

Pyranose ring conformation in mono- and oligosaccharides. A combined MD and DFT approach.

Karolina Gaweda, Wojciech Plazinski

Supplementary information

Nomenclature:

Trimers: NR: non-reducing end; C: central residue; R: reducing end. ϕ_1 : $O_5^{(NR)}-C_1^{(NR)}-O_1^{(NR)}-C_4^{(C)}$; ϕ_2 : $O_5^{(C)}-C_1^{(C)}-O_1^{(C)}-C_4^{(R)}$; Ψ_1 : $C_3^{(C)}-C_4^{(C)}-O_1^{(NR)}-C_1^{(NR)}$; Ψ_2 : $C_3^{(R)}-C_4^{(R)}-O_1^{(C)}-C_1^{(C)}$.

All molecules: ω : $C_4-C_5-C_6-O_6$; χ_n : $C_n-C_{n+1}-O_{n+1}-H_{n+1}$; ϕ_l : $O_5-C_1-O_1-H_1$.

Conformers: g^+ : from 0 deg to 120 deg; g^- : from -120 deg to 0 deg; t : from -180 deg to -120 deg and from 120 deg to 180 deg.

References correspond to the reference list in the main manuscript.

Tab. S1. Exocyclic dihedral angles conformation after DFT geometry optimization of the monomers (with ω in t), with the use of the COSMO model or in vacuum. The values in brackets correspond to the secondary, tertiary or quarternary conformation of the given dihedral angle. They were distinguished if the populations of the two considered conformers did not differ by more than ~10% (based on MD simulations).

Monomer (ω at t)	COSMO										vacuum									
	4C_1					1C_4					4C_1					1C_4				
	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6
α -All	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	g^+ (g^-)	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^+	t
β -All	g^-	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t (g^+)	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	t (g^+)
α -Alt	g^+	t	g^+ (t)	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^+	t	g^- (t)	g^- (g^+)	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t
β -Alt	g^-	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^- (t)	t	g^-	g^+	g^+	g^-
α -Gal	g^+	t	g^-	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^+	t	g^+	t	g^-	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^+	t
β -Gal	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	t	t	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	t	t	g^-	g^-
α -Glc	g^+	t	g^-	g^+	t	g^+	g^+	t (g^-)	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^+	t (g^-)	g^-	t
β -Glc	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-
α -Gul	g^+	g^- (t)	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+ (g^-)	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t
β -Gul	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	t	t	t	t (g^-)	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	t	t	t	t (g^-)
α -Ido	g^+	t	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^+ (t)	g^- (t)	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^- (t)	g^+ (t)	g^- (t)	t
β -Ido	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^-	t (g^-)	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+ (t)	g^+	g^-	t (g^-)
α -Man	g^+	t	g^-	g^+	t	g^-	g^-	g^-	g^+	t	g^+	t	g^-	g^+	t	g^-	g^-	g^-	g^+	t
β -Man	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-
α -Tal	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t (g^-) (t) (g^-)	t (t) (g^-) (g^-)	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+ (g^-) (g^-) (g^-)	t (t) (g^-) (g^-)	t (g^-) (g^+) (g^+)	t
β -Tal	g^-	t	g^-	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-
Me-O $_1$ - α -All	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	g^+	t (g^+)	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	g^+	t (g^+)
Me-O $_1$ - β -All	g^-	g^+	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t
Me-O $_1$ - α -Alt	g^+	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^+	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - β -Alt	g^-	g^-	t	g^+	t (g^-)	g^-	g^-	g^+	g^+	t	g^-	g^-	t	g^+	t (g^-)	g^-	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Gal	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Gal	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Glc	g^+	t	t	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	g^+	t (g^+)	g^+	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t (g^+)
Me-O $_1$ - β -Glc	g^-	t	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^-	t	t	t	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Gul	g^+	g^-	g^+	g^-	t (g^-)	g^+	g^+	g^-	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	t (g^-)	g^+	g^+	g^-	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Gul	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^-	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -Ido	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	t	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Ido	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -Man	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	t	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Man	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -Tal	g^+	t	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t
Me-O $_1$ - β -Tal	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	t

Tab. S2. Exocyclic dihedral angles conformation after DFT geometry optimization of the monomers (with ω in g^- or g^+), with the use of the COSMO model or in vacuum. Red color corresponds to the skew-boat 1S_5 conformer, obtained for β -Glc, when starting from 1C_4 .

Monomer (ω at g^- or g^+)	vacuum												COSMO											
	Conformation 4C_1						Conformation 1C_4						Conformation 4C_1						Conformation 1C_4					
	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	ω	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	ω	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	ω	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	ω	χ_6
α -All	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t
β -All	g^-	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	t	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	g^+	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^+
α -Alt	g^+	t	t	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	t	g^+	t	t	g^+	g^+	g^+	g^+	t	t	g^+	g^+	t
β -Alt	g^-	g^-	t	g^+	g^+	g^+	g^-	t	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^+	g^+
α -Gal	g^+	t	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^+	t	t	g^-	t	g^+	t	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^+	t	g^+	g^-	t
β -Gal	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	t	t	t	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t
α -Glc	g^+	t	g^-	g^+	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^+	t	g^-	g^+	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t
β -Glc	g^-	t	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t	g^+	g^+	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	g^+	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^+	t
α -Gul	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	g^+	g^-	g^-	t
β -Gul	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t
α -Ido	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	t	g^+	g^-	g^-	t	g^+	t	g^+	g^-	g^-	t	g^+	t	g^+	g^-	g^-	t
β -Ido	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^-	g^-	g^+
α -Man	g^+	t	g^-	g^+	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	t	t	t	g^+	g^+	g^+	t	g^-	g^-	g^+	t
β -Man	g^+	t	t	g^+	g^+	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t
α -Tal	g^+	t	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	t	t	g^-	t	g^+	g^-	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	t	g^+	g^-	t
β -Tal	g^+	t	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	t	t	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -All	g^+	g^-	t	t	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^+	g^-	t	g^+	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - β -All	g^+	g^+	t	t	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^+	g^+	t	g^+	g^+	t	g^-	t	g^-	t	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Alt	g^+	t	t	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	t	g^+	t	t	g^+	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - β -Alt	g^-	g^-	t	t	g^+	t	g^-	g^-	g^+	g^+	g^+	t	g^-	g^-	t	g^+	g^+	t	g^-	g^-	g^+	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Gal	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	g^+	t	t	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^+	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Gal	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -Glc	g^+	t	t	t	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^+	t	t	g^+	g^+	t	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - β -Glc	g^+	t	t	t	g^+	t	g^-	t	g^+	g^+	g^+	t	g^+	t	t	g^+	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Gul	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^+	t	t	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^+	t	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Gul	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t	g^-	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^-	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -Ido	g^+	t	g^-	g^+	g^-	t	g^+	t	t	g^+	g^-	t	g^+	t	g^+	g^+	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Ido	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	t	g^-	t	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - α -Man	g^+	t	t	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	t	g^+	t	t	t	g^+	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - β -Man	g^-	t	t	t	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t	t	t	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	t
Me-O $_1$ - α -Tal	g^+	t	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	t	t	g^-	t	g^+	g^-	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	t	g^+	g^-	t
Me-O $_1$ - β -Tal	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	t	t	g^-	t	g^-	g^-	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	t

Tab. S2. The occurrences of intramolecular hydrogen bonds found in homotrisaccharides differing by the ring conformations after geometrical optimization at the DFT level of theory.

Residue of trimer	${}^4C_1{}^4C_1{}^4C_1$		${}^1C_4{}^4C_1{}^4C_1$		${}^4C_1{}^1C_4{}^4C_1$		${}^4C_1{}^4C_1{}^1C_4$	
	COSMO	vacuum	COSMO	vacuum	COSMO	vacuum	COSMO	vacuum
α-All	-	H ₂ ^(C) -O ₃ ^(R)	-	-	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C)	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C)	-	H ₂ ^(NR) -O ₃ ^(C)
β-All	-	-	-	H ₆ ^(NR) -O ₃ ^(C)	O ₆ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₆ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	-
α-Alt	-	-	-	-	-	-	-	-
β-Alt	-	-	O ₆ ^(NR) -H ₃ ^(C)	O ₆ ^(NR) -H ₃ ^(C)	O ₆ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₆ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	-
α-Gal	-	-	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C)	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C) O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	O ₆ ^(C) -H ₃ ^(R)
β-Gal	-	-	-	-	-	H ₆ ^(NR) -O ₆ ^(C)	-	H ₆ ^(C) -O ₆ ^(R)
α-Glc	O ₂ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C) O ₂ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₂ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₂ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	-	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C)	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C)
β-Glc	-	-	O ₆ ^(NR) -H ₃ ^(C)	-	O ₆ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	-	-
α-Gul	-	-	-	-	-	-	-	-
β-Gul	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Ido	O ₆ ^(NR) -H ₂ ^(C) O ₆ ^(C) -H ₂ ^(R)	O ₆ ^(NR) -H ₂ ^(C) O ₆ ^(C) -H ₂ ^(R)	O ₁ ^(C) -H ₂ ^(R)	O ₅ ^(NR) -H ₄ ^(C) O ₆ ^(C) -H ₂ ^(R)	-	-	-	O ₆ ^(NR) -H ₂ ^(C)
β-Ido	-	-	-	-	-	H ₆ ^(NR) -O ₆ ^(C)	-	H ₆ ^(C) -O ₆ ^(R)
α-Man	-	-	-	-	-	-	-	-
β-Man	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C) O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	O ₆ ^(NR) -H ₃ ^(C) O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	-	-	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C)	-
α-Tal	O ₆ ^(NR) -H ₂ ^(C) O ₆ ^(C) -H ₂ ^(R)	O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C) O ₆ ^(C) -H ₄ ^(R)	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C) O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	O ₅ ^(C) -H ₃ ^(R)	-	O ₆ ^(NR) -H ₂ ^(C)	O ₅ ^(NR) -H ₃ ^(C)
β-Tal	-	-	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C)	O ₂ ^(NR) -H ₃ ^(C)	-	-	-	-

Tab. S3. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^4C_1{}^4C_1{}^4C_1$ with the ω angle fixed at t (COSMO model). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (4C_1)				C (4C_1)			R (4C_1)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	g^-	76	75	80	78
β -All	g^+	g^-	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^-	t	t	g^-	-76	-74	100	108
α -Alt	t	t	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	74	75	78	79
β -Alt	g^-	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-74	-77	102	102
α -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	96	98	-83	-84
β -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	-79	-78	-101	-102
α -Glc	t	g^-	g^+	g^-	t	g^-	g^-	g^+	t	t	g^-	86	107	91	105
β -Glc	g^+	g^-	g^+	t	t	t	g^-	g^-	t	t	g^-	-83	-76	97	111
α -Gul	t	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	93	93	-81	-83
β -Gul	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-82	-80	-94	-92
α -Ido	t	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+	t	g^-	g^-	89	90	-80	-79
β -Ido	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-78	-75	-92	-95
α -Man	t	t	t	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	89	84	93	90
β -Man	g^-	g^+	g^+	t	t	t	t	g^-	t	t	g^-	-81	-79	104	103
α -Tal	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^+	t	g^+	t	g^+	g^-	93	94	-81	-82
β -Tal	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	g^-	-78	-77	-106	-107

Tab. S5. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^1C_4{}^4C_1{}^4C_1$ with the ω angle fixed at t (COSMO model). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (1C_4)				C (4C_1)			R (4C_1)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^+	g^-	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	77	99	90	80
β -All	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-136 (97)*	-76	83	100
α -Alt	g^-	g^+	g^+	t	t	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	78	70	95	76
β -Alt	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-105	-73	77	104
α -Gal	g^+	t	g^-	t	t	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	83	98	-102	-84
β -Gal	t	t	g^-	t	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	-104	-79	-88	-103
α -Glc	g^+	g^-	g^+	t	t	t	g^-	g^-	t	t	g^-	81	107	107	106
β -Glc	t	g^-	g^+	t	t	t	t	g^-	t	t	g^-	-95	-87	110	91
α -Gul	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	76	93	-103	-82
β -Gul	t	t	t	t	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	-74	-82	-70	-91
α -Ido	g^-	g^+	g^-	t	t	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	77	90	-98	-81
β -Ido	g^+	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-95	-76	-80	-88
α -Man	g^-	g^-	t	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	80	90	101	93
β -Man	g^-	g^-	g^+	t	g^-	t	t	g^-	t	t	g^-	-96	-80	104	103
α -Tal	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	t	g^+	t	g^+	g^-	78	93	-107	-83
β -Tal	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	-106	-79	-90	-112

*If there is a rearrangement between g^+ , g^- or t , the additional value obtained from MD is given in brackets.

Tab. S6. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^4C_1{}^1C_4{}^4C_1$ with the ω angle fixed at t (COSMO model). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (4C_1)				C (1C_4)			R (4C_1)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	101	76	93	85
β -All	g^+	g^+	g^+	g^-	t	g^-	t	g^-	g^+	t	g^-	-79	-108	148	81
α -Alt	t	t	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^+	t	g^+	g^-	76	82	110	93
β -Alt	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	t	g^-	g^-	t	g^-	-75	-107	148	76
α -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	t	t	g^+	t	g^+	g^-	72	84	-146	-102
β -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	t	t	g^-	g^+	g^-	t	-80	-107	-95	-87
α -Glc	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	t	g^+	t	t	g^-	76	78	94	107
β -Glc	g^+	g^-	g^+	g^-	t	g^-	t	g^-	t	t	g^-	-79	-94	146	112
α -Gul	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	69	74	-158	-106
β -Gul	g^+	g^+	g^-	g^-	t	t	t	g^-	g^-	t	g^-	-75	-79	-141 (-103)*	-72
α -Ido	t	g^+	g^-	g^-	t	t	t	g^+	t	g^+	g^-	75	75	-156	-103
β -Ido	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t	t	g^-	g^-	g^+	g^-	-74	-95	-138 (-99)*	-80
α -Man	t	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	t	t	g^-	70	80	89	112
β -Man	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^-	-73	-91	145	85
α -Tal	g^-	g^+	t	g^-	g^-	g^-	t	g^+	t	t	g^-	70	74	-142 (-75)*	-110
β -Tal	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	t	g^-	g^-	g^-	g^-	-76	-91	-95	-85

*If there is a rearrangment between g^+ , g^- or t , the additional value obtained from MD is given in brackets.

Tab. S7. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^4C_1{}^4C_1{}^1C_4$ with the ω angle fixed at t (COSMO model). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (4C_1)				C (4C_1)			R (1C_4)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^+	t	g^-	t	81	92	80	110
β -All	g^+	g^+	g^+	g^-	g^+	t	g^-	g^-	t	g^-	t	-75	-83	103	141
α -Alt	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^+	t	g^-	t	68	79	75	135 (103)*
β -Alt	g^-	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^-	t	g^-	g^-	-76	-74	105	147
α -Gal	t	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^+	t	t	97	99	-84	-86
β -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	t	g^-	-78	-80	-103	-94
α -Glc	t	g^-	g^+	g^-	t	t	g^-	g^+	g^+	g^-	t	106	72	102	92
β -Glc	g^+	g^-	g^+	g^-	t	t	g^-	g^-	t	g^-	g^-	-78	-78	109	148
α -Gul	t	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	t	94	70	-83	-158
β -Gul	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	t	t	-80	-74	-92	-136 (-100)*
α -Ido	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	t	t	77	70	-125 (-77)*	-155
β -Ido	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	g^-	-74	-73	-88	-139 (-100)*
α -Man	t	t	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	t	89	72	94	92
β -Man	t	t	g^-	t	t	t	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	-79	-75	104	145
α -Tal	t	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	93	72	-81	-143 (-75)*
β -Tal	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	-78	-75	-107	-86

*If there is a rearrangment between g^+ , g^- or t , the additional value obtained from MD is given in brackets.

Tab. S8. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^4C_1{}^4C_1{}^4C_1$ with the ω angle fixed at t (vacuum). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (4C_1)				C (4C_1)			R (4C_1)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^-	g^-	g^-	g^-	g^+	g^+	g^+	t	g^+	g^-	g^-	112	94	81	69
β -All	g^+	t	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	t	g^-	t	g^-	-70	-87	118	58
α -Alt	t	t	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	61	61	54	52
β -Alt	g^-	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-84	-85	60	59
α -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	96	101	-85	-88
β -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	-70	-71	-95	-95
α -Glc	t	t	t	g^-	t	t	g^-	g^+	t	t	g^-	109	110	98	94
β -Glc	g^+	g^-	g^+	t	t	t	g^-	g^-	t	t	g^-	-87	-78	76	108
α -Gul	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	86	83	-75	-106
β -Gul	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-71	-72	-93	-91
α -Ido	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^+	t	g^-	g^-	90	91	-75	-77
β -Ido	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-76	-77	-87	-84
α -Man	t	t	t	g^-	t	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	77	73	89	85
β -Man	g^-	g^+	g^+	t	t	t	t	g^-	t	t	g^-	-82	-79	90	100
α -Tal	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	91	91	-76	-81
β -Tal	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-72	-69	-106	-99

Tab. S9. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^1C_4{}^4C_1{}^4C_1$ with the ω angle fixed at t (vacuum). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (1C_4)				C (4C_1)			R (4C_1)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^+	g^-	g^+	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	58	93	48	74
β -All	t	g^-	t	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-102	-66	74	111
α -Alt	g^-	g^+	g^+	t	t	t	g^-	g^+	t	g^-	g^-	71	61	110	58
β -Alt	g^-	g^+	g^+	t	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-105	-85	75	59
α -Gal	g^+	t	g^-	t	t	g^+	g^-	g^+	t	g^+	g^-	75	101	-107	-89
β -Gal	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	-100	-69	-86	-97
α -Glc	g^+	g^-	g^-	t	t	t	g^-	t	t	t	g^-	64	108	117	96
β -Glc	g^-	g^+	g^+	t	t	t	t	g^-	t	t	g^-	-96	-91	94	84
α -Gul	g^+	g^-	g^-	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	89	99	-61	-67
β -Gul	t	t	t	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-63	-71	-70	-89
α -Ido	g^-	g^+	g^-	t	t	g^-	g^-	g^+	t	g^-	g^-	89	90	-63	-75
β -Ido	g^+	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-94	-76	-81	-86
α -Man	g^-	g^-	t	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	53	70	68	83
β -Man	g^-	g^-	g^+	t	g^-	t	t	g^-	t	t	g^-	-95	-80	78	94
α -Tal	g^-	t	g^-	g^-	t	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	68	91	-114	-81
β -Tal	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	-108	-70	-91	-114

Tab. S10. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^4C_1{}^1C_4{}^4C_1$ with the ω angle fixed at t (vacuum). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (4C_1)				C (1C_4)			R (4C_1)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	103	55	89	50
β -All	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	g^-	g^+	t	g^-	-79	-100	156	74
α -Alt	t	t	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^+	t	g^-	g^-	72	106	95	80
β -Alt	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	t	g^-	g^-	t	g^-	-74	-110	107 (165)*	76
α -Gal	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	t	t	g^+	t	g^+	g^-	80	84	-150	-100
β -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	t	t	g^-	g^+	g^-	t	-82	-107	-171 (-78)*	-91
α -Glc	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	t	g^+	t	t	g^-	86	67	85	114
β -Glc	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^-	t	t	g^-	-78	-96	141	97
α -Gul	g^+	g^-	g^-	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	89	99	-61 (-154)*	-67
β -Gul	t	t	t	t	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	-63	-71	-70	-89
α -Ido	g^-	g^+	g^-	t	t	g^-	g^-	g^+	t	g^-	g^-	89	90	-63 (-154)*	-75
β -Ido	g^+	g^+	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	-94	-76	-81	-86
α -Man	g^-	g^-	t	t	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	53	70	68	83
β -Man	g^-	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^-	t	t	g^-	-95	-80	78 (162)*	94
α -Tal	g^-	t	g^-	g^+	t	t	g^-	g^+	t	g^+	g^-	68	91	-114	-81
β -Tal	g^+	t	g^-	t	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	-108	-70	-91	-114

*If there is a rearrangment between g^+ , g^- or t , the additional value obtained from MD is given in brackets.

Tab. S11. Exocyclic dihedral angles conformation and value after DFT geometry optimization of the homotrisaccharides ${}^4C_1{}^4C_1{}^1C_4$ with the ω angle fixed at t (vacuum). The values of dihedral angles are given in deg (rounded to integer).

Residue of trimer	NR (4C_1)				C (4C_1)			R (1C_4)				NR-C	C-R	C-NR	R-C
	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	χ_2	χ_3	χ_6	ϕ_1	ϕ_2	ψ_1	ψ_2
α -All	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-	t	95	88	74	93
β -All	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	t	g^-	g^-	t	g^-	t	-70	-85	109	149
α -Alt	t	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^+	t	g^-	t	66	71	65	137 (103)*
β -Alt	g^-	t	g^+	g^-	g^-	t	g^-	t	t	g^-	g^-	-85	-75	59	108 (163)*
α -Gal	t	g^+	t	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^+	t	t	100	85	-90	-72
β -Gal	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	t	g^-	-70	-83	-85	-172 (-77)*
α -Glc	t	t	t	g^-	t	t	g^-	g^+	g^+	g^-	t	109	90	95	-176 (83)*
β -Glc	g^+	g^-	g^+	g^-	t	t	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	-72	-76	107	150
α -Gul	t	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	t	102	43	-71	-150
β -Gul	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	t	t	t	-71	-68	-93	-136 (-100)*
α -Ido	g^+	g^-	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	t	t	90	92	-74	-112 (-154)*
β -Ido	g^-	g^+	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	g^-	-74	-81	-87	-167 (-100)*
α -Man	t	t	g^-	g^-	t	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	t	74	67	89	88
β -Man	t	t	g^-	t	t	t	g^-	g^-	g^-	g^-	g^-	-79	-63	97	109 (162)*
α -Tal	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^+	g^-	g^+	g^-	g^-	t	93	73	-78	-99
β -Tal	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	g^-	g^-	-72	-61	-105	-55

*If there is a rearrangment between g^+ , g^- or t , the additional value obtained from MD is given in brackets.

Tab. S12. Ring-inversion energies (from ${}^4\text{C}_1$ to ${}^1\text{C}_4$, in kJ mol^{-1}) for monosaccharides and methylated monosaccharides (α - and β -anomers) calculated within B3LYP/6-311++G**. The values in brackets correspond to the secondary, tertiary or quarternary conformation of the hydroxyl group. They were distinguished if the populations of the two considered conformers did not differ by more than $\sim 10\%$ (based on MD simulations).

Monomer	vacuum				COSMO				
	$\omega = t$	$\omega = g^-$ or g^+	Me-O ₁ methylated, $\omega = t$	Me-O ₁ methylated, $\omega = g^-$ or g^+	$\omega = t$	$\omega = t$, no constraints in ω	$\omega = g^-$ or g^+	Me-O ₁ methylated, $\omega = t$	Me-O ₁ methylated, $\omega = g^-$ or g^+
α -All	35.57 (35.57)	24.58	29.22 (24.64)	14.15	11.79 (9.14)	12.98	11.73	18.09 (16.75)	16.25
β -All	44.21 (38.20)	19.81	30.23	14.29	24.74 (23.26)	11.17	7.20	23.04	14.63
α -Alt	7.53 (-13.43)	-5.02	-1.81	-5.35	-8.73 (-2.65)	-5.17	5.13	1.01	4.37
β -Alt	11.13 (0.53)	23.12	13.52 (24.58)	22.33	9.68 (5.50)	-5.64	2.99	8.36 (12.53)	16.78
α -Gal	25.37	12.80	25.61	14.57	22.98	32.19	18.85	24.11	19.88
β -Gal	45.79	29.09	26.66	20.35	30.63	33.54	26.94	22.98	16.18
α -Glc	11.07 (10.72)	37.01	23.83 (20.89)	29.37	25.90 (25.95)	28.59	40.55	29.45 (27.92)	37.33
β -Glc	28.77	38.44	19.24	10.12	32.74	13.67	53.77	37.14	40.44
α -Gul	4.52 (12.86)	-5.89	-0.85 (7.48)	15.62	8.56 (5.87)	10.71	9.51	9.80 (12.97)	8.91
β -Gul	-10.09 (-15.40)	-1.14	9.95	0.68	11.10 (6.68)	6.61	8.63	6.18	5.95
α -Ido	13.68 (39.91)	36.30	11.32	11.09	-1.60 (2.67)	12.90	3.52	6.23	0.57
β -Ido	7.80 (23.54)	5.71	23.75	7.49	7.97 (3.22)	7.30	-2.47	16.68	7.72
α -Man	30.27	14.43	28.43	46.13	19.21	9.27	39.16	18.94	33.82
β -Man	33.00	19.52	3.60 (5.86)	35.91	22.91	16.04	42.85	17.66 (17.84)	37.52
α -Tal	19.51 (22.66) (3.04) (3.04)	11.37	26.24	10.48	18.60 (14.46) (17.48) (14.74)	-0.59	9.92	11.50	10.85
β -Tal	14.54	4.05	10.84	5.64	15.29	21.29	13.64	17.17	11.43

Tab. S13. Ring-inversion energies (from ${}^4\text{C}_1$ to ${}^1\text{C}_4$, in kJ mol^{-1}) for unfunctionalized α - and β -D-hexopyranoses taken from ref. ¹⁰¹ and compared with the data obtained from the Angyal scheme^{2,64} and with the predictions of the GROMOS 56a6_{CARBO} force field⁵⁶.

	anomer	All	Alt	Gal	Glc	Gul	Ido	Man	Tal
DFTMD ¹⁰¹	α	4.2	3.8	6.3	5.4	2.9	3.3	3.4	2.5
	β	2.4	2.2	4.2	5.5	1.7	1.5	1.4	1.5
Angyal ^{2,64}	α	6.1	0.8	14.4	17.4	3.1	-2.1	12.8	9.8
	β	13.0	8.4	22.0	24.9	10.0	5.4	19.7	16.7
GROMOS 56a6 _{CARBO} ⁵⁶	α	13.4	4.0	12.9	18.1	7.7	-1.5	10.1	6.3
	β	23.3	12.1	26.6	28.3	19.1	9.2	20.0	17.5

Tab. S14. Ring-inversion energies (from ${}^4\text{C}_1$ to ${}^1\text{C}_4$, in kJ mol^{-1}) for homotrisaccharides, calculated within B3LYP/6-311++G**, with ω fixed at t for each residue in trimer.

Residue of trimer	COSMO			vacuum		
	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^1\text{C}_4{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^4\text{C}_1{}^1\text{C}_4{}^4\text{C}_1$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^1\text{C}_4$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^1\text{C}_4{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^4\text{C}_1{}^1\text{C}_4{}^4\text{C}_1$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^1\text{C}_4$
α -All	-1.90	-7.79	45.96	23.55	14.86	-0.51
β -All	9.31	-14.50	-8.38	4.75	-5.40	2.95
α -Alt	-1.27	1.55	-5.61	-2.76	-3.29	1.42
β -Alt	5.44	5.03	6.77	11.01	12.18	3.57
α -Gal	17.06	14.85	24.95	18.28	15.88	17.41
β -Gal	42.62	40.63	25.64	51.97	37.56	25.18
α -Glc	29.17	27.54	19.99	34.56	46.09	53.64
β -Glc	33.75	30.65	34.27	35.77	30.56	8.24
α -Gul	0.07	4.97	4.10	0.97	26.75	22.06
β -Gul	27.70	26.37	17.24	25.27	43.71	23.46
α -Ido	3.44	12.12	5.18	12.76	29.97	32.50
β -Ido	10.96	13.61	10.90	3.41	-3.69	-2.54
α -Man	14.26	7.90	12.91	16.73	5.90	18.38
β -Man	28.54	32.02	29.97	40.09	21.43	31.57
α -Tal	11.29	16.74	17.43	22.04	28.27	4.27
β -Tal	7.14	21.36	14.01	13.97	13.78	16.07

Tab. S15. Ring-inversion energies (from ${}^4\text{C}_1$ to ${}^1\text{C}_4$, in kJ mol^{-1}) for homotrisaccharides calculated by using the GROMOS 56a6_{CARBO/CARBO_R}^{54,56} force field.

Residue of trimer	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^1\text{C}_4{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^4\text{C}_1{}^1\text{C}_4{}^4\text{C}_1$	${}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1 \rightarrow {}^4\text{C}_1{}^4\text{C}_1{}^1\text{C}_4$
α -All	17.30	17.50	15.81
β -All	15.50	0.20	10.04
α -Alt	9.32	11.70	7.97
β -Alt	11.77	3.00	11.94
α -Gal	18.31	5.50	1.10
β -Gal	22.63	15.70	12.23
α -Glc	19.84	4.80	3.60
β -Glc	23.00	6.80	11.17
α -Gul	14.97	8.20	1.78
β -Gul	19.54	21.30	20.47
α -Ido	7.20	7.30	-2.78
β -Ido	9.95	16.00	15.35
α -Man	11.73	1.20	0.17
β -Man	14.33	2.50	5.87
α -Tal	11.09	0.50	-3.23
β -Tal	13.08	6.80	4.00

Tab. S16. The rotamers resulting from the DFT geometry optimization of the monomers of Glc, Gal and Man (with the ring conformation in 4C_1) with the use of the COSMO model. The selection of rotamers was based on the unbiased MD simulations. The five the most abundant rotamers differing by the ω orientation are presented.

α -Gal 4C_1							β -Gal 4C_1								
%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]	%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]
4.70	g^+	t	g^-	g^-	t	t	$t = -687.4320041$ $g^+ = -687.4312072$ $g^- = -687.4309914$	2.58	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	$t = -687.4335527$ $g^+ = -687.4319333$ $g^- = -687.4310973$
4.43	g^+	t	g^-	g^-	g^-	t		2.48	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^-	
3.50	g^+	t	t	g^-	g^-	t		2.09	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	
3.12	g^+	t	g^-	g^-	t	g^-		2.06	t	t	g^-	g^-	g^-	t	
3.03	g^+	t	t	g^-	t	t		2.04	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	
2.90	g^+	t	t	g^-	t	g^-		1.78	g^-	t	t	g^-	g^-	t	
2.76	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t		1.75	g^-	t	g^-	g^-	t	g^-	
2.24	g^+	t	g^+	g^-	t	g^-		1.47	g^-	t	g^+	g^-	t	g^-	
2.02	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-		1.39	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	
1.32	g^+	t	g^-	g^-	g^-	g^-		1.10	t	t	g^+	g^-	t	g^-	
0.78	g^+	t	g^-	t	t	g^+		0.62	g^-	g^+	g^-	t	t	g^+	
0.50	g^+	g^+	g^-	t	t	g^+		0.49	g^-	t	g^+	t	t	g^+	
0.42	g^+	g^-	g^+	t	t	g^+		0.48	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	g^+	
0.42	g^+	t	g^-	g^-	g^-	g^+		0.25	g^+	t	g^+	t	t	g^+	
0.39	g^+	t	t	t	t	g^+		0.22	t	t	g^+	t	t	g^+	
α -Glc 4C_1							β -Glc 4C_1								
%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]	%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]
4.10	g^+	t	g^-	g^+	t	t	$t = -687.431704$ $g^+ = -687.4315875$ $g^- = -687.4314542$	3.59	g^-	g^+	g^-	g^+	g^-	t	$t = -687.433089$ $g^+ = -687.4318854$ $g^- = -687.4310809$
4.09	g^+	t	t	g^+	t	t		3.21	g^-	g^+	g^-	g^+	t	t	
3.80	g^+	t	g^-	g^+	g^-	t		2.97	g^-	t	g^-	g^+	t	t	
3.36	g^+	t	g^-	g^+	t	g^+		2.59	g^-	t	g^-	g^+	g^-	t	
3.01	g^+	t	t	g^+	t	g^+		2.44	g^-	t	t	g^+	g^-	t	
3.00	g^+	t	t	g^+	g^-	t		1.64	g^-	t	g^-	g^+	t	g^+	
2.81	g^+	g^+	g^-	g^+	t	t		1.60	g^-	t	t	g^+	t	g^+	
2.54	g^+	t	t	g^+	g^+	g^+		1.44	g^-	g^+	g^-	g^+	g^+	g^+	
2.36	g^+	t	g^-	g^+	g^+	g^+		1.33	g^-	t	t	g^+	g^+	g^+	
2.15	g^+	g^+	g^-	g^+	t	g^+		1.27	g^+	t	t	g^+	t	g^+	
0.60	g^+	t	t	t	t	g^-		0.48	g^-	t	t	t	t	g^-	
0.32	g^+	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-		0.23	g^-	t	g^-	g^+	g^+	g^-	
0.23	g^+	t	g^-	g^+	g^+	g^-		0.22	t	t	t	t	t	g^-	
0.21	t	g^+	g^-	g^+	g^+	g^-		0.13	g^-	t	t	t	g^-	g^-	
0.16	g^+	t	t	g^+	g^+	g^-		0.12	g^-	t	t	g^+	t	g^-	
α -Man 4C_1							β -Man 4C_1								
%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]	%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]
6.19	g^+	t	g^-	g^+	t	t	$t = -687.4325384$ $g^+ = -687.4322099$ $g^- = -687.4316019$	3.42	g^-	g^-	g^+	g^+	g^-	t	$t = -687.4321017$ $g^+ = -687.4322124$ $g^- = -687.4316668$
5.45	g^+	t	t	g^+	g^-	t		2.47	g^-	g^-	g^+	g^+	t	t	
5.16	g^+	t	t	g^+	t	t		2.29	g^+	t	t	g^+	g^-	t	
3.97	g^+	t	g^-	g^+	g^-	t		1.99	g^+	t	t	g^+	g^+	g^+	
3.96	g^+	t	g^+	g^+	t	t		1.93	g^+	t	t	g^+	t	t	
3.01	g^+	t	g^-	g^+	t	g^+		1.84	g^+	t	g^-	g^+	t	t	
2.71	g^+	t	t	g^+	t	g^+		1.59	g^-	t	t	g^+	g^+	g^+	
2.21	g^+	t	t	g^+	g^+	g^+		1.58	g^+	t	g^-	g^+	t	g^+	
2.05	g^+	t	g^-	g^+	g^+	g^+		1.46	g^+	t	t	g^+	t	g^+	
1.39	g^+	t	g^+	g^+	t	g^+		1.39	g^+	t	g^-	g^+	g^+	g^+	
0.95	g^+	t	t	t	t	g^-		1.12	g^+	t	t	t	t	g^-	
0.28	g^+	t	g^+	t	t	g^-		0.33	g^+	g^-	t	t	t	g^-	
0.25	g^+	g^-	t	t	t	g^-		0.33	g^+	t	t	g^+	g^+	g^-	
0.25	g^+	t	g^+	g^+	g^+	g^-		0.32	g^-	g^-	t	t	t	g^-	
0.24	g^+	t	t	t	g^-	g^-		0.32	g^+	t	t	t	g^-	g^-	

Tab. S17. Ring-inversion energies (${}^4C_1 \rightarrow {}^1C_4$, in kJ mol⁻¹) for monosaccharides and anomeric inversion energies ($\alpha \rightarrow \beta$ in in kJ mol⁻¹) based on weighted average of conformers which population is larger than 2% (according to the unbiased MD simulations), calculated within B3LYP/6-311++G**/COSMO.

Ring inversion energies [kJ mol ⁻¹]						
${}^1C_4 \rightarrow {}^4C_1$	α -Gal	β -Gal	α -Glc	β -Glc	α -Ido	β -Ido
	19.69	32.27	33.54	45.83	1.93	-2.85
Anomeric inversion energies [kJ mol ⁻¹]						
$\alpha \rightarrow \beta$	Gal		Glc		Ido	
	-4.11		-2.89		-0.59	

Tab. S18. The rotamers resulting from the DFT geometry optimization of the monomers of Glc, Gal and Ido with the use of the COSMO model. The selection of rotamers was based on the unbiased MD simulations (not including the constrained ring shape). All the rotamers with the abundance larger than 2% are presented.

Monomer	%	ϕ_l	χ_2	χ_3	χ_4	χ_6	ω	Average energy [a.u.]
α -Gal 1C_4	6.42	g^+	g^+	t	g^-	t	t	-687.4241214
	5.05	g^+	g^+	t	g^-	g^+	t	
	3.51	g^+	g^+	t	t	t	t	
	3.35	g^+	g^+	t	g^-	g^-	t	
	3.22	g^-	t	t	g^-	t	t	
	2.78	g^-	g^+	t	g^-	g^-	t	
	2.64	g^-	g^+	t	g^-	t	t	
	2.35	g^-	t	t	g^-	g^+	t	
	2.35	g^+	g^+	g^-	g^-	t	t	
	2.30	g^+	g^+	t	t	g^+	t	
	2.22	g^-	t	t	g^-	g^-	t	
	2.07	g^-	g^+	t	g^-	g^+	t	
α -Gal 4C_1	4.70	g^+	t	g^-	g^-	t	t	-687.4316207
	4.43	g^+	t	g^-	g^-	g^-	t	
	3.50	g^+	t	t	g^-	g^-	t	
	3.12	g^+	t	g^-	g^-	t	g^-	
	3.03	g^+	t	t	g^-	t	t	
	2.89	g^+	t	t	g^-	t	g^-	
	2.76	g^+	g^+	g^-	g^-	g^-	t	
	2.38	g^+	t	g^-	g^-	g^+	t	
	2.34	g^+	g^-	g^-	g^-	t	t	
	2.27	g^+	g^+	g^-	g^-	t	t	
	2.24	g^+	t	g^+	g^-	t	g^-	
	2.16	g^+	g^-	g^-	g^-	g^-	t	
	2.02	g^+	g^+	g^-	g^-	t	g^-	
β -Gal 1C_4	6.90	g^-	t	t	g^-	g^-	t	-687.4208982
	5.94	g^-	g^+	t	g^-	g^-	t	
	5.73	g^-	t	t	g^-	t	t	
	5.18	g^-	g^+	t	g^-	t	t	
	4.05	g^-	t	t	g^-	g^+	t	
	4.03	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	
	3.92	g^-	g^+	g^-	g^-	t	t	
	3.41	g^-	t	g^-	g^-	g^-	t	
	3.39	g^-	t	g^-	g^-	t	t	
	3.23	g^-	t	t	t	g^-	t	
	2.67	g^-	g^+	t	g^-	g^+	t	
	2.39	g^-	t	t	t	t	t	
	2.15	g^-	g^+	g^-	g^-	g^+	t	
β -Gal 4C_1	2.58	g^-	g^+	g^-	g^-	g^-	t	-687.4331876
	2.48	g^-	g^+	g^-	g^-	t	g^-	

	2.09	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.06	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.04	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
α -Glc ¹ C ₄	2.24	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	-687.4190191
	2.05	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
α -Glc ⁴ C ₁	4.10	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	-687.4317952
	4.09	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
	3.80	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	3.36	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	
	3.01	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	
	3.00	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.81	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.54	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	
	2.36	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	
	2.27	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.15	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.15	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	
	2.00	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
β -Glc ¹ C ₄	3.34	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	-687.4154384
	3.31	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	3.21	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.74	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
	2.65	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.63	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
	2.51	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
	2.48	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.18	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
	2.17	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.07	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.04	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.04	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
β -Glc ⁴ C ₁	3.59	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	-687.4328964
	3.21	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.97	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.59	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.44	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.04	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	
α -Ido ¹ C ₄	6.89	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	-687.4270811
	4.66	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	4.64	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	3.84	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	3.34	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.70	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.65	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.08	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
α -Ido ⁴ C ₁	4.82	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	-687.4263458
	3.31	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	3.21	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	3.08	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.83	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.50	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
	2.33	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.05	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.03	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
β -Ido ¹ C ₄	6.85	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	-687.4254856
	6.24	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	5.63	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	

	5.28	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	4.21	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	3.78	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	3.41	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	
	3.35	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	3.17	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.90	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	
	2.81	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.74	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.15	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
	2.03	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>t</i>	
β-Ido ⁴C₁	2.93	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>t</i>	-687.4263458
	2.49	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	
	2.42	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	
	2.14	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁻	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	

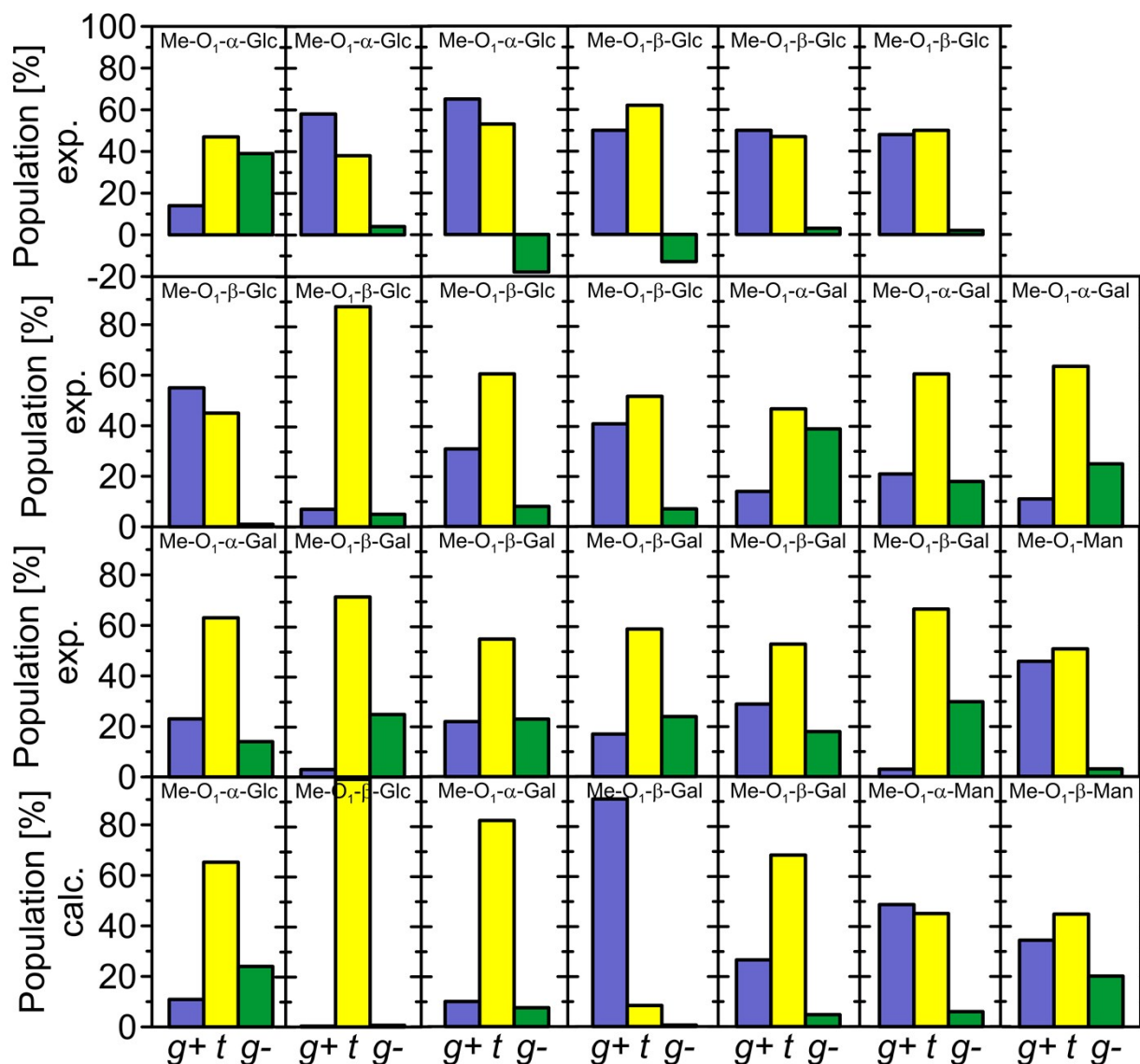


Fig. S1. The populations of staggered conformers of the hydroxymethyl group either determined experimentally (values taken from refs. ^{50, 88-91, 94, 95, 97}) or calculated in the present work for O₁-methylated Glc, Gal and Man. The doubled data for Me-O₁-β-Gal result from considering the two most populated conformers found during MD simulations.

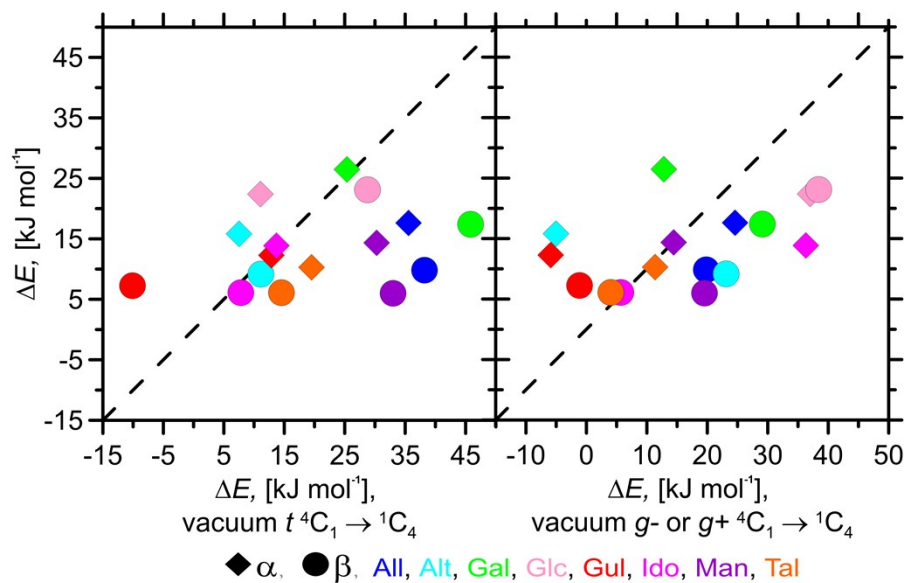


Fig. S2. Ring-inversion energies (from 4C_1 to 1C_4) of unfunctionalized monomers exhibiting different conformations of ω (data taken from Tab. S12.), compared to the data taken from ref. ¹⁰¹ (values from Tab. S13).