

В.В. Гречка  
Л.Д. Бобрівник, І.С. Гулий,  
Л.С. Дегтярьов, доктори техн. наук  
О.М. Мірошников, канд. хім. наук

**ПРОСТОРОВА Й ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ЦУКРОЗИ: ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДАМИ КОМП'ЮТЕРНОЇ ХІМІЇ**

Просторова будова цукрози, одного з найпоширеніших олігосахаридів, переконливо обґрунтована лише для кристалічного стану на основі дослідження дифракції рентгенівського випромінювання [1] та нейтронів [2]. У водних розчинах утворюються, залежно від концентрації, зовнішньо- і внутрішньомолекулярні водневі зв'язки [3, 4], які мають місце також і в апротонних розчинниках [5]. Утворення таких зв'язків, динамічні рівноваги, в яких вони перебувають [6], суттєво ускладнюють відпо-

відну картину щодо структурних характеристик цукрози в розчині.

Результати розрахунків цукрози методом молекулярної механіки свідчать про можливе існування трьох конформацій [7]. Вони використовуються для подальшого вивчення взаємодії цукрози з водою [4, 7]. Зазначимо, що результати таких розрахунків суттєво залежать від початкової просторової будови молекули. Окрім цього, для такої складної молекули, як цукроза, можна очікувати значно більшої кількості (порівняно із вказаними вище трьома) конформаційних станів.

© В.В. Гречка, Л.Д. Бобрівник, І.С. Гулий,  
Л.С. Дегтярьов, О.М. Мірошников, 2000

Методом молекулярної механіки в параметризації ММ3 ми відтворили поверхню потенціальних енергій цукрози (рис. 1, а) відносно обертання навколо зв'язків, утворених атомом кисню, що з'єднує глюкозидну (g) і фруктозну (f) частини молекули (рис. 2): C<sub>2g</sub>-O<sub>3gf</sub> (кут Φ) і O<sub>2gf</sub>-C<sub>2f</sub> (кут Ψ). Мінімуми енергії цієї поверхні досліджено у σ, π-електронному квантово-хімічному наближенні методом РМЗ з повною оптимізацією просторової будови.

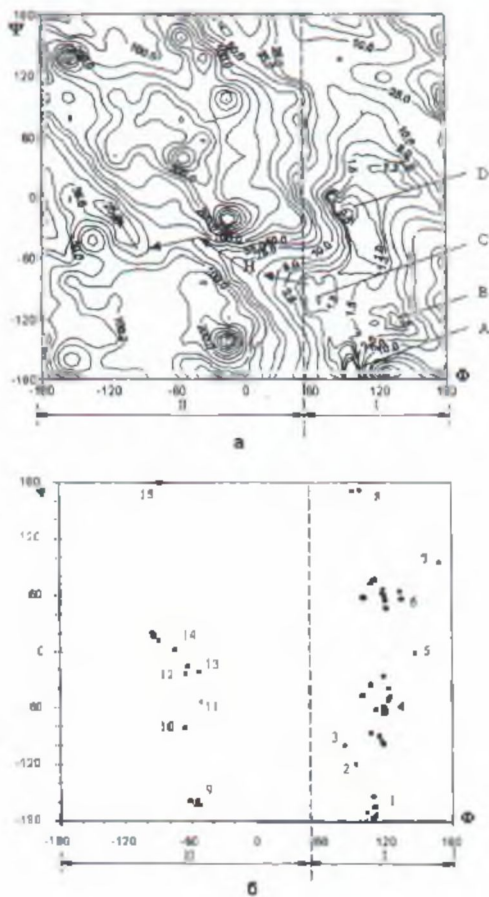


Рис. 1. Контури потенціальної енергії, еВ, розраховані методом молекулярної механіки (а), і положення мінімумів загальної енергії (б), визначені квантово-хімічним шляхом (нумерація регіонів відповідає табл. 1)

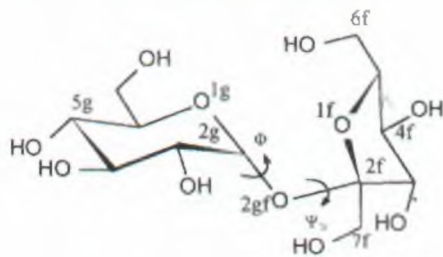


Рис. 2. Нумерація атомів глікозидної і фруктозної частин молекули цукрози

Профілі енергії, розраховані методом молекулярної механіки (рис. 1, а), мають дві чіткі зони (I і II). Перша відповідає значенням кута Φ в межах від 55 до 180° і характеризується стабільнішими конформаціями цукрози. Для другої зони значення цього кута лежать в області від -180 до 55°. Ця зона рельєфніша і зумовлена збільшенням стеричного відштовхування атомів, які утворюють глюкозидне і фруктозне кільця молекули. Перша зона містить чотири великі долини енергії (А, В, С, D), що, в основному, збігається з даними роботи [7]. Для другої зони

характерним є набір окремо локалізованих долин. Значення потенціальної енергії для них суттєво вище порівняно з долинами першої зони. Перехід між двома зонами, на нашу думку, може бути реалізований по системі долин і перевалів Н з поступовою зміною обох кутів.

Відповідно до даних, отриманих методом молекулярної механіки, результати квантово-хімічних розрахунків також виявляють дві зони (рис. 1, б, табл. 1). Зона I, що відповідає значенням кута Φ в тих самих межах, що і для рис. 1, а, містить три найпотужніших регіони енергії, кожен з яких об'єднує відповідно 5, 18 і 23 локальних мінімуми (N – кількість локальних мінімумів). В першому регіоні розташована конформація, що відповідає глобальному мінімуму: загальна енергія її E = -4993,2302 еВ, а кути Φ = 107,57° і Ψ = -176,75°. Область потенціальної енергії, яка пов'язана із значеннями Φ від -180 до 55° (зона II, табл. 1), характеризується більшими значеннями E. Енергія локальних мінімумів у регіонах 1, 4, 6, 9, 14 і 15 (табл. 1) змінюється переважно в межах ±2 кДж·моль<sup>-1</sup>. Це не перевищує значення енергії kT (де k – постійна Больцмана, а T – температура), що характерно для енергетики теплового руху. Тому можна припустити, що в межах регіону відбувається швидкий перехід між відповідними конформаціями. Це, на нашу думку, зумовлює виникнення коливальної структури (рис. 3), в якій значення кутів Φ і Ψ, просторова будова глікозидного і фруктозного циклів та положення гідроксильних груп змінюються в межах даного регіону. Енергетика таких переходів на рівні kT дає підстави вважати, що частота коливань у такій структурі може перевищувати частоту резонансу в спектрах ЯМР. Саме тому спостережуваний спектр ЯМР відповідає вигляду, усередненому для великої кількості конформацій [6].

Таблиця 1

Інтервали зміни параметрів у регіонах					
Номер регіону	Φ	Ψ	-E, еВ	D, Дебай	N
I					
1	101...109	-177...-153	4993,2304...4993,078	2,96...4,73	5
2	90,8	-119,8	4992,9423	1,55	1
3	81	-99,6	4992,9432	4,71	1
4	97...124	-99...-27	4993,2103...4992,8755	1,27...5,22	18
5	145,6	-1,6	4993,0724	2,95	1
6	98...133	45...76	4993,1878...4992,9544	0,75...5,47	23
7	169,1	93,3	4990,7754	5,17	1
8	89...96	170...173	4993,1363...4993,0637	4,78...5,25	3
II					
9	-61...-51	-164...-158	4992,9944...4992,8231	2,75...6,20	7
10	-65,3	-82	4992,8148	1,30	1
11	-50,4	-54,3	4992,8231	1,37	1
12	-63,7	-23,7	4992,7272	1,27	1
13	-52	-21,9	4992,7268	3,18	1
14	-74...-62	-16...2	4992,6825...4492,6162	4,89...5,63	2
15	-87,9	179,8	4992,8920	2,57	1

Структура цукрози в кристалічному стані (Φ = 107,32°, Ψ = -44,75° [1]) відповідає регіону 4. Близькі до цієї конформації є декілька розрахованих структур: а) Φ = 105,36°, Ψ = -36,42°, E = -4993,1297 еВ; б) Φ = 121,41°, Ψ = -39,65°, E = -4992,8764 еВ; в) Φ = 123,45°, Ψ = -48,32°, E = -4992,8755 еВ; д) Φ = 121,10°, Ψ = -51,58°, E = -4993,0814 еВ. Чіткої відповідності розрахованих конформацій а – д експериментальній у кристалі не спостерігається. Це зумо

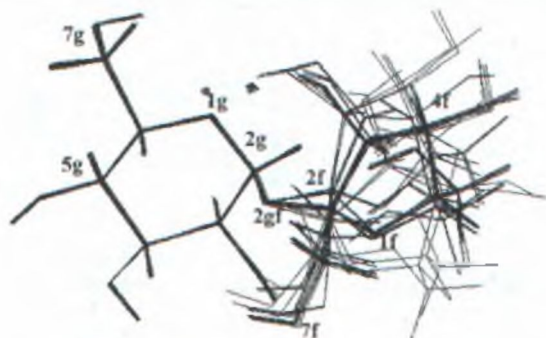


Рис. 3. Вигляд можливої коливальної структури цукрози, яка виникає внаслідок накладання її 17 конформацій, в межах регіону 6 (рис. 1,6)

лено дією на останню кристалічного поля, що призводить до утворення напруженої структури.

Дипольний момент конформерів цукрози, як свідчать розрахунки, змінюється в широких межах: від 0,75 до 6,19 D (Дебай) (табл. 1), причому в кожному регіоні інтервал зміни дипольного моменту досить великий. Середнє значення дипольного моменту (сума всіх значень дипольного моменту, віднесена до загальної кількості конформерів) дорівнює 3,26 D. Одержане значення добре збігається з експериментальними: 2,8 D – в розчині піридину і 3,4 D – в бутиламіні чи диетиламіні [8].

У разі збільшення дипольного моменту електронна густина  $q$ , наприклад, на атомах  $O_{1a}$ ,  $C_{2a}$ ,  $O_{3a}$ ,  $O_{4a}$ ,  $O_{1f}$  має тенденцію зменшуватися, а на атомах  $O_{3g}$ ,  $O_{2af}$ ,  $C_{2g}$  – збільшуватися (табл. 2). Такі явища пов'язані з певними змінами у гібридному стані атома.

Таблиця 2

Величина надлишкової електронної густини для ряду атомів деяких конформерів цукрози

Атом, положення	$q$ для регіонів				
	6	6	4	4	9
$O_{1a}$	-0,2972	-0,2962	-0,2826	-0,2640	-0,2634
$C_{2a}$	0,1852	0,1872	0,1979	0,1478	0,1948
$O_{2af}$	-0,3044	-0,3032	-0,2959	-0,2998	-0,2862
$O_{3a}$	-0,2988	-0,2995	-0,3075	-0,3002	-0,3248
$C_{2g}$	0,0572	0,0569	0,0510	0,0425	0,0456
$O_{3g}$	-0,3035	-0,3031	-0,3062	-0,2792	-0,2717
$O_{1f}$	-0,2729	-0,2682	-0,2910	-0,2762	-0,2581
D, Дебай	0,75	2,01	3,56	5,12	6,20
-Е.еВ	4993,1791	4993,1409	4993,1084	4993,0486	4992,9358
Ф'	98,58	98,33	118,28	112,41	-60,47
Ф"	57,22	57,21	-61,59	-89,77	-158,58

Природно припустити, що внаслідок взаємодії цукрози з водою більшою мірою стабілізуються ті конформери, дипольний момент яких найбільший. Саме такі взаємодії, на наш погляд, і визначають співвідношення заселеності певних енергетичних станів цукрози відповідними конформерами.

**Висновки.** На підставі результатів розрахунків профілю потенціальної енергії цукрози відносно обертового стану її двох гетеродиклів встановлено існування двох зон стабільності. Одна з них містить найбільш стабільні конформації цукрози, друга – суттєво рельєфніша і відповідає менш стабільним станам. Квантово-хімічними розрахунками у напівемпіричному валентному базисі встановлено існування 70 конформацій цукрози. Обґрунтовано припущення, що в долинах потенціальної енергії перехід між певними конформаціями реалізується досить швидко з частотою, яка, ймовірно, перевищує відповідне значення для магнітно-резонансної ядерної спектроскопії. Показано, що зміна гібридного стану атомів у конформаційних переходах сприяє перерозподілу електронної густини і зміні дипольного моменту сполуки. Висловлено припущення, що стабільність конформерів у водному розчині визначається енергетикою взаємодії молекул води і цукрози, дипольний момент яких найбільший.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Brown G.M., Levy H.A. Further refinement of the structure of sucrose based on neutron-diffraction data. – Acta Crystallogr. Sect. B, 1973. – V.29. – P. 790–797.
2. Hanson T.C., Sicker L.C., Tensen L.H. Sucrose: X-ray refinement and comparison with neutron refinement. – Acta Crystallogr. Sect. B, 1973. – V.29. – P. 797–808.
3. Бобровник Л.Д., Грехов А.М., Гулий И.С. Энергетические характеристики структур в водных растворах сахарозы // Журн. структурной химии. – 1998. – Т.39. – №5. – С.864–871.
4. Christofides T.C., Dacies D.B. – J. Am. Chem. Soc. – 1985. – P.1533–1534.
5. Михайлик В.А., Давидова Е.О., Манк В.В. Термодинамика органических соединений. – Горький, 1989. – №1. – С.86–90.
6. Conformational behavior of sucrose and its deoxy analogue in water as determined by NMR and molecular modeling / Du Penhoat C.H., Umberty A., Rogues N., Michan V., Mentech T. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – №113. – V.10. – P. 3720–3727.
7. Immel S., Lichtenthaler F.W. The conformation of sucrose in water: a molecular dynamics approach. – Liebig's Ann., 1995. – P.1925–1937.
8. Миккин В.И., Осипов О.А. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высш. шк., 1971. – С.414.

Надійшла до редколлега 15.10.00