

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 1,2-О-ЦИАНЭТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Литвак М.М.

*ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»,
Белгород, e-mail: info@bsu.edu.ru*

В программе Chem3D с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM 2 методом молекулярной механики произведены оптимизация геометрии и конформационный анализ 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-[1-(эндо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранозы – представителя группы эффективных гликозилирующих агентов в углеводных синтезах. Теоретические расчеты длин связей, валентных и торсионных углов, а также конформация молекулы в глобальном минимуме энергии как 4C_1 хорошо согласуются с литературными данными, полученными на основе рентгенографических исследований.

1,2-О-цианалкилиденные производные углеводов являются эффективными гликозилирующими агентами в синтезах олиго- и полисахаридов [1] и как потенциальные носители спектра важных биологических активностей [3]. Молекулы этих соединений представляют собой бициклическую систему, включающую пиранозный (или фуранозный) и диоксолановый циклы. В большинстве случаев 1,2-О-цианэтилиденные производные углеводов образуются в виде пары σ -диастереомеров, различающихся расположением CN-группы.

Нами проведен расчет геометрических параметров (длины связей, валентные и торсионные углы) и конформационный анализ для 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-[1-(эндо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранозы (I) в специализированном приложении CS Chem3D программного комплекса ChemOffice Ultra [4] с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM 2 методом молекулярной механики. Рентгенографическое исследование (I) приведено в [2].

Алгоритм исследований следующий. В «химическом редакторе» CS ChemDraw создают молекулярную структуру (I). Активирование пункта «Convert Structure to Name»

главного меню «Structure» программа выдает химическое название: (2R,3aR,5R,6R,7S,7aR)-5-(acetoxymethyl)-2-cyano-2-methyl-tetrahydro-3aH-[1,3]dioxolo[4,5-b]pyran-6,7-diyl diacetate. Структурную формулу копируют в буфер обмена, а затем вставляют в окно визуализации CS Chem3D. Молекула автоматически преобразуется в трехмерный вид. Программа допускает различные способы визуализации трехмерной модели. Для того чтобы присвоить всем длинам связей и валентным углам стандартные для соответствующих элементов значения, необходимо выделить в программе соединение и активировать функцию «Clean Up Structure». Необходимые исправления в структуре будут сделаны автоматически. Для удобства в окне модели указывают порядковые номера атомов.

Далее проводят оптимизацию геометрии молекулы и расчет геометрических параметров эмпирическим методом молекулярной механики, выбрав «Minimize Energy» в пункте MM2 или последовательно используют программы молекулярной механики и полуэмпирического метода расчета AM1 (расчет ограниченным методом Хартри-Фока) из пункта меню MOPAC.

Результаты вычислений оформляют в виде таблиц, в которые для сравнения вносят данные рентгеноструктурных исследований.

Рассчитанные нами методом молекулярной механики для соединения (I) длины связей, валентные и торсионные углы, а также конформация молекулы как 4C_1 с глобальным минимумом энергии 58,1 ккал/моль, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Результаты полуэмпирического метода расчета AM1 (MOPAC) ближе к таковым для скрученной конформации пиранозного цикла (3S_5).

Проведенные исследования могут быть использованы в конформационном анализе углеводов и других соединений.

Список литературы

1. Бакиновский Л.В. Синтез полисахаридов // Прогресс химии углеводов. – М.: Наука, 1985.
2. Воронцова Л.Г., Декаприлевич М.О., Чижов О.С., Бакиновский Л.В., Бетанели В.И., Овчинников М.В. Рентгенографическое исследование 1,2-О-цианэтилиденных производных углеводов зв. // Изв. АН СССР. Серия хим. – 1980. – №10. – С. 2312-2319.
3. Прогноз спектра биологической активности органических соединений. <http://www.ibmh.msk.su/PASS>.
4. Химический пакет программных средств ChemOffice Ultra 2005 фирмы CambridgeSoft Corporation.