Шашков и Чижов 1976), 可以认为 A 和 C 环上 C_6 的化学位移是 68.61ppm。

(3) 甲氧基的存在 ^{13}C -NMR 谱图中 56.90ppm 峰是甲氧基的峰, 而甲氧基只能引入到 A 环的 C_1 、 C_4 位, B 环的 C_2 、 C_3 位, C 环的 C_2 位和 D 环的 C_1 、 C_3 位。如果 C_2 位上有甲氧基, 那末它的存在对异头碳的化学位移影响很大 (Шашков и Чижов 1976), 因此甲氧基不可能在 C_2 上。甲氧基在 A 环的 C_4 上也不合适 (Шашков и др., 1978), 因此甲氧基只可能在 B 和 D 环的 C_6 上, 其化学位移与文献所报道的数据也十分相近 (Шашков и Чижов 1976, Шашков и др., 1978), 因此可认为 B 和 D 环 C_6 上有甲氧基。

参考文献

- Bellion, C. et al., 1983. Identification et caracterisation des precurseurs biologiques des carrageenanes par spectroscopie de R. M. N. ^{13}C . Carbohydr. Res. 119: 31—48.
- Gree, C. W.; Yaphe, W., 1984. Characterization of Hybrid (Beta-Kappa-Gamma) Carrageenan from *Eucheuma gelatiniae* J. Agardh (Rhodophyta, Solieriaceae) Using Carrageenases, Infrared and ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Bot. Mar., 27: 473—478.
- Tooru Akahane and Sei-ichi Izumi, 1976. Sulfate Groups of the Mucilage of Red Seaweeds (*Rhodophyceae*).

- Agr. Biol. Chem., **40**: 285—289.
- Turvey, J. R. *et al.*, 1967. Infrared Spectra of Carbohydrate Sulphates, Chem. and Ind., **49**: 2081—2082.
- Usov A. I. *et al.*, 1980. ^{13}C -NMR Spectroscopy of Red Algal Galactans. Biopolymers, **19**: 977—990.
- Усов А. И., Яроцкий С. В., 1977. СИНТЕЗ МЕТИЛ-3-О-МЕТИЛ-И 3,6-ДИ-О-МЕТИЛ- β -D-ГАЛАКТОПИРАНОЗИДОВ, Биоорганич. химия, **3**: 746—751.
- Усов А. И. И. ДР., 1978. ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРОСЛЕЙ XXVIII ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ^{13}C -ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ГАЛАКТАНА ИЗ GRATELOUPIADIVARICATA ОКАМ, Биоорганич. химия, **4**: 1507—1512.
- Шашков А. С., Чижов О. С., 1976. СПЕКТРОСКОПИЯ ^{13}C -ЯМР В ХИМИИ УГЛЕВОДОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, Биоорганич. химия, **2**: 487—497.
- Шашков А. С. И. ДР., 1978. СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ ^{13}C -ЯМР МОНО-И ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛ- α -D-ГАЛАКТОПИРАНОЗИДА, Биоорганич. химия, **4**: 1489—1495.
- Яроцкий С. В. И. ДР., 1977. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ^{13}C -ЯМР НЕКОТОРЫХ ГАЛАКТАНОВ КРАСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ, Биоорганич. химия, **3**: 1135—1137.