

УДК 541.64 : 547.458 : 539.107

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТРИНИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, В. П. Евдаков*

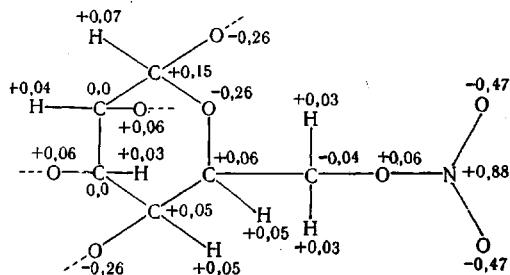
Решение проблемы пространственных структур тринитрата целлюлозы (ТНЦ), конформационной статистики его цепей в растворе немыслимо без знания реальных конформаций мономерных единиц.

Ранее [1, 2] к установлению возможных конформаций элементарного звена макромолекулы ТНЦ был применен полуэмпирический метод расчета на основе механической модели. Данная работа посвящена расчету вероятных пространственных форм двух остатков цепи ТНЦ.

### Метод расчета

Необходимые сведения о геометрии мономерного звена были получены в работах [1, 2]. Там же на основании обобщения известных литературных данных и предварительных расчетов молекул с известной структурой были подобраны наиболее достоверные параметры торсионных потенциалов, потенциальных функций атом-атомных взаимодействий, уточнены константы упругости. В соответствии с результатами кристаллографического исследования структуры дисахаридов использованы длины связей С—О, равные 1,43 Å [3, 4]. Центральному атому кислорода приписана упругая постоянная ( $C = 90 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{рад}^{-2}$ ), подобранная для атома кислорода нитратной группы. Согласно [5], использование данной константы с потенциалами Дашевского дает хорошее согласие результатов расчета конформаций кислородсодержащих соединений с экспериментом. Торсионную константу для вращения вокруг связей С—О, соединяющих пиранозные циклы, приняли равной величине барьера внутреннего вращения  $U_0$  метильных групп в диметиловом эфире за вычетом невалентных взаимодействий ( $U_0 = 2,7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  [6, 7]).

Расчет электростатических взаимодействий осуществляли в монопольном приближении с эффективной величиной диэлектрической постоянной. Парциальные заряды на атомах нитратных групп взяты из зарядового распределения, рассчитанного по методу Хюккеля для группы  $\text{ONO}_2$  [8, 9]. Наибольшая неопределенность возникла при определении значений парциальных зарядов на атомах глюкозного остатка. Мы руководствовались здесь результатами расчетов по методу Дель-Ре электронного распределения в пентапиранозах [10].



(значения даны в единицах заряда электрона).

В качестве варьируемых параметров мы выбрали углы вращения мономерных звеньев  $\psi_1$  и  $\psi_2$  и углы вращения боковых привесков  $\varphi_i$  и  $\varphi'_i$  ( $i = 1-4$ ). Валентные углы в нитратных группах брали с усредненными значениями, исходя из результатов расчета наиболее предпочтительных конформаций элементарного звена ТНЦ ( $\alpha_1 = \alpha_2 = 113^\circ$ ;  $\alpha_3 = 110^\circ$  и  $\alpha_4 = 112^\circ$ ). По результатам известных работ, посвященных исследованию кристаллической структуры дисахаридов [3, 4, 11-13], можно заключ-

чить, что значение валентного угла при центральном атоме кислорода существенно зависит от конфигурации дисахарида. Поскольку значение валентного угла не является неизменным, этот угол был также введен в число варьируемых геометрических параметров.

В силу отсутствия сведений о конформации пиранозного цикла в ТНЦ, произвели оценку относительной устойчивости и возможности реализации структур как с экваториальным, так и аксиальным расположением заместителей.

В качестве начальной геометрии двух остатков макромолекулы ТНЦ мы выбрали конфигурацию, в которой реализуется наименьшее расстояние между атомами  $H_1$  и  $H_4'$  ( $\psi_1 = \psi_2 = 0$ , рис. 1). Отсчет углов вращения вокруг связей С—О осуществляли

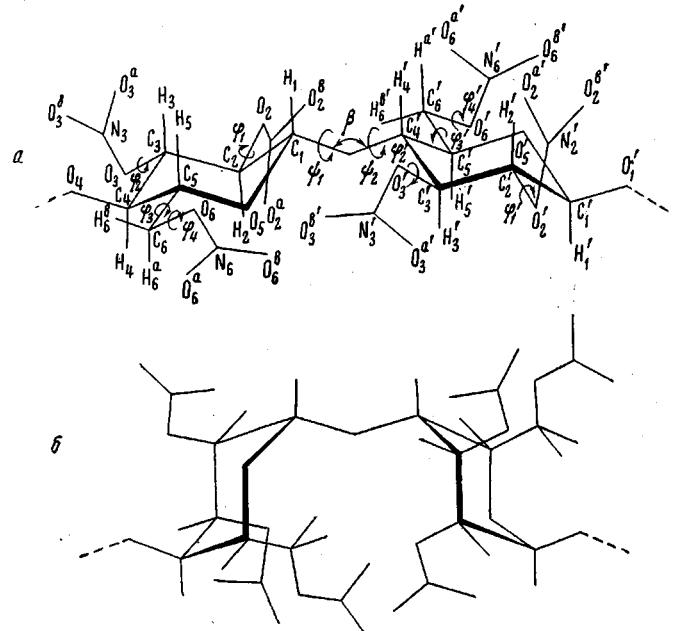
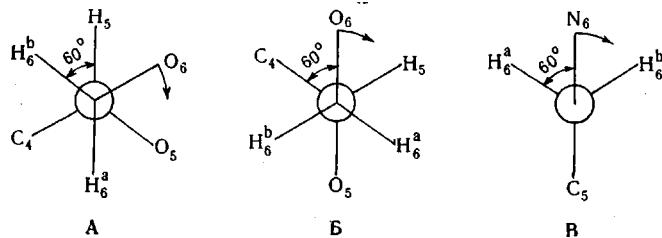


Рис. 1. Схема фрагмента молекулярной цепи ТНЦ:  
а — конформация пиранозных циклов С1, б — ИС. Обозначения  
см. рис., а

по часовой стрелке. При сопоставлении с результатами расчетов разных авторов учитывали возможную неадекватность в исходных отсчетных моделях.

При экваториальном расположении заместителей (конформация СI) отсчет углов внутреннего вращения боковых привесков производили по часовой стрелке от цис-конформации с «заслоненными» связями С—Н и О—N ( $\phi_i = 0$ ;  $i = 1, 2, 4$ ). Угол  $\phi_3$  отсчитывали от положений атомов согласно приведенной схеме (позиция А)



Отсчет углов  $\phi_1$  и  $\phi_2$  в структурах с аксиальным расположением заместителей (ІС) осуществляли так же как и в случае конформации СI. Углы  $\phi_3$  и  $\phi_4$  отсчитывали согласно приведенным схемам (позиции Б и В соответственно).

Области существования локальных минимумов отыскивали построением конформационных карт. Для сокращения длительности процедуры поиска минимума по всем переменным применяли совместно метод градиента и Ньютона — Гаусса [14].

**Расчет конформаций элементарного звена ТНЦ с конформацией пиранозного цикла ІС.** Ранее было показано [1], что причиной низкой устойчивости структур с аксиальным расположением боковых заместителей яв-

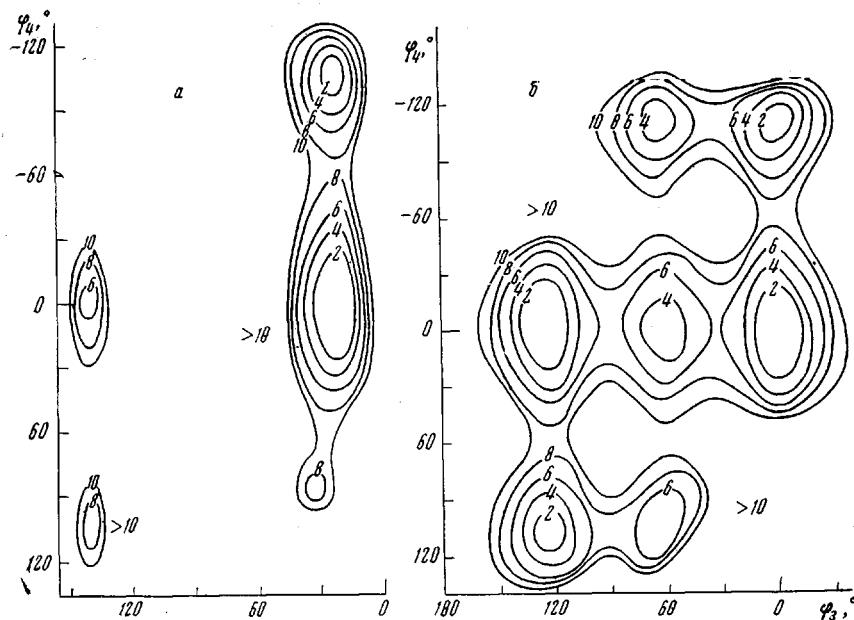


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии элементарного звена ТНЦ от углов внутреннего вращения  $\varphi_3$  и  $\varphi_4$ :

*a* — исходная и *б* — искаженная форма цикла IC.

Здесь и на рис. 4 цифры у кривых — значения энергии (ккал/моль мономерного остатка)

ляется отталкивание атомов, входящих в состав глюкозного остатка. Взаимодействие заместителей не играет существенной роли. На основании этого был сделан вывод, что вероятность реализации конформации кольца IC и в других эфирах целлюлозы также мала.

Ввиду сильного отталкивания атомов C<sub>6</sub> и O<sub>1</sub>, H<sub>6</sub> и O<sub>3</sub>, H<sub>6</sub> и O<sub>1</sub> следует ожидать заметного искажения формы «кресла» пиранозного кольца. Чтобы оценить степень искажения цикла, нами в качестве переменных были дополнительно введены в расчет углы внутреннего вращения пиранозного цикла и боковых привесков для конформации BEGK (табл. 1). Отклонения углов внутреннего вращения  $\tau_i$  от исходных значений наблюдались от 2 до 10°, т. е. искажение пиранозного кольца не велико и заместители по-прежнему занимают положение, близкое к аксиальному относительно главной плоскости цикла. Для сопоставления на рис. 2 приведены конформационные карты потенциальной энергии элементарного звена ТНЦ в функции углов внутреннего вращения  $\varphi_3$  и  $\varphi_4$  при исходных и новых значениях углов  $\tau_i$ . Поворотная подвижность группы CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub> с учетом искажений кольца резко возросла, появился ряд новых устойчивых положений. Однако и в этом случае конформационная лабильность группы CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub> ниже, чем при ее экваториальном расположении. Потенциальная поверхность мономерного звена в функции углов внутреннего вращения нитратных групп, расположенных у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>, фактически остается неизменной.

В работе рассчитаны наиболее вероятные конформации элементарного звена ТНЦ с искаженной формой кресла пиранозного кольца (IC).

Результаты расчетов представлены в табл. 1; отсчет энергий производился относительно наивыгоднейшего конформера BEGK. Устойчивые значения углов внутреннего вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi_4$  в мономерном остатке ТНЦ с конформацией цикла IC и их предельные отклонения в различных

Таблица

Результаты расчетов устойчивых конформаций элементарного звена ТНЦ  
при аксиальном расположении заместителей \*

Код конформации	Рассчитанные значения углов, градусы								$E, \text{ ккал/моль}$
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	
BEGK	112,1	112,1	109,8	110,6	316,7	40,6	353,3	0,6	0,0
	112,2	112,1	109,6	110,6	315,2	42,0	353,9	1,1	0,11
AEGK	112,2	112,2	109,8	110,6	44,5	40,5	353,3	0,7	0,39
	112,2	112,1	109,8	110,6	44,4	42,0	353,9	1,2	0,40
BDGK	112,6	112,3	109,8	110,8	315,8	315,4	352,7	5,7	0,79
	112,3	112,5	109,8	110,8	315,2	315,5	352,7	5,6	0,60
BEHK	112,1	113,7	109,8	110,6	316,7	45,9	113,4	0,1	0,86
	112,1	112,3	109,8	110,6	316,7	46,0	113,4	0,1	1,13
AEHK	112,3	112,7	109,9	110,9	44,7	44,1	113,3	0,2	1,18
	112,3	112,5	110,6	110,8	44,6	44,1	113,0	0,2	1,36
ADGK	112,2	112,3	109,8	110,8	44,5	315,4	352,7	5,7	1,27
	112,3	112,3	109,7	110,5	44,5	315,4	352,6	5,7	1,32
BEGL	112,3	112,1	111,2	111,1	315,0	43,5	353,0	284,9	1,96
	112,3	112,1	110,4	111,2	315,0	43,5	352,9	284,9	1,99
BEHJ	112,1	113,7	110,4	110,6	315,7	45,9	113,8	103,5	2,34
	112,1	112,8	110,5	112,3	315,6	46,0	113,8	103,4	2,38

\* Верхняя строка — с учетом электростатических взаимодействий (при  $\epsilon_{\text{эф}} = 7$ ), нижняя — без учета.

структур, набором которых может быть реализована любая устойчивая конформация, приведены ниже.

$\Phi_1^\circ$	45	316+1	—
	(A)	(B)	(C)
$\Phi_2^\circ$	315	43+3	—
	(D)	(E)	(F)
$\Phi_3^\circ$	353+1	114	—
	(G)	(H)	(I)
$\Phi_4^\circ$	103	3+3	285
	(J)	(K)	(L)

Разность энергий напряжения между наивыгоднейшими конформерами с экваториальным и аксиальным расположением боковых привесков составляет  $\sim 7 \text{ ккал/моль}$ . Следует отметить, что приведенная величина завышена, так как в расчете не учитывались изменения валентных углов, которые привели бы к некоторому уменьшению разности энергий между этими пространственными формами [15]. Однако более точное определение величины разности энергий связано с принципиальными математическими трудностями, вызванными необходимостью введения в расчет большого числа варьируемых параметров.

Таким образом, можно полагать, что универсальная форма пиранозного кольца СІ и в случае ТНЦ является наиболее устойчивой конформацией. При экваториальном расположении конформеры элементарного звена ТНЦ имеют меньшие энергии напряжения, число их заведомо больше, следовательно они более предпочтительны с точки зрения энталпии и энтропии, чем структуры с конформацией пиранозного цикла IC.

Электростатические взаимодействия с эффективной величиной диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\text{эф}} = 7$  не оказывают заметного влияния ни на геометрию конформаций с аксиальным расположением заместителей, ни на их относительную устойчивость.

Конформации двух остатков цепи ТНЦ. В известных работах по конформационному анализу олигосахаридов [16–21] авторы ограничивались

исследованием потенциальных карт. Во внимание не принималось различие в пространственном расположении боковых привесков, изменение конформации пиронозного кольца. В нашу задачу входило детальное исследование конформаций димерного остатка ТНЦ с учетом поворотной изомерии боковых групп, возможной реализации различных форм пиронозного цикла, влияния электростатических взаимодействий.

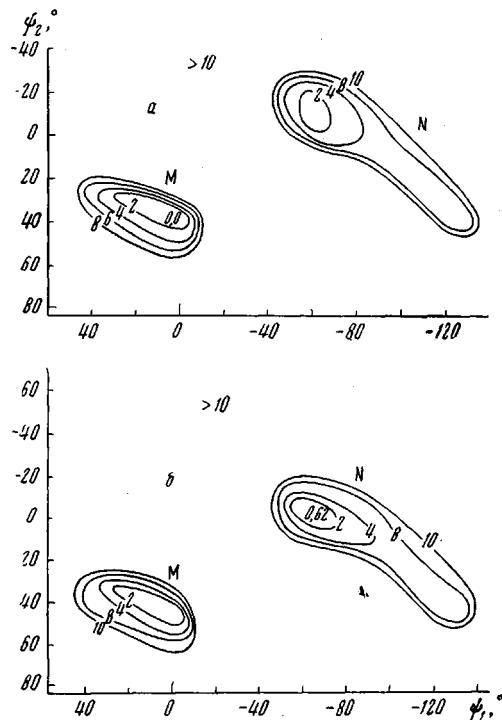


Рис. 3. Конформационные карты двух остатков цепи ТНЦ с экваториальным расположением заместителей (конформация боковых групп BEGL — (ВЕНК)'): а — без учета и б — с учетом электростатических взаимодействий ( $\epsilon_{\text{eff}} = 7$ ). Цифры у кривых — значения энергии (ккал/моль двух остатков)

а — без учета и б — с учетом электростатических взаимодействий ( $\epsilon_{\text{eff}} = 7$ ). Цифры у кривых — значения энергии (ккал/моль двух остатков)

$\phi_2 = 20-40^\circ$ , имеет более глубокий минимум при любых расположениях боковых групп. В пределах эквипотенциали с энергией 2 ккал/моль димера угол  $\psi_1$  может изменяться от 0 до  $40^\circ$ , а  $\psi_2$  — от 20 до  $45^\circ$  (BEGJ — (ВЕНК); конформация пиронозных циклов CI). Эти интервалы значений углов  $\psi_1$  и  $\psi_2$  заметно расширяются при небольших направленных изменениях углов  $\phi_i$  и  $\phi'_i$ . Однако в целом конформационная подвижность мономерных единиц довольно ограничена. Это может быть причиной сравнительно высокой жесткости макромолекул ТНЦ в растворе. Разрешенная область для конформаций димера ТНЦ по площади во много раз уступает подобной области для остатков целлюлозы [17, 22]. Авторы этих работ использовали в расчетах однотипные потенциалы с близкими параметрами.

Если существует определенная закономерность в расположении двух звеньев ТНЦ, то можно ожидать ее проявления и в полимерной молекуле. Не исключено, что наиболее устойчивые формы макромолекулы ТНЦ будут реализовываться в указанных областях М и Н, причем чаще следует ожидать структур с углами  $\psi_1$  и  $\psi_2$  области М.

Низкая конформационная лабильность мономерных единиц наблюдается и при аксиальном расположении заместителей. На картах потенциальной энергии в функции углов внутреннего вращения звеньев вокруг связ-

Полагая конформации боковых групп в элементарных звеньях неизменными (значения углов  $\phi_i$  и  $\phi'_i$  брали согласно [1, 2]), мы построили потенциальные карты в зависимости от ориентации остатков. Исследовались структуры как с однотипной конформацией звеньев, так и различающиеся наборами устойчивых значений углов внутреннего вращения боковых привесков. На рис. 3 приведены типичные конформационные карты, соответствующие наиболее выгодным формам.

Оказалось, что изменение геометрии боковых групп сказывается прежде всего на энергии напряжения конформации; пространственная ориентация мономерных единиц изменяется несущественно. На потенциальных поверхностях при экваториальных расположениях заместителей просматриваются лишь две области с низким значением энергии М и Н. Область, лежащая в окрестностях значений углов  $\psi_1 = 0-20$  и

заканчивается в  $\psi_2 = 20-40^\circ$

зей С—О присутствуют также две зоны существования локальных минимумов, однако величины энергии напряжения структур в этих минимумах значительно выше, чем в случае конформаций циклов СІ.

Из анализа потенциальных поверхностей остатков ТНЦ следует, что затраты энергии на переход конформации из одной области устойчивых

Таблица 2

Некоторые конформации димера ТНЦ с различными наборами углов внутреннего вращения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (экваториальное расположение заместителей)\*

Код конформации СІ — (СІ)'	Рассчитанные значения углов, градусы											$\Delta E$ , ккал/моль
	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\beta$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_1'$	$\varphi_2'$	$\varphi_3'$	$\varphi_4'$	
BEGJ — (BENK)'	20	32	112	327	328	2	165,5	328,5	329,5	241	58,5	0,0
»	303	27	112,5	328	328	2	165	329	329	245	55,5	1,7
»	295,5	153	119,5	328,5	328	4	166	328	328,5	245	56	4,0
B EGL — (B EGL)'	-14,5	177	118	328,5	328	2	165,5	333	330,5	243,5	57	6,2
»	2,5	36,5	112	330	328	2	323,5	328	330,5	4	324,5	4,4
	0	0	119	326	331	-15,5	323	331	329	26,5	323	16,0

\* Расчет производился без учета электростатических взаимодействий, энергии отсчитывались относительно наивыгоднейшего конформера.

значений в другую чрезвычайно высоки ( $M \rightleftharpoons N$ ). Данные табл. 2 показывают, в какой мере конформационный переход затрагивает положение боковых группировок. При переходе от слегка свернутой формы димера ТНЦ ( $M$ ) с конформацией звеньев BEGL — (B EGL)' к структуре с планарным расположением пиранозных циклов ( $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ ) наблюдается заметное отклонение отдельных углов вращения и валентного угла при центральном атоме кислорода от исходных значений. Следует отметить очень высокое значение потенциальной энергии последней структуры и отсутствие для нее минимума функции. Разность энергий между этими двумя формами намного превосходит разумные энергетические эффекты, связанные с упаковкой цепей. Можно предположить, что это явится причиной запрета конформации макромолекулы ТНЦ с предельно вытянутой формой.

Для оценки относительной устойчивости конформаций, различающихся набором углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , были рассчитаны некоторые конформации димера в области устойчивых значений  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  при одинаковых начальных значениях углов  $\varphi_i$  и  $\varphi'_i$  (табл. 2). Реально могут существовать две конформации, отличающиеся на 1,7 ккал в расчете на моль димерного остатка ТНЦ.

Как и в случае одного звена, структуры с экваториальным расположением заместителей более выгодны при любых пространственных расположениях боковых привесков. При этом разность энергий между наиболее устойчивыми структурами в расчете на одно звено осталась неизменной величиной (6,5 ккал/моль).

В работе [23], посвященной изучению структуры ориентированных образцов ТНЦ методами рентгенографии и ИК-спектроскопии, было высказано предположение, что в силу отталкивания нитратных групп, присоединенных к  $C_2$  и  $C_3$ , форма кресла пиранозного кольца СІ преобразуется в склоненную форму, промежуточную между 2В и В3. Результаты расчетов подвергают сомнению эту гипотезу. Взаимодействие групп  $ONO_2$  носит характер притяжения, и они стремятся к компактному расположению (значениям углов  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi'_1$ ,  $\varphi'_2$  соответствует устойчивая форма ВЕ). Электростатические взаимодействия не оказывают влияния на относительную устойчивость форм пиранозного цикла.

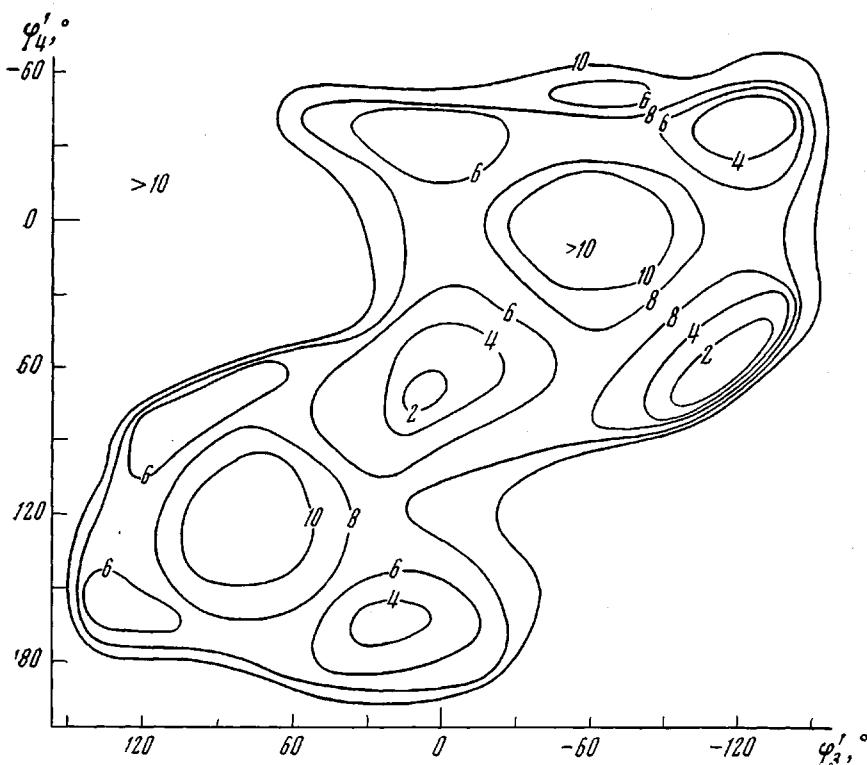


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии двух остатков цепи ТНЦ с экваториальным расположением заместителей от углов внутреннего вращения группы  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ . Исходная конформация BEGJ — (ВЕНК)'; электростатические взаимодействия не учитывали

Для подтверждения расчетных данных с помощью метода ПМР исследована конформация глюкозных остатков в модельном соединении — октанитрате  $\beta$ -целлобиозы. Спектры раствора октанитрат- $\beta$ -целлобиозы в  $\text{CDCl}_3$  получены на спектрометре высокого разрешения «Varian-HA» с рабочей частотой 100 ГГц. Посредством методики двойного резонанса определена константа спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов второго и третьего углеродных атомов, величина которой составила около 10 ГГц, что с очевидностью свидетельствует в пользу конформации пиранозных колец СІ [24].

Большинство оптимальных конформаций, из числа наиболее благоприятных (экваториальное расположение заместителей), реализуется с близкими значениями углов внутреннего вращения  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Стабильным значениям углов соответствует спиральная конформация макромолекулы ТНЦ с параметрами, близкими структуре, установленной методом дифракции рентгеновых лучей [23, 25–28].

По сравнению с элементарным звеном в димере ТНЦ число устойчивых положений боковых групп (и их подвижность) заметно снижается (рис. 4) [1, 2].

Когда же конформации основной цепи ограничены одним или двумя наборами углов внутреннего вращения  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , число стабильных положений боковых групп с близкой энергией сравнительно велико. Углы  $\phi_i$  и  $\phi'_i$  сохраняют значения, которые были устойчивыми и в случае мономерного остатка ТНЦ [1, 2]. Подобная ситуация имеет место как при экваториальном, так и аксиальном расположении заместителей. Ниже приведены устойчивые значения углов  $\phi_i$  и  $\phi'_i$  и их предельные отклонения, набором которых могут быть реализованы вероятные структуры боковых

привесков для конформации пиранозных циклов СІ и СІ':

$\varphi_1^\circ$	34 (A)	$328 \pm 4$ (B)	— (C)	$\varphi_1'^\circ$	35 (A)	$327 \pm 6$ (B)	— (C)
$\varphi_2^\circ$	35 (D)	$328 \pm 3$ (E)	— (F)	$\varphi_2'^\circ$	27 (D)	$328 \pm 5$ (E)	— (F)
$\varphi_3^\circ$	$4 \pm 5$ (G)	$243 \pm 5$ (H)	$118 \pm 2$ (I)	$\varphi_3'^\circ$	$0 \pm 12$ (G)	$246 \pm 5$ (H)	$118 \pm 4$ (I)
$\varphi_4^\circ$	$162 \pm 4$ J	$60 \pm 1$ K	$321 \pm 8$ L	$\varphi_4'^\circ$	$161 \pm 6$ (J)	$59 \pm 10$ (K)	$324 \pm 3$ (L)

для конформации пиранозных циклов СІС і СІС':

$\varphi_1^\circ$	$46 \pm 1$ (A)	$317 \pm 2$ (B)	— (C)	$\varphi_1'^\circ$	$44 \pm 3$ (A)	$316 \pm 3$ (B)	— (C)
$\varphi_2^\circ$	$316 \pm 1$ (D)	$45 \pm 3$ (E)	— (F)	$\varphi_2'^\circ$	$318 \pm 2$ (D)	$46 \pm 2$ (E)	— (F)
$\varphi_3^\circ$	$353 \pm 1$ (G)	$114 \pm 1$ (H)	— (I)	$\varphi_3'^\circ$	$354 \pm 2$ (G)	$114 \pm 2$ (H)	— (I)
$\varphi_4^\circ$	— (J)	$0 \pm 9$ (K)	— (L)	$\varphi_4'^\circ$	— (J)	$4 \pm 9$ (K)	— (L)

Последующий конформационный анализ возможных пространственных положений боковых групп будет сводиться к дальнейшему отбору устойчивых значений углов  $\varphi_i$  и  $\varphi'_i$  из числа разрешенных. Отклонения от указанных значений отмечаются только в сильноперегруженных структурах. Можно указать на некоторые наиболее стабильные ротамеры: ВЕ (для вторичных групп  $\text{ONO}_2$ ); IK, HK, GJ, HL, IJ, GL, GK (для групп  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ).

Несколько более предпочтительны структуры, различающиеся конформацией боковых групп в соседних звеньях. Эти структуры оказываются энергетически не эквивалентными при замене углов  $\varphi_i$  на  $\varphi'_i$  и  $\varphi_i'$  на  $\varphi_i$ . Наиболее благоприятны конформации, в которых боковые привески звена (СІ)' имеют положение (ВЕНК)' или (ВЕІК)'. Из структур с одинаковой конформацией звеньев выгодны ВЕНК—(ВЕНК)' и ВЕІК—(ВЕІК)'.

Конформационный анализ указывает на большое число пространственных форм димерного остатка вследствие больших конформационных возможностей боковых групп. Последнее может быть причиной конформационного полиморфизма макромолекул ТНЦ. Сильное взаимодействие боковых групп (пространственное расположение взаимозависимо), принадлежащих разным мономерным звеньям, заставляет рассматривать макромолекулу ТНЦ как кооперативную систему. Полиморфизм, высокая кооперативность невалентных взаимодействий в макромолекуле ТНЦ, по-видимому, будут затруднять образование стереорегулярных конформаций цепи. Вследствие кинетических факторов при получении ТНЦ (особенно в гетерогенной среде) не исключено образование метастабильных конформационных состояний с избыточной энергией. Данные ИК-спектроскопии подтверждают это положение [29].

Большое внимание в работе было удалено роли электростатических взаимодействий (табл. 3, рис. 3). Электростатические взаимодействия при  $\epsilon = 7$  и ниже оказывают, в основном, влияние на относительную устойчивость конформаций димера из числа наиболее предпочтительных. При этом прежде всего переигрывают конформационные состояния групп  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ . В работе [29] при сопоставлении спектров растворов октанитрата  $\beta$ -целлюбиозы в хлороформе и тетрагидрофуране отмечалось изменение соотношения поворотных изомеров нитратных групп и в первую очередь групп  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ , что было объяснено диполь-дипольным взаимодействием указанных групп с молекулами растворителей. Расчет структур димера ТНЦ показал, что в случае  $\epsilon_{\text{eff}} = 1$  проявляются два устойчивых положения углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — М и N, которым соответствуют структуры с близкой энергией. Таким образом, в зависимости от электрических

Таблица 3

## Наиболее устойчивые конформации двух остатков цепи ТНЦ (экваториальное расположение заместителей) \*

Код конформации CI — (CI) <sup>1</sup>	Рассчитанные значения углов, градусы										$\Delta E$ , ккал/моль	
	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\beta$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\Phi_4$	$\Phi_1'$	$\Phi_2'$	$\Phi_3'$	$\Phi_4'$	
BEGJ — (BEHK)'	20	32	112	327	328	2	165,5	328,5	329,5	241	58,5	0,0
	20	32	112	327,5	327,5	2	165,5	329,5	329	240,5	55,5	0,1
BEGL — (BEHK)'	-5	38	112	329	328,5	2	329	328,5	328,5	247	61	0,15
	1	39,5	112	328,5	329	2,5	323,5	327,5	328,5	246,5	60,5	0,0
BDGL — (BEHK)'	2,5	38	112,5	324,5	34,5	1	324,5	328,5	330	246,5	62,5	0,9
	1,5	39	112	324,5	35,5	2	323,5	327,5	329	246	62,5	0,7
BEIJ — (BEHK)'	-8	41,5	113	327	328,5	115,5	165,5	328,5	328,5	239,5	56,5	0,9
	-10	43,5	113	329,5	329	116	157	327,5	330,5	251	66,5	0,0
BEGK — (BEHK)'	-3	40	112,5	327	329	4	59,5	326	327	242	54,5	1,05
	-3,5	41,5	112,5	327	328,5	3	59,5	328	328,5	240	53,5	0,4
BEIK — (BEHK)'	-6,5	42	112,5	329	327,5	119	60	330	332,5	247,5	64	1,2
	-8,5	43,5	112,5	329	328	119	54,5	328	333	248,5	65	0,5
BEGL — (BEIK)'	-1	40	112,5	328,5	328,5	5	323,5	328,5	327,5	120	64	1,25
	-2	40,5	112,5	328,5	329	5,5	323,5	328,5	327,5	118,5	65	0,65
BEHK — (BEHK)'	-8,5	42,5	113	329,5	328	247	58,5	328,5	332	248,5	65,5	1,4
	-10,5	45,5	113	329,5	329	248,5	58	327	330,5	248,5	56	0,5
BEIK — (BEIK)'	-7,5	40,5	112	329,5	329	118	59	327	329,5	115	56,5	2,05
	-8,5	41,5	112,5	328,5	328	119,5	58,5	328	329,5	117,5	53,5	1,05
AEGL — (BEHK)'	303,5	-7,5	111,5	35,5	323	5,5	323,5	23	321	247,5	59	2,1
	303	-6,5	112	33,5	322,5	9	323	33	322	246	54	0,55
BEHL — (BEHK)'	-9,5	37,5	113,5	326,5	327,5	243	314,5	329	327,5	241,5	44,5	2,15
	-10,5	40	112	327	327	238	311,5	327	329	242	47	1,1

\* Верхняя строка — без учета электростатических взаимодействий, нижняя — при  $\epsilon_{\text{эф}} = 7$ .

свойств молекул растворителя можно ожидать изменения формы макромолекул ТНЦ.

Электростатические взаимодействия не оказывают влияния на геометрию стабильных конформаций димера ТНЦ.

### Выводы

1. Составлена программа для расчетов конформаций двух и более фрагментов молекулярной цепи тринитрата целлюлозы (ТНЦ) и рассчитаны вероятные структуры двух остатков с конформациями пиранозных циклов СI и IC. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными ИК-спектроскопии и ЯМР.
2. Конформация СI пиранозных циклов наиболее предпочтительна при любых пространственных расположениях боковых привесков.
3. Наиболее выгодные структуры димера строятся из звеньев с различной конформацией заместителей, причем число конформаций с близкими значениями энергии достаточно велико. Высказаны соображения о конформационном полиморфизме ТНЦ и возможных формах макромолекулы.
4. Электростатические взаимодействия при значениях  $\varepsilon_{\text{эф}} = 7$  и ниже оказывают существенное влияние на относительную устойчивость конформаций димера.

Институт биофизики  
МЗ СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., A12, 2435, 1970.
2. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы, Минск, 1970.
3. C. J. Brown, J. Chem. Soc., A, 1966, 923.
4. S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey, Acta crystallogr., 24, 830, 1968.
5. Итоги науки, серия «Химия». Теоретические аспекты конформаций макромолекул, вып. 21, под ред. А. И. Китайгородского, 1970.
6. R. H. Kasai, R. J. Meuez, J. Chem. Phys., 30, 1096, 1959.
7. V. Blukis, R. H. Kasai, J. Chem. Phys., 38, 2753, 1963.
8. A. J. Owen, Tetrahedron, 23, 1857, 1967.
9. R. Nordberg, R. G. Albrige, T. Bergmark, V. Ericson, Arkiv Kemi, 28, 257, 1968.
10. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Ю. А. Остроумов, Г. Н. Дорофеенко, Carbohyd. Res., 7, 156, 1968.
11. G. M. Brown, H. A. Levy, Science, 141, 921, 1963.
12. S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey, Acta crystallogr., 23, 1038, 1967.
13. A. Hyde, R. E. Rundle, D. E. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2779, 1965.
14. Вычислительные методы и программирование, сб. X, ВЦ МГУ, под ред. В. И. Дмитриева, Н. М. Жидкова, Изд-во МГУ, 1968.
15. К. М. Грушечкий, Ж. структ. химии, 9, 870, 1968.
16. V. S. R. Rao, P. R. Sundaragajan, C. Ramakrishnan, G. N. Ramachandran, Conformation of Biopolymers, N. Y., 1967, p. 721.
17. D. A. Rees, R. T. Skerrett, Carbohyd. Res., 7, 334, 1968.
18. J. Blackwell, A. Sarko, R. H. Marchesault, J. Molec. Biol., 42, 379, 1968.
19. A. Sarko, R. H. Marchesault, J. Polymer Sci., C28, 317, 1969.
20. D. A. Rees, J. Chem. Soc., B, 1969, 217.
21. D. A. Rees, W. E. Scott, J. Chem. Soc., D, 1969, 1037.
22. M. Giacomini, B. Pullman, B. Maigret, Theoret. Chim. Acta, 19, 347, 1970.
23. S. Watanabe, J. Hayashi, K. Imai, J. Polymer Sci., C23, 809, 1968.
24. T. D. Inch, Annu. Rev. NMR spectroscopy, 2, 35, 1969.
25. Naray-Szabo, Susich, Z. phys. Chem., 130, 616, 1927; 134, 264, 1928.
26. Trogus, Hess, Z. phys. Chem., B12, 268, 1931.
27. J. T. Mathie, Nitration et Gelatinisation de la Cellulose, Reaction Topochimiques, Paris, 1936.
28. F. D. Miles, Cellulose Nitrate, London — Edinburgh, 1955.
29. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., A11, 2254, 1969; A12, 1527, 1970.