

· 药学情报管理 ·

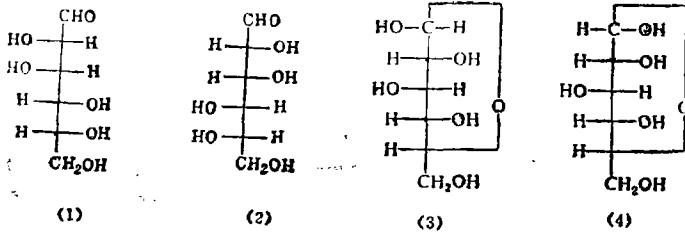
如何确定吡喃型糖的优势构象

第二军医大学药学院 陈海生

为了便于掌握推断和记忆吡喃型糖的优势构象, 本文介绍一个如何确定吡喃型糖优势构象的经验规则。用该规则能较容易地据吡喃型糖的霍沃思(Haworth)透视式确定糖的优势构象。同时可把糖的费歇尔(Fischer)投影式、霍沃思透视式和优势构象三者密切联系起来。

一、单糖的相对构型

单糖构型的命名通常根据费歇尔投影式



一般规定, C-1-OH与离它最远的那个手性碳原子上的羟基在同侧的称 α 型, 在异侧的称 β 型。

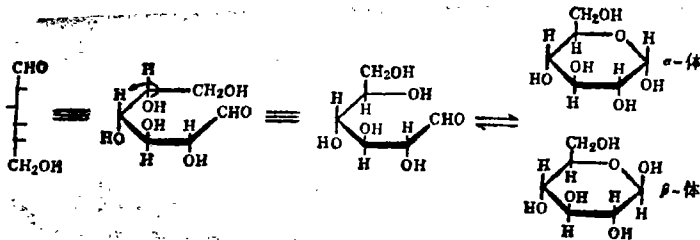
从环的稳定性来看, 上面那种过长的氧

中离醛基(或酮基)最远的那个手性碳原子的构型, 用D或L来表示, 羟基在右边的为D型, 羟基在左边的为L型。如D-葡萄糖(1)和L-葡萄糖(2)。

二、费歇尔投影式和霍沃思透视式

事实证明, 葡萄糖主要以六元环结构存在, 故称为吡喃糖。如 α -D-葡萄糖(3)和 β -D-葡萄糖(4)。

桥键明显不合理。为了更接近真实情况并形象地表达糖的环状结构, 霍沃思提出把直立的结构式改写成平面的环状式来表示。费歇尔投影式改写成霍沃思透视式的过程如下:

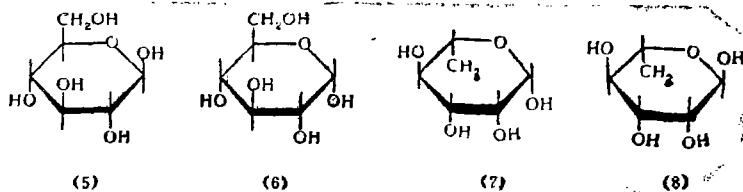


图中粗线表示平面向前的边缘, 细线是向后的边缘。在费歇尔投影式中向右的羟基, 当霍沃思透视式中的环氧原子处在平面之后时, 则处在平面之下, 在费歇尔投影式中向左的羟基处于平面之上位置。在成环

时, 为了使第五位碳上的羟基和醛基靠近, 依照单键自由旋转而不改变构型的原理, 将C-4-C-5键旋转 $109^{\circ}28'$ (投影式上转 120°)。此时, D型糖的末端羟甲基写在环的上面, L型糖的末端羟甲基(或甲基)写

在环的下面。这样，命名D型糖的 α 及 β 型时，即可将C-1上的羟基与C-6在同侧的称 β 型，在异侧的称 α 型。如 β -D-葡萄糖

(5)、 α -D-葡萄糖(6)和 β -L-鼠李糖(7)、 α -L-鼠李糖(8)。



三、根据吡喃糖的霍沃思透视式确定它的优势构象

根据六元环的稳定性，吡喃糖的吡喃环主要有两种可取构象，即N式(9)和A式(10)*。

事实已证明，取代基处在平伏键(e)比处在直立键(a)要稳定，能量低。如果环上的取代基多数处在(e)键，那么一般就可以认为该构象为优势构象或称稳定构象。

可以根据下述经验规则从吡喃糖霍沃思透视式来确定它的优势构象；首先假定C-1-OH为(a)键或(e)键，而相邻碳原子上的取代基若是在它异侧(反式)，则键型相同，若是在同侧(顺式)，则键型相反。同时，当C-1-OH处在环上面时，若为(e)键，吡喃环为N式，若为(a)键，吡喃环为A式，当C-1-OH处在环的下面时则相反。最后，根据取代基(e)键多者较稳定的原则，选定优势构象。如果取代基(e)键和(a)键数目相同，则大取代基处在(e)键者为优势构象。

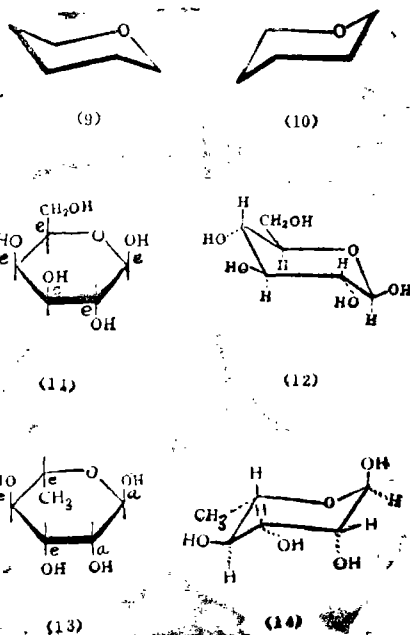
例一 β -D-葡萄糖(11)优势构象的确定

假定C-1-OH为(e)键，C-2-OH与C-1-OH为反式，C-2-OH亦为(e)键；C-3-OH与C-2-OH为反式，C-3-OH为(e)键；C-4-OH与C-3-OH为反式，C-4-OH为(e)键；C-5-CH₂OH与C-4-OH为反式，故C-5-CH₂OH为(e)键。由于环上

五个取代基皆为(e)键，所以比较稳定，又因C-1-OH处在环的上面且为(e)键，吡喃环应为N式，故可以写出它的构象式(12)。构象式(12)即为 β -D-葡萄糖的优势构象。

例二 α -L-鼠李糖(13)优势构象的确定

若假定C-1-OH为(a)键，C-2-OH与C-1-OH为反式，C-2-OH亦为(a)键；C-3-OH与C-2-OH为顺式，C-3-OH为(e)键；C-4-OH与C-3-OH为反式，C-4-OH为(e)键，C-5-CH₃与C-4-OH为反式，故C-5-CH₃为(e)键。结果五个取代基有三个(e)键，两个(a)键；(e)



键多于(a)键,应较稳定。因C-1-OH处在环的上面且为(a)键,吡喃环应为A式,故可写出构象式(14)。构象式(14)即为 α -L-鼠李糖的优势构象。

总之,只要掌握上述经验规则,就能容易地从吡喃糖霍沃思透视式确定糖的优势构象,同时把糖的费歇尔投影式,霍沃思透视

式和优势构象式三者密切地联系起来。关于甾体化合物和某些萜类化合物环上的取代基取向也可借此规则判断。

*: N式表示Normal form或称CI式; A式表示Alternative form或称IC式。

致谢: 本文承我院刘丽琳教授审阅、指正。

国际学位论文文摘使用法

第二军医大学图书馆 戴丽华

国际学位论文文摘(Dissertation Abstracts International, 简称DAI)创刊于1966年7月,其前身为Microfilm Abstracts,创刊于1938年7月。DAI是跨年度的刊物,由美国国际大学缩微品公司(University Microfilms International)编制出版。它收集了将近500余所(1987年统计)北美和世界各地参加该公司的大学提供的学位论文。DAI每期摘录学位论文文摘约2,500篇,全年12期,文摘量可达30,000篇。

DAI分A、B、C辑。A辑登载有关人文与社会科学方面的学位论文文摘;B辑登载有关科学与工程方面的学位论文文摘,其中包括生物科学、地球科学、卫生与环境科学等有关学科。A、B辑均为月刊;C辑为《欧洲文摘》,主要刊登欧洲各大学的博士及博士后学位论文文摘,内容涉及各个学科,是季刊。

国际大学缩微品公司的学位论文数据库由电子计算机控制。据统计该数据库每年要增存30,000篇学位论文和2,500篇硕士论文。

参加该出版公司学位论文出版计划的单位可参见每期正文部分前的Participating Institutions。各单位参加的时间有先有后,单位名称后的数字是参加的年份。如:

University of Adelaide (Austra-

lia), 1985

Adelphi University, 1973

Ahmadu Bello University (Nigeria), 1976

有些单位向出版公司提供本单位所有的学位论文,有些则提供最新论文。单位名称按字顺排,其中University, Institute, College, School等字不计。读者从该表中可了解参加的大学,并有目的地去查找国外在某一学科比较领先的大学所发表的学位论文。

DAI正文部分刊登的论文文摘均按其主题编排。以B辑为例,B辑共分五个一级主题:生物科学、地球科学、卫生和环境科学、物理科学、心理学。一级主题下又分二级、三级主题。其中与医学有关的有:解剖学、生物学、生物物理、生物统计、植物学、遗传学、微生物学、分子生物学、神经科学、生理学、放射生物学。环境科学。卫生科学:化学治疗、教育、医院管理、人类发展、免疫学、医学和外科、心理卫生、护理、营养、病理学、药理学、药学、公共卫生、疗养、语言病理学。心理学:临床心理学、实验心理学、生理心理学等。这些二级主题细目可见本刊登载的目次表(Table of Contents),读者可根据有关主题,从右