

УДК 541.64:539.107:547.458.81

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ
КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В. П. Шанов, Р. Г. Жбанков

На основе механической модели молекулы проведены априорные расчеты и оценка устойчивости возможных конформационных состояний димерного фрагмента цепи триацетата целлюлозы. Предложен простой способ прогнозирования конформаций фрагментов макромолекулы триацетата целлюлозы (применимый к любым эфирам целлюлозы), который основан на специфике пространственного расположения боковых привесков. На основании расчетных данных проведено сопоставление конформационных свойств макромолекул тринитрата и триацетата целлюлозы.

Ацетаты целлюлозы, как известно, широко используются в промышленности для производства шелка, основы кино-, фотопленок и т. д. Ценные физико-химические свойства ацетатов целлюлозы существенно зависят от их физической структуры, пространственного строения макромолекул. Для предсказания наиболее вероятных конформаций макромолекул в растворе и твердом теле целесообразно рассмотрение внутримолекулярных взаимодействий. Ранее [1—3] проведен расчет и сопоставление с опытными данными ИК- и ЯМР-спектроскопии конформационных состояний тринитрата целлюлозы путем минимизации потенциальной функции фрагментов цепи по торсионным и валентным углам, определяющим пространственное расположение атомов. Исследования методом ЯМР высокого разрешения растворов образцов триацетата целлюлозы (ТАЦ) невысокого молекулярного веса [4—6], низкомолекулярных аналогов — пентаацетата β -D-глюкопиранозы [7] и октаацетата β -D-целлобиозы [4—6] показали, что пиранозные циклы этих соединений реализуются в конформации кресла C1. Эта форма наиболее стабильна также в ацетилированных производных гексапираноз с различной конфигурацией асимметрических центров [7]. Сведения о пространственном расположении боковых привесков, конформации остова цепи ТАЦ в различных агрегатных состояниях отсутствуют.

Метод расчета. Используемые параметры

Конформационную энергию фрагмента цепи ТАЦ из двух остатков рассчитывали в попарно-аддитивном приближении с потенциальными функциями атом-атомного взаимодействия типа Букингема. Константы взяты из работы [8]. Конформацию пиранозного цикла принимали для двух остатков постоянной (C1 или 1C). Контрольный расчет конформаций с аксиальным расположением боковых групп проведен для выяснения причин низкой устойчивости конформации цикла 1C. В этом случае использовали значения торсионных и валентных углов пиранозного цикла, полученные из расчета пространственных структур тринитрата целлюлозы сискаженной конформацией пиранозного цикла 1C [2, 3]. Геометрия ацетильной группы в транс- и цис-форме была взята из результатов расчета метилацетата [9]. Авторы получили хорошее соответствие значений валентных углов предпочтительной транс-конформации с опытными данными электронографии метилацетата [10] и микроволновой спектроскопии родственных молекул: метилформиата [11], ацетона [12] и уксусной кислоты [13].

Отбор существенных конформационных параметров (рис. 1) был ограничен углами вращения глюкопиранозных остатков относительно друг друга ψ_1 , ψ_2 , боковых групп φ_i , φ'_i , λ_j , λ'_j , где $i=1-4$; $j=1-3$. В качестве независимого геометрического параметра в расчет был введен валентный угол β , образованный гликозидными связями. Анализ конформаций димерного фрагмента макромолекулы триинитрата целлюлозы показал, что валентный угол при гликозидном атоме кислорода меняется в довольно широких пределах, что сказывается на параметрах спирали молекуллярной цепи.

При расчете деформационной и торсионной энергии использованы константа упругости валентного угла β ($C=90 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{радиан}^{-2}$) и торсионная константа для вращения вокруг гликозидных связей ($U_0=2,3 \text{ ккал}/\text{моль}$), подобранные для димерного остатка триинитрата целлюлозы [3]. Торсионную энергию в функции углов φ_i , φ'_i и λ_j , λ'_j учитывали соответственно с помощью потенциалов $U_{\text{вр}}=0,5 U_0$.

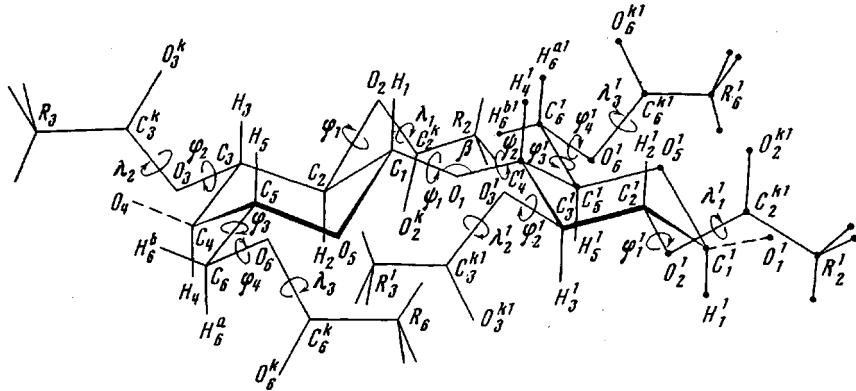


Рис. 1. Схема фрагмента молекулярной цепи ТАЦ с конформацией пиранозных циклов C1

$(1+\cos 3\varphi_i)$ и $U_{\text{вр}}=0,5 U_0(1-\cos 2\lambda_j)$. Высота барьера вращения (U_0) относительно связей C—O принята, согласно [14], равной 0,6 ккал/моль, относительно связей C^k—O — 9 ккал/моль [15, 16] и связей C—C — 3 ккал/моль [17].

Электростатические взаимодействия рассчитывали в монопольном приближении по закону Кулона с эффективным значением диэлектрической постоянной $\varepsilon_{\text{эфф}}=4$. Избыточные электронные заряды на атомах пиранозных циклов и ацетильных групп подбирали, исходя из известных электронных распределений для молекул альдоциароз [18, 19] и метилацидоз [9].

При отсчете торсионных углов использован тот же принцип, что и в случае димерного остатка триинитрата целлюлозы [3]. За положительное направление вращения принято движение по часовой стрелке. Углам $\psi_1=\psi_2=0$ соответствует наименьшее расстояние между атомами H₁ и H_{4'}. Начальному положению групп OAc приписана конформация с «заслоненными» связями O—C^k и C—H. Отсчет углов λ_j и λ'_j производили относительно транс-конфигурации ацетильных групп. Углы φ_3 , φ'_3 отсчитывали от конформации с антипараллельным расположением связей C₅—H₅ и C₆—H₆^a. Области существования локальных минимумов отыскивали построением конформационных карт в функции углов внутреннего вращения. Отмечали устойчивые значения углов вращения ротамеров боковых привесок и мономерных единиц, которые использовали в качестве начального приближения для нахождения пространственных структур димерного остатка ТАЦ при варьировании всех конформационных параметров. Применена тактика поиска минимума функции многих переменных, описанная в [3], параметризацию заканчивали, когда расхождение по каждой варьируемой переменной в двух последовательных итерациях не превышало по абсолютной величине 0,5°. При этом разность значений энергии в двух последних итерациях составляла менее 0,1 ккал/моль.

Результаты и их обсуждение

Анализ карт потенциальной энергии в функции углов φ_i и φ'_i показал, что устойчивые значения углов внутреннего вращения групп OAc и CH₂OAc имеют величины, которые близки соответствующим торсионным углам ротамеров нитратных групп в димерном остатке триинитрата целлюлозы. Символы, принятые для описания пространственных структур триинитрата целлюлозы, использованы и в данной работе (таблица).

Устойчивые конформации двух остатков цепи ТАЦ (экваториальное расположение заместителей) *

Код конформации CI — (C1)'	Рассчитанные значения углов, градусы										ΔE , кал/моль димера	
	ψ_1	ψ_2	β	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4	
BDGK — N — (BDGK)'	-53	0,5	111,5	330	32	12	70,5	333	27,5	-4	60,5	0,0
	-53	0	112,5	327	30,5	8,5	68	332	28,5	0,5	58	0,0
BDHK — N — (BDHK)'	--65,5	0,5	111,5	327,5	30	248,5	60,5	325,5	32,5	253,5	59	0,4
	--65,5	--0,5	113,5	328	30,5	247,5	61	331	31	254,5	61,5	1,8
BDGK — M — (BDGK)'	22	32	115	326	31	5,5	64	329	8,5	-4	61	1,8
	23	32,5	115	326	31	5,5	64	329	8,5	-4	61	1,5
BEIK — N — (BEIK)'	--54	3,5	111	333,5	333,5	113	51,5	333	335,5	117,5	53	2,4
	--44,5	11	112,5	335,5	333,5	118,5	51,5	348,5	334	123,5	53	2,5
BDIK — N — (ADIJ)'	--58	--3,5	111,5	326,5	29	114,5	64	28	30	119,5	151,5	2,8
	--52,5	--4	112,5	327,5	29	116	59,5	31	30	121	151	3,7
BDHK — M — (BDHK)'	26,5	34	116	322,5	32,5	252,5	62	325,5	15,5	254	63,5	2,9
ADHK — N — (ADHK)'	--69	5	114,5	8	25,5	240	57	16,5	23	245	55,5	3,6
	--68,5	4	114,5	7	28,5	240,5	54,5	23	22	244,5	54,5	4,1
BEHK — M — (BEHK)'	0	44	115,5	338	336,5	245,5	56	337,5	331,5	246	46,5	4,1
BDIK — M — (AEIK)'	--7,5	42	115,5	339,5	35	133,5	65,5	27	323	118	74,5	4,5
BDIK — M — (BEIK)'	--7	45	115	336	35,5	136,5	67,5	336	332	115,5	76,5	4,6
BEIK — M — (BEIK)'	--5,5	45,5	116	333	334,5	110	52,5	336,5	330,5	107	61	4,7
BDGK — R — (BEGK)'	--58	167,5	121,5	329,5	32	4	62	333,5	341,5	11,5	67,5	4,9
	--55	161,5	120,5	329,5	32	3	55	336	333	-4,5	62	4,4
BDGJ — N — (ADGJ)'	--55,5	--1,5	113	355	31	-3,5	157	10,5	27,5	-7	157	5,5
	--53	0,5	111,5	328,5	32,5	15	163	25	23	-2,5	158,5	3,7
BDGJ — M — (BEGJ)'	29	36	117	328	32,5	4	159,5	333	338	7	163,5	5,7
BDGK — P — (BDGK)'	--116,5	--23,5	120,5	326	32	11	71	333,5	31,5	1,5	55,5	6,1
BDHK — M — (AEHK)'	20,5	39	116,5	328,5	34,5	267	79,5	9,5	350,5	256,5	65	6,3

* Верхняя строка — без учета электростатических взаимодействий, нижняя — с учетом при $\epsilon_{\text{эф}} = 4$.

Вследствие отталкивания атомов близко расположенных боковых привесков подвижность и число конформационных состояний ротамеров боковых групп, а также мономерных единиц сильно ограничены. Пространственное расположение вторичных групп ОАс может быть представлено следующими комбинациями устойчивых значений углов φ_1 , φ_2 (или φ_1' , φ_2'): BD, BE, AE, AD, и при этом вероятность реализации первых двух структур намного выше. Подобная ситуация имела место и в случае ротамеров нит-

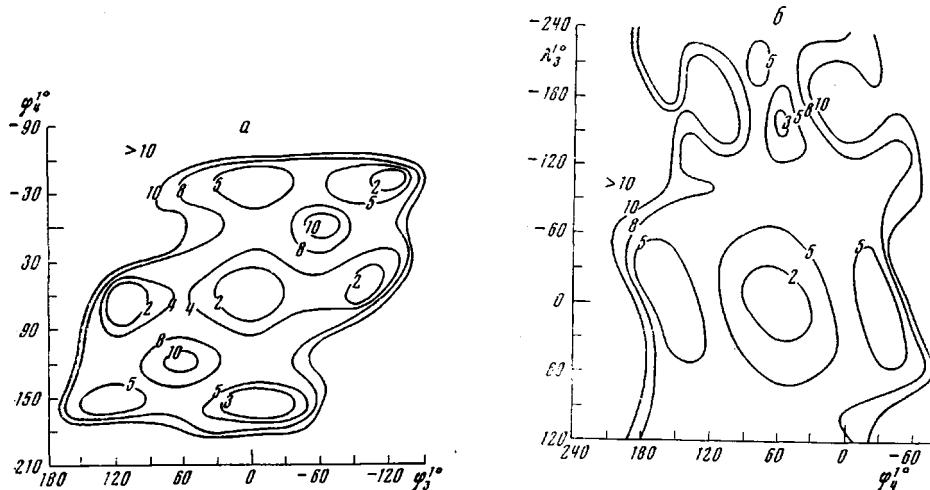


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии димерного остатка ТАЦ с конформацией пиранозных циклов C1 (BDGK—N—(BDGK)') от углов внутреннего вращения φ_3' , φ_4' (а) и φ_4' , λ_3' (б). Здесь и на рис. 3 цифры у кривых — значения энергии (ккал/моль димерного остатка)

ратных групп у C_2 и C_3 . Группы CH_2OAc могут располагаться различным числом способов (GK, HK, IK, IJ, GJ, GL). В наиболее предпочтительных конформациях димера ТАЦ встречаются лишь первые три комбинации углов φ_3 , φ_4 или (φ_3' , φ_4'). Потенциальная поверхность $U=f(\varphi_3', \varphi_4')$ димерного фрагмента макромолекулы ТАЦ (рис. 2, а) во многом схожа с поверхностью остатка цепи тринитрата целлюлозы в функции тех же углов [3]. При сохранении общего числа устойчивых ротамеров группы CH_2OAc и их пространственной ориентации наблюдается различие в глубинах отдельных потенциальных ям и барьеров между ними.

Ацетильная группа, в отличие от нитратной, может дать две принципиально различные конфигурации относительно С—О-связи. Рис. 2, б подтверждает такую возможность, однако реально следует ожидать существования ОАс-групп в транс-форме ($\lambda=0$). В работе проведена минимизация потенциальной функции димерного остатка ТАЦ с транс- и цис-конформацией ацетильных групп (с различными величинами валентных углов для цис- и транс-форм, удовлетворяющим условиям минимума энергии молекулы метилацетата [9]) по всем независимым геометрическим параметрам. Разность между полученными значениями энергии напряжения фактически исключает возможность реализации цис-формы (избыточная энергия на одну ацетильную группу в среднем составляет ~ 2 ккал/моль; эта разность несколько меньше для первичной ацетильной группы).

В области резонанса метильных протонов групп ОАс (при комнатной и низких температурах) в спектрах ПМР растворов пентаацетата β -D-глюкопиранозы [7], октаацетата β -D-целлобиозы [4—6], ТАЦ [4—6] присутствует ряд узких сигналов, число которых меньше (вследствие случайного перекрывания отдельных полос) или равно числу присоединенных ацетоксигрупп. Существование заметной доли молекул с группами ОАс в цис-форме, вследствие высокого потенциального барьера вращения вокруг

связи O—C^k [15, 16], должно привести к увеличению числа линий или, в случае недостаточного разрешения, к существенному уширению полос [20]. Однако в действительности этого не наблюдается, что свидетельствует в пользу одной формы группы OAc (транс-конфигурации).

Невалентные взаимодействия заметно стабилизируют транс-конфигурацию ацетильных групп. Исключение из выражения полной энергии членов торсионной энергии, обусловленной сильнозаторможенным вращением вокруг связи O—C^k, не приводит к значительным отклонениям атомов от плоской структуры (значения углов λ_i, λ'_j не превышают 15°). При учете всех факторов, стабилизирующих транс-форму, в случае наиболее выгодной конформации BDGK—N—(BDGK)' углы λ_i, λ'_j имеют значения менее 6°. В дальнейшем для сокращения длительности стадии поиска минимумов потенциальной функции димера ТАЦ углы λ_i и λ'_j были исключены из параметризации.

За конформации остова молекулярной цепи ТАЦ ответственны стабильные значения углов вращения мономерных единиц относительно гликозидных связей. Исследование конформационных карт $U=f(\psi_1, \psi_2)$ при разных ориентациях боковых привесков показало, что геометрия боковых групп оказывается в основном на изменении контура эквипотенциалей. Области устойчивых значений углов ψ_1, ψ_2 сохраняются. На рис. 3, a для иллюстрации приведена карта потенциальной энергии при наиболее выгодных значениях углов φ_i, φ'_i , на которой можно отметить пять минимумов потенциальной функции в областях M, N, P, R, Q. Вследствие больших энергетических затрат вероятность образования структур с углами ψ_1, ψ_2 , отвечающими областям P, R, Q (независимо от ориентации боковых привесков), чрезвычайно мала. Оптимальные конформации макромолекулы ТАЦ будут строиться из наборов углов ψ_1, ψ_2 с областями существования M и N.

Конформации димера ТАЦ из числа наиболее предпочтительных форм имеют значения углов ψ_1, ψ_2 , которые попадают в область N (в случае фрагмента тринитрата целлюлозы наблюдали обратную картину — более стабильна область M).

Общее число конформационных состояний макромолекулы ТАЦ при экваториальном расположении заместителей (так же как и любого эфира целлюлозы) может быть подсчитано по формуле $N=(a \cdot b)^n \cdot c^{n-1}$, где a и b — число ротамеров групп CH₂OAc и OAc у C₂ и C₃ одного мономерного звена; c — число потенциальных ям на карте $U=f(\psi_1, \psi_2)$, характеризующих относительную пространственную ориентацию мономерных единиц; n — степень полимеризации. Значительное пространственное разделение группы CH₂OAc от OAc у C₂ и C₃ в одной мономерной единице, а также как первичных, так и вторичных групп разных мономерных звеньев обуславливает очень слабое взаимодействие атомов этих групп. Принимая во внимание это обстоятельство и предположение о постоянстве устойчивых значений углов ψ_1 и ψ_2 в различных структурах димера ТАЦ, можно значительно сократить длительность процедуры поиска конформаций. Достаточно отыскать экстремальные значения энергии континуума $N'=(2ab-1) \cdot c$. Полагая $a=3, b=2$ и $c=2$, имеем $N'=22$ (тогда как $N=72$). Энергии напряжения оставшихся конформаций могут быть легко предсказаны. Отыскиваются значения энергии структур димера ТАЦ с разным набором ротамеров группы CH₂OAc первого мономерного звена и групп OAc у C₂ и C₃ второго звена при фиксированном устойчивом положении атомов оставшихся боковых привесков и записываются в первую строку матрицы. Из значений энергии конформеров димерного остатка ТАЦ с различным пространственным расположением вторичных боковых групп первого звена и первичной группы второго звена при наборе устойчивых значений углов $\varphi_3, \varphi_4, \varphi'_1, \varphi'_2$ первого элемента строки формируется первый столбец. Находятся разности энергий конформеров для первой строки ($\Delta U_{i,1}$) и первого столбца ($\Delta U_{1,j}$) относительно первого элемента. Значения энергии напря-

жения $N-N'$ -конформаций димера ТАЦ могут быть рассчитаны, используя простое соотношение

$$U_{ij} = U_{11} + \Delta U_{1,j} + \Delta U_{i,1}$$

Данное соотношение было использовано для прогнозирования конформаций при расчете пространственных структур димера ТАЦ, а ранее [3] при установлении возможных конформационных состояний тринитрата целлюлозы. В случае наиболее стабильных конформаций предсказательная

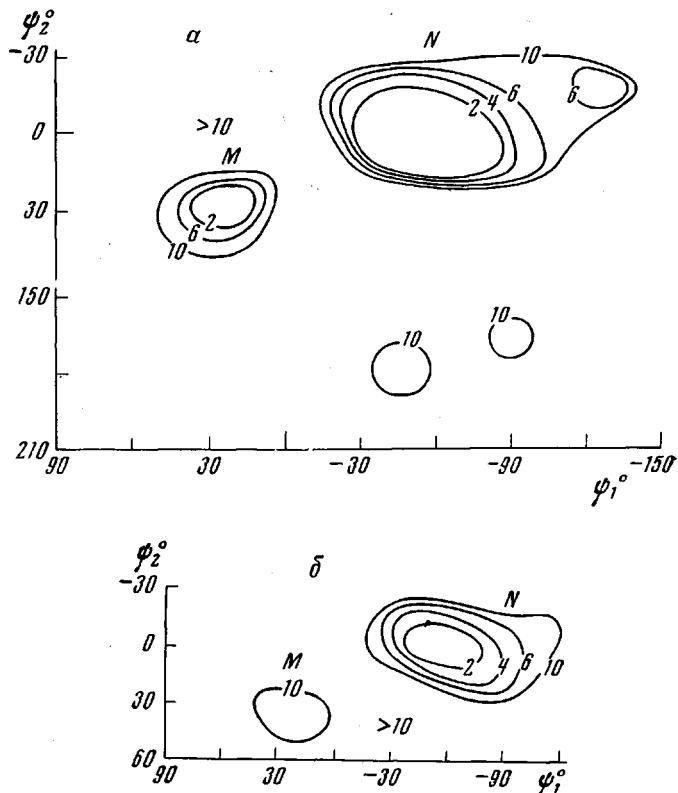


Рис. 3. Конформационные карты димерного остатка ТАЦ с экваториальным расположением заместителей (конформация боковых групп BDGK – (BDGK)') без учета (а) и с учетом электростатических взаимодействий при $\epsilon_{\text{эфф}}=4$ (б)

способность достаточно высока (абсолютная ошибка не превышает 0,5 ккал/моль). Для сильно перегруженных структур ошибка в предсказании значений энергии заметно возрастает.

Ниже приведены устойчивые значения углов внутреннего вращения φ_i , φ'_i и их предельные отклонения (при экваториальном расположении заместителей), набором которых могут быть представлены стабильные структуры мономерных единиц.

	CI		(CI)'	
φ_1^0	8 (A)	327 ± 5 (B)	— (C)	329 ± 4 (B)
φ_2^0	30 ± 5 (D)	333 (E)	— (F)	335 (E)
φ_3^0	8 ± 4 (G)	254 ± 14 (H)	125 ± 12 (I)	251 ± 5 (H)
φ_4^0	160 ± 3 (J)	65 ± 15 (K)	325 (L)	118 ± 4 (I)
			$\varphi_1'^0$ (A)	20 ± 12 (B)
			$\varphi_2'^0$ (D)	20 ± 12 (E)
			$\varphi_3'^0$ (G)	2 ± 6 (H)
			$\varphi_4'^0$ (J)	158 ± 6 (K)

Сильным изменениям подвержены углы А, Д, Н, І, К. При переходе мономерных единиц от области N устойчивых значений углов ψ_1 , ψ_2 к области M, вследствие низких ротационных барьеров и пологости потенциальной поверхности в окрестности расположения канонических форм AD, AE, BD и BE, наблюдается сильное изменение углов φ_1' и φ_2' , которое достигает в некоторых конформациях 25° (таблица). Конформационная мобильность первичных групп CH_2OAc наиболее высока в области существования ротамеров НК и ИК.

Нужно отметить, что величины углов φ_i и φ_i' в конформациях димерных остатков ТАЦ и тринитрата целлюлозы близки, а интервалы значений углов в большинстве случаев перекрываются. Таким образом, пространственная ориентация боковых привесков не является исключительным свойством химического строения заместителей и во многом определяется конформацией пиранозных циклов и их относительным пространственным расположением.

В рассчитанных конформациях димерного остатка ТАЦ расхождение углов ψ_1 и ψ_2 для области N составляет 20 и 10° соответственно, а для области M — 30 и 15° . Все оптимальные конформации укладываются в область N или M с линией уровня 2 ккал/моль (рис. 3, a). Пространственная ориентация пиранозных циклов проявляет довольно слабую специфичность к структуре боковых привесков, и вследствие более высокой подвижности боковые группы будут подстраиваться к конформации цепи.

Из сопоставления конформационных карт $U=f(\psi_1, \psi_2)$ димерных фрагментов ТАЦ и тринитрата целлюлозы следует, что область, ограниченная эквипотенциальной линией 2 ккал/моль , имеет несколько большую площадь в случае ТАЦ. Можно предполагать, что конформационная подвижность мономерных звеньев ТАЦ (без учета влияния среды) будет в какой-то степени выше, чем звеньев тринитрата целлюлозы. В работе [21] по данным вискозиметрического и осмометрического исследования растворов полностью замещенного ацетата целлюлозы ($\gamma=300$) в хлороформе и *o*-крезоле [22] и раствора тринитрата целлюлозы в этилацетате [23] проведена ориентировочная оценка величин σ в уравнении среднего квадрата радиуса инерции, характеризующих скелетную жесткость макромолекул. Для ТАЦ и тринитрата целлюлозы в указанных растворителях величина σ равна $1,4$ и $1,6$ соответственно, на основании чего авторы [21] заключили, что гибкость макромолекул ТАЦ и тринитрата целлюлозы достаточно высока, причем несколько меньше в случае тринитрата целлюлозы.

Анализ устойчивых конформаций двух остатков цепи ТАЦ, показывает, что величина угла β , образованного гликозидными связями, является тестом сильно перегруженных структур (увеличение энергии напряжения, за редким исключением, сопровождается увеличением угла β). В оптимальных структурах с пространственным расположением мономерных единиц, соответствующим области N, угол β имеет наименьшее значение и последовательно возрастает при переходе к структурам, отвечающим областям M, R и P.

Для анализа возможных пространственных изменений, которые сопровождают переход структур из области N в M, была рассмотрена конформация с копланарным расположением пиранозных циклов. На карте потенциальной энергии $U=f(\psi_1, \psi_2)$ ей соответствует точка с координатами $\psi_1=\psi_2=0$, расположенная вне областей устойчивых значений. Энергия напряжения вытянутой структуры с $\psi_1=\psi_2=0$, найденная при минимизации по оставшимся конформационным параметрам, почти на 20 ккал/моль выше энергии конформации BDGK—N—(BDGK)'. Отдельные углы φ_i , φ_i' испытывают сильное отклонение от устойчивых значений BDGK—(BDGK)'. Угол $\varphi_3'(G')$ изменился на 30° , угол $\varphi_4'(K')$ — на 65° и приобрел значение, более типичное для области J'. Валентный угол β увеличился с $111,5$ до $120,5^\circ$. Угол $\varphi_1(B)$ изменился на 8° и $\varphi_3(G)$ — на 14° .

Можно полагать, что конформационные преобразования макромолекулы ТАЦ будут вызывать переориентацию боковых привесков.

В оптимальных конформациях димера ТАЦ отклонение устойчивых значений углов ψ_1 , ψ_2 от структуры с копланарной ориентацией пиранозных циклов составляет соответственно 60 ± 10 и $0 \pm 5^\circ$ (область N) и 10 ± 15 и $35 \pm 5^\circ$ (область M). Данные величины углов ψ_1 и ψ_2 характеризуют довольно вытянутые структуры с проекцией мономерного звена на ось макромолекулы, близкой к $5,1 \text{ \AA}$ (конформация BDGK-N-(BDGK)'). Результаты расчета согласуются с опытными данными ИК-спектроскопии по исследованию ориентированных образцов ТАЦ в поляризованном излучении [24]. Бурю наблюдал сильный перпендикулярный дихроизм полос валентных колебаний связей C=O и C—O ацетильных групп и параллельный дихроизм полосы C—O гликозидных связей, что было объяснено существованием почти линейной структуры макромолекулы ТАЦ с ацетоксигруппами, расположенными в плоскостях, перпендикулярных оси цепи. В наиболее устойчивых ротамерах (например, в структурах BDGK, BDHK) плоскости групп OAc также расположены преимущественно перпендикулярно оси макромолекулы ТАЦ (области N и M).

Вследствие неточностей квантохимических расчетов парциальных зарядов на атомах модельных молекул, неопределенности в выборе эффективной величины диэлектрической постоянной количественная оценка электростатических взаимодействий чрезвычайно затруднена, хотя они, безусловно, вносят определенный вклад в энергетику конформаций димера ТАЦ. Поскольку ТАЦ растворяется в сравнительно слабополярных растворителях (таких, как хлороформ, o-крезол), расчет электростатических взаимодействий целесообразно проводить с небольшой величиной эффективной диэлектрической постоянной (выбрано значение $\epsilon_{\text{eff}}=4$). Проведенный ранее [9] конформационный расчет молекулы метилацетата с величиной $\epsilon=1$ (вакуум) показал, что электростатические взаимодействия довольно существенно стабилизируют транс-форму. Подобная картина наблюдалась и в случае OAc-групп димера ТАЦ. Электростатические взаимодействия не оказывают сильного влияния на геометрию устойчивых пространственных структур димерного остатка цепи ТАЦ. Максимальные изменения углов внутреннего вращения ψ_1 , ψ_2 , φ_i , φ'_i не превышают 15° (таблица). Однако относительная устойчивость конформеров заметно изменилась. В частности, энергии структур BDIK-N-(ADIJ)' и BDGJ-N-(ADGJ)', которые ранее различались на 2,7 ккал/моль, стали равными по величине. Устойчивые значения углов ψ_1 , ψ_2 , присущие области N, по-прежнему, образуют предпочтительные структуры, однако разность энергий между наиболее выгодными конформационными состояниями областей N и M сократилась до 1,5 ккал/моль. Электростатические взаимодействия резко уменьшили устойчивость конформеров в состоянии P, понизили конформационную подвижность мономерных звеньев (рис. 3). Площадь, ограниченная эквипотенциалами 2 ккал/моль, на карте $U=f(\psi_1, \psi_2)$ сократилась почти вдвое. Следствием электростатических взаимодействий в макромолекулах ТАЦ, растворенных в слабополярных растворителях, может быть уменьшение их гибкости.

Замена нитратных групп на ацетильные не приводит к принципиальным изменениям в устойчивости конформаций пиранозного цикла C1 и 1C. По-прежнему доминируют исключительно структуры с экваториальным расположением заместителей относительно главной плоскости кольца. Причины низкой устойчивости конформеров с аксиальным расположением заместителей (сильное отталкивание атомов, входящих в состав глюкопиранозного цикла) сохранились и в случае ацетилированного производного целлюлозы.

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. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A15, 1468, 1973.
4. H. Triebolin, G. Keilich, E. Stiefert, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 766, 1969.
5. D. Gagnaire, L. Odier, M. Vincendon, J. Polymer Sci., C, 27, 1969.
6. D. E. Dorman, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4463, 1971.
7. R. V. Lemieux, J. D. Stevens, Canad. J. Chem., 43, 2059, 1965.
8. Итоги науки, серия «Химия». Теоретические аспекты конформаций макромолекул, вып. 21, под ред. А. И. Китайгородского, 1970.
9. Е. М. Попов, В. З. Плетнев, Г. М. Липкинд, С. Ф. Архипова, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 33.
10. J. M. O'Gorman, W. Shand, V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4222, 1950.
11. R. F. Curl, J. Chem. Phys., 30, 1529, 1959.
12. J. D. Swallen, C. C. Costain, J. Chem. Phys., 31, 1562, 1959.
13. W. J. Tabor, J. Chem. Phys., 27, 974, 1957.
14. R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 45, 2091, 1966.
15. S. V. Subrahmanyam, J. F. Piercy, J. Acoust. Soc. Amer., 37, 340, 1965.
16. J. F. Piercy, S. V. Subrahmanyam, J. Chem. Phys., 42, 1475, 1965.
17. J. Dale, Tetrahedron, 22, 3373, 1966.
18. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Ю. А. Остроумов, Г. Н. Дорофеенко, Carbohyd. Res., 7, 456, 1968.
19. A. Salinari, J. F. Sproviero, Carbohyd. Res., 16, 243, 1971.
20. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, «Мир», 1968, стр. 519.
21. М. И. Шахпоронов, Н. П. Закурдаева, Современные проблемы физической химии, т. IV, Изд-во МГУ, 1970, стр. 214.
22. P. Flory, O. Spurr, D. J. Carpenter, J. Polymer Sci., 27, 231, 1958.
23. E. Immergut, B. Banby, H. Mark, Industr. and Engng Chem., 45, 2383, 1953.
24. P. Bouriot, Bull. Inst. Text. France, 94, 7, 1961.