



ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 547.458:543.42.23

СТРОЕНИЕ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

*Свиридов А. Ф., Арифходжаев Х. А., Чижов О. С.,
Кочетков Н. К.*

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва*

Обзор посвящен полисахаридам, содержащим кетальносвязанные остатки пировиноградной кислоты, и обобщает данные об их строении, методах структурного анализа, свойствах и распространении.

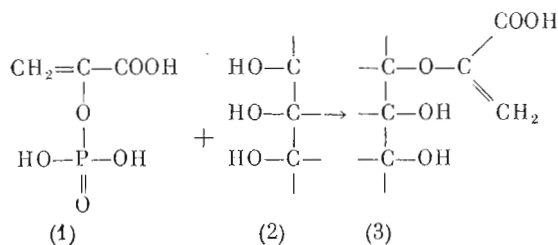
ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно изучается большая группа кислых экзополисахаридов, в состав которых входит связанная кетальной связью пировиноградная кислота. Остатки этой кислоты придают полисахаридам ряд свойств, благодаря которым некоторые из них нашли применение в промышленности и медицине (например, агар, полисахарид из *X. campestris*, К-антигены *Klebsiella* и др.). В связи с этим представляет интерес рассмотреть литературные данные о полисахаридах, содержащих остатки пировиноградной кислоты, в особенности вопросы структурной химии этих кислых биополимеров. В обзоре использована литература, опубликованная до января 1979 г.

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОСТАТКОВ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИСАХАРИДАХ

I.1. Типы замещения моносахаридов пировиноградной кислотой в полисахаридах

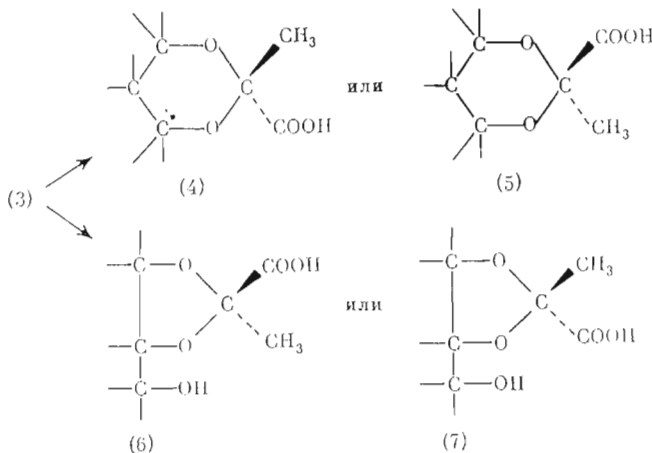
Пировиноградная кислота обнаружена в составе широкого круга микробных и растительных полисахаридов. В биосинтезе этих полисахаридов, по-видимому, первой стадией является реакция гидроксильной группы сахара (2) с фосфоенолпируватом (1), приводящая к виниловому эфиру (3) [1]:



Типы замещения моносахаридных остатков пировиноградной кислотой в полисахаридах

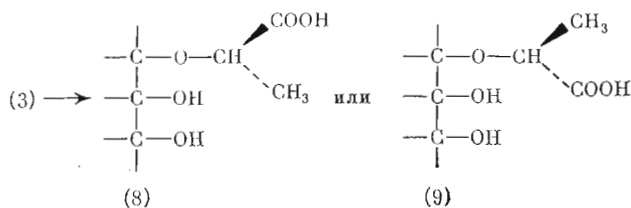
№ п.п.	Моносахарид	Положение пировиноградной кислоты	Конфигурация кетального атома углерода	Конфигурация гликозидной связи моносахарида	Источник	Литература
1	D-Галактоза	4,6	S	β	<i>E. coli</i> K 12 (S 53)	[8, 9]
				α	<i>Klebsiella</i> K 11	[10–12]
				α	» K 21	[13, 14]
		2,3 3,4	R	β	<i>R. trifolii</i> TA-1	[15]
				α	<i>C. insidiosum</i>	[16]
				β	Агар и другие полисахариды водорослей	[17]
2	D-Глюкоза	4,6	S	β	<i>Achromobacter</i> Sp.	[18]
				β	<i>Pneumococcus</i> тип IV	[19, 20]
				β	<i>S. typhimurium</i> 390 MRO-M 2	[21]
		3	S	β	<i>Klebsiella</i> K 13	[22]
				β	<i>R. meliloti</i> , <i>A. timefaciens</i>	[23, 24]
				β	<i>E. coli</i> 29 M	[25, 26]
3	N-Ацетил-D-глюкозамин	4,6	S	β	<i>E. coli</i> 36 M	[27, 28]
				β	<i>Klebsiella</i> K 36	[29]
				β	» K 7	[13, 30, 31]
		4	S	β	» K 56	[32]
				β	<i>R. trifolii</i> TA-1	[15]
				β	<i>Pneumococcus</i> , тип XXVII	[33]
4	D-Глюкуроновая кислота	2,3		β	<i>Klebsiella</i> K 1	[34, 35]
5	D-Манноза	4,6	S	β	<i>X. campestris</i>	[36, 37]
				β	<i>Klebsiella</i> K 5	[13, 38]
				β	» K 6	[39, 40]
6	L-Рамноза	3,4		β	» K 32	[41]
				β	» K 70	[42]
				β	» K 72	[43]

Виниловый эфир (3) может реагировать далее с одной из соседних гидроксильных групп с образованием пяти- или шестичленных циклических кеталей пировиноградной кислоты (4–7)



Следует упомянуть, что к полисахаридам этой группы биогенетически весьма близки [1] недавно открытые [2–7] полисахариды, в состав кото-

рых входит связанная простой эфирной связью молочная кислота. Исходным соединением в их биосинтезе также является вишиловый эфир (3) [1]:



К настоящему времени в составе полисахаридов идентифицированы следующие моносахаридные остатки, связанные с пирувиллиденовой группировкой (табл. 1). Как видно из табл. 1, наиболее распространено 4,6-замещение. В качестве моносахаридов, несущих остатки пировиноградной кислоты в этом положении, чаще всего выступают *D*-галактоза, *D*-глюкоза и *D*-манноза, связанные обычно α - или β -(1 \rightarrow 3)- или (1 \rightarrow 4)-связями с *D*-глюкуроновой кислотой или реже с другим сахаром. Эти моносахариды, замещенные остатками пировиноградной кислоты в положениях 4,6, в полимерах чаще занимают терминальное положение, но могут находиться и в основной цепи. В последнем случае пируваткетали моносахаридов связаны в полимерной цепи, как правило, (1 \rightarrow 3)-связями. Моносахариды с остатками пировиноградной кислоты в других положениях (например, положения 2,3 и 3,4) встречаются значительно реже.

1.2. Определение положения остатков пировиноградной кислоты в полисахаридах

Изучение полисахаридов, содержащих остатки пировиноградной кислоты, ставит перед исследователем несколько задач разной степени сложности: обнаружение пирувиллиденовых групп и их количественное определение; идентификация или определение строения моносахаридного остатка, несущего остаток пировиноградной кислоты; локализация пирувиллиденовой группировки на моносахаридном остатке и, наконец, определение абсолютной конфигурации кетального атома углерода в остатке пировиноградной кислоты. Каждая из перечисленных задач решается своими специфическими методами.

1.2.1. Кислотный гидролиз пируваткеталей

Для качественного и количественного определения пировиноградной кислоты чаще всего применяют кислотный гидролиз с последующим количественным определением пировиноградной кислоты с помощью пируваткиназы [44] или в виде ее 2,4-динитрофенилгидразона [45]. Для качественного определения пировиноградной кислоты с помощью бумажной хроматографии широко применяются такие реактивы на оксоединения, как *n*-анизидин [46].

В большинстве случаев остаток пировиноградной кислоты легко и полностью отщепляется при непродолжительном нагревании (2–3 ч) при 100°С в 0,01–0,1 н. растворе минеральной кислоты. Наиболее лабильны 1,2-*транс*-пируваткетали (2,3-*D*-GlcU, 3,4-*L*-Rha, 2,3-*D*-Gal). 4,6-Пируваткетали обычно более устойчивы при кислотном гидролизе. Известно несколько случаев необычной стабильности 4,6-пируваткеталей сахаров к метанолизу или гидролизу в присутствии минеральных кислот. Так, например, наличие пировиноградной кислоты в полисахаридах впервые было показано выделением 4,6-кеталей *D*-галактозы и агаробиозы при метанолизе агара [47]. При частичном гидролизе в относительно жестких условиях (0,5 н. H₂SO₄, 100°С, 1 ч) полисахарида из *Klebsiella* K 11 [12, 48] образуется 4,6-О-(1'-карбоксииэтилиден)-*D*-галактоза и ряд олигосаха-

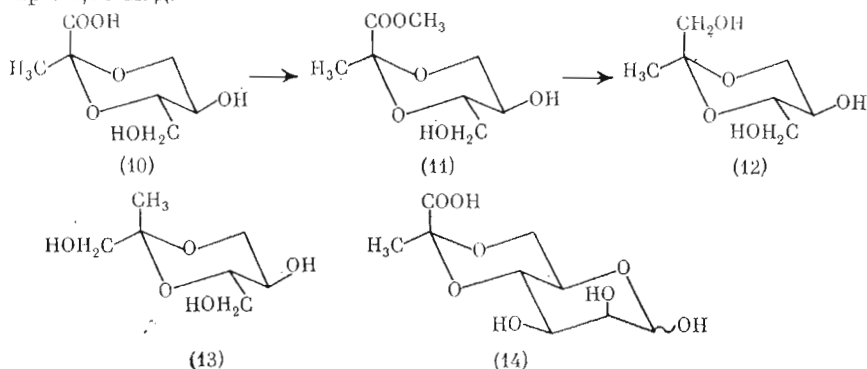
ридов, в состав которых входят остатки пировиноградной кислоты. Аналогично при гидролизе полисахарида из *C. insidiosum* были выделены 4,6-кетали *D*-галактозы и некоторых олигосахаридов [16]. Ряд олигосахаридов с остатками пировиноградной кислоты был получен также при гидролизе полисахаридов из *R. meliloti* [23], *E. coli* 36 М [27], *E. coli* К 12 [9] и других микроорганизмов. Однако, поскольку гидролиз пируватсодержащих полисахаридов проводился в несравнимых условиях, а прямые исследования относительной устойчивости пируваткеталей в зависимости от структуры моносахарида, его положения и типа связи в полисахаридной цепи не проводились, сделать строгие выводы на этот счет пока не представляется возможным.

1.2.2. ЯМР-спектроскопия в идентификации и определении абсолютной конфигурации пируваткеталей сахаров

Удобным методом идентификации и количественного определения пировиноградной кислоты в полисахаридах является ПМР-спектроскопия. Наличие синглета от метильной группы в области 1,4—1,6 м.д. (δ) служит надежным признаком присутствия в полисахаридах остатка пировиноградной кислоты [49]. Сигналы метильных групп *L*-рамнозы или *L*-фукозы, встречающихся в этих полисахаридах, лежат в более сильном поле ($\sim 1,3$ м.д.) и проявляются в виде дублета с $J \approx 7 \sim 8$ Гц, сигналы метильных групп *O*- или *N*-ацетилированных моносахаридов находятся в более слабом поле ($\sim 2,0$ м.д.). Таким образом, сигнал метильной группы пировиноградной кислоты находится в неперекрывающейся области и может быть легко идентифицирован. Сравнение его интегральной интенсивности с интегральной интенсивностью сигналов ^1H или других групп позволяет определить количество остатков пировиноградной кислоты на повторяющееся звено полисахарида [29, 33, 35].

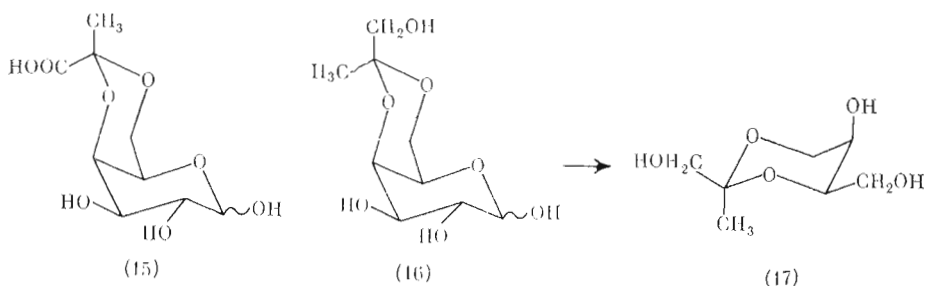
Положение сигнала метильной группы пировиноградной кислоты в спектре ПМР полисахаридов мало изменяется в зависимости от природы и положения моносахарида, несущего этот остаток, а также конфигурации гликозидной связи [9, 12, 14, 16, 22, 27, 34, 38, 43, 49—52].

С помощью ПМР-спектроскопии была сделана попытка определить конфигурацию кетала в 4,6-*O*-(1'-карбокситилен)-*D*-галактозе из агара и полисахарида *C. insidiosum* [53] и соответствующего производного *D*-маннозы из полисахарида, продуцируемого *X. campestris* [54]. При распаде последнего полисахарида по Смитсу с последующим гидролизом образуется 1,3-*O*-(1'-карбокситилен)-*L*-эритрит (10). Обработкой диазометаном это соединение было превращено в эфир (11) и далее восстановлено в 1,3-*O*-оксизопропилиден-*L*-эритрит (12). В спектре ПМР последнего производного (12) сигнал метильной группы появлялся при 1,86 м.д. (σ), в то время как в стереоизомере (13), структура которого была надежно установлена ранее, резонанс метильной группы проявляется при 1,95 м.д.



Таким образом, выделение соединения (10) из полисахарида *X. campestris* показывает, что 4,6-О-(1'-карбоксииэтилиден)-*D*-манноза (14) в своей наиболее стабильной конформации содержит экваториальную *S*-метильную группу по отношению к 1,3-диоксановому кольцу [(*S*)-конфигурация кетального атома углерода] [55].

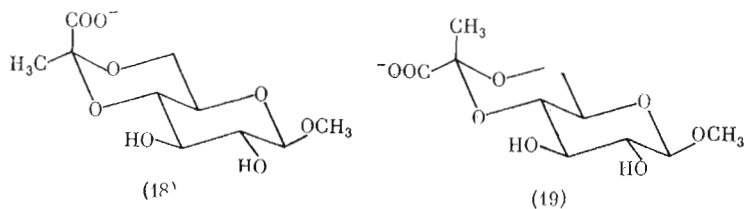
4,6-О-(1'-карбоксииэтилиден)-*D*-галактоза (15) из агара и полисахарида из *C. insidiosum* [16] также содержит экваториальную *S*-метильную группу, но кетальный атом углерода имеет противоположную (*R*)-конфигурацию [53], что было показано с помощью ПМР-спектроскопии соединения (17) и соответствующего изомера, полученного из производного (15).



Таким образом, сочетание ПМР-спектроскопии и химических методов делает возможным идентификацию и количественное определение пирувата в полисахаридах, а также определение абсолютной конфигурации кетальной связи пировиноградной кислоты по крайней мере для терминальных 4,6-замещенных остатков *D*-глюкозы, *D*-галактозы и *D*-маннозы.

Спектроскопия ^{13}C -ЯМР пока не нашла широкого применения в определении строения пируватсодержащих полисахаридов. До настоящего времени в литературе обсуждались только спектры полисахаридов из *Pneumococcus*, тип XXVII [33], *Klebsiella* К 5 и К 36 [55], частично для полисахаридов из *Klebsiella* К 32 [41] и К 70 [42]. В этих работах отмечалось, что сигнал метильной группы кетала пировиноградной кислоты находится в области 25 м. д., в то время как сигнал атома $\text{C}_{(6)}$ *L*-рамнозы располагается при 18 м. д., *N*-ацетильной группы — при 23,4 м. д., а *O*-ацетильной — при 20,8 м. д.

Недавно было установлено, что положение сигнала метильной группы в пируваткеталах полисахаридов сильно зависит от ее ориентации [56, 57].



Сигнал метильной группы, занимающей экваториальное положение в соединении (18) (*S*-конфигурация), появляется при 25,5 м. д. (1,55 м. д. ^1H), при аксиальном положении (19) (*R*-конфигурация) — при 17,5 м. д. (1,6 м. д. ^1H). В полисахариде *Pneumococcus* тип XXVII сигнал от *S*-метильной группы появляется при 25,79 м. д.; следовательно, она занимает экваториальное положение (*S*-конфигурация) [56]. Аналогичное положение сигнала $\text{C}-\text{CH}_3$ -группы в остатке пировиноградной кислоты было обнаружено в случае полисахаридов из *Klebsiella* К 5, К 6, К 21, К 35, К 36 и К 56, *X. campestris*, *R. trifolii* и *R. meliloti* [57]. Хотя сигнал

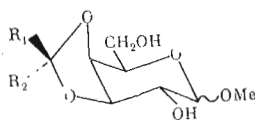
Таблица 2

Изменения в химических сдвигах в спектре ^{13}C -ЯМР атомов углерода остатка β -D-глюкозамина олигосахаридов (20) и (21)

Соединение	Атом углерода в остатке D-GlcNAc p			
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Me-4,6-бензилиден- β -D-Glc p	72,9	80,3	65,9	68,3
Me- β -D-Glc p	76,9	70,7	76,8	61,9
Δ	+4,0	-9,6	+10,9	-6,4
(20)	72,2	77,5	65,4	66,9
(21)	74,9	71,0	76,8	61,7
Δ	+2,7	-6,5	+11,4	-5,2

Таблица 3

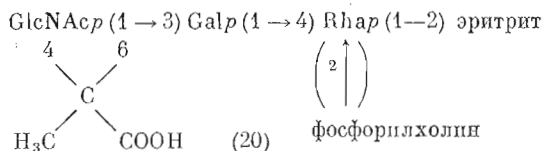
Химический сдвиг некоторых атомов углерода в 3,4-замещенных кеталах D-галактопиранозы



Соедине- ние	R ₁	R ₂	Конфигура- ция кеталь- ного атома углерода	^1H C— $\underline{\text{CH}}_3$	^{13}C C— $\underline{\text{CH}}_3$
(1)	Me	CH ₂ OAc	R	1,50	23,5
(2)	CH ₂ OAc	Me	S	1,35	22,2
(3)	Me	CH ₂ OH	R	1,88	23,5
(4)	CH ₂ OH	Me	S	1,73	21,8

аксиальной метильной группы в производных пировиноградной кислоты и находится в области резонанса CH_3 -групп 6-дезоксигексоз, его легко определить по наличию в спектре нативного полисахарида резонанса углерода карбоксильной группы в области 170 м. д. и по исчезновению обоих сигналов в спектре после удаления остатков пировиноградной кислоты.

Кроме того, анализ спектров ^{13}C -ЯМР пируватсодержащих полисахаридов и продуктов их мягкого гидролиза (со снятием остатков пировиноградной кислоты) иногда позволяет надежно идентифицировать и положение кетала пировиноградной кислоты. Так, например, при распаде по Смитту полисахарида из *Rhizosoccus* тип XXVII с хорошим выходом образуется олигосахарид (20) [56]:



В спектре ^{13}C -ЯМР этого олигосахарид (20) и его производного (21), не содержащего остатков пировиноградной кислоты, легко идентифицировать сигналы всех кольцевых атомов углерода, что позволяет надежно установить характер замещения моносахарида пировиноградной кислотой (табл. 2). Для производных 3,4-пируваткеталей моносахаридов разница в положении резонанса CH_3 -группы не столь заметна [58] (табл. 3).

Таким образом, спектроскопические методы (^1H и ^{13}C) позволяют надежно идентифицировать и определить количественно остатки пировиноградной кислоты в полисахаридах. В отдельных случаях [53, 54], особенно с применением ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, удается установить и конфигурацию кеталя пировиноградной кислоты [56, 57].

1.2.3. Определение природы моносахарида и типа связи с ним остатка пировиноградной кислоты

Положение пирувилденевого остатка в моносахаридах определяется с помощью обычных методов химии полисахаридов: метод периодатного окисления, метилирования и др. Рассмотрим решение этой задачи на примере некоторых полисахаридов. Для полисахарида из *Streptococcus pneumoniae*, тип XXVII [33], была предложена структура повторяющегося звена, показанная ниже [24]. Среди продуктов гидролиза метилированного полисахарида не было обнаружено каких-либо *O*-метильных эфиров глюкозамина, т. е. этот моносахарид полностью замещен и, следовательно, именно с ним связан остаток пировиноградной кислоты. Распад полисахарида по Смиту приводит с 90%-ным выходом к олигосахариду (20). Сочетание различных методов структурного анализа (периодатное окисление, метилирование, гидролиз) позволило надежно установить строение этого олигосахарида и определить положение остатка пировиноградной кислоты в глюкозамине [33]. Окончательно строение этого замещенного моносахарида, включая конфигурацию кетального атома углерода, было установлено с помощью ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии [56].

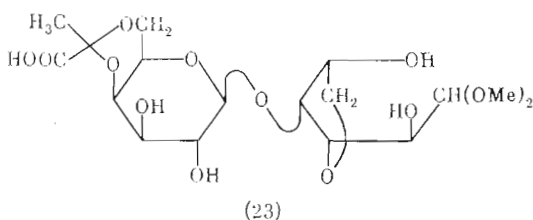
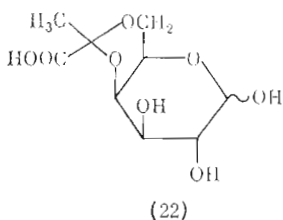
Строение экзополисахаридов, продуцируемых *Achromobacter* sp. [18], было определено главным образом методом метилирования. В метанолизате метилированного полисахарида были обнаружены 2,4,6-три-*O*-метил-*D*-глюкоза и 2-*O*-метил-*D*-галактоза примерно в равном отношении. Наряду с этим в полисахаридах, где остатки пировиноградной кислоты частично удалены гидролизом, возрастает количество 2,4,6-три-*O*-метил-*D*-галактозы. Эти данные позволили однозначно определить природу моносахаридного остатка (*Galp*) и положение 4,6 остатка пировиноградной кислоты. Строение других пируватсодержащих полисахаридов устанавливали аналогично.

II. СТРОЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Так как кетальная связь остатка пировиноградной кислоты устойчива только в щелочной среде, а выделение полисахаридов часто включает в себя кислотную обработку (например, катионитами), идентификация моносахарида, несущего пировиноградную кислоту, определение места связи в моносахаридах, природа моносахаридного остатка и его положение в цепи представляют собой достаточно трудную задачу. Лабильность пируваткеталей в условиях выделения полисахаридов, вероятно, может объяснить противоречия в структурах, встречающиеся в литературе при описании одного и того же полисахарида, в особенности в ранних работах. Пируватсодержащие полисахариды были обнаружены у многих микроорганизмов и низших растений, в морских водорослях, у бактерий родов *Pneumococcus*, *Xanthomonas*, *Corynebacterium*, *Klebsiella* и др. С улучшением техники выделения лабильных соединений список видов микроорганизмов, продуцирующих пирувилденсодержащие полисахариды, постоянно расширяется.

II.1. Полисахариды красных морских водорослей

Исторически полисахариды морских водорослей были первыми, в которых обнаружили моносахариды, несущие присоединенную кетальной связью пировиноградную кислоту [47]. При метанолизе агара были выделены соединения (22) и кристаллическая кислота состава $C_{14}H_{21}O_9(OCH_3)_2COOH$, представляющая собой диметилацеталь 4-O-(4',6'-1''-карбоксетилиден)- β -D-галактопиранозил - 3,6 - ангидро-L-галактозы (23):



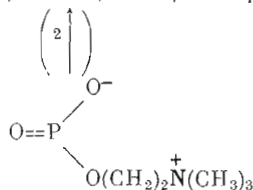
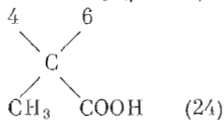
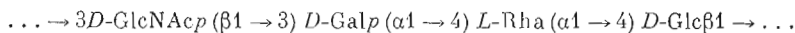
Позже подобные производные были обнаружены в λ -каррагенане [58, 59], других агарифитах [60, 61] и водорослях [46, 62, 63]. Относительное содержание пировиноградной кислоты в этих полисахаридах невелико (~1%), поэтому выяснить связь между количеством карбоксетилиденгалактозных звеньев и свойствами полисахаридов не представлялось возможным, хотя и высказывалась мысль о возможном влиянии остатков пировиноградной кислоты на гелеобразующую способность [47].

II.2. Полисахариды пневмококков (род *Pneumococcus*)

Среди большого числа сравнительно хорошо изученных капсульных полисахаридов пневмококков обнаружены лишь два, в состав которых входят остатки пировиноградной кислоты, а именно полисахариды серотипов IV и XXVII.

Капсульный полисахарид типа IV содержит D-галактозу, D-галактозамин, D-маннозамин, L-фукозамин и пировиноградную кислоту в молярном отношении 3:3:2:3:3 [19, 64—67]. Остатки пировиноградной кислоты связаны исключительно с D-галактозой в положениях 2 и 3, чем, вероятно, и объясняется легкость гидролиза этого остатка [20]. Остаток D-галактозы с пировиноградной кислотой в качестве заместителя может занимать терминальное положение или входить в основную цепь (1→4-связь) [19]. Полная структура этого полисахарида не установлена.

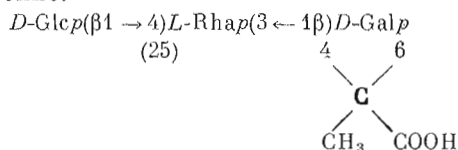
В состав капсульного полисахарида типа XXVII входят D-глюкоза, L-рамноза, D-галактоза и D-глюкозамин, а также O-ацетильная группа, фосфорилхолин [68, 69] и пировиноградная кислота [66]. Структурный анализ этого полисахарида привел к следующему строению повторяющегося звена [33]:



Положение O-ацетильной группы в этом полисахариде пока не определено.

II.3. Полисахариды коринебактерий (род *Corynebacterium*)

Внеклеточные полисахариды патогенных для растений микроорганизмов рода *Corynebacterium* содержат галактозу, глюкозу, фукозу (или рамнозу), а в качестве кислых компонентов — глюкуроновую и пировиноградную кислоты [16, 70]. Так, при частичном гидролизе внеклеточного полисахарида из *C. insidiosum* были выделены моно- и трисахарид, содержавшие остаток пирувата [16]. Для моносахарида была установлена структура 4,6-О-(1'-карбоксиэтилиден)-D-галактозы (11), а трисахарид имел следующее строение:



Подобные кислые моно- и олигосахариды были обнаружены в полисахаридах *C. michiganense* и *C. sepedonicum* [16]. Близкие по структуре кислые полисахариды, ковалентно связанные с пептидогликаном клеточной стенки, были выделены из *C. poinsettiae* и *C. betae* и содержали рамнозу, глюкуроновую кислоту, галактозу, маннозу и пировиноградную кислоту, вероятно связанную с остатками галактозы [71]. Большое количество коринебактерий было обнаружено в сточных водах заводов, вырабатывающих крахмал [72]. Эти виды коринебактерий также продуцировали внеклеточные полисахариды, в состав которых входили D-манноза, D-галактоза, D-глюкоза, D-глюкуроновая и пировиноградная кислоты в различных соотношениях.

II.4. Полисахариды бактерий рода ксантомонас (род *Xanthomonas*)

При выращивании на синтетической среде в аэробных условиях грамотрицательные бактерии рода *Xanthomonas* продуцируют значительное количество внеклеточного полисахарида (ксантан), который нашел широкое практическое применение. Растворы этого полисахарида обладают необычными физико-химическими свойствами: псевдопластичностью [73], аномальным изменением вязкости с температурой [74], способностью образовывать гели с другими полисахаридами, например галактоманнанами [75, 76]. Аналогичные по свойствам полисахариды, также содержащие остаток пировиноградной кислоты, продуцируются *Arthrobacter* sp. [76, 77].

Внеклеточные полисахариды, продуцируемые большинством видов *Xanthomonas*, содержат в своем составе пировиноградную кислоту, D-глюкозу, D-маннозу, D-глюкуроновую кислоту и некоторые другие моносахариды (см. табл. 4) [78—80].

Наиболее изучен полисахарид, продуцируемый *X. campestris*. Первоначально из-за несовершенства методики исследования этому полисахариду приписывалось неправильное строение [81, 82]. Полисахарид содержит D-глюкозу, D-маннозу, D-глюкуроновую кислоту, связанную кетальной связью пировиноградную кислоту и О-ацетильную группу [83]. При периодатном окислении, последующем восстановлении NaBH₄ и мягком кислотном гидролизе образуется 1,3-О-(1'-карбоксиэтилиден)-L-эритрит [83, 84]. На основании этого было сделано ошибочное заключение, что остаток пировиноградной кислоты связан в полимере 4,6-кетальной связью с D-глюкозой. Однако такой же замещенный эритрит может получиться и из соответствующего производного D-маннозы. Путем встречного синтеза и с помощью ПМР-спектроскопии было показано [54], что метильная группа в 1,3-диоксановом цикле 1,3-О-(1'-карбоксиэтилиден)-L-эритрита, а следовательно, и в нативном моносахариде занимает экваториальное положение. Было также показано, что ацетильная группа присоединена к О-6 остатка D-маннозы [85].

Таблица 4

Моносахаридный состав внеклеточных полисахаридов некоторых видов *Xanthomonas* [78—80]

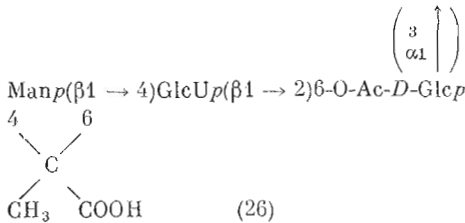
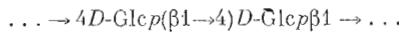
№ п.п.	Микроорганизм	Содержание пировиноградной кислоты, %	Углеводы			
			D-Glc	D-Man	D-GlcU	другие
1	<i>X. hederæ</i>	6,8—7,4	+	+	+	—
2	<i>X. phaseoli</i>	6,3—7,4	+	+	+	—
3	<i>X. campestris</i>	3,0—4,2	+	+	+	—
4	<i>X. carotæ</i>	6,3	+	+	+	—
5	<i>X. malvacearum</i>	7,1	+	+	+	—
6	<i>X. papavericola</i>	5,2	+	+	+	+
7	<i>X. translucens</i>	1,2—4,3	+	+	+	+
8	<i>X. vesicatoria</i>	1,1	+	+	+	D-Gal

Таблица 5

Содержание пировиноградной кислоты во внеклеточных полисахаридах бактерий рода *Rhizobium* [66, 99]

Микроорганизм	Пировиноградная кислота, %	Микроорганизм	Пировиноградная кислота, %
<i>R. meliloti</i>	4,7—6,6	<i>R. leguminosarum</i>	13,1—15,1
<i>R. trifolii</i>	8,8—15,0	<i>R. phaseoli</i>	11,1—14,1
<i>R. radicum</i>	7,8		

Противоречивые данные, приведенные в ранних работах [74, 78—85], были позже пересмотрены, что привело к следующей структуре повторяющегося звена внеклеточного полисахарида из *X. campestris* [36, 37]:



Аналогичный по составу полисахарид был также выделен из *X. oryzae* [86] и *X. stewarti* [87].

Ранние попытки связать перечисленные выше физико-химические свойства полисахаридов из *Xanthomonas* с их строением успеха не имели [88, 89]. Однако позже [90] было показано, что за поведение полисахарида в растворе в первую очередь ответственны процессы денатурации и ренатурации. По данным электронной микроскопии, полисахарид представляет собой двойную или тройную спираль или свернут в кольцо. Природа ассоциации между цепями и место боковой цепи из трех моносахаридных остатков в этих процессах пока не установлены [90]. Необходимо также отметить, что бактерии рода *Xanthomonas* относятся к фитопатогенным микроорганизмам. Откладывая большие количества слизи в порах растений, они препятствуют тем самым течению через них жидкости [91].

II.5. Полисахариды бактерий рода ризобиум (*Rhizobium*)

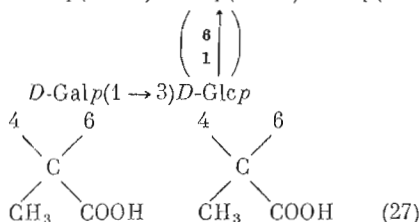
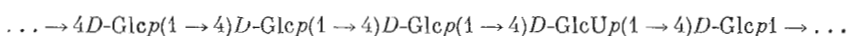
Бактерии рода ризобиум играют важную роль в фиксации атмосферного азота путем инфицирования корней бобовых растений и образования клубеньков, из которых связанный азот транспортируется в растение [92—94]. Приводятся доказательства того, что специфичность взаимо-

действия между видами *Rhizobium* и их растениями-хозяевами определяется капсульными полисахаридами бактерий [95, 96]. Установлено также, что серологическая специфичность микроорганизмов этого рода, используемая для их идентификации, зависит от структуры их полисахаридов [65, 66].

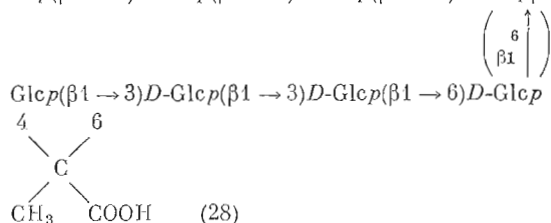
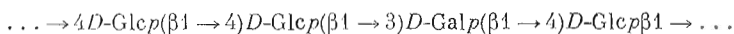
В составе внеклеточных полисахаридов, продуцируемых этими бактериями, были обнаружены *D*-глюкоза, *D*-манноза, 4-*O*-метил-*D*-галактоза, *D*-галактуроновая и *D*-глюкуроновая кислоты и другие моносахариды [97, 97а, 98], а также остатки пировиноградной кислоты и *O*-ацетильные группы [66, 99] (табл. 5).

Остатки пировиноградной кислоты были обнаружены также в полисахаридах других видов *Rhizobium* [100—104].

К настоящему времени установлено строение двух внеклеточных полисахаридов *Rhizobium*. Полисахариды, продуцируемые *R. leguminosarum*, *R. phaseoli* и *R. trifolii*, содержат *D*-глюкозу, *D*-галактозу, *D*-глюкуроновую и пировиноградную кислоты и *O*-ацетильные группы в соотношении, примерно равном 5 : 2 : 1 : 2 : 3 [104]. Методом метилирования было показано, что эти полисахариды содержат два остатка пировиноградной кислоты на повторяющееся звено, которые связаны с различными моносахаридами [104]. Это было впоследствии подтверждено на примере полисахарида, продуцируемого *R. trifolii* TA-1 [15]:



Внеклеточные полисахариды *R. meliloti* и близкого вида *Agrobacter tumefaciens* содержат *D*-глюкозу, *D*-галактозу, пировиноградную кислоту и *O*-ацетильные группы в соотношении 6 : 1 : 1 : 1,5. Для них было установлено следующее строение [23, 24]:

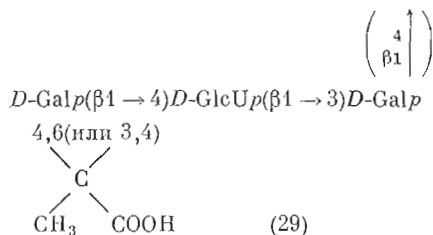


Как видно из приведенных структур, оба полисахарида (27, 28) имеют ряд общих элементов: много (1→4)-связанных остатков *D*-глюкозы, 4,6-замещенный остаток *D*-глюкозы, остаток *D*-глюкозы, замещенный пировиноградной кислотой, и т. д. Но в то же время есть и существенные различия, которые и обуславливают разницу в их серологической активности [65, 66]. Так, удаление остатков пировиноградной кислоты в полисахаридах *Rhizobium* приводит к подавлению серологической реакции с гомологичной антисывороткой [65, 66, 101, 102], увеличивая в то же время число и интенсивность перекрестных реакций с антисыворотками к различным типам пневмококков. Отмечалось, что экзополисахариды *Rhizobium* после удаления *O*-ацетильных групп, остатков пировиноградной кислоты и восстановления уроновой кислоты могут служить субстратами β-*D*-гликангидролаз [105].

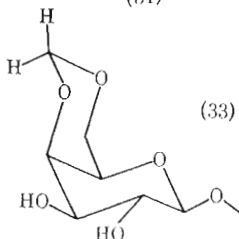
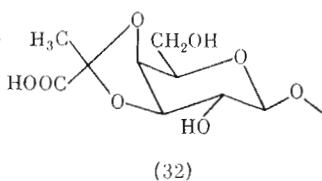
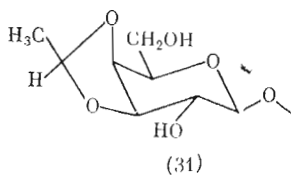
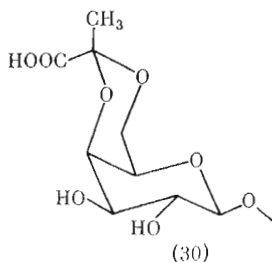
II.6. Колановые кислоты (M-антигены)

При выращивании в определенных условиях [106—109] многие штаммы *Escherichia*, *Salmonella* и *Aerobacter* продуцируют кислый полисахарид, получивший название M-антигена или колановой кислоты [110, 111]. Качественный и количественный анализ полисахаридов из разных источников показал, что все они идентичны по моносакхаридному составу и содержат *L*-фукозу, *D*-галактозу, *D*-глюкозу и *D*-глюкуроновую кислоту в соотношении 2 : 2 : 1 : 1 [112]. Наряду с этим M-антигены содержат остатки пировиноградной кислоты, *O*-ацетильные и другие группы. При частичном гидролизе или автогидролизе полисахаридов из разных источников образуются одинаковые олигосахариды: β -глюкозилфукоза, 3-*O*-глюкуронозилгалактоза и др. [113]. Ранние работы по определению структуры M-антигена суммированы в работе Людеритца [114].

При дальнейшем изучении [8, 9] было показано, что остаток пировиноградной кислоты связан с терминальной *D*-галактозой 4,6-*O*-алкилиденной связью, причем метильная группа в этом соединении занимает экваториальное положение [9]. Окончательно структура M-антигенов из разных источников была установлена Линдбергом и сотр. [21, 115, 116]. Было показано, что в основе структуры полисахарида лежит гексасакхаридное повторяющееся звено (29):

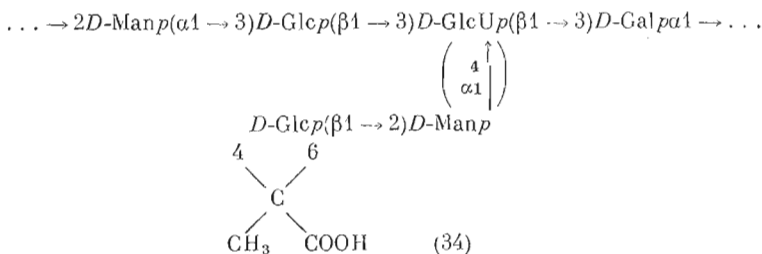


Различие в строении M-антигенов из разных источников заключается в способе замещения терминального остатка β -*D*-галактозы. В полисахариде *E. coli* K-12 (S53) *D*-галактоза замещена остатком пировиноградной кислоты в положении 4,6 (30) [8, 9], в полисахариде *S. typhimurium* 395 MRO-M-1 — этилиденной группой в положении 3,4 (31) [21, 115], в *S. typhimurium* 395 MRO-M-2 — этилиденной группой (32); в *E. coli* S20 — метилом в положении 4,6 (33) [116]:

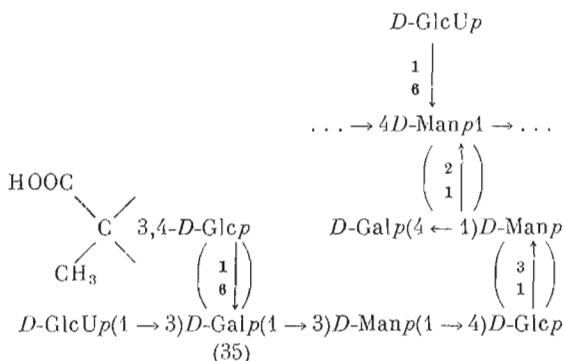


II.7. Капсульные полисахариды *Escherichia coli*

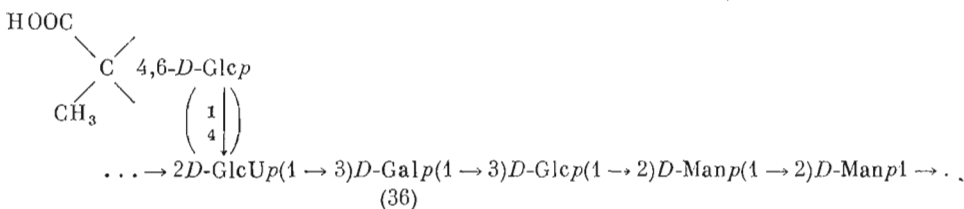
Остатки пировиноградной кислоты были обнаружены в капсульном полисахариде *E. coli* 09; K29(A):H⁻ [25, 26, 117]. Для этого полисахарида, который содержит *D*-глюкозу; *D*-маннозу, *D*-галактозу, *D*-глюкуроновую и пировиноградную кислоты в молярном отношении 2:2:1:1:1, была предложена следующая структура повторяющегося звена [25, 26]:



Для слизевого полисахарида из *E. coli* 29 M на основании данных метилирования, частичного кислотного гидролиза и деградации по Смиту была предложена другая структура повторяющегося звена [118]:



В капсульном полисахариде *E. coli* 72 M остаток пировиноградной кислоты присоединен 4,6-кетальной связью к *D*-галактозе [27], а в полисахариде *E. coli* 36 M — к *D*-глюкозе [27, 28]. Для последнего полисахарида была предложена следующая структура повторяющегося звена [28]:



II.8. Полисахариды бактерий родов *Achromobacter* и *Pseudomonas*

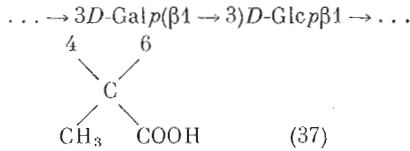
Пировиноградная кислота обнаружена во внеклеточных полисахаридах, продуцируемых видами *Achromobacter*. Полисахариды этой группы бактерий содержат только *D*-глюкозу и *D*-галактозу примерно в равном количестве, а также пировиноградную кислоту (15–17%) и *O*-ацетильные

**Моносахаридный состав некоторых групп К-антигенов
Klebsiella [123, 124]**

Моносахариды	Группы серотипов
GlcU, Gal, Glc	8*, 15, 25, 27*, 51
GlcU, Gal, Man	20, 21*, 29*, 42*, 43, 66
GlcU, Glc, Fuc	1, 54*
GlcU, Gal, Glc, Man	4, 5*, 7*, 10, 11*, 13*, 26*, 28, 30*, 31*, 33*, 35*, 39, 46*, 50, 59, 62
GlcU, Gal, Glc, Rha	12*, 18, 19, 23, 36*, 41, 45*, 55*
GlcU, Gal, Glc, Fuc	16, 58*
GlcU, Glc, Man, Rha	64*
GlcU, Glc, Man, Fuc	6*
GlcU, Gal, Glc, Man, Rha	14*
GalU, Gal, Man	3*, 49, 57*, 75

* Содержит пировиноградную кислоту.

группы. Для этих полисахаридов была предложена следующая структура повторяющегося звена [18]:



Пируватсодержащие экзополисахариды продуцируются также *Pseudomonas* PB 1 [119] и *Beijerinckia mobilis* (сем. Azotobacteriaceae) [120]. Предполагается, что в последнем случае остаток пировиноградной кислоты связан с *D*-глицеро-*D*-манногептулозой.

II.9. К-антигены бактерий рода *Klebsiella*

Бактерии рода *Klebsiella* — одна из наиболее изученных групп макроорганизмов. Они подразделяются примерно на 80 серотипов, которые различаются структурой капсульных полисахаридов [121—123]. В основе структуры этих полисахаридов лежит повторяющееся звено из 3—6 моносахаридных остатков, среди которых обнаружены *D*-глюкуроновая или реже *D*-галактуроновая кислоты, *D*-глюкоза, *D*-галактоза, *D*-манноза, *L*-рамноза и *L*-фукоза [123, 124]. Наряду с этим К-антигены *Klebsiella* часто включают в себя остатки муравьиной, уксусной и пировиноградной кислот. В полисахариде серотипа К 38 была обнаружена 3-дезоксид-*L*-глицеропентулоновая кислота [125]. Капсульные полисахариды *Klebsiella* обладают многими общими элементами структуры и по моносахаридному составу делятся на несколько групп (см. табл. 6).

Как видно из табл. 6, пировиноградная кислота обнаружена в капсульных полисахаридах серотипов 3, 5—8, 11—14, 21, 26, 27, 29—33, 35, 36, 42, 45, 46, 54, 55, 57, 58 и 64 [123, 124], т. е. более чем в 1/3 К-антигенов *Klebsiella*. Капсульные полисахариды *Klebsiella*, обладающие общими элементами структуры, весьма удобны для сравнительного изучения, например, ПМР- и ¹³C-ЯМР-спектроскопией [50—52], методом субстратной специфичности ферментов, синтез которых связан с латентными бактериофагами [10, 11, 126—128], для изучения связи между структурой и перекрестными серологическими реакциями среди различных К-антигенов *Klebsiella* и поверхностных антигенов других бактерий [13, 65, 129—131] и, возможно, для изучения конформаций полисахаридов.

Строение К-антигенов бактерии рода *Klebsiella*, содержащих остатки пирувиноградной кислоты

Серотип	Структура повторяющегося звена полисахарида	Литература
1	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ 2 \quad 3 \end{array}$ <p>... → 4) <i>D</i>-GlcU (β1 → 4) <i>L</i>-Fuc (α1 → 3) <i>D</i>-Glc (β1 → ...</p>	[34, 35]
2 (синоним: <i>Aerodacter aerogenes</i> , тип 2)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ 2 \quad 3 \end{array}$ <p>... → 3) <i>D</i>-Glc (β1 → 4) <i>D</i>-Man (β1 → 4) <i>D</i>-Glc (α1 → ...</p> <p>(α 1 ↑) (содержит остатки муравьиной, уксусной кислот и пирувидиленовые <i>D</i>-GlcU группировки)</p>	[50, 132]
3	<p><i>D</i>-Gal, <i>D</i>-Man, <i>D</i>-GalU → <i>D</i>-Man, > C(CH₃)(COOH)</p>	[133]
5	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ 4 \quad 6 \end{array}$ <p>... → 3) <i>D</i>-Man (β1 → 4) <i>D</i>-GlcU (β1 → 4) 2-OAc-<i>D</i>-Glc (β1 → ...</p>	[13, 38]
6	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ 4 \quad 6 \end{array}$ <p>... → 3) <i>D</i>-Man (β1 → 4) <i>D</i>-GlcU (α1 → 3) <i>L</i>-Fuc (α1 → 3) <i>D</i>-Glc (β1 → ...</p>	[39, 40]
7	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ 4 \quad 6 \end{array}$ <p>... → 3) <i>D</i>-Glc (4 → 3) <i>D</i>-GlcU (β1 → 2) <i>D</i>-Man (1 → ...</p> <p style="text-align: center;">↑ 3 1 <i>D</i>-Gal</p>	[13, 30, 31]

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

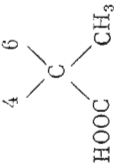
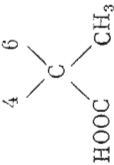
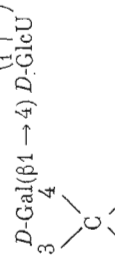
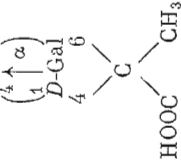
Серотип	Структура повторяющегося звена полисахарида	Литература
8.	<p>$D\text{-GlcU}$ $\begin{pmatrix} 1 \\ \downarrow \\ 4 \end{pmatrix} \alpha$ $\dots \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow \dots$ (положение пирувидинового остатка не определено) $\dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-GlcU} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\alpha 1 \rightarrow \dots$</p> 	[134, 135]
11		[10—12]
13	<p>$\dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 4) D\text{-Man} (\beta 1 \rightarrow 4) D\text{-Glc} (\alpha 1 \rightarrow \dots$</p> 	[22]
21	<p>$\dots \rightarrow 3) D\text{-GlcU} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Man} (\alpha 1 \rightarrow 2) D\text{-Man} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow \dots$</p> 	[13, 14]

Таблица 7 (продолжение)

Серотип	Структура повторяющегося звена полисахарида	Литература
32	<p>... → 3) <i>D</i>-Gal (α1 → 2) <i>L</i>-Rha (α1 → 3) <i>L</i>-Rha (β1 → 4) <i>L</i>-Rha (α1 → ...)</p> $ \begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ 3 \quad 4 \end{array} $	[41]
36	<p>... → 3) <i>D</i>-Gal (β1 → 3) <i>L</i>-Rha (α1 → 3) <i>L</i>-Rha (α1 → 2) <i>L</i>-Rha (α1 → ...)</p> $ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \uparrow 2 \quad \beta \\ \uparrow 1 \quad \alpha \\ \text{D-GlcU} \end{array} \\ \begin{array}{c} \uparrow 4 \\ \uparrow 1 \quad \beta \\ \text{D-Glc} \end{array} \\ 4 \quad 6 \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} $	[29]
54 (синоним: <i>Aerobacter aerogenes</i> A3 (S1))	<p>... → 6) <i>D</i>-Glc (β1 → 4) <i>D</i>-GlcU (α1 → 3) <i>L</i>-Fuc (α1 → ...)</p> $ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \uparrow 4 \quad \beta \\ \uparrow 1 \quad \alpha \\ \text{D-Glc} \end{array} \\ \text{(положение пирувидинового остатка не определено)} \end{array} $	[156, 137]
56	<p>... → 3) <i>D</i>-Glc (β1 → 3) <i>D</i>-Gal (β1 → 3) <i>D</i>-Gal (α1 → 3) <i>D</i>-Gal (β1 → ...)</p> $ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \uparrow 2 \quad \alpha \\ \uparrow 1 \quad \alpha \\ \text{L-Rha} \end{array} \\ 4 \quad 6 \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} $	[32]

Таблица 7 (окончание)

Серотип	Структура повторяющегося звена полисахарида	Литература
57	<p> $\dots \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 3) D\text{-GalU} (\alpha 1 \rightarrow 2) D\text{-Man} (\alpha 1 \rightarrow \dots)$ $\begin{matrix} \uparrow \\ 4 \\ \uparrow \\ \alpha \\ \downarrow \\ D\text{-Man} \end{matrix}$ </p> <p>(положение пирувиденового остатка не определено)</p> <p> $D\text{-GlcU} \rightarrow D\text{-Man}, D\text{-Glc}, L\text{-Rha},$ пировиноградная кислота </p> <p> $\dots \rightarrow 4) D\text{-GlcU} (\beta 1 \rightarrow 4) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 3) D\text{-Gal} (\beta 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots)$ </p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(50%)</p> </div>	[423]
64		[34, 431]
70	<p> $\dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots)$ </p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ </div>	[42]
72	<p> $\dots \rightarrow 3) D\text{-Glc} (\beta 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 2) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow 3) L\text{-Rha} (\alpha 1 \rightarrow \dots)$ </p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ </div>	[43]

Строение капсульных полисахаридов *Klebsiella* в перечисленных выше группах изучено неравномерно и далеко не полностью. В табл. 7 приведены структуры К-антигенов *Klebsiella*, содержащие остатки пировиноградной кислоты.

Анализ данных табл. 6 и 7 показывает, что остатки пировиноградной кислоты в К-антигенах *Klebsiella* могут быть связаны с различными моносахаридами и по любым гидроксильным группам. В большинстве исследованных полисахаридов сахар, связанный с остатком пировиноградной кислотой, входит в основную цепь полимера и представлен нейтральной гексозой (*D*-Glc, *D*-Man) у серотипов 5 [13, 38], 6 [39, 40], 7 [13, 30, 31], 56 [32], *L*-рамнозой (3,4-замещение) у серотипов 32 [41], 70 [42] и 72 [43]. Кроме того, найден ряд полисахаридов, где нейтральная гексоза, несущая остаток пировиноградной кислоты, находится в боковом ответвлении. Это полисахариды серотипов 11 [10–12], 13 [22], 21 [13, 14] и 36 [29]. В последней группе полисахаридов остаток пировиноградной кислоты всегда связан 4,6-кетальной связью с *D*-галактозой, соединенной α - или (β 1 \rightarrow 4)-связью с *D*-глюкуроновой кислотой. Наряду с этим имеются и другие типы замещения моносахаридов остатками пировиноградной кислоты. В некоторых К-антигенах *Klebsiella*, как видно из табл. 7, положение пирувата не определено.

Рассмотренные выше примеры показывают, что пирувилденсодержащие полисахариды широко распространены в природе и являются важным продуктом жизнедеятельности микроорганизмов. Однако влияние остатков пировиноградной кислоты на физико-химические свойства полисахаридов изучено еще мало. Отмечалась важная роль этих полисахаридов в избирательной адсорбции катионов из почвы [94].

Биологический смысл включения пирувилденовых остатков в полисахариды до настоящего времени также недостаточно ясен. Высказывалось предположение, что остатки пировиноградной кислоты (а также и уксусной), возможно, играют роль в торможении биосинтеза углеводных цепей в липидном интермедиате, участвующем в биосинтезе полисахаридов [8]. Известно, что пируваткетали являются иммунодетерминантными группами; удаление их приводит к полной потере серологической активности по отношению к гомологичным антисывороткам [33, 65, 66, 138], при этом зачастую увеличивается число перекрестных реакций с антисыворотками к пневмококкам различных типов [15, 19, 65, 66]. Однако совершенно очевидно, что одного присутствия пируваткетала для перекрестной реакции недостаточно. Например, полисахариды из *Klebsiella* К 5, К 7 и К 56 содержат пируваткетали в положениях 4,6 *D*-Glc р или *D*-Man, причем все три полисахарида дают перекрестные реакции [123] с антисывороткой к полисахариду из *S. pneumoniae*, тип XXVII, который содержит 4,6-пируваткеталь *N*-ацетилглюкозамина [33]. И наоборот, полисахариды из *Klebsiella* К 11, К 21 и К 72, содержащие пируват в положениях 4,6 *D*-Gal и 3,4 *L*-Rha, не дают перекрестных реакций с той же антисывороткой. На серологическую специфичность большое влияние, вероятно, может оказывать и конфигурация кетального атома углерода [56]. Следует отметить, что пониманию взаимосвязи между строением и серологической специфичностью пирувилденсодержащих полисахаридов препятствует отсутствие детальных данных о строении их антигенных детерминант.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что благодаря применению современных методов выделения и очистки и новых методов структурного анализа в исследовании пирувилденсодержащих полисахаридов достигнуты определенные успехи, в частности получены первые достоверные сведения о строении этих биополимеров и взаимосвязи между их строением и биологической функцией. Ввиду несомненной теоретической и практической значимости этих кислых полисахаридов интерес к ним непрерывно возрастает и в ближайшем будущем следует ожидать бурного развития исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindberg B., Lindqvist B., Lönngrén J., Nimmich W. (1976) *Carbohydr. Res.*, **49**, 411-417.
2. Kochetkov N. K., Dmitriev B. A., Backinowsky L. V. (1976) *Carbohydr. Res.*, **51**, 229-237.
3. Kochetkov N. K., Dmitriev B. A., Lvov V. L. (1977) *Carbohydr. Res.*, **54**, 253-259.
4. Kenne L., Lindberg B., Lindqvist B., Lönngrén J., Aric B., Brown R. G., Stewart J. E. (1976) *Carbohydr. Res.*, **51**, 287-290.
5. Кочетков Н. К., Чижев О. С., Свиридов А. Ф., Арифходжаев Х. А. (1976) *Биоорган. химия*, **2**, 1140-1141.
6. Kochetkov N. K., Sviridov A. F., Arifkhodzhaev Kh. A., Chizhov O. S., Shashkov A. S. (1979) *Carbohydr. Res.*, **71**, 193-203.
7. Свиридов А. Ф., Арифходжаев Х. А., Шашков А. С., Ботвинко И. В., Чижев О. С., Кочетков Н. К. (1979) *Биоорган. химия*, **5**, 568-577.
8. Sutherland L. W. (1969) *Biochem. J.*, **115**, 935-945.
9. Lawson C. J., McCleary C. W., Nakada H. I., Rees D. A., Sutherland I. W., Wilkinson J. F. (1969) *Biochem. J.*, **115**, 947-957.
10. Bessler W., Freund-Mölbert E., Knüfermann H., Rudolph C., Thurow H., Stirm S. (1973) *Virology*, **56**, 134-151.
11. Stirm S., Bessler W., Fehmel F., Freund-Mölbert E., Thurow H. (1974) *Zbl. Bacteriol., Parasitenk., Infektionskrankh. und Hyg., Abt. I, Orig. A*, **226**, 26-35.
12. Thurow H., Choy Y. M., Frank N., Niemann H., Stirm S. (1975) *Carbohydr. Res.*, **41**, 241-255.
13. Heidelberger M., Dutton G. G. S. (1973) *J. Immunol.*, **111**, 857-859.
14. Choy Y. M., Dutton G. G. S. (1973) *Can. J. Chem.*, **51**, 198-207.
15. Choudhary A. S., Bishop C. T., Dudman W. F. (1973) *Carbohydr. Res.*, **28**, 221-231.
16. Gorin P. A. J., Spencer J. F. T. (1964) *Can. J. Chem.*, **42**, 1230-1232.
17. Вудсайд Е., Квалпинский Е. (1977) в кн.: *Молекулярная микробиология*, с. 145-200, «Мир», М.
18. Zevenhuizen L. P. T. M., Ebbink A. G. (1974) *Arch. Microbiol.*, **96**, 75-82.
19. Higginbotham J. D., Heidelberger M. (1973) *Carbohydr. Res.*, **27**, 297-302.
20. Lew J. Y., Heidelberger M. (1976) *Carbohydr. Res.*, **52**, 255-258.
21. Garegg P. J., Lindberg B., Önn T., Holme T. (1969) *Acta chem. scand.*, **25**, 1185-1194.
22. Niemann H., Frank N., Stirm S. (1977) *Carbohydr. Res.*, **59**, 165-177.
23. Björndal H., Erbing C., Lindberg B., Fahraeus G., Ljunggren H. (1971) *Acta chem. scand.*, **25**, 1281-1286.
24. Jansson P. E., Kenne L., Lindberg B., Ljunggren H., Lönngrén J., Roden U., Svensson S. (1977) *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 3812-3815.
25. Fehmel F., Feige U., Niemann H., Stirm S. (1975) *J. Virology*, **16**, 591-601.
26. Choy Y. M., Fehmel F., Frank N., Stirm S. (1975) *J. Virology*, **16**, 581-590.
27. Kamei A., Nakazawa K., Takeuchi N., Akashi S., Kagabe K. (1977) *J. Biochem.*, **82**, 599-602.
28. Kamei A., Takeuchi N., Akashi S., Kagabe K. (1978) *J. Biochem.*, **83**, 1009-1017.
29. Dutton G. G. S., Mackie K. L. (1977) *Carbohydr. Res.*, **55**, 49-63.
30. Dutton G. G. S., Stephen A. M., Churms S. C. (1974) *Carbohydr. Res.*, **38**, 225-237.
31. Björndal H., Hellervist C. G., Lindberg B., Svensson S. (1970) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **99**, 610-619.
32. Choy J. M., Dutton G. G. S. (1973) *Can. J. Chem.*, **51**, 3021-3026.
33. Bennet L. G., Bishop C. T. (1977) *Can. J. Chem.*, **55**, 8-16.
34. Barker S. A., Brimacombe J. S., Eriksen J. L., Stacey M. (1963) *Nature*, **197**, 899-900.
35. Erbing C., Kenne L., Lindberg B., Lönngrén J., Sutherland I. W. (1976) *Carbohydr. Res.*, **50**, 115-120.
36. Jansson P. E., Kenne L., Lindberg B. (1975) *Carbohydr. Res.*, **45**, 275-282.
37. Melton L. D., Mindt L., Rees D. A., Sanderson G. R. (1976) *Carbohydr. Res.*, **46**, 245-257.
38. Dutton G. G. S., Yang M. T. (1972) *Can. J. Chem.*, **50**, 2382-2384; (1973), **51**, 1826-1832.
39. Gormus B. J., Wheat R. W. (1971) *J. Bacteriol.*, **108**, 1304-1309.
40. Elsässer-Beile U., Friebolin H., Stirm S. (1978) *Carbohydr. Res.*, **65**, 245-249.
41. Bebault G. M., Dutton G. G. S., Funnell N. A., Mackie K. L. (1978) *Carbohydr. Res.*, **63**, 183-192.
42. Dutton G. G. S., Mackie K. L. (1978) *Carbohydr. Res.*, **62**, 321-335.
43. Choy Y. M., Dutton G. G. S. (1974) *Can. J. Chem.*, **52**, 684-687.
44. Hadjivassiliou A. G., Rieder S. V. (1968) *Clin. chim. acta*, **19**, 357-361.
45. Wheat R. W., Dorsch C., Godoy G. (1965) *J. Bacteriol.*, **89**, 539.
46. Duckworth M., Yaphe W. (1970) *Chem. and Ind.*, 747-748.
47. Hirase S. (1957) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 68-79.
48. Edwards P. R., Ewing W. H. (1966) *Identification of Enterobacteriaceae*, Burgess, Minneapolis.
49. Choy Y. M., Dutton G. G. S., Stephen A. M., Yang M. T. (1972) *Anal. Lett.*, **5**, 675-681.

50. Gaham L. C., Sandford P. A., Conrad H. E. (1967) *Biochemistry*, **6**, 2755-2767.
51. Bebault G. M., Choy Y. M., Dutton G. G. S., Funnell N., Stephen A. M., Yang M. T. (1973) *J. Bacteriol.*, **113**, 1345-1347.
52. Lindberg B., Lönngren J., Thompson J. L., Nimmich W. (1972) *Carbohydr. Res.*, **25**, 49-57.
53. Groin P. A. J., Ishikawa T. (1967) *Can. J. Chem.*, **45**, 521-532.
54. Gorin P. A. J., Ishikawa T., Spencer J. F. T., Sloneker J. H. (1967) *Can. J. Chem.*, **45**, 2005-2008.
55. Berry J. M., Dutton G. G. S., Hall L. D., Mackie K. L. (1977) *Carbohydr. Res.*, **53**, C 8-C 10.
56. Bennett L. G., Bishop C. T. (1977) *Immunochemistry*, **14**, 693-696.
57. Garegg P. J., Kvarnström L., Lindberg B. (1979) *Carbohydr. Res.*, in press.
58. Hirase S., Watanabe K. (1972) *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 332-336.
59. Hirase S., Watanabe K., Araki C. (1967) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1445-1448.
60. Nuhn J. R., Parolis H., Russel I. (1973) *Carbohydr. Res.*, **29**, 281-289.
61. Izumi K. (1971) *Carbohydr. Res.*, **17**, 227-230.
62. Duckworth M., Yaphe W. (1971) *Carbohydr. Res.*, **16**, 189-197, 435-445.
63. Young K., Duckworth M. (1971) *Carbohydr. Res.*, **16**, 446-448.
64. Higginbotham J. D., Heidelberger M. (1972) *Carbohydr. Res.*, **23**, 165-173.
65. Heidelberger M., Dudman W. F., Nimmich W. (1970) *J. Immunol.*, **104**, 1321-1328.
66. Dudman W. F., Heidelberger M. (1969) *Science*, **164**, 954-955.
67. Larm O., Lindberg B. (1976) *Advances Carbohydr. Chem. and Biochem.*, **33**, 295-322.
68. Shabarova Z. A., Buchanan J. G., Baddiley J. (1962) *Biochim. et biophys. acta*, **57**, 146-148.
69. Brown R. (1939) *J. Immunol.*, **37**, 445-455.
70. Gorin P. A. J., Spenser J. F. T. (1961) *Can. J. Chem.*, **39**, 2274-2281.
71. Diaz-Maurino T., Perkins H. R. (1974) *J. Gen. Microbiol.*, **80**, 533-539.
72. Tomonori M., Shigeo F., Matsuo K. (1977) *Agr. Biol. Chem.*, **41**, 9-16.
73. Glicksmann M. (1969) *Gum Technology in the Food Industry*, Acad. Press, N. Y.
74. Jeanes A., Pittsley J. E., Senti F. R. (1961) *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 519-526.
75. Kovács P. (1973) *Food Trade Rev.*, **43**, 17-22.
76. Dea I. C. M., Morris E. R., Rees D. A., Welsh E. J., Barnes H. A., Price J. (1977) *Carbohydr. Res.*, **57**, 246-272.
77. Darke A., Morris E. R., Rees D. A., Welsh E. J. (1978) *Carbohydr. Res.*, **66**, 133-144.
78. Orentas D. G., Sloneker J. H., Jeanes A. (1963) *Can. J. Microbiol.*, **9**, 427-430.
79. Lilly V. C., Wilson H. A., Leach J. G. (1958) *Appl. Microbiol.*, **6**, 105-108.
80. Lesley S. M., Hochster R. M. (1959) *Can. J. Biochem. and Physiol.*, **37**, 513-529.
81. Sloneker J. H., Orentas D. G., Jeanes A. (1964) *Can. J. Chem.*, **42**, 1261-1269.
82. Siddiqui I. R. (1967) *Carbohydr. Res.*, **4**, 284-291.
83. Sloneker J. H., Jeanes A. (1962) *Can. J. Chem.*, **40**, 2066-2071.
84. Sloneker J. H., Orentas D. G. (1962) *Nature*, **194**, 478-479.
85. Sloneker J. H., Orentas D. G. (1962) *Can. J. Chem.*, **40**, 2188-2189.
86. Misaki A., Kirkwood S., Scaletti J. V., Smith F. (1962) *Can. J. Chem.*, **40**, 2204-2213.
87. Gorin P. A. J., Spenser J. F. T. (1961) *Can. J. Chem.*, **39**, 2282-2289.
88. Rees D. A. (1972) *Biochem. J.*, **126**, 257-273.
89. Holzwarth G. (1976) *Biochemistry*, **15**, 4333-4339.
90. Holzwarth G., Prestridge E. B. (1977) *Science*, **197**, 757-759.
91. Sutton J. C., Williams P. H. (1970) *Can. J. Bot.*, **48**, 645-651.
92. Hepper C. M. (1972) *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. and Serol.*, **38**, 437-445.
93. Graham P. H. (1965) *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. and Serol.*, **31**, 349-354.
94. Clapp C. E., Davis R. J. (1970) *Soil Biol. and Biochem.*, **2**, 109-117.
95. Ljunggren H., Fahraeus G. (1959) *Nature*, **184**, 1578-1579.
96. Ljunggren H., Fahraeus G. (1961) *J. Gen. Microbiol.*, **26**, 521-528.
97. Leizaola M., Leizaola-Tripier M. (1958) *C. R.*, **246**, 1761-1764.
- 97a. Leizaola M., Leizaola-Tripier M. (1960) *C. R.*, **250**, 407-409.
98. Leizaola M., Dedonder R. (1955) *C. R.*, **240**, 1825-1827.
99. Zevenhuizen L. P. T. M. (1971) *J. Gen. Microbiol.*, **68**, 239-243.
100. Somme R. (1974) *Carbohydr. Res.*, **33**, 89-96.
- 100a. Somme R. (1975) *Carbohydr. Res.*, **43**, 145-149.
101. Dudman W. F. (1976) *Carbohydr. Res.*, **46**, 97-110.
102. Dudman W. F. (1964) *J. Bacteriol.*, **88**, 782-794.
103. Amarger N., Obaton M., Blachere R. (1967) *Can. J. Microbiol.*, **13**, 99-105.
104. Zevenhuizen L. P. T. M. (1973) *Carbohydr. Res.*, **26**, 409-419.
105. Anderson M. A., Stone B. A. (1978) *Carbohydr. Res.*, **61**, 479-492.
106. Anderson E. S. (1961) *Nature*, **190**, 284-285.
107. Kang S., Markovitz A. (1966) *Fed. Proc.*, **25**, 338.
108. Anderson E. S., Rogers A. H. (1963) *Nature*, **198**, 714-715.
109. Markovitz A., Lieberman M. M., Rosenbaum H. (1967) *J. Bacteriol.*, **94**, 1497-1501.
110. Goebel W. F. (1963) *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **49**, 464-471.
111. Sapelli R. V., Goebel W. F. (1964) *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **52**, 265-271.
112. Grant W. D., Sutherland I. W., Wilkinson J. F. (1969) *J. Bacteriol.*, **100**, 1187-1193.

113. Roden L., Markovitz A. (1966) *Biochim. et biophys. acta*, **127**, 252—254.
114. Lüderitz O., Jann K., Wheat R. (1968) *Compreh. Biochem.*, **A26**, 208.
115. Garegg P. J., Lindberg B., Onn T. (1969) *Acta chem. scand.*, **23**, 2194—2196.
116. Garegg P. J., Lindberg B., Onn T., Sutherland I. W. (1971) *Acta chem. scand.*, **25**, 2103—2108.
117. Nhan L. B., Jann B., Jann K. (1971) *Eur. J. Biochem.*, **21**, 226—234.
118. Kamei A., Takeuchi N., Akashi S., Kagabe K. (1978) *Chem. and Pharm. Bull.*, **26**, 3395—3403.
119. Williams A. G., Wimpenny J. W. T. (1975) *Biochem. Soc. Trans.*, **3**, 983—985.
120. Cooke A. A., Percival E. (1975) *Carbohydr. Res.*, **43**, 117—132.
121. Nimmich W. (1971) *Acta biol. et med. Germ.*, **26**, 397—403.
122. Nimmich W. (1968) *Z. Med. Microbiol. and Immunol.*, **154**, 117—131.
123. Heidelberger M., Nimmich W. (1976) *Immunochemistry*, **13**, 67—80.
124. Gormus B. J., Wheat R. W., Porter J. F. (1971) *J. Bacteriol.*, **107**, 150—154.
125. Lindberg B., Samuelsson B., Nimmich W. (1973) *Carbohydr. Res.*, **30**, 63—70.
126. Stirm S., Bessler W., Fehmel F., Freund-Molbert E. (1971) *J. Virology*, **8**, 343—346.
127. Thurow H., Niemann H., Rudolph H., Stirm S. (1974) *Virology*, **58**, 306—309.
128. Thurow H., Niemann H., Stirm S. (1975) *Carbohydr. Res.*, **41**, 257—271.
129. Eriksen J., Henriksen S. D. (1962) *Acta pathol. et microbiol. scand.*, **54**, 387—397.
- 129a. Eriksen J., Henriksen S. D. (1962) *Acta pathol. et microbiol. scand.*, **55**, 65—67.
- 129b. Eriksen J., Henriksen S. D. (1963) *Acta pathol. et microbiol. scand.*, **58**, 245—250.
130. Henriksen S. D. (1954) *Acta pathol. et microbiol. scand.*, **34**, 271—275.
- 130a. Henriksen S. D., Eriksen J. (1965) *Acta pathol. et microbiol. scand.*, **64**, 527—533.
131. Heidelberger M., Nimmich W. (1972) *J. Immunol.*, **109**, 1337—1344.
132. Sutherland I. W. (1971) *J. Gen. Microbiol.*, **70**, 331—338.
133. Eriksen J. (1965) *Acta pathol. et microbiol. scand.*, **64**, 347—361.
134. Lindahl U. (1967) *Ark. Kem.*, **26**, 101—110.
135. Sutherland I. W. (1970) *Biochemistry*, **9**, 2180—2185.
136. Sanford P. A., Conrad H. E. (1966) *Biochemistry*, **5**, 1508—1517.
137. Conrad H. E., Bamburg J. R., Epley J. D., Kindt T. J. (1966) *Biochemistry*, **5**, 2808—2817.
138. Оводов Ю. С., Васильковский В. Е. (1968) *Успехи соврем. биол.*, **66**, 51—65.

Поступила в редакцию
24.IV.1979
После доработки
26.VI.1979

STRUCTURE OF EXTRACELLULAR POLYSACCHARIDES CONTAINING PYRUVIC ACID RESIDUES

SVIRIDOV A. F., ARIFKHODZHAEV Kh. A., CHIZHOV O. S., KOCHETKOV N. K.

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

The review deals with the polysaccharides containing ketal-bound residues of pyruvic acid. Within its scope are their occurrence, properties, structure and the methods of structure elucidation.