

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1970

Том (A) XII

№ 11

УДК 678.544:539.199

УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ТИПОВ КОНФОРМАЦИЙ  
ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
С ПОМОЩЬЮ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

*B. П. Панов, Р. Г. Жбанков, | P. A. Малахов*

Данная работа является продолжением начатых ранее исследований структуры нитратов целлюлозы (НЦ), природы их внутри- и межмолекулярных взаимодействий и влияния этих взаимодействий на формирование структур [1]. Как известно, при исследовании структур молекул важное значение имеет проблема установления их конформаций [2—4]. Для этих целей наряду с экспериментальными методами анализа перспективно проведение теоретических расчетов.

В принципе, когда известны волновые функции и собственные значения энергии электронных оболочек атомов и молекул, методы квантовой химии позволяют производить расчет различных характеристик молекул. Однако, когда число электронов велико, решение соответствующей квантовомеханической задачи оказывается делом весьма сложным, а подчас и невозможным.

Согласно приближению Борна — Оппенгеймера, электронная энергия молекулы в основном состоянии с удовлетворительной точностью определяется взаимным расположением ядер. Поэтому можно строить механические модели молекул, на которые в случае необходимости накладываются квантовомеханические ограничения [2]. Конформационные расчеты с применением механической модели основаны на принципе минимизации энергии напряжения, т. е. потенциальной энергии молекулы за вычетом энергии валентных связей [2—15]. Поиск минимума потенциальной энергии молекулы осуществляется с помощью вариаций валентных углов и углов вращения. Как показали расчеты Вестгеймера и Коулсона [2, 9], пренебрежение изменениями длин валентных связей не приводит к ощутимым ошибкам в конформационных расчетах.

В последние годы конформационный анализ молекул с помощью таких расчетов получил значительное развитие в связи с разработкой методов решения конформационных задач на электронных вычислительных машинах (ЭВМ) [8—15].

Метод расчета

Энергию напряжения молекулы можно представить в виде суммы отдельных слагаемых

$$E_h = U_{\text{вв}} + U_e + U_t + U_{\text{деф}}, \quad (1)$$

где  $U_{\text{вв}}$  — сумма ван-дер-ваальсовых взаимодействий между всеми парами химически не связанных атомов;  $U_{\text{деф}}$  — сумма энергий деформаций валентных углов;  $U_e$  — электростатическая энергия;  $U_t$  — торсионная энергия.

Для учета влияния ван-дер-ваальсовых взаимодействий химически не связанных атомов использовали широко применяемые для этих целей потенциальные функ-

ции типа

$$U_{HB}^{(r)} = \frac{A}{r^6} + Be^{-\alpha r} \quad (2)$$

$\left(\frac{A}{r^6}$  и  $Be^{-\alpha r}$  описывают энергию сил притяжения и короткодействующих сил отталкивания соответственно).

Для расчетов были взяты параметры  $B$ ,  $A$  и  $\alpha$ , полученные Китайгородским и Дащевским [12–15]. Выбранные потенциальные функции дают хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных значений энергий образования большого числа органических соединений.

Энергию напряжения валентных углов рассчитывали по закону Гука

$$U^{(\alpha)}_{\text{деф}} = \frac{1}{2}C\Delta\alpha^2 \quad (3)$$

( $C$  — угловая константа упругости,  $\Delta\alpha$  — отклонение угла от идеального значения).

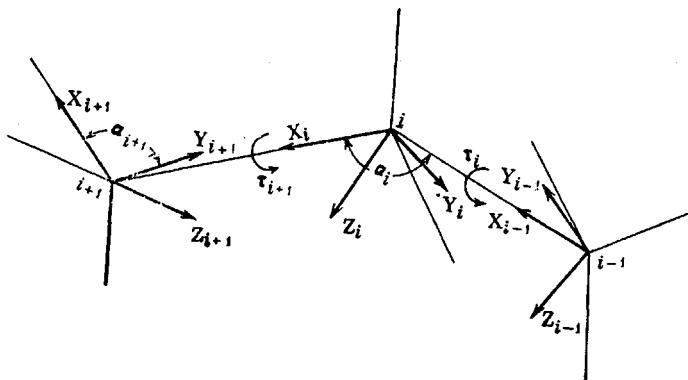


Рис. 1. Схема построения координатных систем

Упругие постоянные считали одинаковыми для углов, в вершинах которых лежат атомы определенного сорта, находящиеся в определенном гибридном состоянии.

Электростатическую энергию вычисляли классическим способом по формуле Кулона с использованием парциальных зарядов  $q_i$ ,  $q_j$ , получаемых приближенными квантовохимическими методами

$$U_e^{(r)} = \frac{q_i q_j}{er} \quad (4)$$

Для учета торсионных напряжений использовали выражение вида

$$U_t^{(r)} = \frac{1}{2}U_0(1 + \cos nt) \quad (5)$$

( $t$  — угол вращения, отсчитываемый от «заслоненной» конформации;  $n$  — порядок оси симметрии вращающейся группы;  $U_0$  — торсионная постоянная, при вращении вокруг связи C—C равна величине барьера внутреннего вращения в этане).

Условием устойчивости конформации молекулы будет равенство нулю первых производных от энергии напряжения по изменениям независимых параметров, характеризующих отклонения валентных углов и углов вращения от их равновесных устойчивых значений

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial \tau_i} = 0 \end{cases} \quad \left| \begin{array}{l} (i = 1 \dots N) \end{array} \right. \quad (6)$$

Вычисление расстояний между любыми парами атомов в молекуле производили по формуле

$$r = \sqrt{(X_k - X_s)^2 + (Y_k - Y_s)^2 + (Z_k - Z_s)^2}, \quad (7)$$

где  $X_k$ ,  $Y_k$ ,  $Z_k$  и  $X_s$ ,  $Y_s$ ,  $Z_s$  — координаты атомов  $k$  и  $s$  в общей системе.

Координаты атомов в общей системе устанавливали по способу, описанному в [16, 17]. Каждому атому приписывалась локальная (правая) система координат та-

ким образом, чтобы ось  $X_i$  была направлена вдоль химической связи от  $i$  к  $i+1$  атому; ось  $Y_i$  лежала в плоскости связей, образованных атомами  $i-1$ ,  $i$ ,  $i+1$ , а угол между положительным направлением оси  $Y_i$  и связью  $i$ ,  $i+1$  был острым (рис. 1). Переход от одной системы координат к другой осуществлялся с помощью матричного преобразования слева направо путем последовательных поворотов сначала на угол  $(180 - \alpha)$  вокруг оси  $Z$ , а затем на угол  $\tau$  вокруг оси  $X$ .

$$\begin{bmatrix} X_{i-1} \\ Y_{i-1} \\ Z_{i-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \tau_i - \sin \alpha_i & \sin \alpha_i - \cos \tau_i \\ 0 & \sin \tau_i & \cos \tau_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\cos \alpha_i & -\sin \alpha_i & 0 \\ \sin \alpha_i & -\cos \alpha_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_{i,i-1} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Для нахождения минимума потенциальной функции в работе использовали метод градиентного спуска. Выходные данные — независимые параметры и значение энергии в минимуме. Если потенциальная поверхность имела несколько минимумов, задавались различные начальные приближения и шаги счета функции, чтобы выявить положение этих минимумов.

Все расчеты проводили на ЭВЦМ БЭСМ-4.

В данной работе вышеупомянутые расчетные методы применены для установления возможных типов конформаций элементарного звена НЦ. Совершенно очевидно, что эта задача имеет важное значение для исследования конформаций макромолекул НЦ.

### Результаты и их обсуждение

**Расчет конформаций молекул модельных соединений — азотной кислоты и метилнитрата.** Прежде чем перейти к расчету конформаций элементарного звена НЦ, представлялось целесообразным провести систематизацию известных литературных данных по структуре молекул органических нитратов и апробировать примененный метод расчета на более простых модельных соединениях с известными структурно-аналитическими параметрами. Это позволило также подобрать недостающие константы, необходимые для расчета фрагментов макромолекулы НЦ.

В литературе имеется лишь ограниченное число работ, посвященных изучению структуры органических нитратов [18–37]. Наиболее детально изучена молекулярная структура азотной кислоты [23–34]. Твердо установлены геометрия молекулы, значения длин химических связей и валентных углов. На основании большого числа экспериментальных данных доказано, что молекула  $\text{HNO}_3$  в любом агрегатном состоянии имеет плоское строение. Поскольку при выходе атома Н из плоскости молекулы уменьшается перекрывание между  $p - p$  электронами атомов кислорода, что приводит к невыгодному уменьшению энергии делокализации, следует ожидать высокой величины потенциального барьера вращения группы ОН. На основании уточненных структурных данных Греем, Бернитом и Хизатсуном [31] была вычислена величина этого барьера ( $7,8 + 0,1$  ккал/моль для различных изотопных молекул азотной кислоты).

Ввиду наличия в молекулах нитратов полярных групп, необходим учет электростатических взаимодействий. В работе Еременко и Генича [32] было рассчитано распределение заряда на атомах азотной кислоты в приближении метода ЛКАО МО. Однако величина дипольного момента, вычисленного на основании предложенной авторами электронной модели, была далека от истинного значения ( $\mu_{\text{эксп}} = -2,16$  дебай). Более точные значения зарядов на атомах  $\text{O}_2(-0,47)$ ,  $\text{O}_3(-0,47)$ ,  $\text{N}_1(+0,88)$ ,  $\text{O}_1(+0,06)$  (значения даны в единицах заряда электрона) были получены Оузеном [33] квантовохимическими расчетами по методу Хюккеля групп  $\text{O}-\text{NO}_2$ ,  $\text{N}-\text{NO}_2$  и  $\text{C}-\text{NO}_2$ . Предсказанные Оузеном дипольные моменты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Аналогичное распределение заряда в сходных структурах было установлено, в частности, Нордбергом с сотрудниками методом резонанса валентных структур [34].

Молекула азотной кислоты явилась, таким образом, наиболее удобным модельным объектом для проведения предварительных расчетов.

На основании обобщения известных литературных данных были выбраны наиболее достоверные параметры для отработки потенциалов, уточнения констант упругости и распределения зарядов. Составленная программа выражения потенциальной энергии молекулы через независимые геометрические параметры позволила представить потенциальную энергию азотной кислоты в функции углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (рис. 2). На основании расчета равновесной конформации молекулы  $\text{HNO}_3$  были подобраны сле-

дующие упругие константы: при атоме кислорода  $C_O = 90$  и при атоме азота  $C_N = 20 \text{ ккал/моль} \cdot \text{рад}^2$ . Эти константы дают наилучшее совпадение рассчитанной и экспериментально определенной геометрии молекулы при следующих длинах связей:  $l_{N-O} = 1,21$ ;  $l_{O-N} = 1,41$ ;  $l_{O-H} = 0,96 \text{ \AA}$ .

Значение торсионной константы упругости было подобрано с учетом вклада невалентных взаимодействий в величину барьера вращения группы OH ( $U_0 = 8,5 \text{ ккал/моль}$ ).

Как видно из табл. 1, наблюдается хорошее совпадение результатов расчета с экспериментальными данными, полученными по нескольким не-

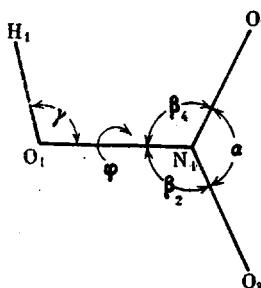


Рис. 2. Равновесная конфигурация молекулы азотной кислоты

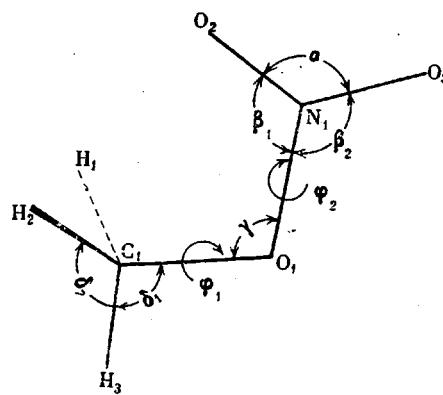


Рис. 3. Обозначения валентных углов и углов вращения в молекуле метилнитрата

зависимым методам. Это свидетельствует о возможности обоснованного использования подобранных нами констант при расчетах параметров групп  $\text{ONO}_2$  в различных нитратах.

Из расчетов другого модельного соединения — молекулы простейшего эфира азотной кислоты — метилнитрата — были подобраны другие недостающие константы, необходимые для расчетов фрагментов макромолекулы НЦ (табл. 2). Выражение энергии напряжения молекулы метилнитрата было составлено при использовании следующих значений длин связей:  $l_{N-O} = 1,26$ ;  $l_{O-N} = 1,41$ ;  $l_{C-O} = 1,43$ ;  $l_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$  [27, 38]. Поиск минимума осуществлялся при варьировании валентных углов  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma$  и  $\delta_1$  и углов вращения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (рис. 3). Угловая константа при атоме углерода ( $C_C = 30 \text{ ккал/моль} \cdot \text{рад}^2$ ) заимствована из работ Китайгородского и Дашевского [13—15]. Поскольку вклад стерических взаимодействий атомов, прилежащих к связи C—O, несуществен, в качестве константы в выражении торсионной энергии относительно связи C—O было взято значение  $U_0 = 2,3 \text{ ккал/моль}$  [35].

Таблица 1  
Сравнение вычисленных и экспериментальных значений геометрических параметров молекулы азотной кислоты

Структурные константы	Дифракция электронов [23]	Рентген [24]	Микроволновый спектр			Расчет	
			[25]	[26]	[27]	$C_O=100$	$C_O = 90$
Длина, \AA							
N—O	$1,22 \pm 0,02$	$1,24 \pm 0,025$	—	$1,206 \pm 0,005$	1,210	—	—
N—OH	$1,41 \pm 0,02$	$1,30 \pm 0,025$	1,44	$1,405 \pm 0,005$	1,405	—	—
O—H	0,96	—	—	—	0,961	—	—
Угл. град.							
O—N—O	$130 \pm 5,0$	$134 \pm 3,5$	137,83	$130^\circ \pm 20'$	$130^\circ 13'$	128,9	129,4
O—N—OH	$115 \pm 2,5$	$113 \pm 5$	—	—	$115^\circ 44'$	117,5	117,0
N—O—H	90	—	—	$102^\circ \pm 30'$	$102^\circ 13'$	104,6	105,0

Молекуле метилнитрата присуща одна устойчивая конформация, при которой тяжелые атомы лежат в одной плоскости, а атомы Н расположены по обе стороны от этой плоскости по отношению к ближайшему атому кислорода. Отметим, что плоское строение  $\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  было зафиксировано в работах Бранда и Каутона [36], а также Диксона и Вильсона [35]. Возможность единственной конформации отмечается в исследованиях Грея и Смита [37], которые изучали термодинамические свойства  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  в широком интервале температур ( $13-300^\circ \text{K}$ ).

Следует отметить, что проведенные расчеты молекул модельных соединений помимо уточнения необходимых постоянных позволили получить и ряд новых результатов. Так, были вычислены значения барьеров конформационных переходов молекулы из одной адекватной структуры в другую, обусловленных вращением метильной и нитрогрупп (4,2 и 6,3 ккал/моль соответственно). Были определены геометрии метилнитрата в устойчивой и неустойчивых конформациях при фиксированных значениях углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (табл. 2). Проведенные расчеты позволили установить также, что в рассматриваемых конформациях значения валентных углов несколько различаются. Следовательно в нитратах, где возникают пространственные затруднения, обусловленные стерическими взаимодействиями валентно несвязанных атомов, будет изменяться и геометрия нитратной группы.

Расчет конформаций элементарного звена макромолекулы НЦ. В работе рассчитаны различные пространственные расположения атомов в элементарном звене макромолекулы НЦ (рис. 4, a), удовлетворяющие условиям минимума потенциальной функции, а также определены разности энергий между различными устойчивыми изомерами.

Для этого предполагалось, что пирановый цикл фиксирован, а боковые нитроэфирные группировки расположены в экваториальном положении относительно главной плоскости пиранового кольца (конформация C1) [39]. Из данных нейтронографических и рентгенографических анализов структуры  $\beta$ , D-глюкозы и  $\beta$ , D-целлюбиозы [40, 41] были выбраны следующие параметры пиранового кольца:  $l_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{C-O}} = 1,43 \text{ \AA}$ . Поскольку отклонения измеренных углов от тетраэдрических порядка  $1-2^\circ$ , валентные углы считали тетраэдрическими. Константа  $U_0$  при вращении вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$  взята равной величине потенциального барьера вращения в этапе [42]. При определении начальной геометрии пиранового кольца были использованы дополнительные соотношения для исключения зависимых параметров [43, 44]. В качестве независимых геометрических параметров были выбраны валентные углы  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  и углы вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  (рис. 4, a). При учете электростатических взаимодействий

Таблица 2

Сравнение вычисленных и экспериментальных значений геометрических параметров молекулы метилнитрата

Структурные константы	Дифракция электронов [38]	Микроволновый спектр [35]	Расчет			
			1	2	3	4
Угл. град. $\text{O}_2\text{N}_1\text{O}_3$	125	125	125,7	124,5	128,4	128,2
$\text{O}_1\text{N}_1\text{O}_2$	—	—	121,7	123,8	115,8	115,9
$\text{C}_1\text{O}_1\text{N}_1$	$105 \pm 5$	$105 \pm 5$	110,6	113,4	107,6	108,8
$\text{H}\text{C}_1\text{O}_1$	—	—	110,4	111,4	110,4	110,8
$\varphi_1$	0	0	0	60	0	60
$\varphi_2$	—	0	0	0	90	90
Длина, $\text{\AA}$						
$\text{N}-\text{O}$	1,26	1,26	—	—	—	—
$\text{N}-\text{OC}$	$1,36 \pm 0,05$	$1,36 \pm 0,05$	—	—	—	—
$\text{C}-\text{O}$	$1,43 \pm 0,05$	$1,43 \pm 0,05$	—	—	—	—
$\text{C}-\text{H}$	—	1,097	—	—	—	—

использовали зарядовое распределение, подобранное для  $\text{ONO}_2$ -группы; заряды для пиранового кольца были взяты из квантовохимических расчетов углеводов [45]. Принимая во внимание большую величину потенциального барьера вращения  $\text{NO}_2$ -группы в молекуле метилнитрата и незначительное изменение геометрии  $\text{ONO}_2$ -групп при переходе от «скрещенной» конфор-

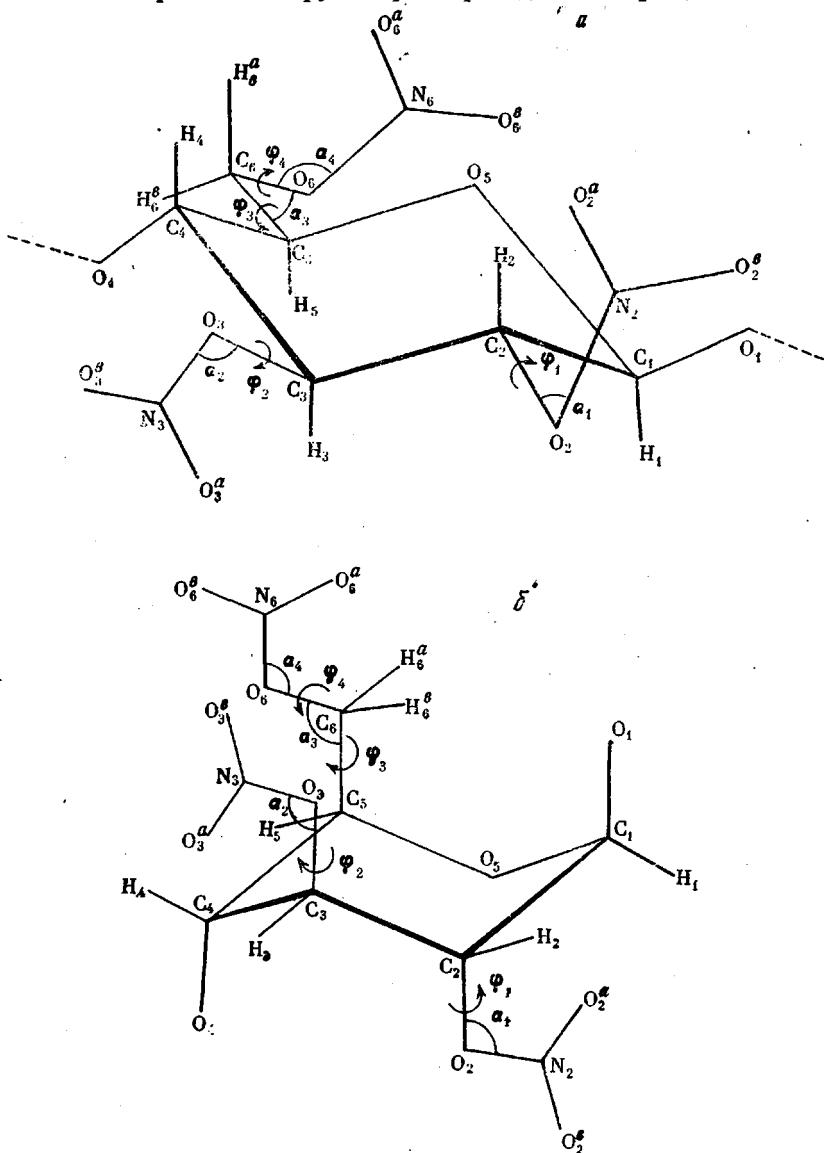


Рис. 4. Геометрия элементарного звена макромолекулы НЦ:  
а — конформация пиранового цикла С1, б — конформация пиранового цикла 1С

мации к полностью «затененной», были использованы следующие структурные параметры нитратных групп:  $\angle \text{O}_{(i)}^a \text{N}_{(i)} \text{O}_{(i)}^b = 125,5^\circ$ ,  $\angle \text{O}_{(i)} \text{N}_{(i)} \text{O}_{(i)}^a = 121,5^\circ$ ;  $\phi_{\text{O}_{(i)}-\text{N}_{(i)}} = 0$  ( $i = 2, 3, 6$ ).

Поиск областей существования локальных минимумов потенциальной функции элементарного звена НЦ осуществляли методом построения конформационных карт (рис. 5). Из их рассмотрения видно, что переход от одной устойчивой конформации звена к другой осуществляется в результате поворотов групп атомов вокруг связей С—О и С—С, причем потенциальные барьеры вращения вокруг указанных связей находятся в пре-

делах 3,5—5,5 ккал/моль. Из сравнения зависимости потенциальных поверхностей от углов внутреннего вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  следует, что в случае нитратных групп у  $C_2$  и  $C_3$  преимущественно могут реализоваться четыре поворотных изомера. Группа  $CH_2ONO_2$  имеет большее число устойчивых конформаций, некоторые из них близки по величинам энергий.

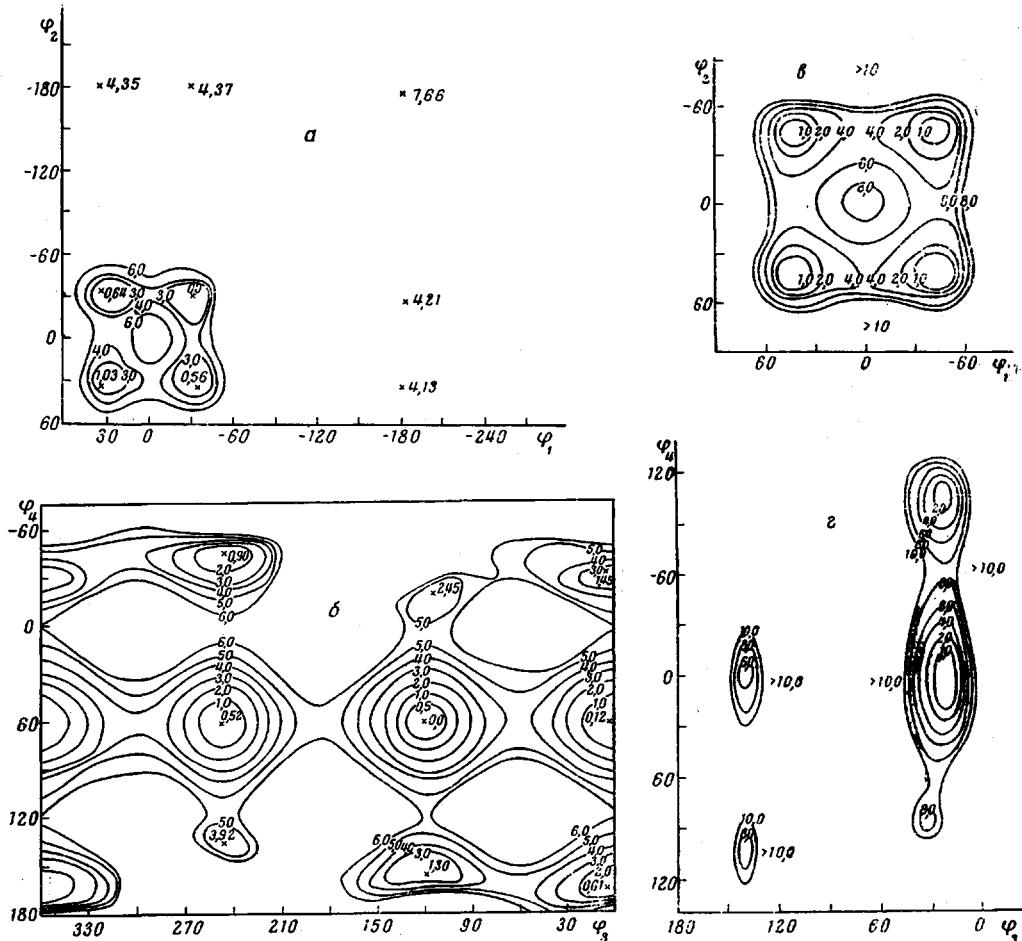


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии элементарного звена НЦ от углов внутреннего вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$ :

а, б — конформация пиранового цикла С1; в, г — конформация пиранового цикла С2; числа на кривых — значения энергии, ккал/моль мономерных единиц

После установления областей существования устойчивых положений атомов была произведена минимизация энергий напряжения рассчитываемых конформаций звена по всем геометрическим параметрам. Устойчивые значения углов внутреннего вращения (град.)  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  в мономерном звене НЦ и их предельные изменения при конформационных переходах (конформация пиранового цикла С1), набором которых может быть реализована любая устойчивая конформация, приведены ниже:

	A	B	C
$\varphi_1$	$34 \pm 2$	$327 \pm 4$	$179 \pm 4$
	D	E	F
$\varphi_2$	$35 \pm 1$	$328 \pm 4$	$179 \pm 1$
	G	H	I
$\varphi_3$	$2 \pm 2$	$246 \pm 2$	$117 \pm 3$
	J	K	L
$\varphi_4$	$150 \pm 15$	$60 \pm 1$	$325 \pm 12$

Отсчет углов внутреннего вращения осуществляли по часовой стрелке от положений атомов, изображенных на рис. 4; так, угол  $\varphi_3$  отсчитывали от положения, при котором атомы  $H_5$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $H_6^a$  лежат в одной плоскости, а углы  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  — когда в одной плоскости лежат атомы  $H_{(i)}$ ,  $C_{(i)}$ ,  $O_{(i)}$ ,  $N_{(i)}$ ,  $O_{(i)}^a$ ,  $O_{(i)}^b$  ( $i = 2, 3, 6$ ).

Общее число конформаций, реализуемых набором углов внутреннего вращения, при условии, что каждый из них имеет несколько устойчивых значений, может быть подсчитано по формуле  $N = \prod_i n_{\varphi_i}$ , где  $n_{\varphi_i}$  — число возможных значений угла  $\varphi_i$ , удовлетворяющих условию минимума потенциальной функции молекулы. Поскольку каждый из углов вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  может принимать три устойчивых значения, максимальное число

Таблица 3

Результаты расчетов устойчивых конформаций элементарного звена НЦ  
(при экваториальном расположении заместителей) \*

Код конформации	Рассчитанные значения углов, град								$\Delta E$ , ккал/моль
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	
BEIK	113,0	113,7	109,8	110,6	328,6	328,6	120,0	60,0	0,0
	113,0	112,8	109,8	110,6	328,6	328,6	120,0	60,0	0,0
BEGK	113,0	112,8	110,0	110,6	328,6	328,5	1,1	59,8	0,11
	113,0	112,8	109,7	110,7	328,6	328,5	1,1	59,8	0,12
BEHK	113,0	112,8	110,1	110,5	328,5	328,5	247,1	60,2	0,34
	113,1	113,0	110,1	110,5	328,5	328,5	247,1	60,2	0,52
BEGJ	113,0	112,8	110,2	112,3	328,5	328,6	359,7	165,3	0,60
	113,0	112,0	110,2	112,4	328,5	328,6	3,3	165,3	0,61
BEHL	113,0	112,8	110,4	112,2	328,6	328,6	245,5	313,6	0,76
	113,0	112,9	110,3	112,4	328,5	328,6	245,3	313,6	1,00
BEIJ	113,0	112,8	110,2	112,4	328,6	328,5	118,8	155,7	1,14
	113,0	112,9	110,3	113,3	328,8	328,5	118,8	155,7	1,30
BEGL	113,0	112,9	110,1	112,6	328,7	328,3	2,0	324,7	1,28
	113,0	112,9	110,1	112,6	328,7	328,4	3,7	324,6	1,45
	113,0	112,9	109,7	112,1	328,7	328,4	16,9	326,2	1,10**
BDGL	112,8	113,1	109,8	113,1	323,5	35,6	0,0	324,5	1,92
	112,8	112,5	109,8	113,1	323,5	30,7	359,2	324,5	2,01
AEGL	113,0	113,0	110,0	113,0	34,0	324,4	0,5	323,6	2,00
	113,0	113,0	109,8	113,0	32,6	324,4	4,1	323,7	2,09
ADGL	112,9	112,8	110,3	112,7	35,5	35,7	0,3	323,8	2,39
	112,9	112,8	110,3	112,6	35,0	35,7	4,0	323,9	2,48
BEIL	113,0	113,7	109,6	114,4	328,6	328,6	113,6	336,7	2,48
	113,0	112,9	109,6	114,1	328,5	328,5	113,5	336,7	2,45
BEHJ	113,0	112,7	109,6	114,0	328,6	328,6	246,2	135,4	3,72
	113,0	112,7	110,0	113,9	328,5	328,6	246,2	135,3	3,92
CDGL	119,9	112,7	110,2	113,3	179,5	34,3	0,0	322,8	5,37
	119,9	112,7	109,8	113,0	179,5	34,6	0,0	324,5	5,58
CEGL	120,2	114,4	110,2	113,3	177,4	320,8	0,0	322,8	5,61
	120,2	114,4	109,8	113,0	177,4	320,8	359,9	324,5	5,68
AFGL	112,9	120,0	110,2	112,4	33,7	179,8	0,4	322,6	5,58
	112,8	120,1	110,2	112,4	33,8	179,8	4,0	322,7	5,80
BFGL	114,7	119,9	110,2	112,5	330,5	178,5	0,1	322,6	5,77
	114,7	119,9	110,2	112,5	330,5	178,5	3,8	322,7	5,82
CFGL	119,9	119,8	109,8	112,5	179,5	179,8	0,0	322,4	9,02
	119,9	119,8	109,8	112,5	179,5	179,8	3,6	322,6	9,11

\* Верхняя строка — без учета электростатических взаимодействий, нижняя — с учетом ( $\epsilon = 7$ ).

\*\* Расчет проводили при  $\epsilon = 1$ .

конформаций элементарного звена НЦ (при экваториальном расположении заместителей относительно пиранового цикла) будет равно 81.

Проведенный расчет показал, что взаимодействие группы  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$  с нитратными группами у второго и третьего углеродных атомов незначительно при любых пространственных расположениях этих групп. Следовательно, чтобы предсказать геометрию и энергию любого возможного конформера элементарного звена НЦ, необходимо установить геометрические параметры и энергию напряжений независимых конформаций  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$  и  $\text{ONO}_2$  (у  $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(3)}$ ).

Результаты расчетов устойчивых конформаций представлены в табл. 3; в верхней строке даны значения параметров, полученных без учета электростатических взаимодействий, в нижней — с их учетом (при  $\epsilon = 7$ ). Разности энергий между изомерами отсчитывались относительно наивыгоднейшего конформера BEIK. Из анализа табл. 3 следует, что электростатические взаимодействия не оказывают существенного влияния ни на геометрию рассчитанных конформаций, ни на их энергию напряжений. Обращает внимание то обстоятельство, что элементарному звену НЦ присуще сравнительно большое число конформаций с близкими энергиями; следовательно вопрос о преимущественном соотношении устойчивых конформаций может быть решен лишь с учетом межмолекулярных взаимодействий. Большая конформационная мобильность боковых группировок (в особенности группы  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ) является, по-видимому, одной из причин, обусловливающих трудность получения кристаллизующихся препаратов на основе НЦ.

Предпочтительным, с точки зрения плотности упаковки, является конформер BEGL; не исключено, что он реализуется в упорядоченных участках макромолекул НЦ. Данный конформер хорошо вписывается в элементарную ячейку с сечением  $a = 12,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,0 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ , предложенную для НЦ в работе [46].

Образование структур с углами внутреннего вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2 = 180^\circ$  — маловероятно, так как энергии этих пространственных образований превышают энергию наивыгоднейшего изомера более чем на 5 ккал/моль. Нужно допустить поэтому, что число устойчивых конформаций снизится до 36. Следует отметить, что в макромолекуле НЦ ряд конформаций из этого числа будет запрещенным из-за отталкивания атомов соседних звеньев (например, конформеры с углами  $\varphi_1 = 35,0^\circ$ ,  $\varphi_2 = 35,7^\circ$ ).

Большинство конформеров, не различающиеся энергетически более чем на 3 ккал/моль, имеют значения углов  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2 \sim 113^\circ$ , а  $\varphi_3 \simeq 110^\circ$ . Угол  $\varphi_4$  может принимать два значения:  $\sim 100,5$  и  $\sim 113^\circ$ . Последняя величина соответствует несколько более напряженным конформациям.

Для установления различий в устойчивости в НЦ «кресловидных» форм С1 и 1С пиранового кольца были рассчитаны потенциальные поверхности элементарного звена НЦ в функции углов внутреннего вращения с фиксированной конформацией цикла 1С (рис. 4, б, 5, в, г).

Углы  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  отсчитывали от положения, при котором атомы  $\text{H}_{(i)}$ ,  $\text{C}_{(i)}$ ,  $\text{N}_{(i)}$ ,  $\text{O}_{(6)}^a$ ,  $\text{O}_{(6)}^b$  лежат в одной плоскости ( $i = 2, 3$ ); угол  $\varphi_3$  — когда в одной плоскости лежат атомы  $\text{O}_{(6)}$ ,  $\text{C}_{(6)}$ ,  $\text{C}_{(5)}$ ,  $\text{O}_{(5)}$ , и угол  $\varphi_4$  — когда в одной плоскости лежат атомы  $\text{C}_{(5)}$ ,  $\text{C}_{(6)}$ ,  $\text{O}_{(6)}$ ,  $\text{N}_{(6)}$ ,  $\text{O}_{(6)}^a$ ,  $\text{O}_{(6)}^b$ .

При аксиальном расположении заместителей наблюдается сильное перекрывание атомов  $\text{C}_{(6)}$  и  $\text{O}_{(1)}$ ,  $\text{H}_{(6)}$  и  $\text{O}_{(3)}$ ,  $\text{H}_{(6)}$  и  $\text{O}_{(1)}$ , что приводит к резкому увеличению энергии напряжения рассматриваемых конформаций ( $r_{\text{C}_{(6)} \dots \text{O}_{(1)}} = 2,16$ ;  $r_{\text{H}_{(6)} \dots \text{O}_{(3)}}^b = 1,68$ ;  $r_{\text{H}_{(6)} \dots \text{O}_{(1)}}^b = 1,84 \text{ \AA}$ ).

Указанные атомы из-за большой величины отталкивания будут стремиться разойтись на равновесные расстояния, что, по-видимому, вызовет заметное искажение формы «кресла». Поскольку фактором малой устойчи-

вости структур с конформацией цикла 1С является отталкивание атомов, входящих в состав самого глюкозного остатка, а взаимодействие заместителей не оказывает существенного влияния, можно утверждать, что конформация цикла С1 будет более устойчивой и в других производных целлюлозы.

Следует заметить, что при конверсии пиранового цикла С1 → 1С резко уменьшается число возможных конформаций группы  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ , тогда как подвижность и число устойчивых конформаций групп  $\text{ONO}_2$  у  $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(3)}$  не изменяется.

Особый интерес представляет сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными методом ИК-спектроскопии [1]. Проведенный конформационный анализ элементарного звена НЦ подтверждает ранее высказанные предположения о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий в НЦ, о возможности существования в его структуре различных типов поворотных изомеров групп  $\text{ONO}_2$ . Возможность существования устойчивых конформаций с различной энергией является, по нашему мнению, одной из причин размытого контура полос поглощения нитратных групп в спектрах конденсированных НЦ.

Выше отмечалось, что величины потенциальных барьеров при переходе от одной устойчивой конформации к другой невелики. Следовательно, если в полимере из-за стабилизации определенного числа неблагоприятных конформеров существуют перенапряжения (образованные, например, в процессе этерификации в гетерогенной среде), то они могут быть сняты растворением полимера или введением в него активного пластификатора. Действительно, при растворении НЦ в тетрагидрофуране нами наблюдалось сужение полосы асимметричных валентных колебаний групп  $\text{NO}_2$ . Не вызывает сомнения, что полоса  $\nu_{ac}(\text{NO}_2)$  в спектрах растворов НЦ в тетрагидрофуране обязана поглощению определенных типов энергетически близких конформаций  $\text{ONO}_2$ -групп.

Из результатов расчетов следует, что энергия отталкивания каждой пары атомов  $\text{H}_{(i)}$  и  $\text{O}_{(i)}^a$  порядка 0,5 ккал/моль ( $i = 2, 3, 6$ ). Это согласуется с результатами работы [1], в которой отмечалось стерическое влияние нитратных групп на частоты и интенсивности валентных колебаний групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ .

### Выводы

1. Путем систематизации известных литературных данных по структуре органических нитратов и расчетов молекул модельных соединений — азотной кислоты и метилнитрата — подобраны наиболее достоверные параметры для расчетов конформаций элементарного звена нитрата целлюлозы (НЦ).

2. Составлены программы для расчетов конформаций фрагментов макромолекулы НЦ.

3. Определены положения атомов в элементарном звене, удовлетворяющие минимуму энергии напряжения; проведено сравнение относительной устойчивости различных конформеров и конформационной лабильности групп атомов. Установлено, что элементарному звену НЦ соответствует сравнительно большое число конформаций с близкими значениями энергий.

4. При аксиальном расположении заместителей (конформация цикла 1С) происходит сильное отталкивание атомов, входящих в состав глюкозного остатка; сделано заключение, что в НЦ и в других производных целлюлозы предпочтительной конформацией пиранового цикла является конформация С1 (экваториальное расположение заместителей).

5. Проведено сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными, полученными методом ИК-спектроскопии; наблюдается соответствие между особенностями спектров НЦ и сделанными на основании расчетов выводами о конформационных свойствах элементарного звена НЦ.

## Литература

1. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., А11, 2254, 1969; А12, 1527, 1768, 1970.
2. Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
4. Э. Илиел, Н. Аллинджер, С. Энжайл, Г. Моррисон, Конформационный анализ, изд-во «Мир», 1969.
5. А. И. Китайгородский, Tetrahedron, 9, 183, 1960.
6. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 137, 116, 1961.
7. А. И. Китайгородский, Tetrahedron, 14, 230, 1961.
8. J. B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4537, 1961; 86, 4854, 1964.
9. C. A. Coulson, C. W. Haigh, Tetrahedron, 19, 527, 1963.
10. R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 42, 2209, 1965.
11. В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, 6, 888, 1965; 7, 93, 1966.
12. А. И. Китайгородский, В. Г. Дашевский, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 43, 1967.
13. В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, 9, 289, 1968.
14. В. Г. Дашевский, Диссертация, 1968.
15. А. И. Китайгородский, В. Г. Дашевский, Tetrahedron, 24, 5917, 1963.
16. T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 23, 707, 1955.
17. A. Damiani, P. Desantis, J. Chem. Phys., 48, 4071, 1968.
18. A. D. Booth, F. J. Llewellyn, J. Chem. Soc., 1947, 837.
19. C. T. Mortimer, H. Spedding, H. D. Springall, J. Chem. Soc., 1957, 188.
20. L. Rossmy, Chem. Ber., 88, 1969, 1955.
21. T. Urbanski, M. Witkowski, Trans. Faraday Soc., 59, 1039, 1046, 1963.
22. L. D. Hayward, D. J. Livingstone, M. Jackson, V. M. Csizmadia, Canad. J. Chem., 45, 2191, 1967.
23. L. R. Waxwell, V. M. Moseley, J. Chem. Phys., 8, 738, 1940.
24. V. Luzzati, Acta Crystallogr., 4, 120, 1951.
25. D. J. Millen, J. R. Morton, Chem. and Ind., London, 1956, 954.
26. D. J. Millen, J. R. Morton, J. Chem. Soc., 1960, 1523.
27. A. P. Cox, J. M. Riveros, J. Chem. Phys., 42, 3106, 1965.
28. H. Cohn, C. K. Ingold, H. G. Poole, J. Chem. Soc., 1952, 4272.
29. W. R. Forsythe, W. F. Giague, J. Amer. Chem. Soc., 64, 48, 1942.
30. A. Palm, M. Kilpatrick, J. Chem. Phys., 23, 1562, 1955.
31. G. E. McGraw, D. L. Bernitt, I. C. Hisatsune, J. Chem. Phys., 42, 237, 1965.
32. І. Т. Еременко, А. П. Генич, Изв. АН СССР. серия химич., 1965, 2106.
33. A. J. Owen, Tetrahedron, 23, 1857, 1967.
34. R. Nordberg, R. G. Albrigge, T. Bergmark, V. Ericson, Arkiv kemi, 28, 257, 1968.
35. W. B. Dixon, E. B. Wilson, J. Chem. Phys., 35, 191, 1961.
36. J. C. D. Brand, T. M. Cawthon, J. Amer. Chem. Soc., 77, 319, 1955.
37. P. Gray, P. L. Smyth, J. Chem. Soc., 1953, 2380.
38. L. Pauling, L. Brockway, J. Amer. Chem. Soc., 59, 13, 1937.
39. R. E. Reeves, Advan. Carbohydrate Chem., 6, 107, 1951.
40. C. J. Brown, J. Chem. Soc., 1966, 927.
41. S. S. Chy, G. A. Jeffery, Acta Crystallogr., 24, 830, 1963.
42. J. Dale, Tetrahedron, 22, 3373, 1966.
43. F. Billés, Acta Chimica Acad. Sci. Hungarical, 49, 97, 1966.
44. К. М. Грушецкий, Ж. структ. химии, 9, 870, 1968.
45. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Ю. А. Остроумов, Г. Н. Дорофеенко, Carbohyd. Res., 7, 156, 1968.
46. F. D. Miles, Cellulose Nitrate, London — Edinburg, 1955.

### THEORETICAL CALCULATIONS OF THE POSSIBLE CONFORMATIONS OF CELLULOSE NITRATE ELEMENTARY UNIT

*V. P. Panov, R. G. Zhbankov, R. A. Malakhov*

#### Summary

On the basis of mechanical model aprioric calculations of stable atomic positions in NC elementary units in different conformations of pyranose cycle have been carried out. As a background for such calculations, some known model compounds have been preliminary calculated. Comparative estimation of the different conformational isomers of NC unit have been done. The preferable shape of pyranose ring in the macromolecules of NC and other cellulose derivatives have been discussed and compared with the experimental data.