

УДК 541.1:661.728

**СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ**

**STRUCTURE OF MACROMOLECULE OF CELLULOSE.
QUANTUM CHEMICAL CALCULATION**

Ю.П. ГЛАДИЙ
YU.P. GLADIY

(Костромской государственной технологической университет)
(Kostroma State Technological University)
E-mail: physics@kstu.edu.ru

В работе проведен квантово-химический расчет макромолекулы целлюлозы. Определено строение молекулы. Рассмотрено образование внутри- и межмолекулярных водородных связей. Определена энергия связи с молекулой воды.

Quantum chemical calculation of macromolecule of cellulose has been carried out in the paper. Structure of molecule is defined. The formation of intra- and intermolecular H-bonds has been examined. The binding energy with molecule of water is determined.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, строение, целлюлоза, водородные связи, конформация, энергия связи.

Keywords: quantum chemical calculation, structure, cellulose, H-bonds, conformation, binding energy.

Традиционно строение макромолекулы целлюлозы изображают в виде звеньев (пиранозных циклов), развернутых относительно друг друга на угол 180° и стабилизированных внутримолекулярными водородными связями гидроксильных групп, находящихся у 2, 3 и 6-го атомов углерода (рис. 1).

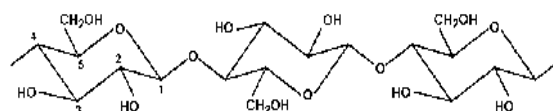


Рис. 1

Целью настоящей работы является установление реальной геометрии молекулы и ее реакционной способности с помощью полуэмпирического метода PM3, входящего в комплекс программ квантово-химических расчетов HyperChem [1]. Параметры для этого метода оптимизированы на огромном числе молекул. При значительном сокращении расчетного времени

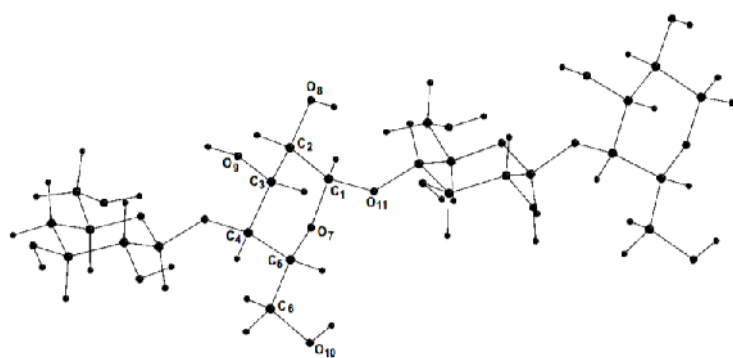


Рис. 2

Каждое звено имеет форму кресла, OH и CH₂OH группы находятся в экваториальной ориентации. Средние плоскости в соседних звеньях не параллельны между собой, как их обычно изображают схематически, а повернуты друг относительно друга в среднем на 64,5°. При этом атомы C₁ и C₄ всех звеньев не лежат в одной плоскости. Период повторяемости в макромолекуле составляет два звена.

Поворот звеньев относительно оси молекулы происходит в гликозидной связи и вызван стерическими причинами. Геометрические характеристики этой связи представлены в табл. 1. sp³-гибридизация атомов C₄ и C₁ ориентирует атомы водорода при них в плоскости, перпендикулярной средней плоскости звена C₂C₃C₅O₇. Теоретически эти атомы должны быть перпендикулярны этой плоскости, и расстояние Н...Н должно было бы равняться расстоянию C₄...C₁. Но в результате взаимного отталкивания атомов водорода при атомах C₁, C₃ и C₅, а также атомов водорода при

метод хорошо отображает геометрию, энергии связей и колебательные спектры органических молекул.

Гибкие шестичленные циклы и способы соединения между ними позволяют молекуле находиться в различных конформациях. Оптимизированная геометрия участка макромолекулы, состоящего из четырех звеньев, представлена на рис. 2.



Рис. 3

атомах C₂ и C₄, которые расположены аксиально к плоскости кольца, происходит уплощение кольца. Двугранные углы между средней плоскостью C₂C₃C₅O₇ и крайними плоскостями C₁C₂O₇ и C₃C₄C₅ в рассматриваемых четырех звеньях увеличиваются до 128,2...135,5°. Их среднее значение 130,3° совпадает с аналогичным значением 129,28° для циклогексана в конформации кресла. При уплощении колец расстояние Н...Н должно уменьшаться примерно на 0,4 Å по сравнению с расстоянием C₄...C₁ гликозидной связи. Получаемое расстояние становится меньше удвоенной длины связи OH, которая для циклогексана равна 1,108 Å. Отталкивание атомов водорода при C₄ и C₁ приводит к увеличению валентного угла C₁O₁₁C₄ гликозидной связи по сравнению с простыми эфирами и повороту звеньев относительно оси молекулы, что подтверждают торсионные углы HC₁C₄H и углы Π₁Π₂ между средними плоскостями C₂C₃C₅O₇ звеньев (табл. 1).

Таблица 1

Звенья	C ₁ ...C ₄ , Å	H...H, Å	C ₁ O ₁₁ C ₄ , °	HC ₁ C ₄ H, °	Π ₁ Π ₂ , °
1 – 2	2,41	2,29	116,2	40,2	67,47
2 – 3	2,42	2,37	117,0	-47,9	62,69
3 – 4	2,40	2,25	115,9	38,0	63,31

Геометрические характеристики связей с участием атомов водорода представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Расстояния между атомами кислорода примерно равны 3 Å и могли бы соответствовать слабым водородным связям, однако маленькие валентные углы этих связей не позволяют считать их водородными. Для 6-го углеродного атома положение

СН₂-группы жестко фиксировано – расстояния от одного атома водорода группы до атомов O₈ и O₁₁ и от второго атома водорода до атома O₇ равны соответственно 2,66, 2,67 и 2,58 Å. Поэтому атом кислорода, казалось бы самой подвижной СН₂ОН-группы, ориентирован наружу и не образует внутримолекулярную водородную связь.

Таблица 2

Связь	Д...А, Å	А...Н, Å	Д-Н, Å	Угол, °
O ₈ -Н...O ₁₁	2,934	2,749	0,95	91,5
C ₆ -Н...O ₈	3,404	2,658	1,11	124,0
O ₉ -Н...O ₁₁	2,912	2,570	0,95	101,5
O ₁₀ -Н...O ₇	2,982	2,668	0,95	99,9
C ₆ -Н...O ₁₁	3,007	2,670	1,11	96,6

Способность целлюлозы образовывать прочные водородные связи проявляется при ее взаимодействии с молекулами воды, которые из-за небольшого объема легко подстраиваются под форму звеньев макромолекулы. Для двух соседних звеньев, характеризующих период повторяемости макромолекулы, в табл. 3 и на рис. 4 приведены параметры водородных связей. При этом каждая молекула воды образует три связи, являясь в них и донором, и акцептором протона.

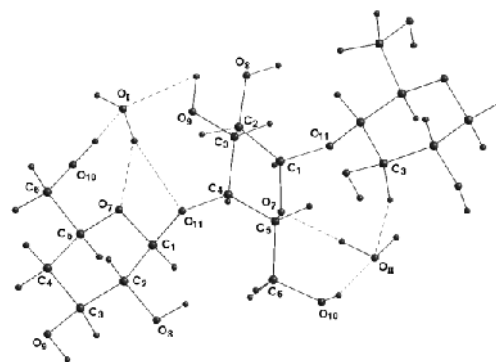


Рис. 4

Таблица 3

Связь	Д...А, Å	А...Н, Å	Д-Н, Å	Угол, °
O ₁₀ -Н...O ₁	2,714	1,805	0,96	156,5
O ₁ -Н...O ₇	2,717	1,866	0,97	145,2
O ₉ -Н...O ₁	2,078	2,413	0,95	58,4
O ₁ -Н...O ₁₁	3,645	2,712	0,97	162,1
O ₁₀ -Н...O ₁₁	2,726	1,820	0,96	155,7
O ₁₁ -Н...O ₇	2,770	1,834	0,97	162,1
C ₃ -Н...O ₁₁	2,963	1,867	0,97	159,2

Энергию водородных связей можно найти по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{Ц-В}} - (E_{\text{Ц}} + E_{\text{В}}),$$

где E_{Ц-В} – энергия связи комплекса целлюлозы с водой; E_Ц – энергия связи молекулы целлюлозы и E_В – энергии связи молекулы воды.

Для рассматриваемого участка целлюлозы из трех звеньев и двух молекул воды

расчет дает $\Delta E = -6614,0253 - (-6173,4289 - 434,1864) = -6,4100$ (ккал/моль). Таким образом, средняя энергия водородных связей, приходящая на одну молекулу воды, примерно равна 3,205 ккал/моль. Прочная связь и проникновение молекулы воды в структуру самой молекулы целлюлозы, по видимому, является причиной, почему невозможно полностью удалить воду из волокон, содержащих целлюлозу.

ВЫВОДЫ

1. В макромолекуле целлюлозы звенья имеют конформацию кресла, гидроксильные группы находятся в экваториальной ориентации, средние плоскости соседних звеньев развернуты на угол $64,5^\circ$, период повторяемости составляет два звена.

2. Внутримолекулярные водородные связи между соседними звеньями в данной конформации не образуются.

3. Макромолекула целлюлозы образует на каждое звено по три водородных связи с одной молекулой воды с энергией связи 3,205 ккал/моль.

Следует продолжить работу для определения механизма образования межмоле-

кулярных связей в волокнах и установления прочности соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по работе с программой HyperChem. HyperChem for Windows. Release 8.0. Hypercube Inc. 2007.

REFERENCES

1. Instrukcija po rabote s programmoj HyperChem. HyperChem for Windows. Release 8.0. Hypercube Inc. 2007.

Рекомендована кафедрой физики и химии. Поступила 30.09.15.
