



УДК 547.458.02:577.114.012.7

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДЕТЕРМИНАНТНЫХ
ОЛИГОСАХАРИДОВ ГРУППОВЫХ ВЕЩЕСТВ
СО СПЕЦИФИЧНОСТЬЮ Le** **Веровский В. Е., Липкин Г. М., Кочегаров Н. К.***Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР,
Москва*

Проведен теоретический конформационный анализ детерминантных три- и тетра-сахаридов, определяющих специфичность групповых веществ Le^a , Le^b , а также H . Показано, что эти олигосахариды являются структурно-детерминированными системами. В водных растворах с подавляющим статистическим весом (>95%) они существуют в единственной конформации.

В настоящее время можно считать установленным, что специфичность групповых веществ крови связана с углеводной частью этих сложных гликопротеинов, прежде всего с определенными небольшими фрагментами на невосстанавливающих концах углеводных цепей [1, 2]. Естественно, что для понимания функциональных особенностей групповых веществ важно знать не только химическую структуру иммунодетерминантных олигосахаридов, но и их пространственную организацию. Только тогда мы можем воссоздать реальную картину взаимодействия соответствующих антител с антигенными участками групповых веществ.

Данное сообщение продолжает серию наших публикаций, посвященных теоретическому конформационному анализу углеводных цепей группоспецифических веществ крови [3–5]. В этой работе рассматривается пространственное строение детерминантных олигосахаридов, определяющих специфичность группы крови Le , — ее разновидностей Le^a и Le^b [4]: $\text{Gal}\beta 1-3(\text{Fuc}\alpha 1-4)\text{GlcNAc}(Le^a)$, $(\text{Fuc}\alpha 1-2)\text{Gal}\beta 1-3(\text{Fuc}\alpha 1-4)\text{GlcNAc}(Le^b)$, а также трисахарида со специфичностью H $\text{Fuc}\alpha 1-2\text{Gal}\beta 1-3\text{GlcNAc}^*$, являющегося фрагментом олигосахарида Le^b .

Так как групповые вещества функционируют в водной среде, при оценке потенциальной энергии конформаций концевых олигосахаридных детерминант была выбрана параметризация силового поля в расчете на водную среду. В работе [6] нами было показано, что для растворов олигосахаридов в воде атом-атомные потенциальные функции невалентных взаимодействий являются потенциалами средней силы. Ни электростатические взаимодействия, ни образование внутримолекулярных водородных связей, ни экзаномерный эффект не играют в водной среде существенной роли. Поэтому из всех возможных составляющих энергии в данном случае учитывались только невалентные взаимодействия с параметризацией функций, предложенной Скоттом и Шерагой [7], а также торсионный вклад с небольшим барьером вращения (0,9 ккал/моль [8]) вокруг гликозидных связей.

Нами были рассмотрены все допустимые по невалентным взаимодействиям конформации олигосахаридных детерминант, H , Le^a и Le^b . При оптимизации энергии был использован метод минимизации по вторым производным (метод Ньютона — Рафсона) с учетом относительной энтропии конформеров [9]. В этом основное отличие настоящей работы от работ Лемье с соавт. [10, 11], где также рассматривалось пространственное строение указанных олигосахаридов, но для каждого дисахаридного звена была заведомо отобрана единственная конформация с *gosh*-ориентацией

* Все моносахариды относятся к *D*-ряду, за исключением остатков α -*L*-Фус.

агликона относительно связи C1—O5 невосстанавливающего остатка ($\varphi \sim 60^\circ$, $\psi \sim 0^\circ$).

Конформации углеводных цепей задаются углами вращения вокруг гликозидных связей φ (C1—O) и ψ (O—CX') (CX' — атом углерода агликона, X' = 2, 3 или 4). Угол φ равен нулю при *цис*-ориентации связей фрагмента H1—C1—O—CX', а ψ равен нулю при *цис*-ориентации связей C1—O и CX'—HX'. Так, в случае звена Fuc α 1-3Gal угол ψ задается ориентацией связей C1—O и C2'—H2'. Вращение по часовой стрелке положительно. Для структур моносахаридных остатков α -L-Fuc, β -D-Gal и D-GlcNAc использованы данные рентгеноструктурного анализа [12—14]. Валентный угол при атоме кислорода гликозидной связи принят равным 117° [15].

На первом этапе расчета рассматривались ближние взаимодействия в дисахаридных звеньях. Найденные оптимальные значения углов вращения φ и ψ принимались в качестве нулевых приближений для варьируемых параметров при минимизации потенциальной энергии олигосахаридов.

Дисахаридные звенья. В результате выполненных расчетов были определены значения углов вращения и энергии оптимальных конформаций дисахаридных звеньев трех олигосахаридных детерминант Fuc α 1-2Gal, Gal β 1-3GlcNAc и Fuc α 1-4GlcNAc (табл. 1). На рис. 1 в качестве примера приведена конформационная карта φ (C1—O)— ψ (O—C3') дисахариды Gal β 1-3GlcNAc. В табл. 1 также указаны статистические веса конформеров в общем конформационном равновесии дисахаридов, рассчитанные на основе оценки статистических сумм области каждого минимума.

Из табл. 1 видно, что с наибольшим вкладом в растворах будут представлены те конформации дисахаридов, в которых угол близок к 60° , что соответствует *гош*-ориентации агликона относительно связи C1—O5 невосстанавливающего остатка. Так, в случае Fuc α 1-2Gal относительная доля таких конформеров составляет $\sim 90\%$ (табл. 1). Это обусловлено не только энтальпийной, но и энтропийной предпочтительностью состояний 1 дисахаридов, большей свободой колебания по углам φ и ψ в пределах потенциальной ямы, соответствующей этому минимуму. Так, у дисахариды Fuc α 1-4GlcNAc энергии минимумов 1 (φ , ψ 54° , 30°) и 3 (φ , ψ 30° , 183°) почти равны, тем не менее их вклады в конформационное равновесие существенно различны — 73 и 20% (табл. 1).

Таким образом, при учете энтропийного фактора становится очевидной преимущественность конформеров с *гош*-ориентацией агликона, т.е. оптимальных также по критерию экзотермического эффекта, без введения каких-либо ограничений, обусловленных взаимодействиями неподеленных электронных пар атомов кислорода гликозидной связи и кольца невосстанавливающего остатка (см. [10]).

Детерминанта II. Была проведена оптимизация энергии восьми начальных приближений конформационных параметров φ и ψ трисахариды Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc (табл. 2), представляющих собой комбинации углов вращения в четырех минимумах дисахаридного звена Fuc α 1-2Gal и в двух — дисахаридного звена Gal β 1-3GlcNAc (табл. 1). То обстоятельство, что в трисахариде остаток галактозы оказывается замещенным по двум

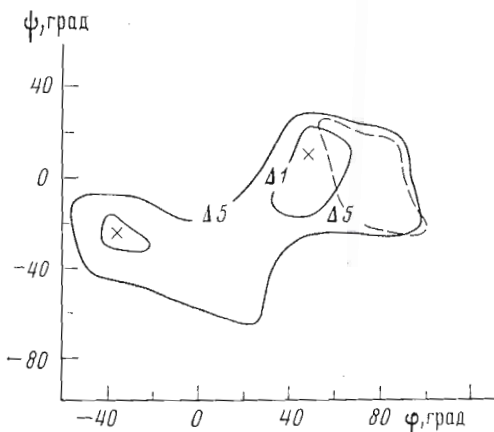


Рис. 1. Конформационная карта φ (C1—O)— ψ (O—C3') дисахариды Gal β 1-3GlcNAc. Указаны эквивалентности относительной энергии (ΔU 1 и 5 ккал/моль). Крестик помечены локальные минимумы. Сплошной линией показана область допустимых конформаций этого звена (ΔU 5 ккал/моль) в трисахариде Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc

Геометрические и энергетические параметры дисахаридных звеньев

Дисахариды	Конформер	φ, ψ , град.	U , ккал/моль	Статистический вес, %
Fuc α 1-2Gal	1	61, 27	-3,9	79
	2	47, -15	-3,4	12
	3	-14, -36	-2,8	7
	4	31, 168	-2,1	2
Gal β 1-3GlcNAc	1	50, 25	-5,4	79
	2	-20, -21	-4,9	21
Fuc α 1-4GlcNAc	1	54, 30	-3,9	73
	2	-9, -27	-2,7	7
	3	30, 183	-3,6	20

Таблица 2

Геометрические и энергетические параметры оптимальных конформеров трисахарида Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc со специфичностью H

Идентификаторы * конформеров	Углы вращения φ, ψ (град.) в звеньях		U	U_{1-3}^{**}
	Fuc α 1-2Gal	Gal β 1-3GlcNAc		
11	53, 11	67, 11	-11,9	-4,1
31	-17, -20	62, 16	-10,0	-3,0
21, 41, 12, 22, 32, 42			>10	>20

* Первая цифра числового идентификатора соответствует номеру состояния звена Fuc α 1-2Gal в табл. 1, вторая — звена Gal β 1-3GlcNAc.

** U_{1-3} — энергия взаимодействия между концевыми остатками α -L-Фукозы и β -D-Глицеро-3-амино-2-дезоксигалактозой в трисахаридах.

соседним положениям (1 и 2), приводит к тому, что оба концевых остатка (α -L-Фукоза и β -D-Глицеро-3-амино-2-дезоксигалактоза) могут сближаться на очень близкие расстояния, меньшие сумм ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Поэтому некоторые состояния, допустимые в дисахаридных звеньях, оказываются запрещенными в трисахаридах. Так, конформер звена Gal β 1-3GlcNAc с углами вращения $-20^\circ, -20^\circ$, т. е. проигрышный по критерию экзоаномерного эффекта, в трисахаридах невозможен из-за недопустимого сближения остатка фукозы и ацетамидной группы N-ацетилглюкозамина, вследствие чего энергия взаимодействия между концевыми остатками достигает ~ 1000 ккал/моль. По этой же причине становятся неприемлемыми и состояния 2 и 4 (табл. 1) дисахаридного звена Fuc α 1-2Gal. Ограничение свободы вращения по углам φ и ψ в звеньях трисахарида по сравнению со свободными состояниями дисахаридов наглядно продемонстрировано на рис. 1, где совмещены конформационные карты дисахарида Gal β 1-3GlcNAc и адекватного звена в структуре Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc. В последнем случае диапазон допустимых значений углов φ и ψ звена Gal β 1-3GlcNAc сужен до $\sim 40^\circ$ ($\varphi 60-100^\circ, \psi -30-10^\circ$).

В итоге разрешенными по невалентным взаимодействиям оказываются только две конформации трисахарида Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc (11 и 31, табл. 2), в которых концевые остатки фукозы и N-ацетилглюкозамина располагаются друг от друга на расстояниях ван-дер-ваальсова касания атомов и энергия дополнительных дисперсионных взаимодействий между ними составляет $-3 \div -4$ ккал/моль. Эти структуры различаются только углами вращения в звене Fuc α 1-2Gal. Первая структура (11) выгоднее как по энергии невалентных взаимодействий, так и по энтропийному фактору. Это видно из данных табл. 1, согласно которой вес конформера 3 в дисахаридах Fuc α 1-2Gal составляет только 7%. Таким образом, в водном растворе с

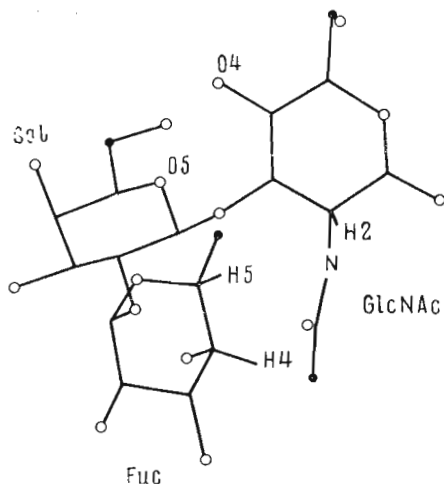


Рис. 2

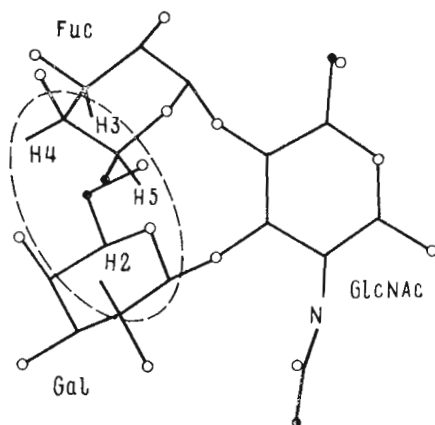


Рис. 3

Рис. 2. Молекулярная модель низкоэнергетической конформации (11, табл. 2) детерминантного трисахарида $\text{Fuc}\alpha 1\text{-2Gal}\beta 1\text{-3GlcNAc}$ со специфичностью H

Рис. 3. Молекулярная модель детерминантного трисахарида $\text{Le}^a \text{Gal}\beta 1\text{-3(Fuc}\alpha 1\text{-4)GlcNAc}$ в конформации 11 (табл. 3). Пунктиром выделено гидрофобное ядро структуры

подавляющим весом ($\sim 95\%$) должна быть представлена структура 11 трисахарида.

Пространственная модель детерминантного трисахарида H дана на рис. 2. В конформации 11 углы вращения φ , ψ в звеньях $\text{Fuc}\alpha 1\text{-2Gal}$ и $\text{Gal}\beta 1\text{-3GlcNAc}$ равны $53,11^\circ$ и $67,11^\circ$ соответственно. Они весьма близки к значениям углов φ , ψ в состояниях 1 свободных дисахаридов (табл. 1). Далее, углы φ близки к 60° , т.е. соответствуют *gosh*-ориентации олигокона на каждом звене. Таким образом, стереохимическая специфика олигосахарида такова, что именно *gosh*-конформеры звеньев допускают оптимальное пространственное расположение всех остатков. Кроме того, самая низкоэнергетическая по невалентным взаимодействиям структура такова, что в ней оказываются сближенными атомы кислорода $\text{O5} \dots \text{O4}$ (в звене $\text{Gal}\beta 1\text{-3GlcNAc}$) и $\text{O2} \dots \text{O3}$ (в звене $\text{Fuc}\alpha 1\text{-2Gal}$) до расстояний $2,8\text{--}3,0 \text{ \AA}$, при которых возможно образование внутримолекулярных водородных связей. Тем самым в менее полярных средах, например в условиях взаимодействия с антителом, структура 11 олигосахаридной детерминанты H также дополнительно стабилизируется водородными связями.

В работе [11] представлены данные спектров ^1H - и ^{13}C -ЯМР для трисахарида $\text{Fuc}\alpha 1\text{-2Gal}\beta 1\text{-3GlcNAc}$ и для составляющих его дисахаридных звеньев, которые авторы интерпретируют в пользу предложенных ими конформаций. Однако в целом различия в химических сдвигах столь незначительны, что объяснить их стерическими возмущениями довольно рискованно. Так, авторы работы [11] объясняют смещение сигнала атома H5 фукозы в слабое поле на $0,3$ м.д. его сближением с атомом O1 галактозы. Но в этом трисахариде атом фукозы H4 также находится на расстоянии ван-дер-ваальсова касания с атомом кислорода ацетиамидной группы остатка $\beta\text{-D-GlcNAc}$, тем не менее его химический сдвиг совпадает с химическим сдвигом в свободной фукозе. На наш взгляд, интереснее обратить внимание на смещение сигнала атома C6 метильной группы остатка фукозы в более сильное поле на $-0,3$ м.д. в трисахариде $\text{Fuc}\alpha 1\text{-2Gal}\beta 1\text{-3GlcNAc}$ по сравнению с его сигналом в дисахариде $\text{Fuc}\alpha 1\text{-2Gal}$, что возможно объяснить возмущением метильной группы фукозы протоном в положении 2 остатка N -ацетилглюкозамина в найденной конформации 11 ($r(\text{C6} \dots \text{H2}) \approx 3,4 \text{ \AA}$, рис. 2).

Детерминанта Le^a. Рассмотрено шесть возможных конформаций трисахарида $\text{Gal}\beta 1\text{-3(Fuc}\alpha 1\text{-4)GlcNAc}$ с учетом двух оптимальных конформе-

Геометрические и энергетические параметры оптимальных конформеров
трисахарида Le^a — Gal β 1-3(Fuc α 1-4)GlcNAc

Идентификаторы конформеров *	Углы вращения ϕ , ψ (град) в звеньях		U	** 1-3
	Gal β 1-3GlcNAc	Fuc α 1-4GlcNAc		
11	56, 0	60, 34	-14,6	-7,5
12	54, 12	-7, -28	-11,5	-5,0
13	54, 20	42, 193	-10,8	-4,1
21	-42, -20	58, 41	-11,6	-5,3
22	-31, -20	-14, -26	-11,0	-5,3
23	-34, -26	46, 190	-6,3	-2,0

* Первая цифра числового идентификатора соответствует номеру состояния звена Gal β 1-3GlcNAc, вторая — номеру состояния звена Fuc α 1-4GlcNAc в табл. 1.

** U_{1-3} — энергия взаимодействия между концевыми остатками галактозы и фукозы в трисахариде.

ров звена Gal β 1-3GlcNAc и трех — звена Fuc α 1-4GlcNAc (табл. 3). Во всех шести оптимальных конформациях детерминанты Le^a какие-либо невалентные отталкивания между концевыми остатками фукозы и галактозы не возникают и энергетическая разница между конформерами (табл. 3) связана прежде всего с различиями в энергиях ближних взаимодействий в дисахаридных звеньях, а также в энергиях дисперсионного притяжения концевых остатков. Обе эти составляющие общей энергии минимальны в конформации 11, в которой представлены самые предпочтительные состояния дисахаридных звеньев Gal β 1-3GlcNAc и Fuc α 1-4GlcNAc (табл. 1). В этой структуре (рис. 3) остатки фукозы и галактозы располагаются примерно параллельно друг другу на расстояниях ван-дер-ваальсовых контактов и энергия дисперсионного притяжения между ними составляет -7,5 ккал/моль. Вместе с тем, несмотря на дополнительные взаимодействия в трисахариде, углы вращения ϕ и ψ в дисахаридных звеньях близки к углам вращения в состояниях 1 самих дисахаридов (табл. 1).

То обстоятельство, что структура 11 не менее чем на 3 ккал/моль ниже по энергии по сравнению с остальными пятью конформерами, указывает на ее подавляющий вклад в конформационное равновесие в водной среде трисахарида. Этот вывод остается в силе, когда мы учитываем и относительную энтропию конформеров. С учетом этого фактора статистический вес конформера 11 составляет 95%. Таким образом, невалентные взаимодействия выделяют в олигосахаридной детерминанте Le^a (как и в случае детерминанты H) только одну пространственную структуру с *gosh*-ориентацией остатков агликона на каждом дисахаридном звене ($\phi \sim 60^\circ$).

Обратим внимание, что рассматриваемый детерминантный трисахарид Le^a является примером олигосахаридной структуры с внутренним гидрофобным ядром, образованным контактами неполярных групп остатков, в данном случае контактами протонов связей C1—H3, C5—H5 и метильной группы фукозы с оксиметильной группой, протоном H2, а также с кислородом O5 кольца галактозы (рис. 3). Вместе с тем все гидроксильные группы располагаются во внешней сфере трисахарида Le^a .

Детерминанта Le^b . При оптимизации энергии конформаций детерминантного тетрасахарида Le^b Fuc α 1-2Gal β 1-3(Fuc α 1-4)GlcNAc были учтены результаты, полученные для составляющих его трисахаридов (табл. 2 и 3). Состояние 2 (табл. 1) звена Gal β 1-3GlcNAc с *транс*-ориентацией агликона, допустимое для фрагмента Gal β 1-3(Fuc α 1-4)GlcNAc (Le^a), в целом тетрасахариде нереально, поскольку оно запрещено для трисахаридного звена Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc (H) (табл. 2), т. е. звено Gal β 1-3GlcNAc в структуре Le^b может принимать только одну конформацию с углами вращения $\phi \sim 60^\circ$ и $\psi \sim 0^\circ$. Как и для рассмотренных ранее двух детерминантных трисахаридов H и Le^a , в олигосахариде со специфичностью Le^b самой низкоэнергетической оказывается конформация 111 с оптималь-

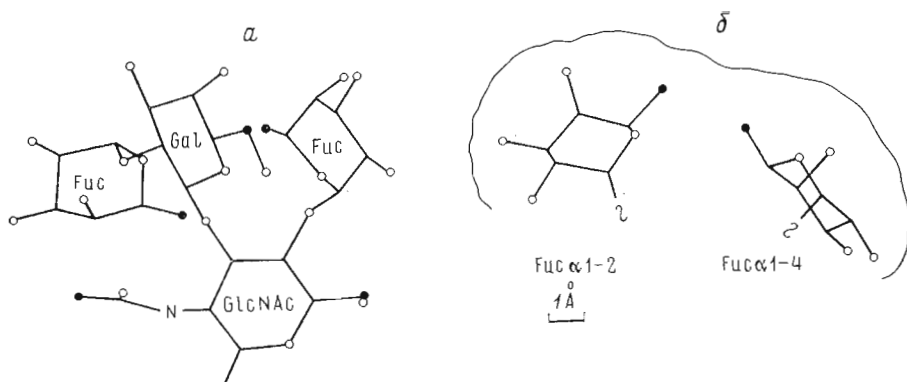


Рис. 4. *a* — молекулярная модель пространственной структуры детерминантного тетрасахарида со специфичностью Le^b (Fuc α 1-2)Gal β 1-3(Fuc α 1-4)GlcNAc; *b* — предполагаемая форма связывания двух остатков фукозы детерминанты Le^b в активном центре антигена

ными как по энергии, так и энтропии состояниями дисахаридных звеньев (1, табл. 1). При минимизации энергии конформера 111 получены следующие углы вращения φ , ψ : 53, 22° в звене Fuc α 1-2Gal, 60, 0° — в Gal β 1-3GlcNAc и 59,34° — в Fuc α 1-4GlcNAc. Из дополнительных взаимодействий между углеводными остатками, которые возникают в тетрасахаридной цепи, укажем на небольшую энергию дисперсионных взаимодействий между концевыми остатками фукозы ($\sim -1,5$ ккал/моль), поскольку в конформации 111 метильные группы двух фукоз оказываются в ван-дер-ваальсовом касании ((C6'...C6)=3,6 Å). В целом статистический вес этого конформера, определенный с учетом его энтропии, в водном растворе должен составлять не менее 95%.

Для звеньев Fuc α 1-2Gal и Fuc α 1-4GlcNAc олигосахаридной детерминанты Le^b экспериментально определены константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{C-H}}$ для фрагментов C1-O-C2'-H2' и C1-O-C4'-H4', равные 5 и 3,5 Гц [11] соответственно. Эти константы непосредственно определяются углами вращения ψ , и по кривой зависимости величины $^3J_{\text{C-H}}$ от двугранного угла вращения, предложенной Перлиным с соавт. [16], они соответствуют углам ψ 10 и 40°. К этим экспериментальным значениям углов ψ близки найденные углы в конформации 111 тетрасахарида Le^b : в звене Fuc α 1-2Gal ψ равен 22°, в Fuc α 1-4GlcNAc ψ 34°.

Таким образом, детерминантный тетрасахарид Le^b в растворе может существовать только в одной оптимальной конформации 111 (рис. 4). В этой структуре на всех звеньях представлены конформеры с *gosh*-ориентацией агликона ($\varphi \sim 60^\circ$). Отсюда видно, что в случае разветвленного олигосахарида Le^b при учете только невалентных взаимодействий и энтропии конформационных состояний получены результаты, близкие к результатам работы [11], авторы которой исходят из основополагающей роли в определении конформаций углеводных цепей экзаномерного эффекта и заведомо принимают во внимание единственные *gosh*-конформеры дисахаридных звеньев. Результаты данной работы показывают, что структуры со значениями углов φ (C1-O) $\sim 60^\circ$ прежде всего оптимальны по невалентным взаимодействиям, и абсолютизация роли экзаномерного эффекта, особенно в водной среде, является излишней.

Обратим внимание на характерные черты структуры детерминантного тетрасахарида Le^b (рис. 4). Она довольно плоская, так как все четыре углеводных остатка располагаются приблизительно на одном уровне. В ней явно обозначено гидрофобное ядро с неполярными контактами протонов C-H-связей и метильных и оксиметильных групп остатков, тогда как все гидроксильные группы, прежде всего остатков фукозы и галактозы, находятся во внешней сфере и образуют гидрофильную оболочку молекулы. Для межмолекулярных взаимодействий наиболее доступны противоположно расположенные (относительно дисахаридного звена Gal β 1-3GlcNAc) остатки фукозы, которые являются поэтому самыми важными функцио-

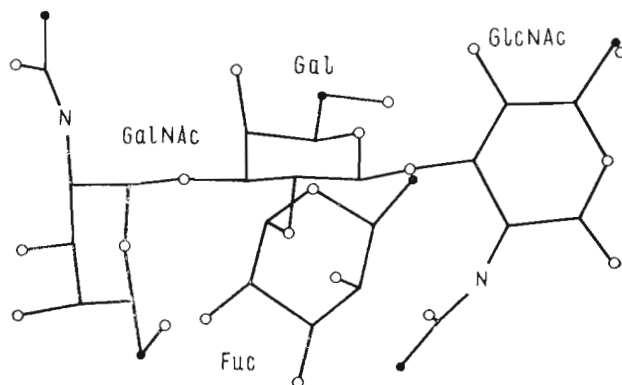


Рис. 5. Молекулярная модель тетрасахарида со специфичностью A GalNAc α 1-3(Fuc α 1-2)Gal β 1-3GlcNAc

нальными остатками детерминанты Le^b . Исходя из предложенной пространственной структуры этого олигосахарида, можно считать, что в активном центре антитела, взаимодействующего с гликопротеином со специфичностью Le^b , имеются два пространственно разделенных локуса для связывания указанных остатков фукозы (это схематически также показано на рис. 4) и именно взаимодействия с двумя фукозами в данном случае определяют специфичность узнавания в системе антиген — антитело. Возможно, что в таком комплексе гидроксильные группы остатков фукозы образуют межмолекулярные водородные связи, а их метильные группы участвуют в гидрофобных взаимодействиях. Интересно, что размеры найденной конформации детерминанты Le^b (длина со стороны двух остатков фукозы, а также галактозы (см. рис. 4a) с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов составляет 15 Å, ширина 6,5 Å) почти соответствуют размерам полостей связывания, найденных в рентгеноструктурном анализе Fab-фрагментов иммуноглобулинов [17].

Из конформационного анализа олигосахаридов, определяющих групповую специфичность Le^a и Le^b , а также H , следует, что они являются конформационно-детерминированными структурами. Это свойство, по-видимому, характерно и для других олигосахаридных детерминант. Покажем это на примере тетрасахарида с специфичностью A : GalNAc α 1-3(Fuc α 1-2)Gal β 1-3GlcNAc [1]. Данный олигосахарид также включает в себя трисахарид со специфичностью H (тип 1) — Fuc α 1-2Gal β 1-3GlcNAc, для которого, как было показано, возможна только одна конформация (11). В этом случае положение иммунодетерминантного остатка α -D-GalNAc однозначно определяется из рассмотрения его невалентных взаимодействий с указанным трисахаридом. Если в дисахаридном звене GalNAc α 1-3Gal допустимы две оптимальные конформации с углами вращения ϕ , ψ -60° , -60° и 20° , 30° , то в поле трисахаридной детерминанты H вторая ориентация концевого остатка N-ацетилгалактозамина становится запрещенной из-за недопустимого сближения с остатком фукозы. Отсюда следует, что и детерминанту A можно описать только одной пространственной структурой, в которой максимально доступна для межмолекулярных контактов оказывается ацетамидная группа концевого N-ацетилгалактозамина (рис. 5), что указывает на ее важность для специфичности типа A .

Таким образом, из проведенного конформационного анализа можно заключить, что конформационная жесткость характерна для антигенных олигосахаридов с групповой специфичностью AVH и Le . Вполне вероятно, что эта особенность олигосахаридных детерминант является важным фактором в процессах узнавания и взаимодействия с антителами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Watkins W. M. Glycoproteins, BBA Library, 1972, v. 5, part B, p. 830–891.
2. Derevitskaya V. A. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, № 1, p. 89–106.
3. Липкинд Г. М., Веровский В. Е., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1982, т. 8, № 7, с. 954–962.

4. Липкин Г. М., Веровский В. Е., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1982, т. 8, № 7, с. 963-970.
5. Веровский В. Е., Липкин Г. М., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 2, с. 254-265.
6. Липкин Г. М., Веровский В. Е., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 9, с. 1269-1284.
7. Scott R. A., Scheraga H. A. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 8, p. 3054-3068.
8. Tvaroška I., Bleha T. Tetrahedron Lett., 1975, № 4, p. 249-252.
9. Zimmerman S. S., Scheraga H. A. Biopolymers, 1977, v. 16, № 4, p. 811-843.
10. Lemieux R. U. Chem. Soc. Rev., 1978, v. 7, № 4, p. 423-452.
11. Lemieux R. U., Bock K., Delbaere L. T. J., Koto S., Rao V. S. Can. J. Chem., 1980, v. 58, № 6, p. 631-653.
12. Longchambon F., Ohannessian J., Avenel D., Neuman A. Acta cryst., 1975, v. B31, № 11, p. 2623-2627.
13. Sheldrick B. Acta cryst., 1976, v. B32, № 4, p. 1016-1020.
14. Mo F., Jensen L. H. Acta cryst., 1975, B31, № 12, p. 2867-2873.
15. Arnott S., Scott W. E. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, № 3, p. 324-335.
16. Hamer G. K., Balza F., Cyr N., Perlin A. S. Can. J. Chem., 1978, v. 56, № 24, p. 3109-3116.
17. Deisenhofer J. Biochemistry, 1981, v. 20, № 9, p. 2361-2370.

Поступила в редакцию
12.IV.1984

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF THE DETERMINANT OLIGOSACCHARIDES OF GROUP SUBSTANCES WITH THE *Le* SPECIFICITY

VEROVSKY V. E., LIPKIND G. M., KOCHETKOV N. K.

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

Theoretical conformational analysis of the tri- and tetrasaccharides determining group specificity *Le^a*, *Le^b*, and *H* has been carried out. It is shown that these oligosaccharides are structurally rigid systems and in aqueous solution are present predominantly (statistical weight >95%) in the only conformation.