

Кононов Леонид Олегович

ХИМИЯ УГЛЕВОДОВ И ГЛИКОБИОЛОГИЯ

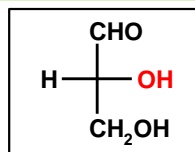
<http://углеводы.su>

Семинар 1

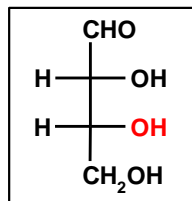
Сtereoхимия моно- и олигосахаридов

7. *Comprehensive Glycoscience. From Chemistry to System Biology*, Kamerling, J. et al. (Eds.), 2007, Ch. 1.01, p. 1-16.
13. Н. К. Кочетков и др. *Химия углеводов*, 1967, с. 17-31.
18. М.А. Маслов, Н.Г. Морозова. *Основы химии углеводов. Часть 1*. 2005, с. 4-10.
3. Ю. С. Шабаров и др., *Моно- и дисахариды*, 2010, *Часть I*, с. 24-43, *Часть II*, с. 39-50.

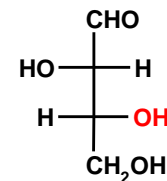
Альдозы D-ряда



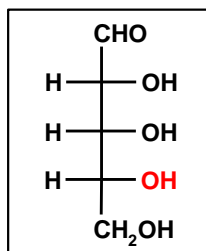
D-глицериновый альдегид



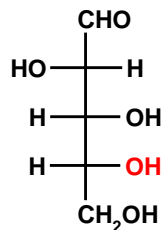
D-эритроза



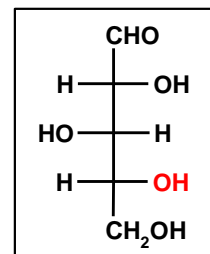
D-треоза



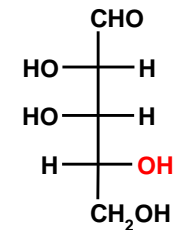
D-рибоза



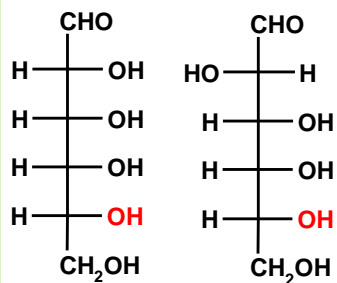
D-арабиноза



D-ксилоза

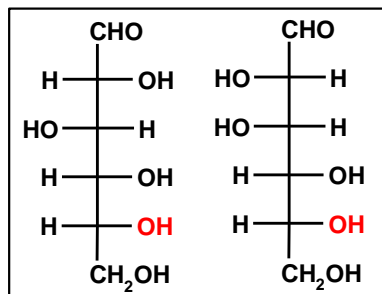


D-Ликсоза



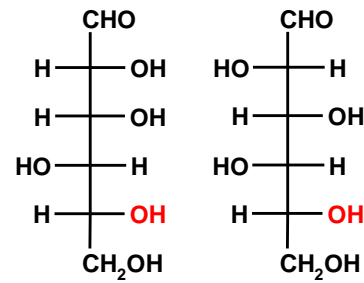
D-аллоза

D-альтроза



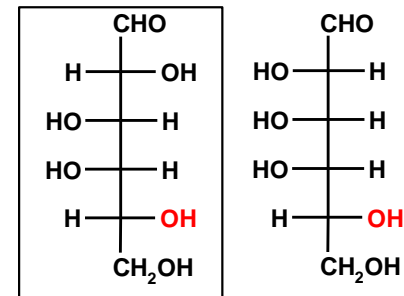
D-глюкоза

D-манноза



D-гулоза

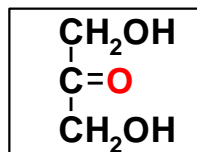
D-идоза



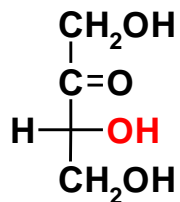
D-галактоза

D-талоза

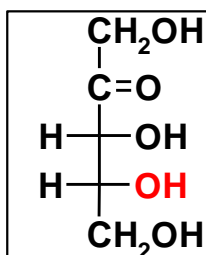
Кетозы D-ряда



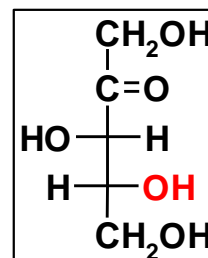
дигидроксиацетон



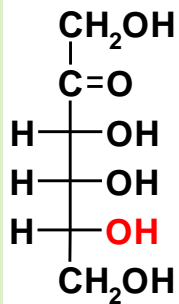
D-эритрулоза



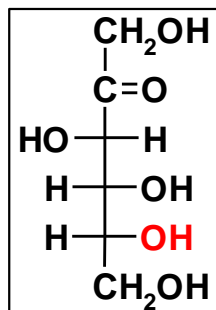
D-рибулоза



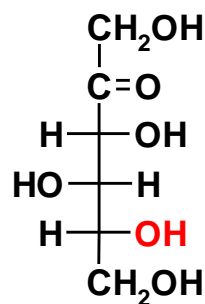
D-ксилулоза



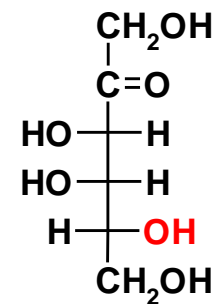
D-психоза



D-фруктоза



D-сорбоза

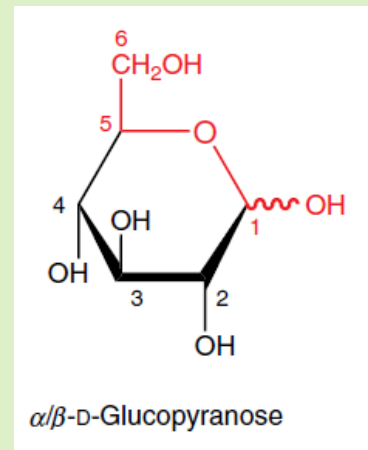


D-тагатоза

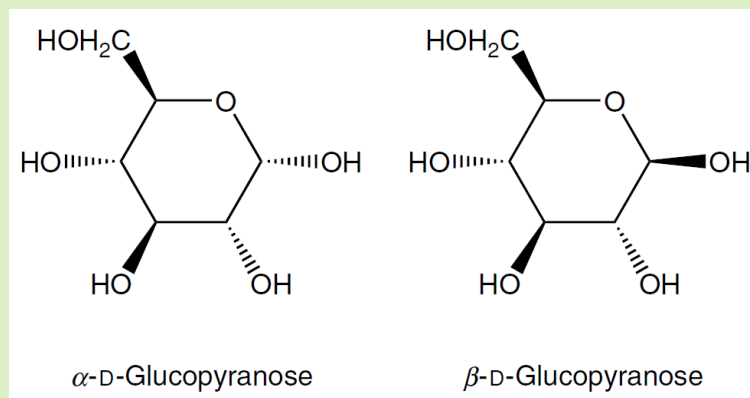
Способы изображения моносахаридов: Glc

5

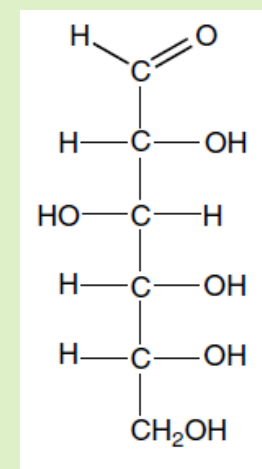
▶ Хеуорс



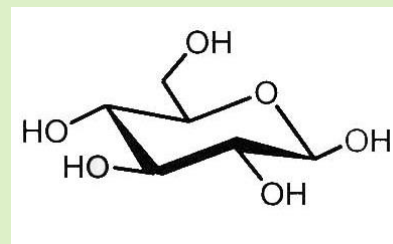
▶ Миллс



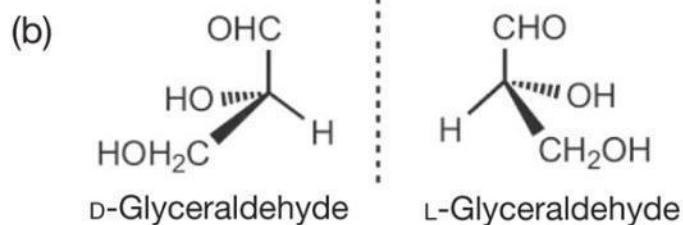
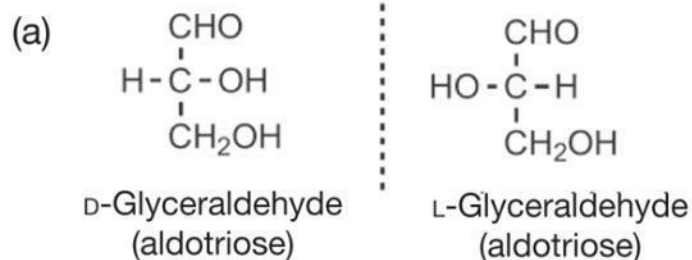
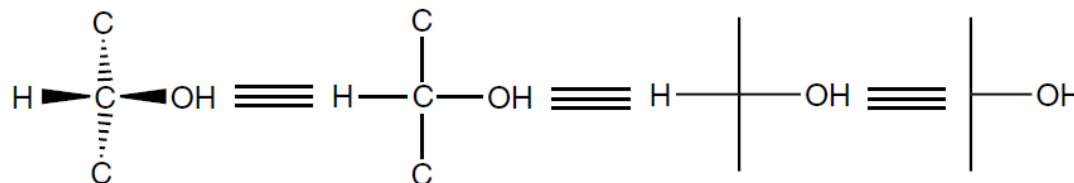
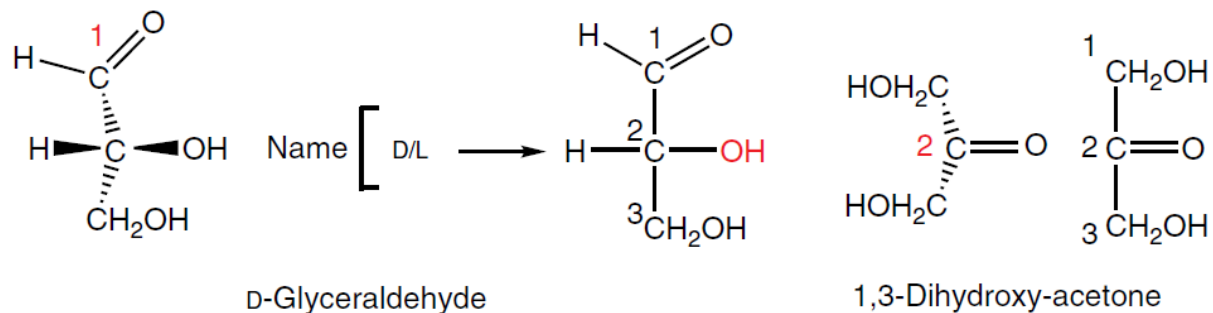
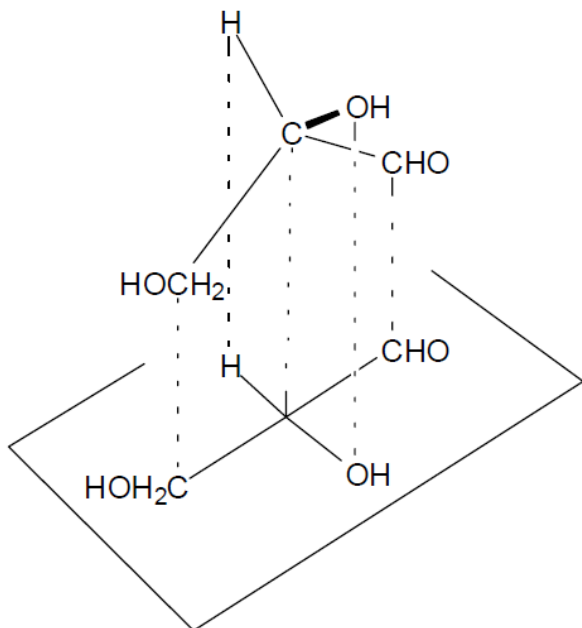
▶ Фишер



▶ Конформационный способ («перспективные» формулы)

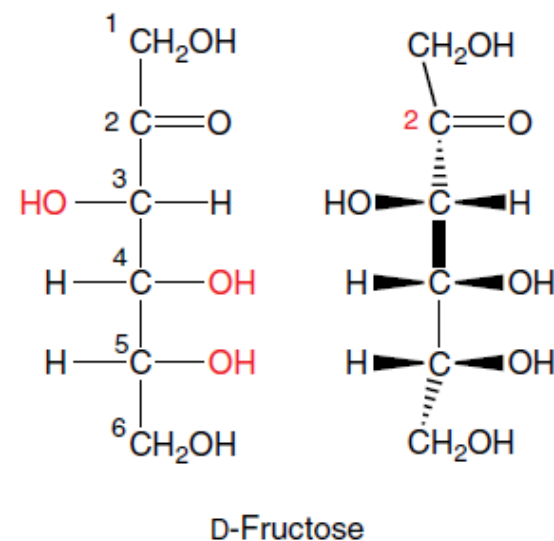
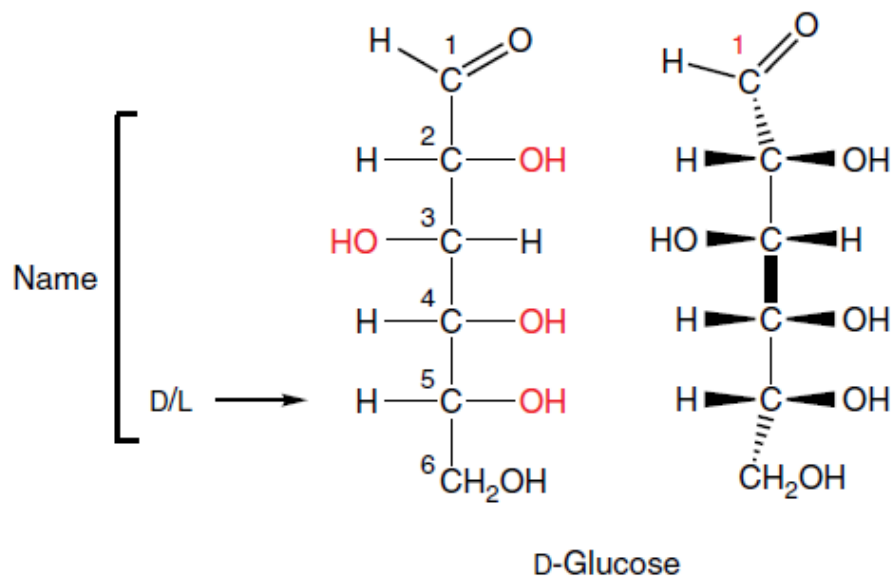
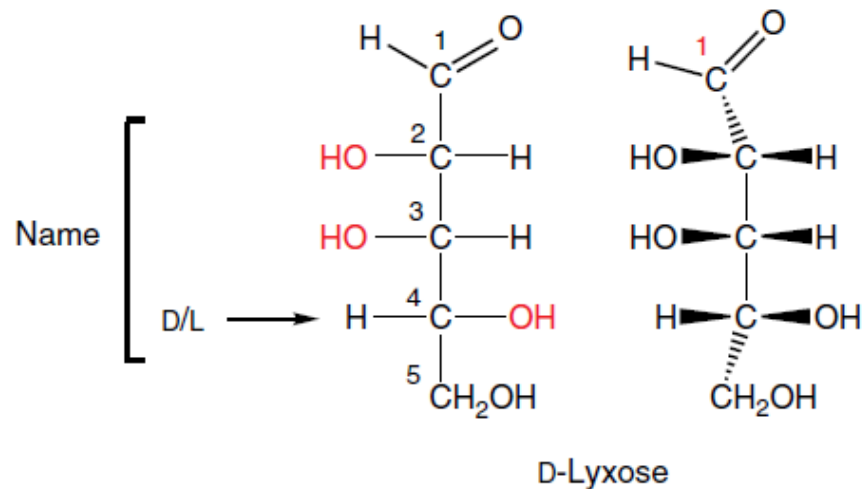
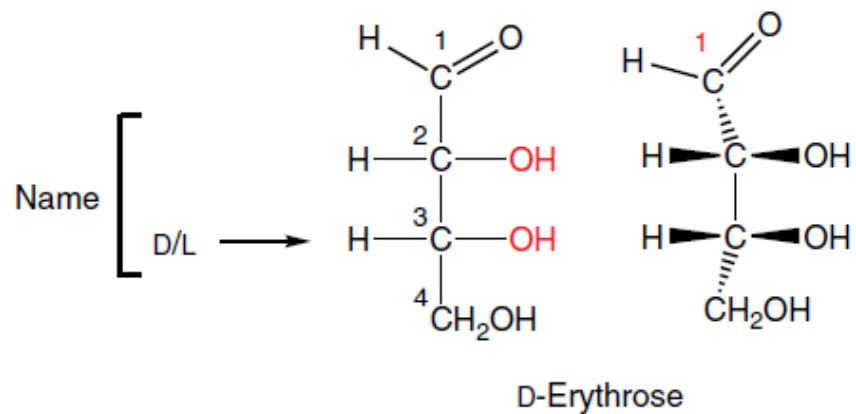


Проекция Фишера: простейшие альдоза/кетоза 6

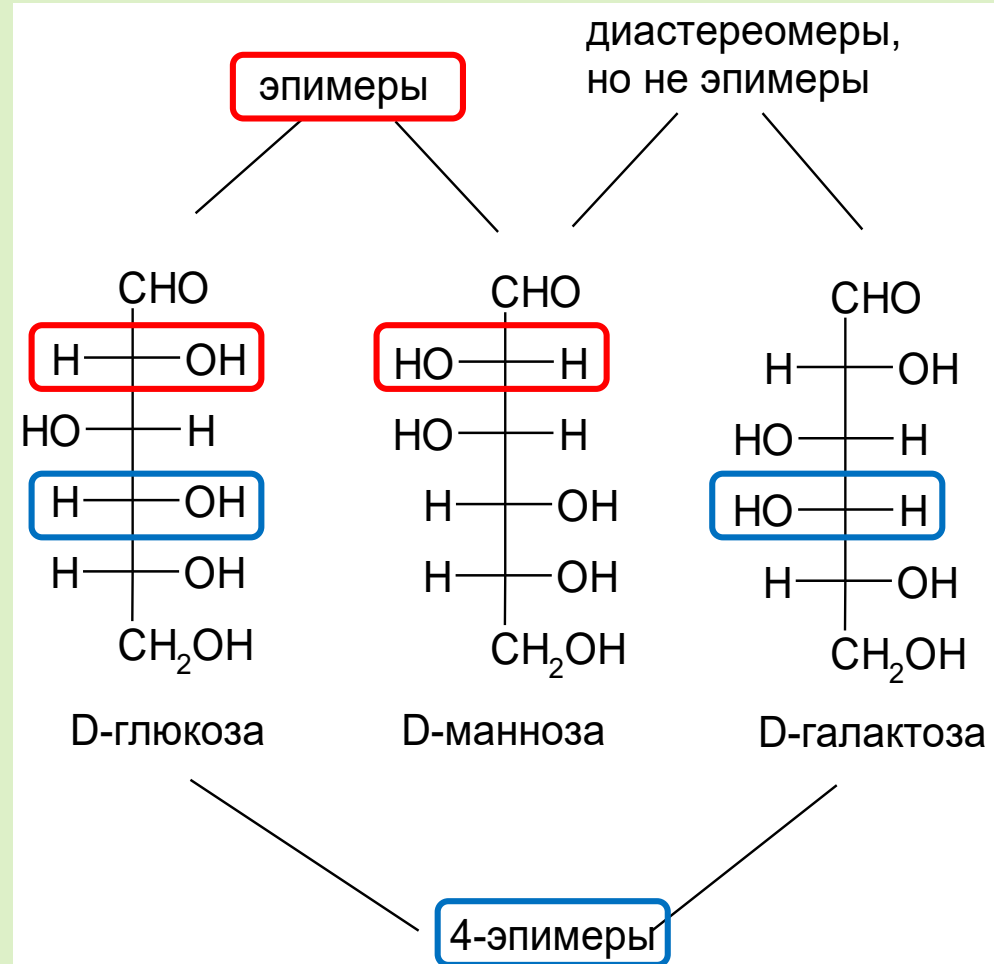
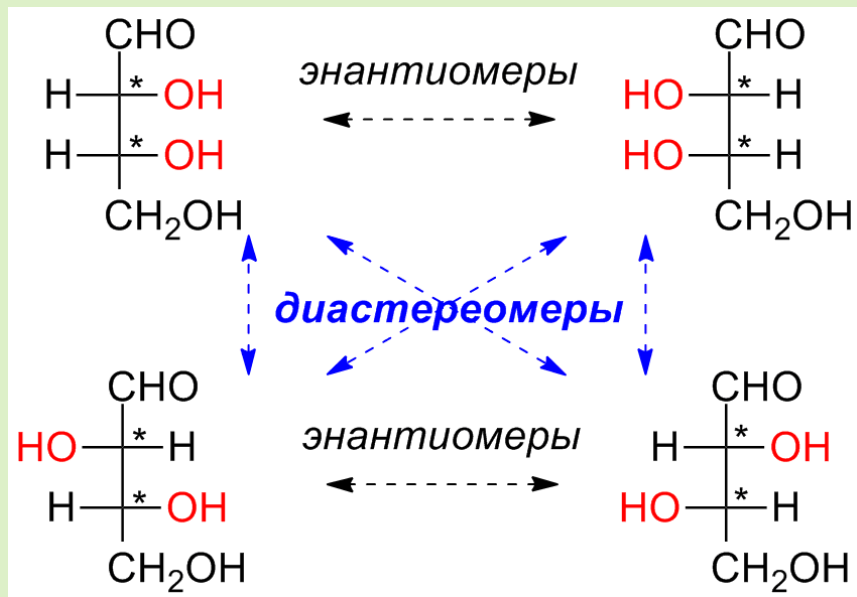


Проекция Фишера: тетроза, пентоза и гексозы

7

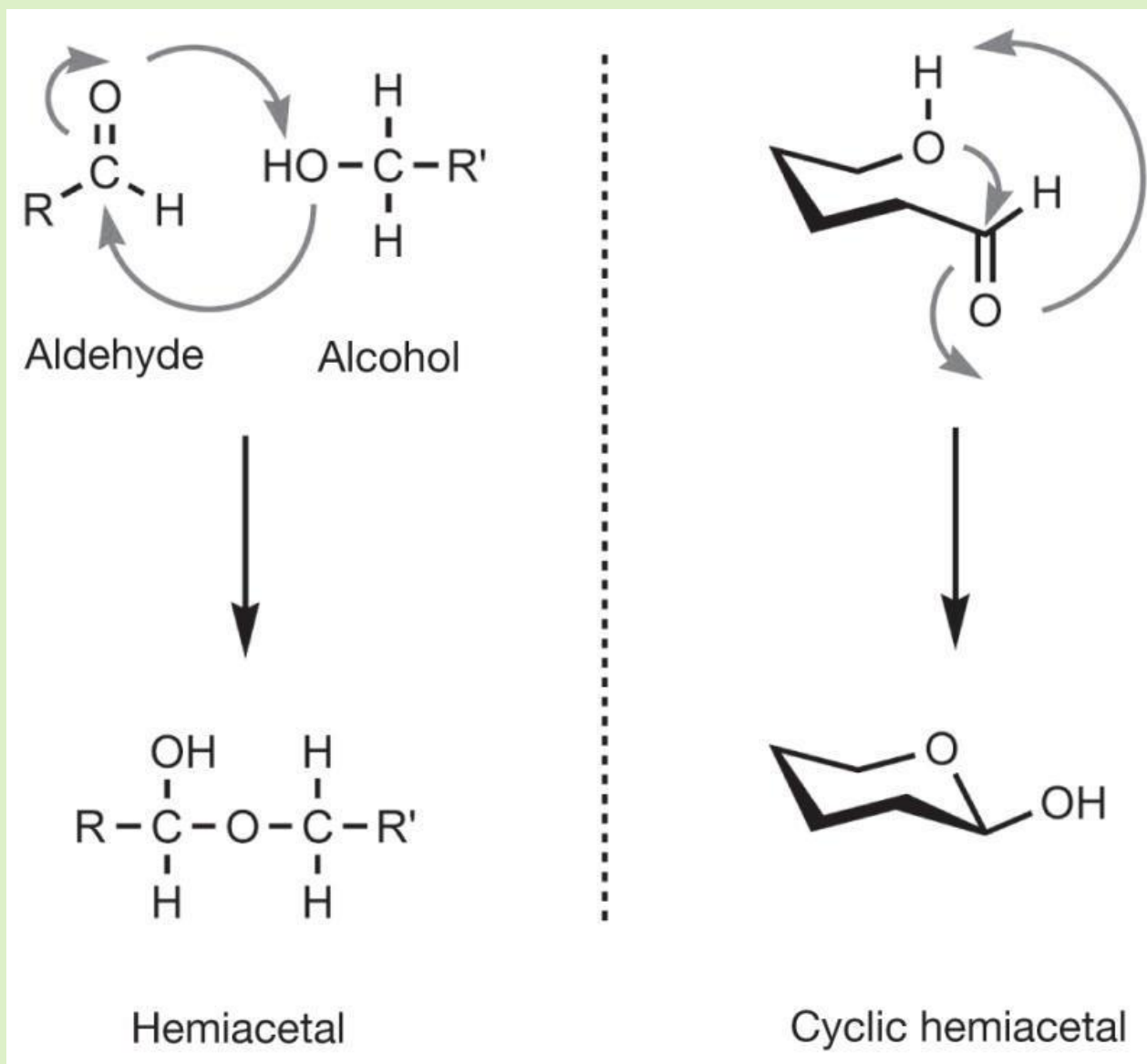


Энантиомеры, диастереомеры и эпимеры

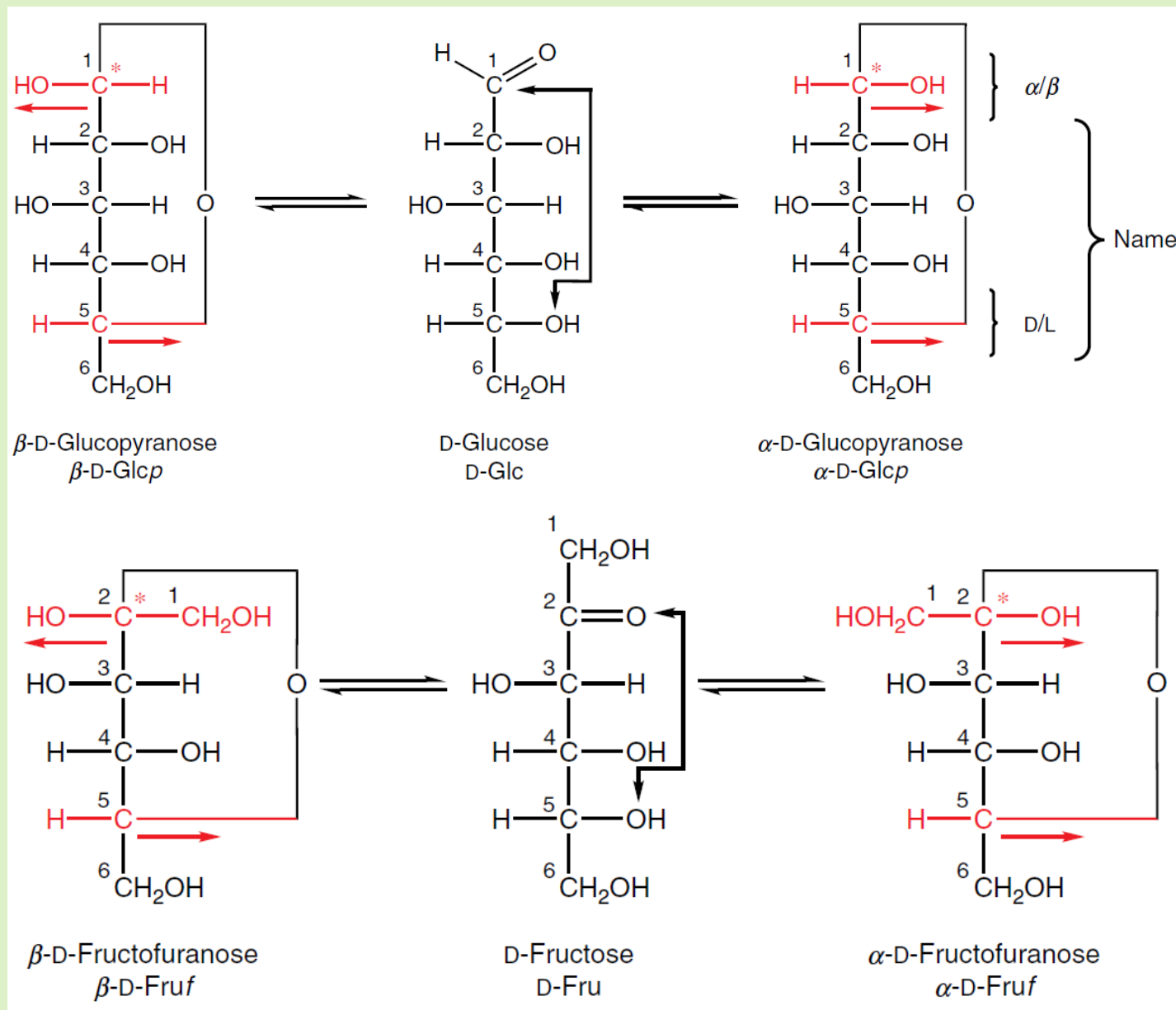


Полуацетали: циклические формы сахаров

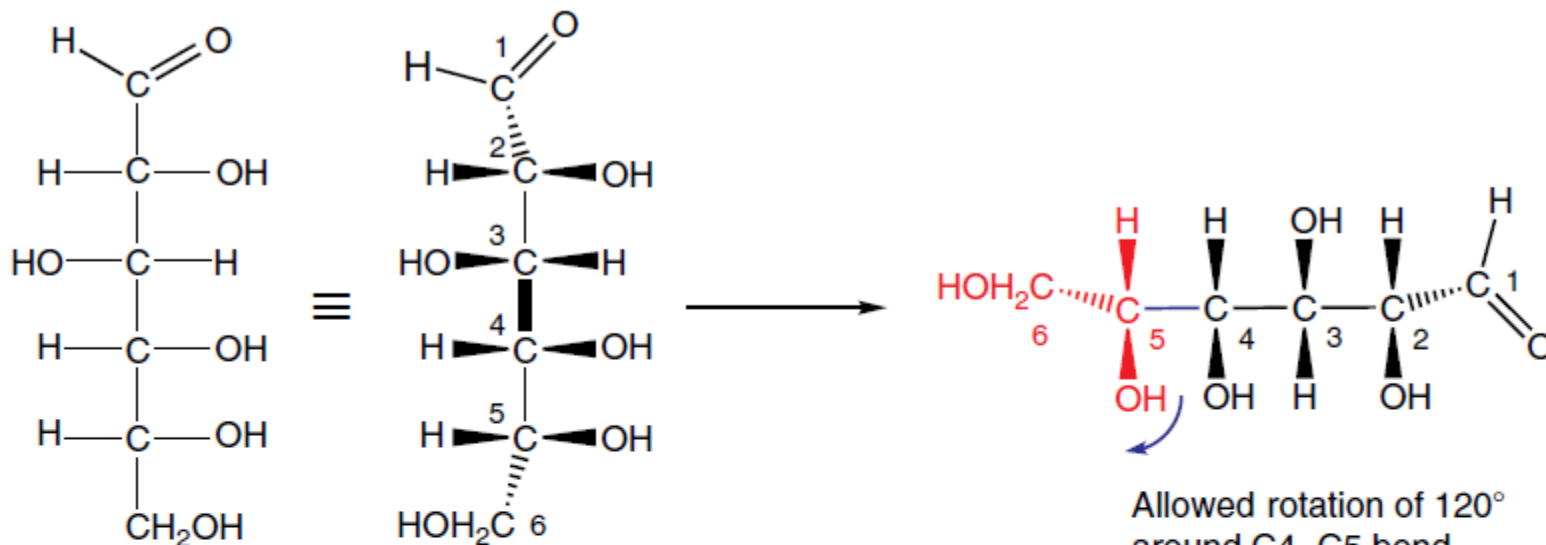
9



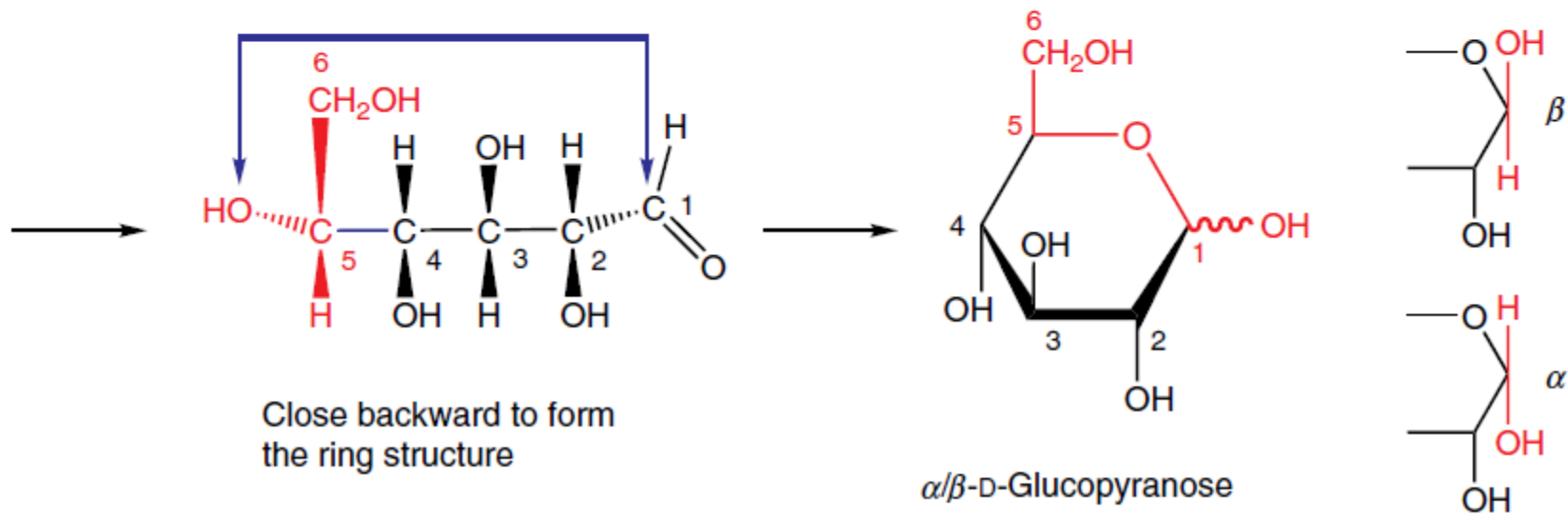
Проекция Фишера: циклические формы (α и β) 10



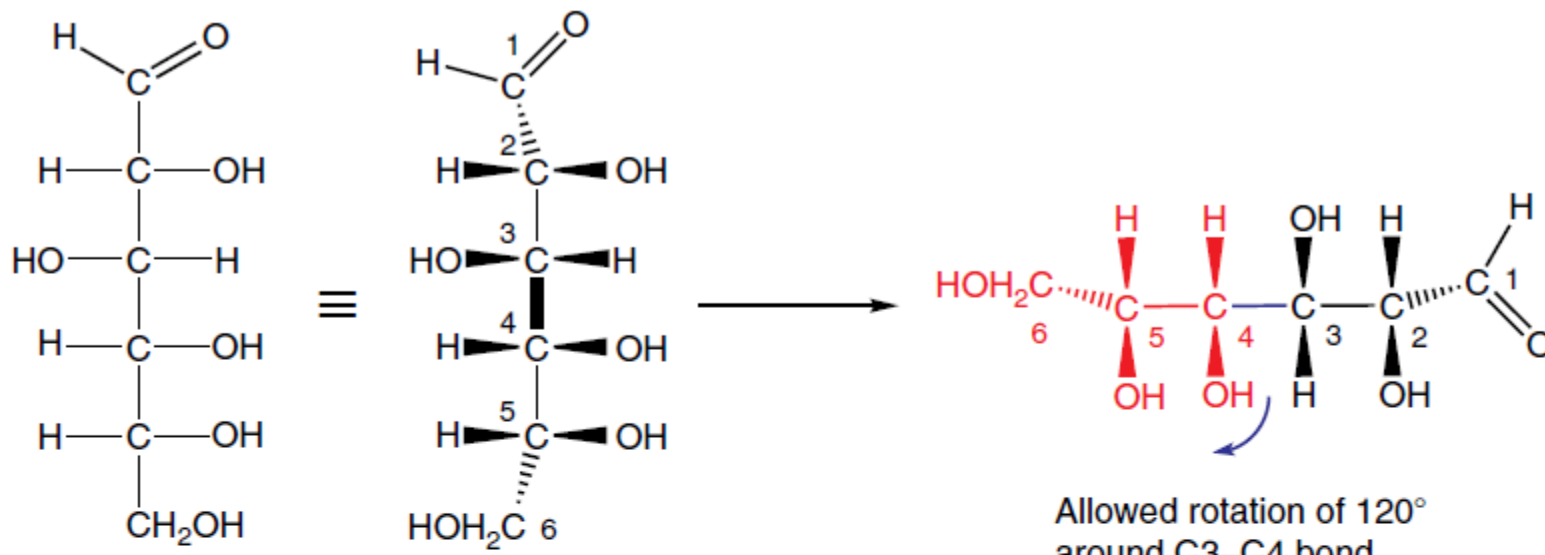
От проекции Фишера к проекции Хеуорса: Glcp 11



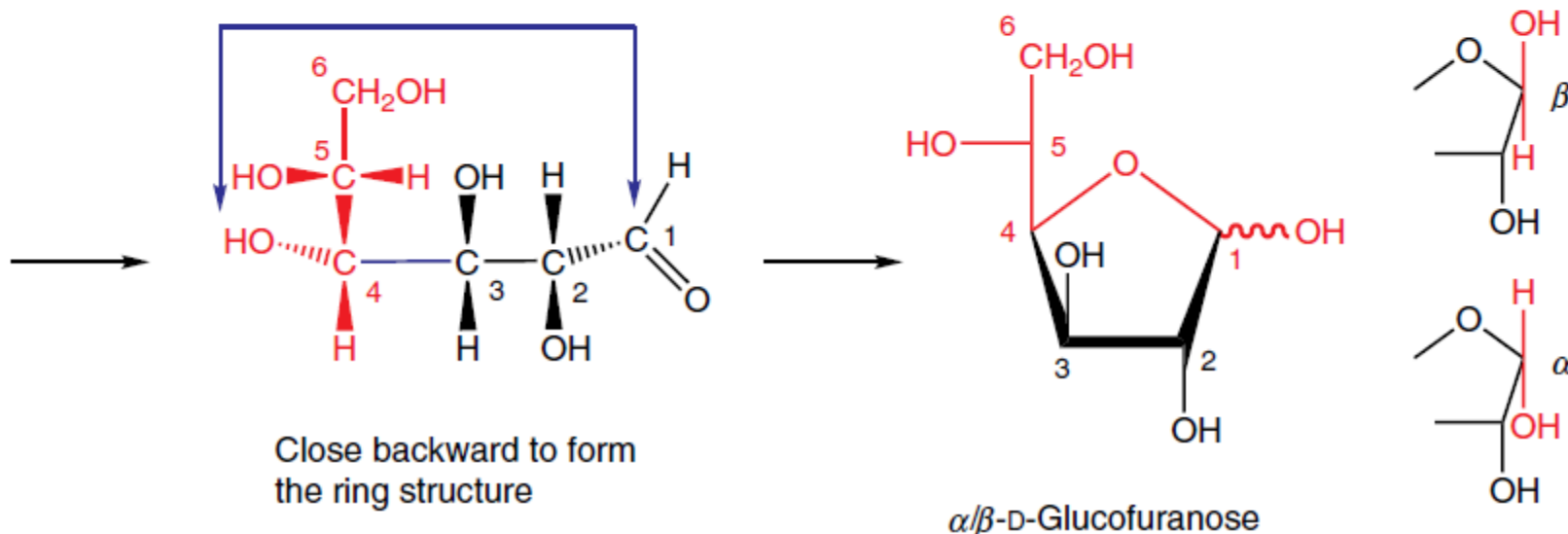
D-Glucose



От проекции Фишера к проекции Хеуорса: Glcf 12



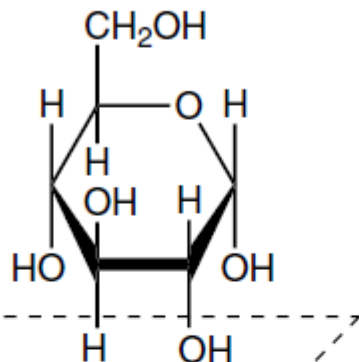
D-Glucose



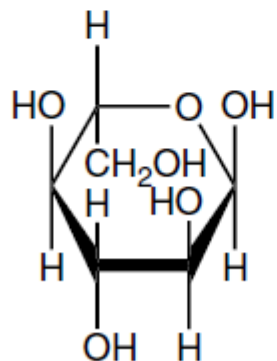
Изображение D- и L-энантиомеров: α -Glcр

13

α -D-Glucopyranose



Mirror planes

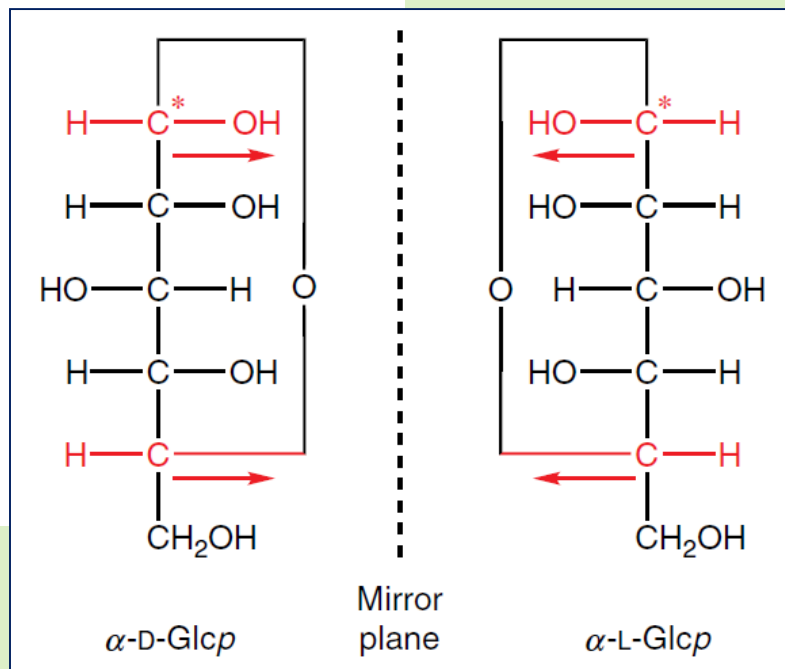


α -L-Glucopyranose (I)

Проекция Хеурса



α -L-Glucopyranose (II)



Проекция Фишера

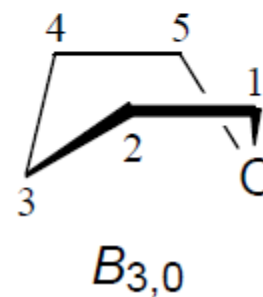
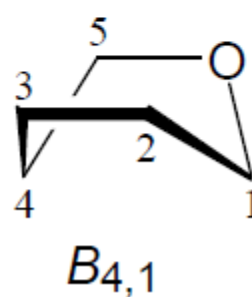
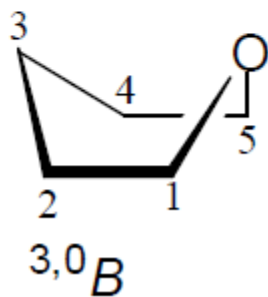
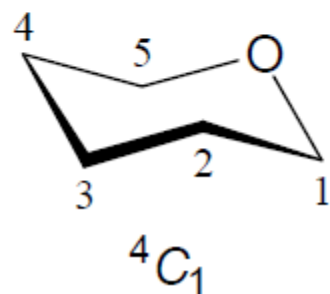
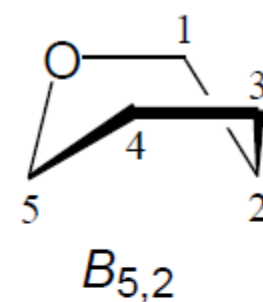
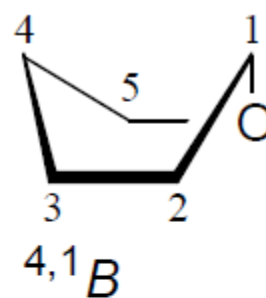
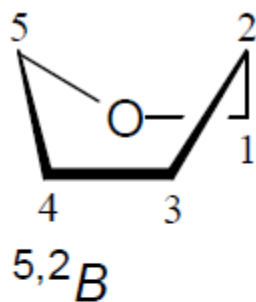
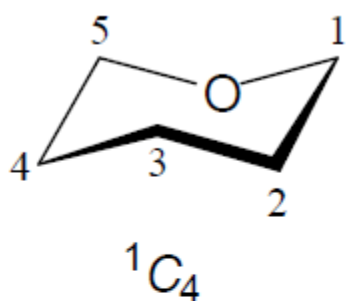
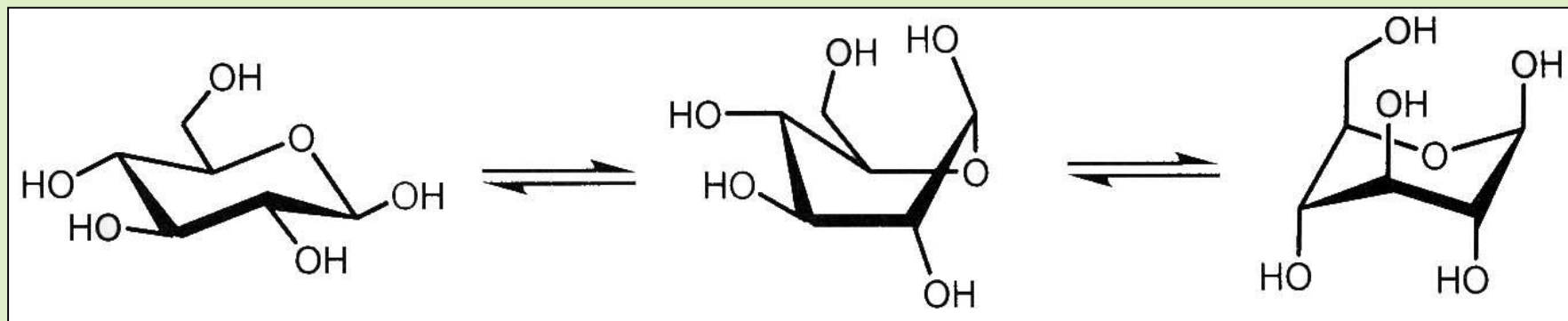


Реальная конформация пираноз

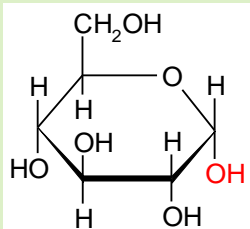
кресло 4C_1

ванна

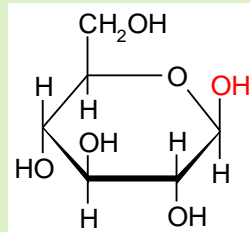
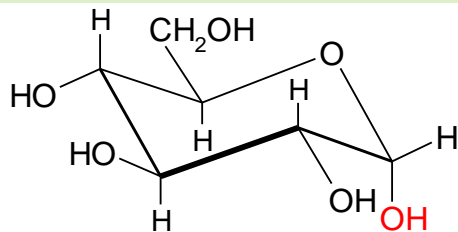
кресло 1C_4



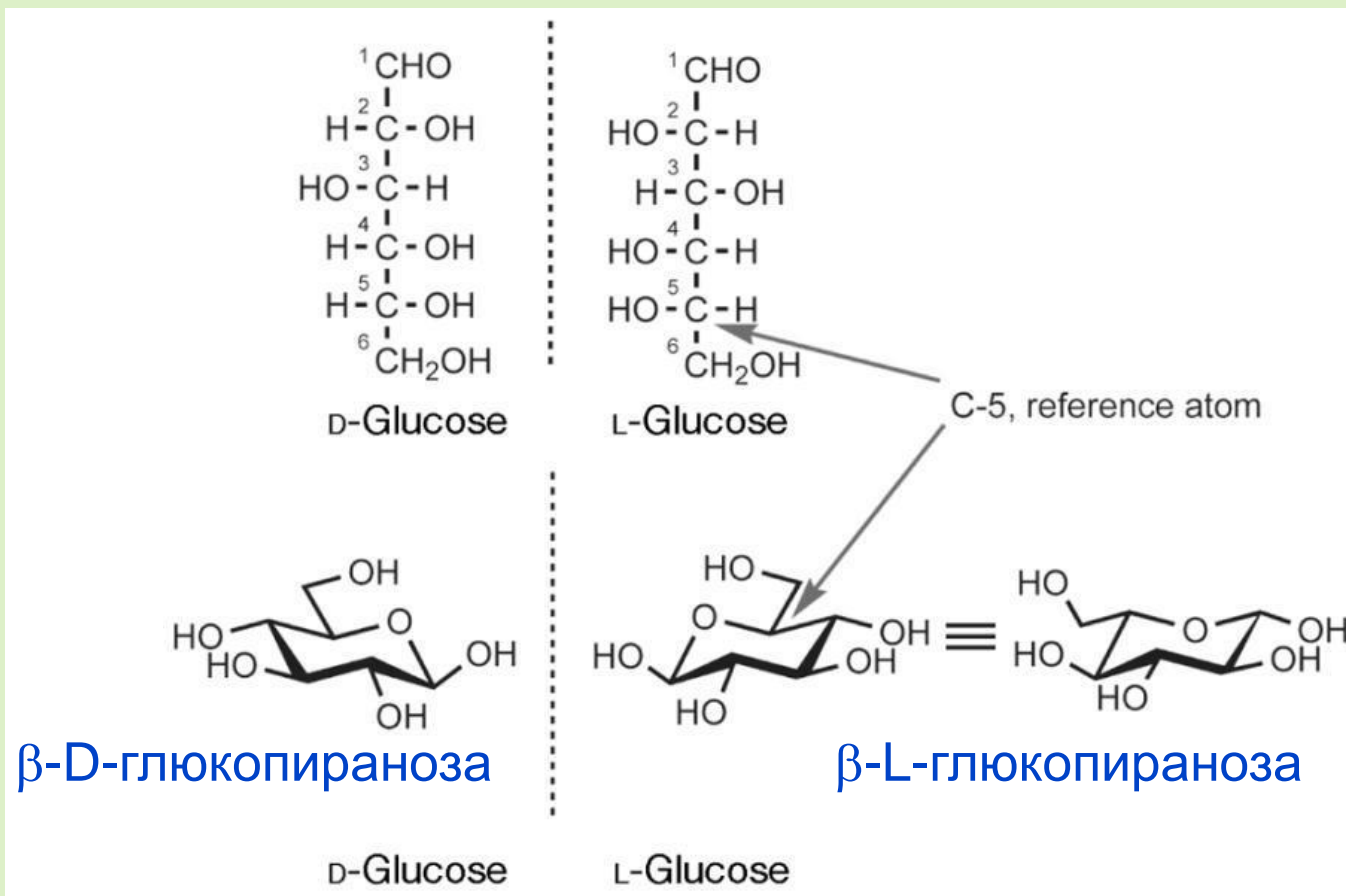
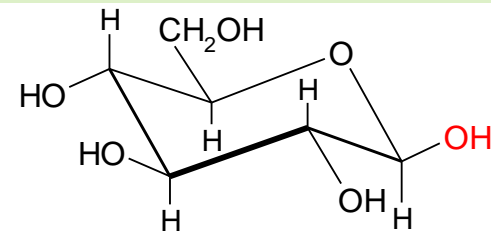
Конформации моносахаридов: D-Glcp и L-Glcp 15



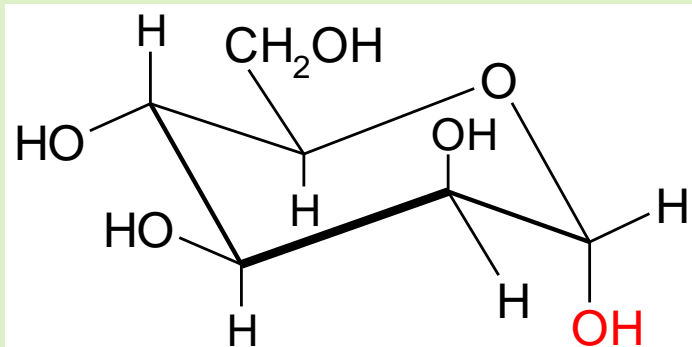
α -D-глюкопираноза



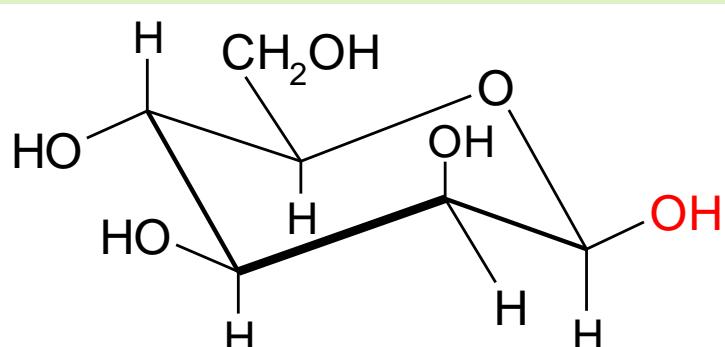
β -D-глюкопираноза



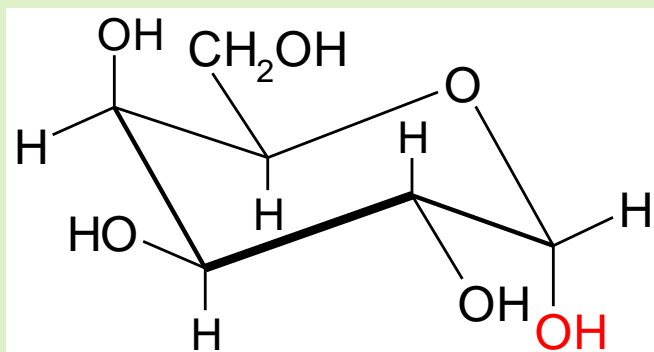
Конформации моносахаридов: D-Манp и D-Galp 16



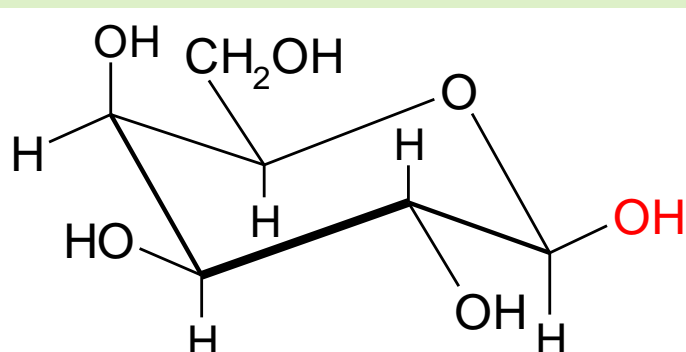
α -D-маннопираноза



β -D-маннопираноза



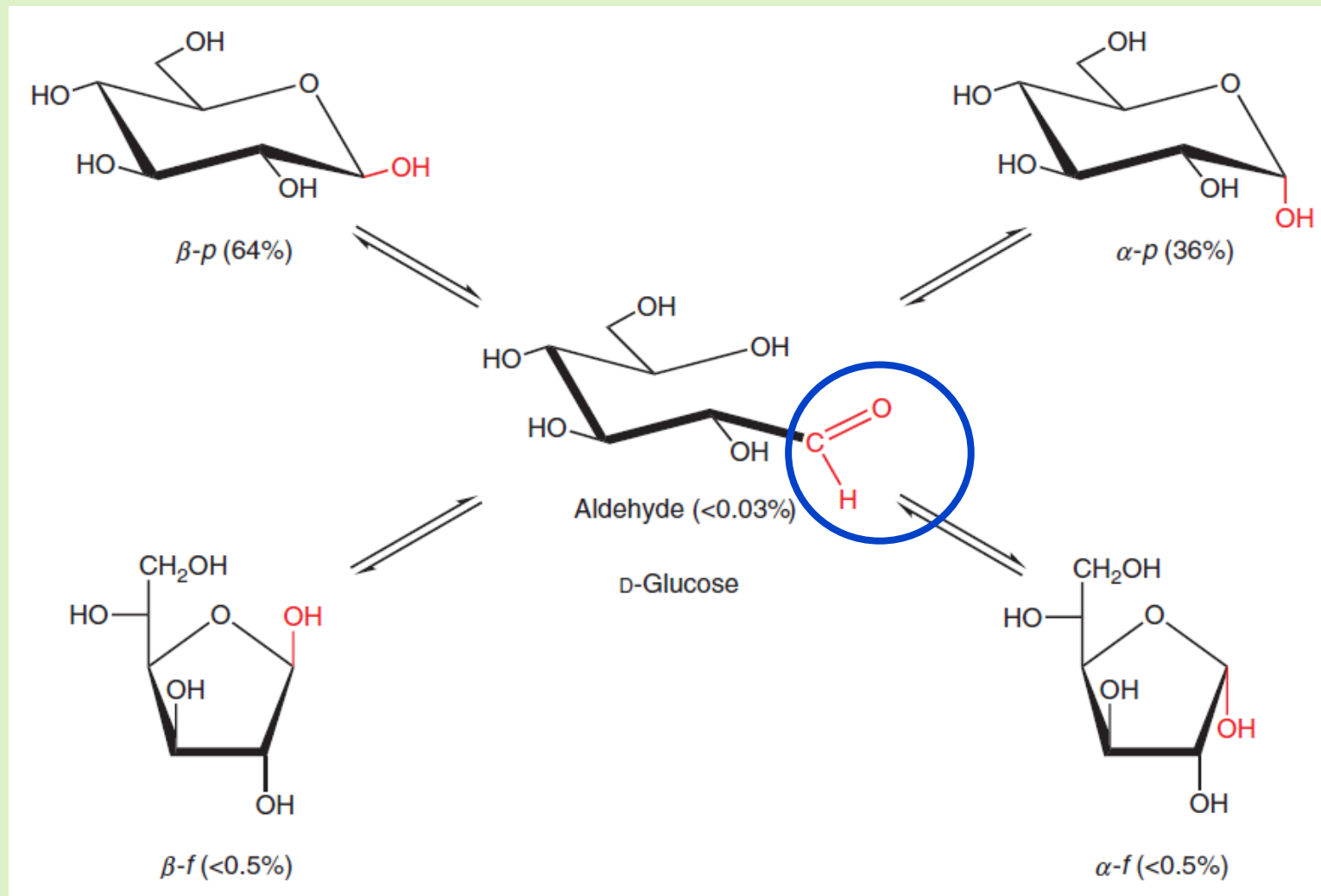
α -D-галактопираноза



β -D-галактопираноза

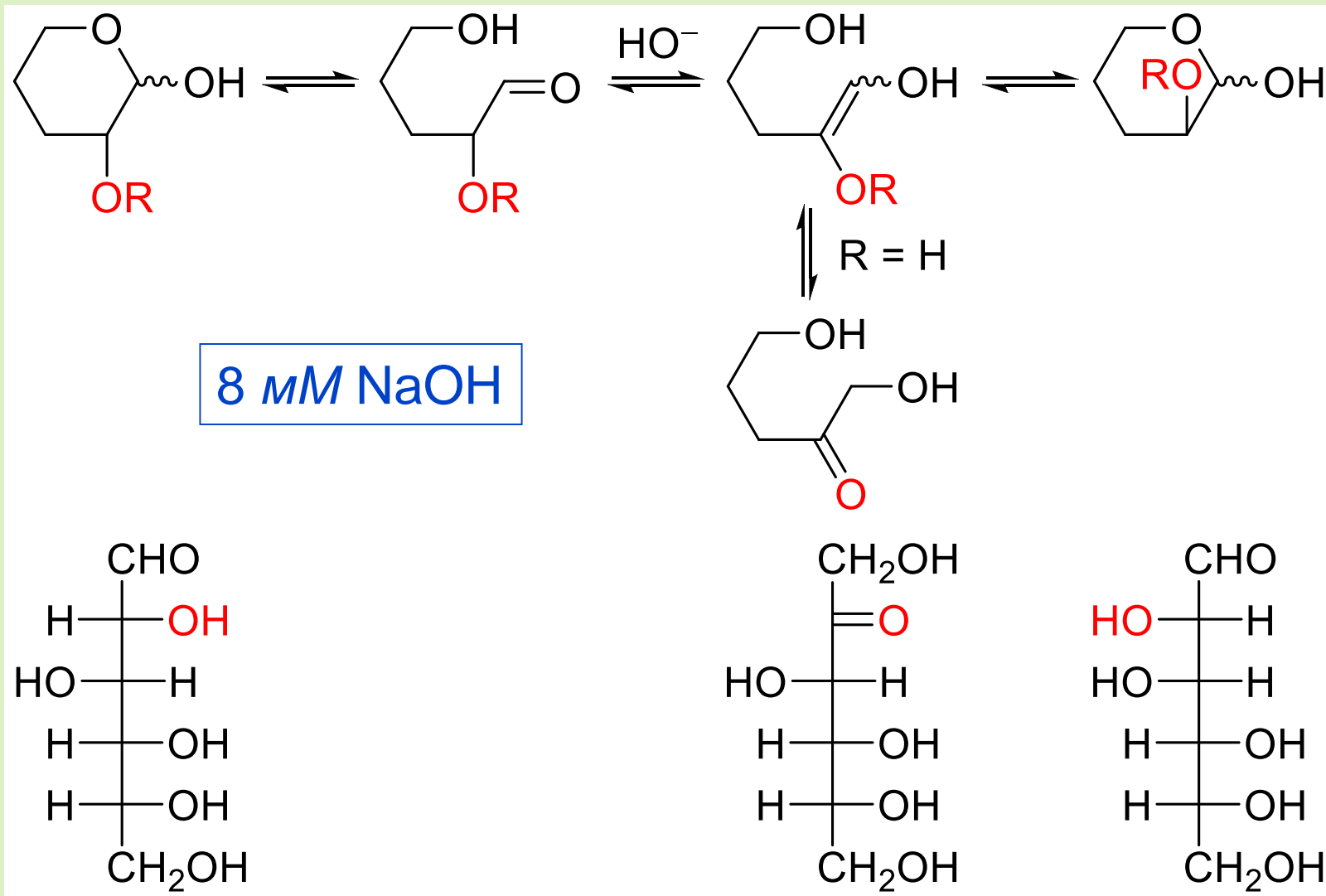
D-Глюкоза: таутомерные формы (альдегид)

17



Действие оснований: эпимеризация по C-2

18



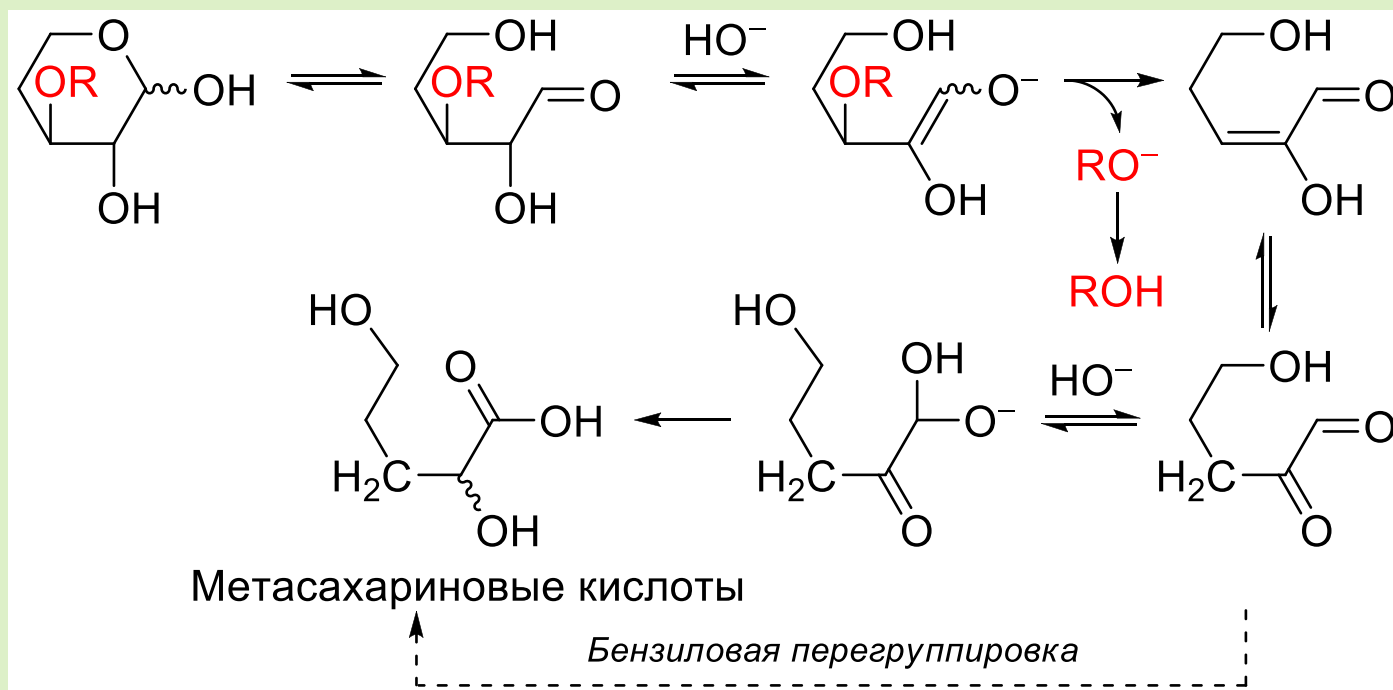
глюкоза

фруктоза

манноза

Действие оснований: β -элиминирование

19



Именно поэтому O -деацетилирование олигосахаридных производных проводят к **безводном** метаноле в присутствии **каталитического** количества метилата натрия (реакция Земплена). Использование щелочи приводит к деградации олигосахаридов с 1-3-связями.

$R =$ олигосахарид

Пилинг (peeling) полисахаридов в щелочных условиях