

Кононов Леонид Олегович

**ХИМИЯ УГЛЕВОДОВ И
ГЛИКОБИОЛОГИЯ**

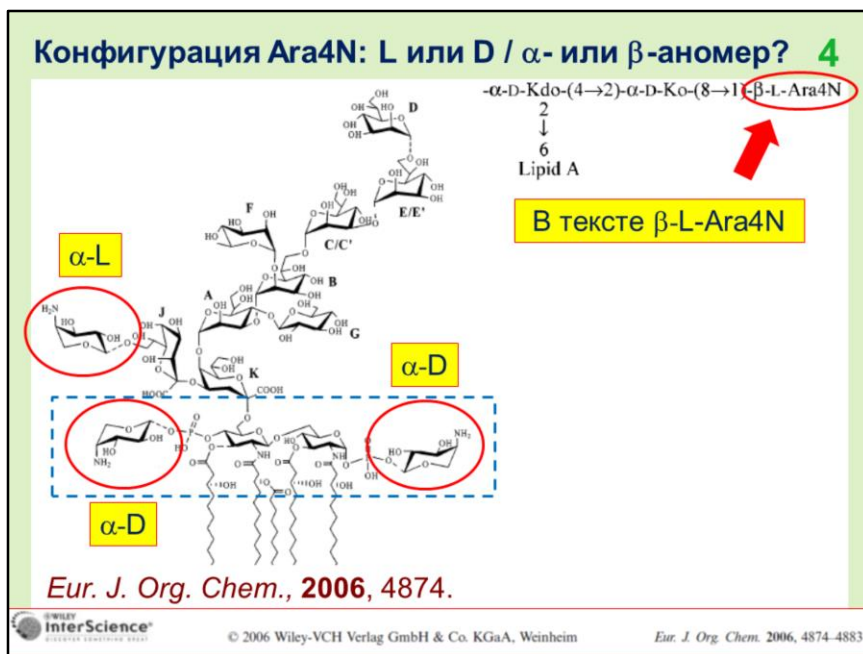
<http://углеводы.ru>

Семинар 2

Сtereoхимия: реальные проблемы

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.

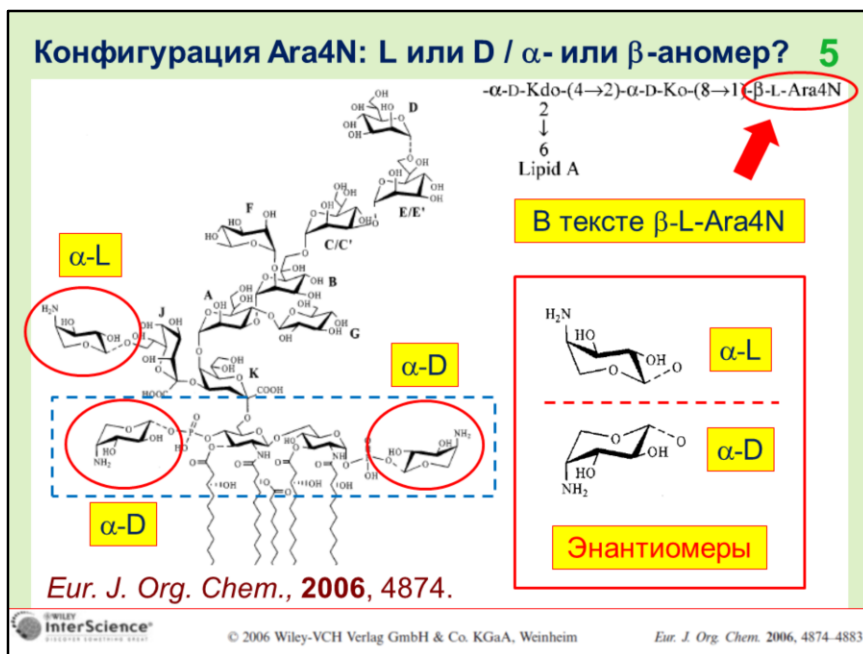
На этом семинаре по стереохимии углеводов мы рассмотрим реальные проблемы, с которыми сталкиваются как сами исследователи, так и читатели их статей.



Однако авторы решили не ограничиваться упрощенной схемой с аббревиатурами и изобразили структуру кора в виде полноценной химической структурной формулы. Она показана этом слайде. Красивая формула.

Остатки 4-амино-4-дезоксидарабинозы (Ara4N) обведены красными овалами. И вот в этом проблема.

На схеме изображены остатки этого сахара с РАЗЛИЧНЫМИ конфигурациями: один остаток с альфа-L-конфигурацией, и два остатка с альфа-D-конфигурацией (они обведены рамкой).

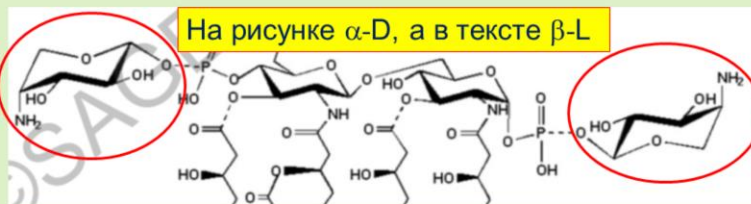


Подчеркну, что остатки с альфа-L-конфигурацией с альфа-D-конфигурацией являются энантиомерами, т.е. они являются зеркальными отражениями друг друга.

Мало того, ОБЕ эти конфигурации отличаются от конфигурации, упоминаемой в тексте статьи и изображенной на схеме с аббревиатурами.

Налицо какая-то путаница. Из текста статьи не удалось понять, на основании каких именно экспериментальных данных авторы приписали бета-L-конфигурацию этому моносахариду. Так бывает.

Конфигурация Ara4N: L или D / α - или β -аномер? 6



Review

Chemical and biological features of *Burkholderia cepacia* complex lipopolysaccharides

Anthony De Soya¹, Alba Silipo², Rosa Lanzetta², John R Govan³, Antonio Molinaro²

Innate
Immunity

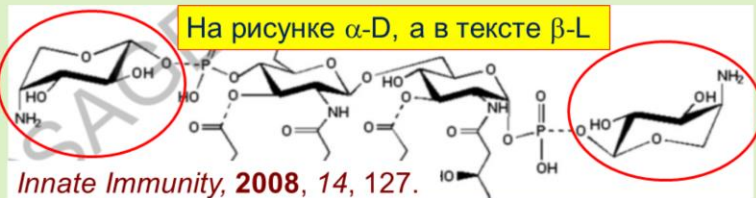
1403 (2008) 127–144
© SAGE Publications 2008
Los Angeles, London,
New Delhi and Singapore
ISSN 1753-4259 (print)
10.1177/1753425908039884

Innate Immunity, 2008, 14, 127.

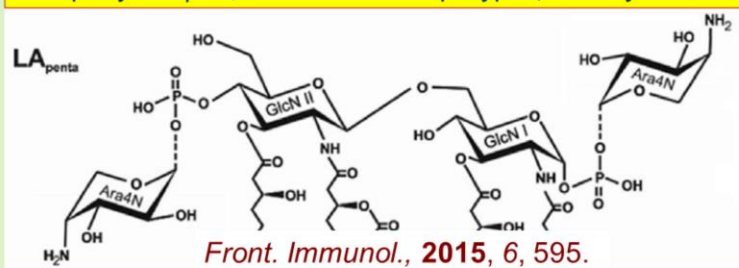
История имела продолжение.

Через два года эти же авторы написали обзор, в котором обсуждали свои предыдущие результаты. В тексте обзора, как и в тексте оригинальной статьи, речь шла по-прежнему про сахар с бета-L-конфигурацией. Однако на рисунке авторы изобразили структурную формулу этого моносахаридного остатка. Эта картинка показана на слайде. Сахар однозначно имеет альфа-D-конфигурацию. Что не соответствует тексту обзора, зато хорошо коррелирует с одной из структур в оригинальной статье. Картинку просто скопировали. Это ясно.

Конфигурация Ara4N: L или D / α - или β -аномер? 7



На рисунке β -D, а в тексте конфигурация не указана



Но авторы этих статей не остановились на достигнутом.

В своем более позднем обзоре они решили перерисовать структуру заново, а не копировать из оригинальной статьи, как они делали раньше.

И нарисовали тот же моносахарид, но на этот раз с новой бета-D-конфигурацией, о которой раньше никаких упоминаний не было. Занятно, что в тексте этого нового обзора конфигурация этого моносахарида не упоминается.

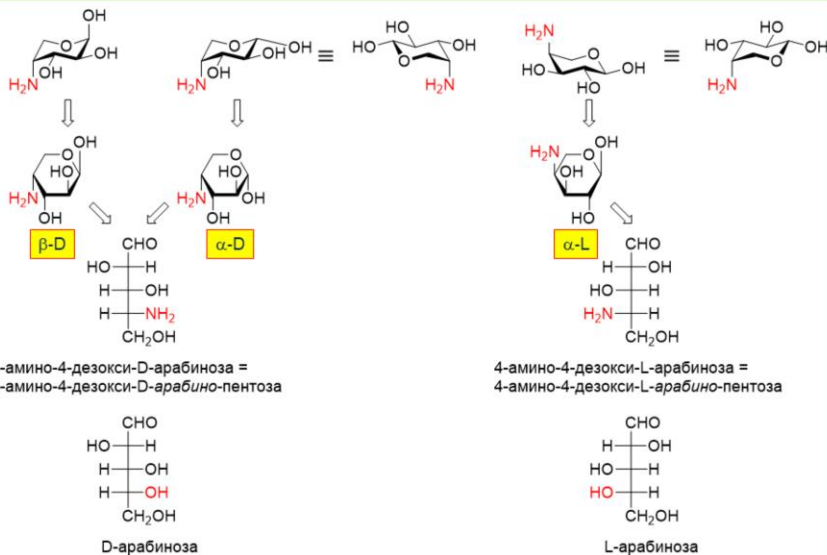
Какие выводы из всего этого?

Первый вывод. Скорее всего, конфигурация этого сахара не была достоверно установлена. Именно поэтому в базе данных по структурам бактериальных углеводов указано, что ни абсолютная, ни аномерная конфигурации этого моносахаридного остатка в рассматриваемом полисахариде не известны.

Второй вывод. Путаница, о которой мы только что говорили связана с некорректным изображением моносахаридов.

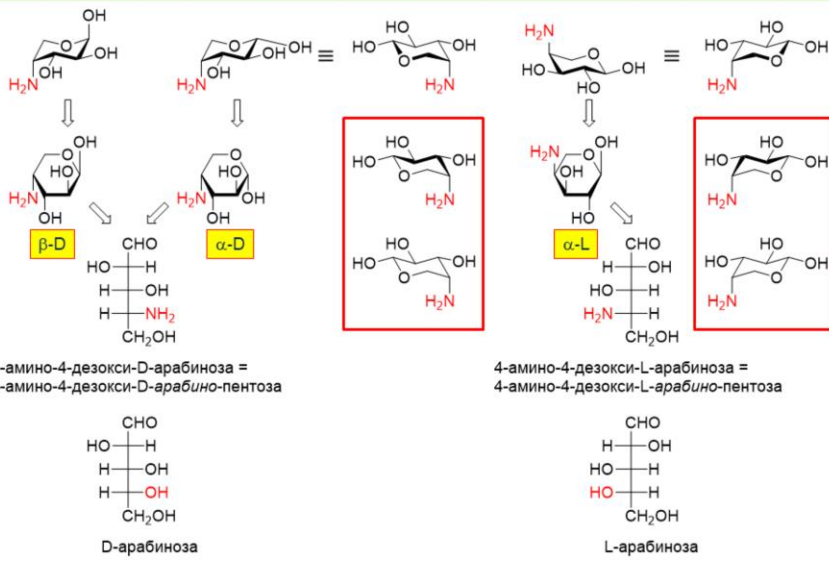
Давайте разбираться.

Конфигурация Ara4N: L или D / α - или β -аномер? 8



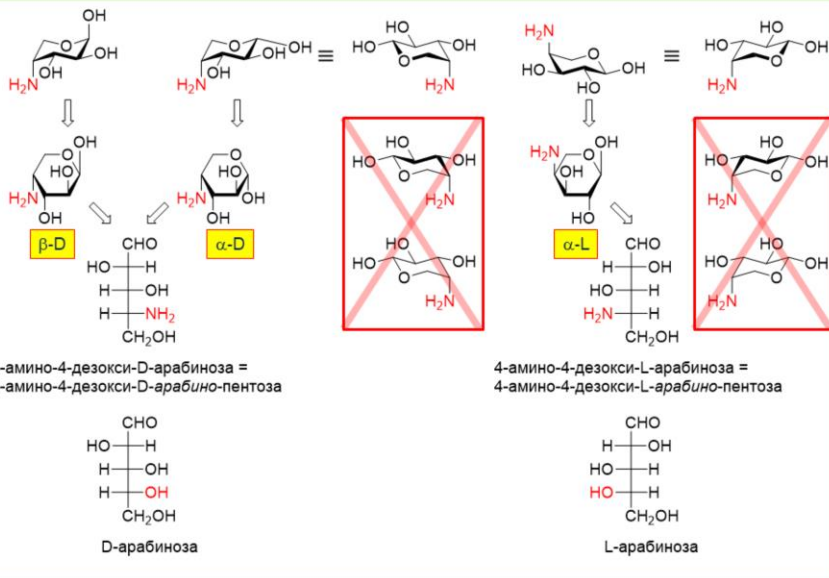
На этом слайде в различных проекциях изображены несколько **КОРРЕКТНЫХ** структур, соответствующих моносахариду 4-амино-4-дезоксид-арабинозе (Ara4N), который можно рассматривать как производное арабинозы. Показаны как структуры D-ряда, так и структуры L-ряда. Обратите внимание на соответствие между проекциями Фишера, Хеурса и конформационным изображением циклических форм (изображены пиранозы). Подчеркну, что по устоявшейся традиции более жирные связи, которые расположены ближе к нам, должны находиться на рисунке ниже. Это связано с тем, что при таком изображении легко можно установить связь с проекцией Хеурса и проекцией Фишера.

Конфигурация Ara4N: L или D / α - или β -аномер? 9



На этом слайде в красных рамках показаны НЕПРАВИЛЬНЫЕ изображения этого сахара, не позволяющие сделать однозначные выводы о его конфигурации. В них более жирные связи либо расположены сверху, либо вообще отсутствуют. Последний вариант просто неприемлем, хотя в литературе можно найти массу аналогичных изображений.

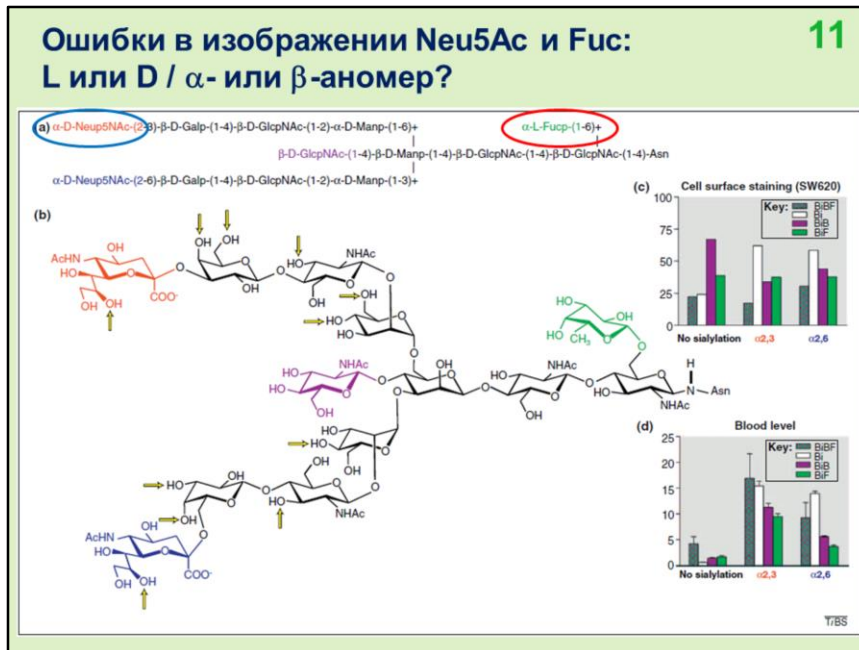
Конфигурация Ara4N: L или D / α - или β -аномер? 10



На этом слайде неправильные варианты перечеркнуты. Обратите внимание на недопустимость использования таких изображений. Если вы в своей практике или литературе столкнетесь с подобными структурами, будьте осторожны. Конфигурация этих сахаров может быть не известна.

Ошибки в изображении Neu5Ac и Fuc: L или D / α - или β -аномер?

11



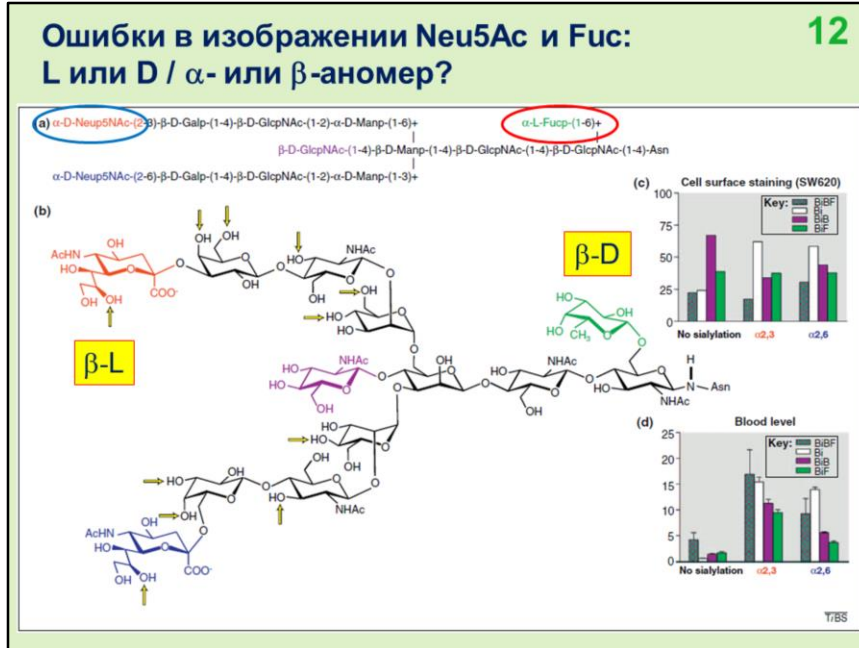
Вот еще один пример.

Этот слайд уже показывался на лекциях.

Здесь я хочу обратить ваше внимание на несоответствие между структурой с использованием трехбуквенных кодов моносахаридных остатков и той же структурой, изображенной традиционной химической формулой. Проблемные остатки обведены.

Ошибки в изображении Neu5Ac и Fuc: L или D / α - или β -аномер?

12



Структура с использованием трехбуквенных кодов моносахаридных остатков абсолютно корректна.

А в структурной формуле две ошибки.

Остаток N-ацетилнейраминовой кислоты изображен так, будто он имеет бета-L-конфигурацию, а не корректную альфа-D-конфигурацию. Здесь ошибка только в конфигурации центра C-8.

Остаток фукозы изображен так, будто он имеет бета-D-конфигурацию а не корректную альфа-L-конфигурацию. Здесь ошибка только в конфигурации центра C-5.

То есть уважаемые авторы изобразили то, с чем они работали, очень небрежно. Предлагаю самостоятельно разобраться, почему замена конфигураций этих хиральных центров исправит ситуацию.