

УДК 543.422

МОЛЕКУЛЯРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Нугманов О. К., Перцин А. И., Забелин Л. В.,
Марченко Г. Н.*

Проведен анализ структурных моделей основных полиморфов целлюлозы, предложенных различными авторами в последние два десятилетия. Рассмотрены результаты, полученные основными структурными методами, и дана оценка достоверности той или иной структурной модели. Показана неоднозначность решения структурной задачи для целлюлозы по имеющимся дифракционным данным, даже с привлечением стереохимических и упаковочных ограничений. Обсуждены результаты энергетических полуэмпирических расчетов стабильной структуры целлюлозы.

Библиография — 106 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1339
II. Общие сведения о структуре целлюлозы	1339
III. Структурные модели основных полиморфов целлюлозы	1347
IV. Заключение	1356

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы промышленной переработки целлюлозы являются, как правило, гетерогенными, протекают в диффузионном режиме, что предопределяет зависимость глубины и кинетики протекающих превращений от строения твердой полимерной фазы.

В целлюлозе можно выделить несколько иерархических уровней структурной организации. Это надмолекулярная структура с характерным расстоянием от нескольких десятков ангстрем и выше, и два низших уровня — кристаллический и молекулярный, с характерным расстоянием порядка одного ангстрема. Высшие структурные уровни легко поддаются изучению методами электронной и оптической микроскопии, рентгеновской дифракции в малых углах, и исследованы достаточно полно [1—8]. Основную проблему представляет изучение молекулярно-кристаллической структуры целлюлозы.

Целлюлоза является одним из первых полимеров, подвергнутых структурному анализу. Однако несмотря на значительное число кристаллографических исследований целлюлозы, детальная структура ее кристаллических областей все еще остается предметом широкой дискуссии [9—11]. Это относится ко всем известным полиморфам целлюлозы, включая наиболее изученные полиморфы — целлюлозу I (ЦI, нативную) и целлюлозу II (ЦII, регенерированную и мерсеризованную). Предложено значительное число структурных моделей, которые обнаруживают противоречия в таких фундаментальных характеристиках как симметрия кристаллической решетки, взаимная ориентация цепей, система водородных связей, не говоря уже о более тонких структурных деталях.

В настоящем обзоре анализируются литературные данные по молекуларной и кристаллической структуре ЦI и ЦII, рассматриваются основные результаты структурных исследований,дается оценка достоверности существующих концепций и структурных моделей.

II. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Как известно, целлюлоза (Ц) представляет собой поли-(1→4)- β -D-глюкопиранозу, $(C_6H_{10}O_5)_n(C_6H_{12}O_6)_2$, где n (степень полимеризации) меняется в диапазоне 800—8000 в зависимости от природы образца [9—

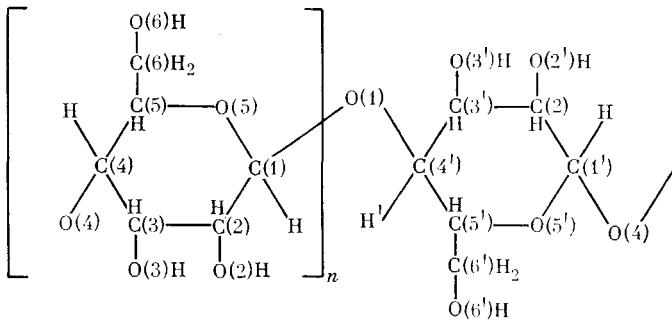


Рис. 1. Структурная формула целлюлозы

[13]. Структурная формула целлюлозы приведена на рис. 1; там же показана нумерация атомов, принятая в стереохимии сахаров и углеводов [14—21].

1. Симметрия и параметры элементарной ячейки

Основным источником информации о молекулярно-кристаллической структуре целлюлозы является рентгеновская дифракция на высокореализованных волокнах. Типичные рентгенограммы Ц содержат пятна, непрерывно расположенные вдоль слоевых линий, которые вызваны одномерной дифракцией и характеризуют степень упорядоченности центров тяжести рассеивающих молекул. Дискретные пятна различной интенсивности обусловлены трехмерной дифракцией. Число независимых пятен такого типа обычно не превышает 30—40.

Бедность дифракционной картины, в той или иной степени, характерна для рентгенографии полимеров [22—24]. Однако по сравнению с большинством синтетических полимеров, на рентгенограммах Ц наблюдается более крутой спад интенсивности с увеличением брэгговского угла, что дополнительно ограничивает область возможных рефлексов [25]. Указанный спад интенсивности может быть вызван либо интенсивным тепловым движением элементов структуры Ц, либо статистическим беспорядком.

Единственный элемент симметрии кристаллической структуры Ц — винтовая ось второго порядка, параллельная оси волокна (пространственная группа $P2_1$) [25]. На наличие этой оси указывает систематическое погасание на рентгенограммах Ц отражений $00l$ с $l=2n+1$.

Среди наблюдаемых отражений наиболее сильными являются $hk0$, из них наиболее интенсивны те, для которых $h+k=2n$ (т. е. 200, 110, 110 и др.). Это свидетельствует о том, что центры рассеивающих молекул разделены расстоянием $R(x, y, z)$ с $x=a/2$ и $y=b/2$. Следовательно, через элементарную ячейку Ц проходят две цепи, одна «угловая» с координатами $(0, 0, z)$, другая — «центральная» с координатами $(1/2, 1/2, z)$. При этом возможны два варианта расположения цепей. В первом варианте цепи находятся в общем положении и связаны друг с другом винтовой осью в $(1/4, 1/4, z)$. В этом случае симметрически независимой единицей кристалла и повторяющейся единицей полимерной цепи является целлобиозный фрагмент, цепи имеют одинаковое направление (параллельны) и смешены относительно друг друга на половину трансляции вдоль оси c . Во втором варианте структуры цепи находятся на винтовых осях 2_1 , кристаллографически неэквивалентны и могут быть как параллельными, так и антипараллельными. Симметрически независимой единицей кристалла служит пара глюкозных остатков (по одному в каждой цепи); повторяющейся единицей цепи является также глюкозный остаток.

Выбор между двумя указанными вариантами структуры делают по интенсивностям меридиональных отражений 002 и 004. В первом варианте упаковки центры глюкозных колец смешены вдоль оси z на $c/2$. Для

этого варианта упаковки отражение 002 должно быть интенсивнее отражения 004, что противоречит эксперименту. Во втором варианте структуры смещение глюкозных колец соседних цепей произвольно и на соотношение интенсивностей отражений 002 и 004 ограничений нет.

Таким образом, элементарная ячейка Ц, построенная по данным рентгеновской дифракции, имеет пространственную группу $P2_1$ (моно-клиническая сингония) и содержит две кристаллографически неэквивалентные цепи, пересекающие грань ab в начале координат и в центре. Симметрически независимой единицей каждой цепи является глюкопиранозный остаток. Чтобы объяснить наблюдаемое соотношение интенсивностей четных меридиональных рефлексов, обычно полагают, что центральная цепь в двухцепной элементарной ячейке сдвинута относительно угловой примерно на $c/4$.

Период идентичности вдоль оси волокна Ц, вычисленный по расстоянию между меридиональными отражениями на рентгенограмме, равен $\sim 10,3 \text{ \AA}$. Остальные параметры элементарной ячейки находят путем индицирования рентгенограмм. В [26, 27] впервые обращено внимание на то, что даже в рамках одной полиморфной модификации Ц параметры элементарной ячейки изменяются в довольно широком диапазоне. Так, например, в ЦI параметр a колеблется в пределах $8,17\text{--}8,35 \text{ \AA}$, параметр b — в диапазоне $7,78\text{--}7,90 \text{ \AA}$, угол моноклинности γ — в диапазоне $96,0\text{--}96,5^\circ$. В ЦII диапазон изменения параметров еще больше: для a он составляет $7,83\text{--}8,14 \text{ \AA}$, для b — $8,99\text{--}9,38 \text{ \AA}$ и для угла γ — $116,6\text{--}118^\circ$. Авторы [3] считают, что целлюлозы различного происхождения действительно имеют различные ячейки. Значения параметров элементарной ячейки зависят от содержания примесей, степени дефектности кристаллитов, разнозвездности полимерной цепи и других факторов, что в значительной мере может быть предопределено способами выделения и очистки целлюлозы.

Описанная выше модель элементарной ячейки Ц неоднократно подвергалась критике. Так, ряд авторов [28—30] наблюдали слабые нечетные меридиональные $00l$ -отражения, ставящие под сомнения наличие в структуре оси 2_1 . Специальные исследования показали, однако, что эти рефлексы очень слабы и могут быть объяснены перекрыванием соседних отражений [31, 32].

Авторы работ [32, 34] обратили внимание на то, что появление нечетных меридиональных рефлексов может быть следствием одномерной дифракции. Однако расчет одномерной дифракции на третьей слоевой линии дал величину интенсивности, заметно меньшую (на $\sim 30\%$), чем ее наблюдаемое значение. По мнению авторов [33, 34], все-таки Ц обладает симметрией винтовой оси, а различия в рассчитанной и наблюдаемой интенсивностях могут быть связаны с дефектами структуры.

Простая модель дефектов кристаллической структуры Ц рассмотрена в [35]. При расчете теоретических интенсивностей авторы предположили, что оксиметильные группы соседних по цепи остатков находятся в различных положениях, связанных друг с другом поворотом на 120° . Однако теоретические интенсивности отражений 001 и 003, рассчитанные для данной модели беспорядка, оказались значительно выше наблюдаемых. Это позволило сделать вывод, что если подобный ориентационный беспорядок и присутствует в структуре Ц, то им затронуты лишь очень немногие цепи (например, цепи, находящиеся на поверхности кристаллов).

Для обсуждения модели элементарной ячейки Ц, описанной в начале этого раздела, привлекались, помимо дифракционных, данные ЯМР- и ИК-спектроскопии. Так, в ЯМР-спектре высокого разрешения твердой целлюлозы обнаружено расщепление сигналов от атомов C(1) и C(4) [36, 37]. Эти два хорошо разрешенных дублета указывали на наличие в Ц симметрически различных пар атомов C(1) и C(4) и были интерпретированы как доказательство отсутствия в целлюлозной цепи винтовой оси 2_1 . Аналогичная ситуация имела место и при исследовании ИК-спектров [38], где полосы с параллельным дихроизмом при 3448 и 3488 см^{-1} были

приписаны двум неэквивалентным водородным связям $O(3)H \cdots O(5')$, чередующимся вдоль оси макромолекулы Ц.

Использование упомянутых экспериментальных фактов в качестве доказательства того, что целлюлозная цепь не является спиралью симметрии 2_1 , по нашему мнению, недоразумение. Как было отмечено выше, элементарная ячейка Ц, построенная по данным рентгеновской дифракции, включает две кристаллографически неэквивалентные цепи. В этих цепях атомы С(1) и С(4) могут иметь различное локальное окружение, равно как и водородные связи $O(3)H \cdots O(5')$ могут иметь различную структуру. Эти различия вполне могут вызывать различия ЯМР- и ИК-спектров, так что для их интерпретации вовсе не обязательно «лишать» целлюлозную цепь симметрии 2_1 .

Обсуждая двухцепную модель элементарной ячейки Ц симметрии $P2_1$, следует отдельно упомянуть структурные исследования некоторых специфических видов природной Ц. Так, на рентгенограммах морских водорослей [28, 39] (*Valonia ventricosa*, *Chaetomorpha*) обнаружены три слабых отражения ($d=8,61$; $4,42\text{\AA}$ на первой слоевой линии и $d=3,29\text{\AA}$ на третьей), которые отсутствуют на рентгенограммах хлопка, рами, льна и древесной целлюлозы. Эти отражения нельзя проиндцировать на основе двухцепной модели элементарной ячейки, и требуется удвоение параметров a и b , что формально приводит к модели с восемью кристаллографически неэквивалентными цепями на элементарную ячейку. Возможно, что указанная неэквивалентность цепей в увеличенной ячейке сводится к простому сдвигу соседних цепей относительно друг друга на $c/4$ вдоль оси волокна [40, 41].

Еще одна особенность Ц из морских водорослей обнаружена при исследовании электронной дифракции на образцах с двухосной плоскостной ориентацией [29, 30]. Оказалось, что интенсивности некоторых отражений hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ не совпадают, что требует понижения симметрии до триклинической.

Несмотря на то, что данные электронной дифракции [29, 30] не вполне убедительны (из-за сильной зависимости интенсивности рефлексов от ориентации отражающих плоскостей), следует, вероятно, признать, что целлюлоза из морских водорослей может действительно обладать «индивидуальной» элементарной ячейкой.

2. Конформация мономерного звена

Если симметрия и размеры элементарной ячейки Ц определены прямыми экспериментальными исследованиями, то относительно конформации мономерного звена Ц имеются, к сожалению, лишь косвенные данные. Это прежде всего данные рентгеноструктурных исследований кристаллов низкомолекулярных сахаров и углеводов, а также результаты теоретического конформационного анализа.

Экспериментально и теоретически установлено [18—21, 42—47], что β -D-глюкоза, являющаяся элементарным звеном спирали Ц, имеет форму «кресла» и находится в конформации C1 по номенклатуре Ривса [48—50]. Три независимых рентгеноструктурных исследования β -целлобиозы [51—53] показали, что конформация ее мономерных звеньев отвечает форме C1. В [54] проанализированы рентгеноструктурные исследования монокристаллов низкомолекулярных сахаров и углеводов. Статистический анализ 27 модельных соединений, мономерным звеном которых является пиранозный цикл (из них 17 соединений имели глюкопиранозный цикл), показал, что все они имеют конформацию C1. Среднеквадратичные отклонения геометрических параметров кольца от соответствующих усредненных значений весьма незначительны, что свидетельствует о высокой конформационной жесткости пиранозных колец.

Конформационный анализ D-альдопираноз, проведенный в работах [55, 56], а затем в [18, 45—47], показал, что при любом пространственном расположении боковых радикалов более предпочтительна по энергии

форма С1, причем геометрия цикла слабо зависит от возмущающего влияния боковых радикалов. Валентные углы при атомах углерода остаются близкими к тетраэдрическим, а угол при атоме кислорода кольца — равным $112\text{--}114^\circ$. Отметим, что конформация цикла остается неизменной даже при таких объемных заместителях как нитратные [57].

3. Конформация целлюлозной спиралы

Учитывая высокую конформационную жесткость глюкопиранозного цикла, а также постоянство значений валентных связей и углов в боковых группах, можно считать вполне приемлемой модель целлюлозной цепи, которая допускает варьирование лишь ориентаций боковых групп и параметров сочленения мономерных звеньев. Для описания геометрии сочленения мономерных единиц обычно используют валентный угол β при глюкозидном атome кислорода (рис. 2), а также торсионные углы φ и ψ вращения мономерных звеньев вокруг связей $C(1)—O(1)$ и $O(4)—C(4')$. Углы φ и ψ определяются четверками атомов $H(1)—C(1)—O(1)—C(4')$ и $C(1)—O(4)—C(4')—H(4')$ соответственно.

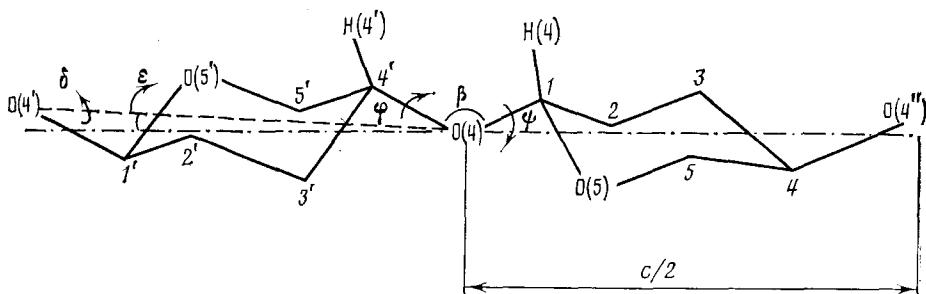


Рис. 2. Структурные параметры, используемые для описания конформации основной цепи макромолекулы

Углы β , φ и ψ весьма удобны для описания геометрии сочленения, так как позволяют использовать для генерирования фрагментов макромолекулы Ц стандартные программы конформационного анализа. В то же время параметры φ , ψ и β обладают тем существенным недостатком, что при их произвольных значениях целлюлозная цепь не отвечает требуемой симметрии. Другими словами, при генерировании модели целлюлозной цепи с помощью указанных параметров не может быть использован экспериментальный факт, что целлюлозная цепь является спиралью симметрии 2_1 .

Еще один экспериментальный результат, который не может быть использован для описания сочленения мономерных звеньев в терминах углов φ , ψ и β — это то, что период идентичности целлюлозной цепи составляет $\sim 10,3 \text{ \AA}$ и сохраняется таковым во всех полиморфных модификациях Ц [7—11].

Нетрудно показать, что при заданной конформации мономерного звена и симметрии спирали (2_1) требуются лишь два параметра для описания конформации основной цепи. В качестве таких параметров предложено [58, 59] использовать угол δ , определяющий поворот мономерного звена вокруг виртуальной связи $O(4)\dots O(4')$, и угол ϵ , определяющий наклон этой виртуальной связи к оси спирали (рис. 2). Идея перехода к параметрам, описывающим сочленение не реальных, а виртуальных связей, развита в так называемом методе варьируемой виртуальной связи [60, 61]. Независимыми конформационными параметрами основной цепи являются угол δ и полупериод $c/2$ (или h), в то время как конформационные параметры сочленения (φ , ψ и β) оказываются зависимыми переменными. Этот алгоритм применим к макромолекулам с любым строением основной цепи, если известна ее симметрия.

Переходя к определению параметров, задающих ориентацию боковых групп целлюлозной цепи, сразу отметим, что в подавляющем большинстве структурных исследований Ц водородные атомы не учитывают [28, 35, 62–64]. В этом случае достаточно ввести лишь один угол, описывающий вращение оксиметильной группы вокруг связи С(5)—С(6). Для описания положения оксиметильной группы приняты следующие обозначения [65]:

а) *gt* — *гами*-положение связи С(6)—О(6) к связи С(5)—О(5) и *транс*-положение к связи С(4)—С(5);

б) *tg* — *транс*-положение связи С(6)—О(6) к С(5)—О(5) и *гами*-положение к С(4)—С(5);

в) *gg* — *гами*-положение к обеим связям.

Ряд исследователей считает [36], что для целлюлозных цепей наиболее вероятна *gt*-ориентация группы —CH₂OH, поскольку указанная конформация типична для кристаллических моносахаридов [46, 47, 66] и некоторых олигосахаридов [51–53, 67, 68]. Однако экспериментальные данные для целлотетраозы [69, 70] лучше всего согласуются с предположением о *tg*-конформации оксиметильной группы.

Из всей совокупности параметров, описывающих конформацию целлюлозной цепи, наиболее надежно определенным является значение угла β при глюкозидном атоме кислорода. Согласно статистике Арнотта и Скотта [54], в модельных соединениях, мономерным звеном которых является глюкопиранозный цикл, величина β меняется в пределах 115,7–117,6°. Этот интервал можно принять в качестве наиболее вероятного интервала изменений угла β .

В ранних структурных моделях Ц, предложенных Майером с соавт. [71, 72], угол β принимают равным 109°, а торсионные углы ϕ и ψ равными нулю. (Конформацию цепи с $\phi=\psi=0^\circ$ обычно называют «прямой» конформацией. В этой конформации плоскость глюкозидных связей перпендикулярна плоскости глюкопиранозных колец.) Ориентация оксиметильной группы близка к *gt*-положению. При таком наборе параметров внутримолекулярные водородные связи в системе отсутствуют. Прямую конформацию вряд ли можно считать приемлемой из-за наличия нескольких коротких невалентных контактов между последовательными звеньями (в частности, расстояние между атомами Н(1) и Н(4) составляет 1,7 Å).

Более реалистичной представляется так называемая «изогнутая» конформация Германса [73]. Эту конформацию можно получить из прямой поворотом мономерных звеньев вокруг связей С(1)—О(1) и О(4)—С(4) на углы, равные $\sim 25^\circ$. В изогнутой конформации отсутствуют укороченные невалентные контакты, а расстояние между атомами О(3) и С(5') последовательных звеньев близко к 2,7 Å, что указывает на возможность образования внутримолекулярной водородной связи O(3)H…O(5'). Заметим, что в кристаллической целлюбиозе [51–53] взаимное расположение глюкопиранозных колец соответствует именно «изогнутой» конформации с характерной для нее водородной связью O(3)H…O(5').

В упомянутых выше структурных исследованиях [58, 59] оптимальная конформация β -D-(1→4) связанных глюкозных остатков также близка к изогнутой. Показано, что разумные значения δ (не приводящие к коротким невалентным контактам по обе стороны от кислородного мостика) лежат в узком диапазоне, причем в той области, где возможно образование водородной связи O(3)H…O(5').

Конформационный анализ β -D-глюкозных остатков, связанных химически различными способами в димерный фрагмент (связи типа 1→2, 1→3, 1→4) проведен в работе [56] в рамках полуэмпирического метода молекулярной механики [21]. Потенциальная энергия системы, включающая энергию невалентных взаимодействий и энергию водородных связей, вычислялась как функция двух углов ϕ и ψ при фиксированном значении угла β , равном 117,5°. Расчеты показали, что глобальный минимум потенциальной энергии (1→4)-связанного димера находится вблизи конформации, отвечающей симметрии 2₁. Кроме того, было установлено,

что только 4% пространства варьируемых переменных не приводят к коротким невалентным контактам между атомами последовательных звеньев. Это качественно совпало с результатами расчетов автора работы [58] и подтвердило точку зрения авторов работ [74, 75] о высокой жесткости целлюлозных цепей.

В аналогичных конформационных расчетах [28] потенциальную энергию системы записывали как сумму квадратов отклонений геометрических параметров структуры от стандартных значений. Анализ ф-ф карты показал, что конформация цепи с *tg*- и *gt*-ориентацией атома O(6), отвечающая симметрии 2₁ и периоду идентичности 10,3 Å, лежит вблизи минимума потенциальной энергии. В случае *tg*-ориентации помимо водородной связи O(3)H···O(5') возможно образование связи O(2)H···O(6') по другую сторону от кислородного мостика.

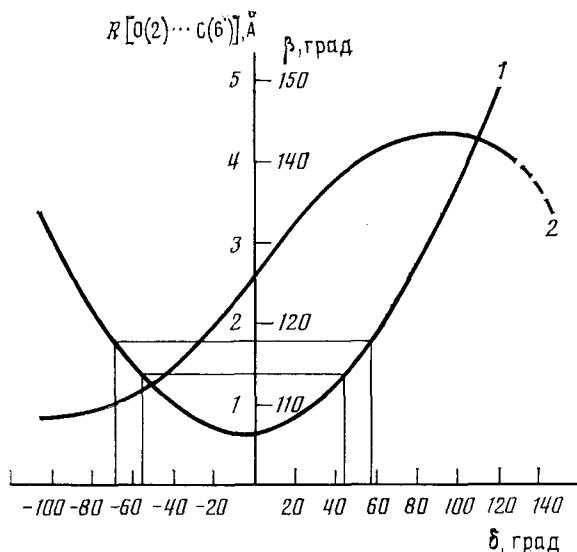


Рис. 3. Допустимые области варьирования угла δ [61];
1 — зависимость β от δ ; 2 — зависимость межатомного расстояния O(2)…C(6') от δ

В [76] в конформационную энергию димерного фрагмента целлюлозной цепи включали энергию невалентных и электростатических взаимодействий, торсионные потенциалы и энергию водородных связей. Угол β был принят равным 116,0°. Наиболее предпочтительной по энергии оказалась конформация с *tg*-ориентацией оксиметильной группы и параметрами φ и ψ , отвечающими симметрии 2₁. В системе присутствовали две водородные связи O(3)H···O(5') и O(2)H···O(5'), причем только эти связи, по мнению авторов, могут реализовываться одновременно. Менее выгодными по энергии оказались конформации с водородными связями типа O(6)H···O(2') и O(6)···O(1').

Более детальный анализ конформационной подвижности макромолекулы Ц недавно проведен в [61]. При построении основной цепи использовался метод варьируемой виртуальной связи, так что поиск оптимальной конформации цепи заранее ограничивался подмножеством конформаций, удовлетворяющих спиральной симметрии 2₁. Конформационная энергия включала атом-атомные невалентные взаимодействия, торсионные вклады, энергию деформации угла β и потенциалы водородных связей. Для выявления областей допустимых конформаций основной цепи был проведен предварительный расчет, в котором шаг спирали полагали постоянным, а угол δ варьировали от -180 до 180°. Из рис. 3 видно, что разумным значениям углов β ($114^\circ \leq \beta \leq 118^\circ$) соответствуют две сравнительно узкие области: $44^\circ \leq \delta \leq 58^\circ$ и $-70^\circ \leq \delta \leq -56^\circ$. На том же графике приведена зависимость расстояния O(2)…C(6') от угла δ .

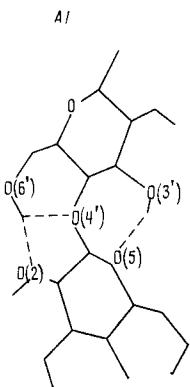


Рис. 4

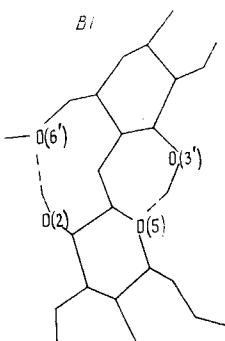
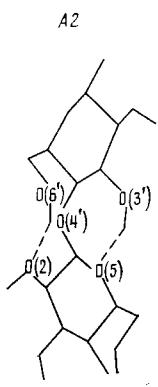


Рис. 5

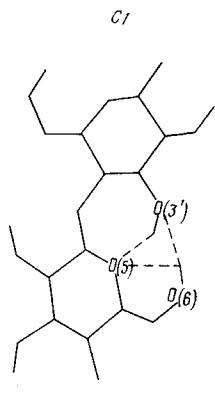
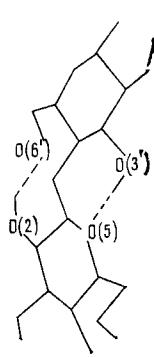


Рис. 6

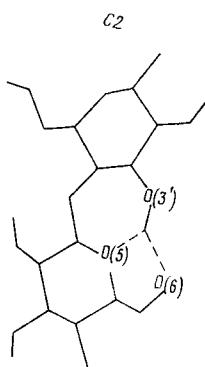


Рис. 4. Конформеры типа А изолированной спирали целлюлозы. (Здесь и далее водородные связи показаны пунктирными линиями; для ясности атомы водорода кольца не приводятся) [61]

Рис. 5. Конформеры типа В изолированной спирали целлюлозы

Рис. 6. Конформеры типа С изолированной спирали целлюлозы

Видно, что область $-70^\circ \leq \delta \leq -56^\circ$ можно с полным основанием исключить из рассмотрения из-за наличия слишком коротких контактов $O(2)\cdots C(6')$. Последующие вычисления авторов [61] состояли в минимизации конформационной энергии в пространстве шести варьируемых переменных. В число переменных входили четыре торсионных угла, определяющих ориентацию боковых групп, τ_i , $i=1, \dots, 4$, а также угол δ и шаг спирали h . В результате расчетов обнаружили шесть стабильных конформеров изолированной спирали Ц. Эти конформеры обозначены на рис. 4—6 как A1, A2, B1, B2, C1 и C2. Их конформационные энергии составили $-4,8$; $3,1$; $0,3$; $-0,5$; $-0,1$ и $2,6$ ккал/моль соответственно.

Видно, что все устойчивые конформеры изолированной спирали характеризуются наличием водородной связи $O(3)H\cdots O(5')$. Присутствие такого рода связей, как уже отмечалось выше, подтверждается многими экспериментальными фактами. В наиболее предпочтительном по энергии конформере A1 имеется также водородная связь $O(4)\cdots O(6)H\cdots O(2')$, которая включает один донорный и два акцепторных атома кислорода. Возможность образования подобных связей недавно продемонстрирована неэмпирическим квантовохимическим расчетом [77, 78] и нейтронографическим исследованием кристаллов углеводов [79, 80]. (Связи подобного типа в дальнейшем будут называться биакцепторными, в отличие от бидонорных связей типа $OH\cdots O\cdots HO$.)

Оксиметильная группа конформера A1 близка к *tg*-положению ($\tau_1 = -60^\circ$). Поворот этой группы на $\sim 83^\circ$ переводит оксиметильную группу ближе к *gg*-положению ($\tau_1 = -60^\circ$) и дает новый стабильный конформер A2 (см. рис. 4). При этом связь O(6)H \cdots O(4) разрывается и остается лишь обычная водородная связь O(6)H \cdots O(2'). Водородная связь O(6) \cdots O(2') может быть образована также через протон при атоме O(2), который становится донором, а атом O(6) — акцептором протона. Описанная ситуация характерна для конформеров типа B (см. рис. 5), что и является основным их отличием от конформеров типа A. Как и в случае конформеров типа A, возможны два различных положения оксиметильной группы, приводящие к образованию связи O(2)H \cdots O(6'). В конформере B1 ориентация атома O(6) близка к *tg*-положению, а в конформере B2 — к *gg*-положению.

Из рис. 6 видно, что имеются также два стабильных конформера C1 и C2, оксиметильные группы которых близки к *gt*-положению ($\tau_1 = 180^\circ$). В конформере C1 присутствует биакцепторная связь O(3') \cdots O(6)H \cdots O(5') и бидонорная связь O(6)H \cdots O(5) \cdots HO(3'). В конформере C2, энергия которого меньше энергии конформера C1 на $\sim 2,7$ ккал/моль, присутствует только биакцепторная связь типа O(5') \cdots O(3)H \cdots O(6').

Все шесть устойчивых конформеров изолированной спирали Ц имеют равновесный период, близкий к наблюдаемому периоду повторяемости ($\sim 10,3\text{\AA}$). Равновесные величины угла β также близки к значениям этого угла в углеводах и полисахаридах ($115,7$ — $117,6^\circ$). Кроме того, во всех конформерах имеются вакантные места для образования межмолекулярных водородных связей. Поэтому каждый из найденных конформеров может, в принципе, существовать в кристалле.

Результаты конформационного анализа обнаруживают весьма богатые конформационные возможности макромолекулы Ц, указывая тем самым на невозможность однозначного предсказания ее кристаллической структуры, исходя из рассмотрения изолированной цепи. Очевидно, что упаковка макромолекул в кристалле и, в особенности, образование межмолекулярных водородных связей может существенно сказываться на относительной стабильности тех или иных конформеров.

III. СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ ОСНОВНЫХ ПОЛИМОРФОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Обычно при описании кристаллической структуры целлюлозы используют следующие упаковочные параметры: два угла поворота цепей вокруг своих осей, сдвиг цепей друг относительно друга и два параметра, задающие направление цепей. Здесь и в дальнейшем мы будем придерживаться следующих обозначений: φ^k — углы поворота угловой ($k=1$) и центральной ($k=2$) цепи, S — сдвиг атома O(4) центральной цепи относительно атома O(4) угловой цепи вдоль оси c (в долях периода c), $p^k = \pm 1$ — параметры направления ($p^k = \pm 1$, если для k -ой цепи $Z_{O(5)} \geq Z_{C(5)}$).

1. Целлюлоза I

Как уже отмечалось, к этой полиморфной модификации относят различные по происхождению природные целлюлозы, например, из хлопка, льна, конопли, рами, древесины и др.

Первые рентгенографические исследования Ц из льна и конопли были проведены в [81] за десять лет до того, как было установлено, что Ц — полимер глюкозы. В конце двадцатых и тридцатых годов были опубликованы известные структурные работы Майера и Марка [71], Спонслера и Доре [82], Майера и Миша [72], Пирса [83, 84] и др., сыгравшие определенную роль в развитии представлений о строении кристаллических областей Ц. К ранним структурным исследованиям мы отнесем также работы Фрей-Вислинга [85], Марринана и Манна [86, 87], Лянга и Маршеско [88, 89] и др., выполненные в период с 40-х по 60-е годы.

В настоящее время большинство из ранних работ представляют чисто исторический интерес, поскольку предложенные в них структурные модели противоречат более поздним экспериментальным данным.

Так в модели Пирса [83, 84] принималось, что глюокопиранозный цикл находится в плоской конформации, что противоречит экспериментальным данным, рассмотренным в гл. II. В модели Фрей-Вислинга [85] присутствовал свободный гидроксил при С(2), что противоречит данным ИК-спектроскопии [9, 15, 45, 90], согласно которым все гидроксильные группы Ц вовлечены в водородные связи. Многие ранние структурные модели, в частности хорошо известная модель Майера и Миша [72], не согласовываются с данными по ИК-дихроизму валентных колебаний ОН-групп. Согласно этим данным, в области валентных колебаний ОН-групп [9, 15, 90] наблюдается пять полос, из которых две обладают перпендикулярным дихроизмом, а остальные — параллельным. Это указывает на то, что в твердой Ц должно быть не менее двух ОН-групп с преимущественно перпендикулярной ориентацией по отношению к оси волокна и не менее трех ОН-групп с преимущественно параллельной ориентацией. В упомянутой выше модели Майера и Миша [72] присутствовали лишь межмолекулярные водородные связи, имеющие преимущественно перпендикулярную ориентацию, т. е. в этой модели не могло быть объяснено существование трех полос с параллельным дихроизмом.

Из структурных моделей конца 60-х годов следует упомянуть модели Манна и Марринана [86] и Лянга и Маршеско [88]. Модели Манна и Марринана основывались главным образом на упомянутых данных по ИК-дихроизму. Данные рентгеновской дифракции в этих моделях практически не принимались во внимание (исключая параметры элементарной ячейки). Лянг и Маршеско [88, 89] при анализе структуры Ц сочетали спектроскопические данные с данными по интенсивностям хорошо разрешенных рефлексов. Все предложенные авторами модели хорошо согласовывались лишь с ИК-дихроизмом ОН-групп, но обнаруживали противоречия с данными рентгеновской дифракции [58, 59].

Первая серьезная попытка согласовать данные стереохимии, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции была предпринята Джонсом [58, 59]. Рассмотрены семь альтернативных моделей Ц, различающихся взаимной полярностью цепей, поворотом мономерного звена вокруг виртуальной связи $O(4) \cdots O(4')$, ориентацией оксиметильной группы и цепей в элементарной ячейке. Все рассмотренные модели удовлетворяли стереохимическим критериям и согласовывались с данными ИК-спектроскопии. Наилучшее согласие с наблюдаемыми интенсивностями рентгеновских отражений (среди рассмотренных моделей) было получено для антипараллельной модели, близкой по своим параметрам к современным структурным моделям Ц.

Модель Джонса включает две внутримолекулярные связи $O(3) \cdots O(5')$ и $O(2) \cdots O(6')$ (ориентация атома $O(6)$ близка к tg) и межмолекулярную $O(6) \cdots O(3'')$, расположенную в плоскости (200). Цепи развернуты вокруг своих осей таким образом, что плоскости глюкопиранозных колец располагаются почти параллельно плоскости ac , образуя слоистую структуру. Водородная связь $O(6) \cdots O(3'')$ связывает трансляционно идентичные цепи, т. е. лежит внутри слоя. Основное отличие описанной модели Джонса от более ранних структурных моделей — отсутствие межслоевых водородных связей (между угловыми и центральными цепями).

Касаясь структурной модели, предложенной для Ц Джонсом [58], следует отметить, что она не оптимизирована в том смысле, что не соответствует оптимуму какого-либо конкретного критерия в пространстве варьируемых переменных. По существу, модель Джонса является лишь лучшей среди семи дискретных моделей, рассмотренных автором.

Поиск структурной модели Ц был впервые сведен к задаче оптимизации в работе [91]. В качестве целевой функции оптимизации использовали кристаллографический фактор расходности (R -фактор):

$$R = \sum_{m=1}^M \Delta F_m / \sum_{m=1}^M |F_{m\text{ (набл)}}| \quad (1)$$

где $\Delta F_m = |F_{m\text{ (набл)}} - F_{m\text{ (расч)}}|$, а F_m — значения структурных амплитуд. Суммирование в (1) проводится по M наблюдаемым рефлексам. Рассчитанные значения структурных амплитуд определяли по формуле:

$$F_{m\text{ (расч)}} = K \left\{ \sum_{hkl} [F_{m\text{ (расч)}}^{hkl} \exp(-B_t d_m^2/4)]^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Здесь K — масштабный множитель, B_t — средний изотропный температурный фактор, d_m — межплоскостное расстояние в обратной решетке. Суммирование в (2) проводится по всем hkl -плоскостям, дающим вклад в m -ый рефлекс.

При сопоставлении альтернативных моделей авторы [91] рассчитывали также взвешенные R -факторы:

$$R' = \sum_{m=1}^M w_m^{1/2} \Delta F_m / \sum_{m=1}^M w_m^{1/2} |F_{m\text{ (набл)}}| \quad (3)$$

$$R'' = \left\{ \sum_{m=1}^M w_m \Delta F_m^2 / \sum_{m=1}^M w_m F_{m\text{ (набл)}}^2 \right\}^{1/2} \quad (4)$$

где w_m — весовые множители;

$$\Delta F_m^2 = |F_{m\text{ (набл)}} - F_{m\text{ (расч)}}|^2$$

В отличие от (2), суммирование в уравнениях (3) и (4) проводится не только по наблюдаемым, но и по предполагаемым отражениям. Включение предполагаемых отражений в расчет R -фактора проводится, чтобы избежать появления интенсивных теоретических отражений для плоскостей, не наблюдаемых экспериментально. Экспериментальный набор значений $|F_{m\text{ (набл)}}|$ был получен на волокнах *Valonia ventricosa*. Меридиональные отражения $00l$ не включались в расчет R -фактора ввиду известных трудностей, связанных с измерением их интенсивностей и внесением поправок Лоренца и на поляризацию.

При поиске наиболее предпочтительной структуры ЦI в качестве исходных использовались следующие пробные модели [91]:

- 1) P_1 — цепи параллельны ($p^1 = p^2 = 1$), $S = -1/4$;
- 2) P_2 — цепи параллельны ($p^1 = p^2 = -1$), $S = 1/4$;
- 3) a_1 — цепи антипараллельны ($p^1 = 1$, $p^2 = -1$), $S = -1/4$;
- 4) a_2 — цепи антипараллельны, $S = 1/4$.

При построении спирали Ц длины связей и валентные углы фиксировали равными их стандартным значениям [54]. Конформацию основной цепи брали заранее отвечающей спиральной симметрии 2_1 и периоду повторяемости $10,38 \text{ \AA}$ и не варьировали в ходе расчетов. Параметры сочленения мономерных звеньев принимали равными таким значениям, при которых между атомами O(3) и O(5') могла образоваться водородная связь O(3) ··· O(5') ($\varphi = 23^\circ$, $\psi = -27,7^\circ$, $\beta = 144,8^\circ$ [56]).

Поиск оптимальной модели проводили в пространстве шести варьируемых переменных [91]. В число этих переменных входили: угол τ_1 , описывающий вращение оксиметильной группы (в обеих цепях одновременно), три упаковочных параметра φ^1 , φ^2 и S , а также параметры B_t и K , фигурирующие в формулах для расчета структурных амплитуд (2).

Наиболее предпочтительной оказалась модель, полученная из приближения P_1 ($R = 0,254$, $R' = 0,233$, $R'' = 0,215$, $B_t = 2,5 \text{ \AA}^2$). Величина сдвига в оптимизированной модели P_1 составила $S = 0,266$. В этой модели межмолекулярная водородная связь O(6) ··· O(3'') расположена в плоскости (020). Дополнительно к внутримолекулярной связи O(3)H ··· O(5'), наличие которой предопределялось исходной конформацией цепи, возникает связь O(2)H ··· O(6') по другую сторону от кислородного мостика. Эта связь образуется при положении атома O(6),

отличном от tg на 20° . Значения τ_i , в точности соответствующие tg , gt и gg , оказываются в кристалле стереохимически неприемлемыми и дают высокие значения R'' -фактора (0,24; 0,29 и 0,35 соответственно) [91].

Основным недостатком работы [91] следует, видимо, считать принятые авторами допущение об абсолютной жесткости основной цепи макромолекулы, поскольку мономерные звенья целлюлозы обладают определенной свободой вращения вокруг виртуальных связей. Пренебрежение этим вращением может существенно ухудшить «упаковочные возможности» целлюлозных цепей. В частности, упаковка жестких цепей может приводить к укороченным контактам, которых можно было бы избежать за счет небольших изменений конформации основной цепи.

К недостаткам расчетов работы [91] следует отнести и тот факт, что при выборе начальных приближений авторы рассматривали только два дискретных значения параметра $S(\pm 1/4)$, оставляя неисследованной большую часть интервала изменения этого параметра. Здесь уместно отметить, что значения $S = \pm 1/4$ вытекают из соотношения интенсивностей отражений 002 и 004 лишь в том случае, если мы предположим, что рассеивающие центры целлюлозной цепи сосредоточены в центрах глюкопиранозных колец. Указанное приближение является достаточно грубым и, как будет показано ниже, наблюдаемое соотношение интенсивностей четных меридиональных отражений можно получить при значениях S , весьма далеких от $\pm 1/4$.

Более сложная методика уточнения и выбора оптимальной модели Ц принята в работах Сарко и соавт. [28, 93]. Оптимальную модель определяли минимизацией целевой функции Φ следующего вида:

$$\Phi = 100fR'' + (1-f)Y \quad (5)$$

Здесь f — весовой множитель ($f=0,8$), а Y — сумма штрафных функций, учитывающих отклонение геометрических параметров модели от их стандартных значений [93]. При расчете R'' -фактора в (5) авторы использовали данные рентгеновской дифракции, полученные на волокнах рами.

Для проверки положения о том, что в кристаллической структуре Ц присутствует ось 2₁, авторы [28, 93] устранили ограничения, связанные с симметрией $P2_1$, и варьировали все геометрические параметры модели, за исключением длин связей (всего 23 параметра). Помимо геометрических параметров, варьировали также средний температурный множитель, который в данном случае полагался анизотропным и имел три независимые компоненты.

Наиболее предпочтительными по величине Φ оказались две структурные модели. Это модели с параллельной упаковкой цепей ($R''=0,193$) и антипараллельная модель ($R''=0,246$). В обоих случаях отклонения от симметрии винтовой оси 2₁ оказались незначительными и не превышали $1-2^\circ$ для валентных и торсионных углов кольца и сочленения мономерных единиц. Для выявления наиболее предпочтительной модели авторы привлекли статистические тесты Гамильтона [92]. Если полагать размерность гипотезы равной единице (т. е. возможна либо параллельная, либо антипараллельная модель), то для 50 наблюдаемых отражений различия в R' -факторе в пользу параллельной модели оказываются значимы при уровне значимости в 99,5%.

По своим структурным параметрам и особенно по системе водородных связей модель, предложенная Сарко с соавт. [93], оказалась близкой к модели P_1 Гарднера и Блэквелла [91].

Оценивая методику, использованную Сарко с соавт. [28, 35, 60, 62, 93] для расшифровки структуры Ц, необходимо отметить следующее. Во-первых, представляется мало оправданным включение в оптимизацию таких «жестких» переменных как валентные углы и длины связей [35, 62]. Варьирование этих переменных обычно резко ухудшает сходимость процесса оптимизации, так как целевая функция становится чувствительной главным образом к «жестким» переменным. При этом поиск оптимальных значений «существенных» параметров (торсионных углов,

поворотов цепей и т. д.) крайне затрудняется из-за осцилляций «жестких» переменных около их равновесных значений.

Еще один недостаток метода Сарко и др. [93] — отсутствие в целевой функции (5) в явном виде членов, описывающих водородные связи. По этой причине при оптимизации целевой функции не отражается стремление системы к максимальному насыщению водородными связями.

Наконец, необходимо отметить и серьезную ошибку, сделанную авторами [93] при применении тестов Гамильтона для сопоставления лучших параллельной (P) и антипараллельной (a) моделей. Как уже указывалось, при определении значимости различий в R'' -факторах между моделями a и P авторы принимали размерность гипотезы равной единице. Это было бы, очевидно, корректно, если бы a и P различались только взаимной полярностью цепей. В действительности, модели a и P различаются и всеми остальными параметрами, число которых (23) определяет размерность гипотезы. Если принять размерность гипотезы равной 23, то модели a и P оказываются статистически неразличимыми при любом уровне значимости.

Нерешенность проблемы взаимной полярности цепей в ЦI была еще раз продемонстрирована в работе Френча [94]. Эта работа представляется наиболее последовательным и интересным кристаллографическим исследованием ЦI, базирующимся на тщательно проанализированных и скорректированных экспериментальных данных (полученных на целлюлозе из рами), и хорошо сбалансированной расчетной модели.

Что касается экспериментальной части работы, то автору впервые удалось определить интенсивности меридиональных отражений 002 и 004, что оказалось весьма существенным при нахождении ориентации оксиметильных групп. С точки зрения выбора варьируемых переменных расчетная модель Френча занимает промежуточное положение между моделями Гарднера и Блэквелла и моделью Сарко с соавт. С одной стороны, модель Френча лишена дефектов модели Гарднера и Блэквелла, так как допускает деформацию основной цепи макромолекулы (за счет вращения мономерных звеньев вокруг виртуальной связи). С другой стороны, в отличие от модели Сарко с соавт. в модели Френча отсутствуют «жесткие» параметры, так как все длины связей и валентные углы полагаются неизменными в ходе решения структурной задачи (исключая валентный угол при глюкозидном атоме кислорода).

Всего расчетная модель Френча включала девять варьируемых переменных, в число которых входили углы τ_i^k , ϕ^k , δ^k , а также параметры p^k и S , описанные ранее. Первоначально автор [94] допускал различные значения τ_i^k и δ^k в угловой и центральной цепях, а также в двух последовательных мономерных остатках, однако это оказалось излишним: ни отказ от симметрии 2₁, ни введение конформационных различий между угловой и центральной цепями не приводили к заметному улучшению R'' -фактора.

Наиболее предпочтительной по R'' -фактору оказалась антипараллельная модель ($R''=0,158$), обозначенная автором [94] как модель a_1 . В этой модели макромолекулы связаны в слои межмолекулярными водородными связями O(6)…O(3''). Помимо внутримолекулярной связи O(3)…O(5'), при положении атома O(6), близком к tg, возможно образование двух водородных связей типа O(2)…O(6') и O(6)…O(4). Существование последней связи, по мнению автора [94], весьма сомнительно, так как она сильно отличается от линейной, и кроме того, мостиковый атом кислорода O(4) — слабый акцептор протонов.

Лучшие «параллельные» модели, найденные Френчем (модели P_1 и P_2), отличались по величине R'' -фактора от модели a_1 очень незначительно ($R''_{P_1}=0,185$ и $R''_{P_2}=0,175$). Это не позволило автору [94] сделать однозначный вывод о возможности антипараллельной упаковки цепей в ЦI. Обращение к тестам Гамильтона [92] показывает, что гипотеза о параллельном расположении цепей в ЦI может быть отвергнута лишь при весьма низком уровне значимости в 95,0%.

Таблица I

Некоторые характеристики наиболее вероятных структурных моделей ЦІ [95, 96]

Модель*	R''	U , ккал/моль	Φ , ккал/моль	Модель*	R''	U , ккал/моль	Φ , ккал/моль
\bar{P}_1	0,165	-19,9	-17,4	a_1	0,213	19,7	-16,5
\bar{P}_2	0,187	-19,7	-16,9	a_2	0,155	-18,6	-16,1
\bar{P}_3	0,182	-17,9	-15,2	a_3	0,240	-19,7	-16,0
P_1	0,167	-17,5	-14,6	a_4	0,240	-19,7	-16,0

* Параллельные модели, обозначенные как P_i и \bar{P}_i , соответствуют «усредненной» полярности $p = - (p^1 + p^2)/2 = \pm 1$, антипараллельные модели a_i — полярности $p = 0$.

Трудности, возникающие при интерпретации дифракционных данных для ЦІ, заставили прибегать к некристаллографическим критериям, в частности, к энергетическому. Так, в [95, 96] поиск структуры ЦІ проводили оптимизацией целевой функции вида

$$\Phi = U + \omega R'' \quad (6)$$

где U — потенциальная энергия системы, а ω — весовой множитель, выбираемый из такого расчета, чтобы максимальные статистически незначимые изменения в U и R'' давали одинаковый вклад в Φ ($\omega = 15$ ккал/моль). Потенциальную энергию U рассчитывали методом атом-атомных потенциалов [20, 96, 97, 98]; она включала как внутримолекулярные, так и межмолекулярные составляющие. Поиск оптимальной структуры проводили в пространстве 16-ти варьируемых параметров: τ_i^k , δ^k , ϕ^k , S , B_t .

В ходе расчетов [95] было выявлено значительное число локальных минимумов целевой функции. Характеристики наиболее глубоких из них приведены в табл. 1. При анализе табл. 1 обращает на себя внимание тот факт, что значения R'' -фактора лучших структурных моделей лежат в сравнительно узком интервале 0,24—0,16. Если обратиться к статистическим тестам Гамильтона [92], то оказывается, что при обычном уровне значимости 99% подавляющее число приводимых моделей (за исключением a_3 и a_4) статистически эквивалентны. Это еще раз наглядно иллюстрирует неоднозначность решения структурной задачи для ЦІ по имеющимся дифракционным данным, даже с привлечением стереохимических и упаковочных ограничений.

Существенно, что в ходе поиска глобального минимума целевой функции Φ [95] выявились многие структурные модели, предложенные для ЦІ ранее. Так, аналогами только что рассмотренных моделей Гарднера — Блэквелла — Сарко [64, 93] и Френча [94] являются модели, обозначенные в табл. 1 как P_1 и a_2 соответственно. Аналогия здесь проявляется как в близости геометрических параметров моделей, так и в полной идентичности системы водородных связей. Видно, что модели P_1 и a_2 не являются лучшими ни с энергетической точки зрения, ни по величине R'' -фактора.

Глобальный минимум целевой функции найден в рамках параллельной укладки цепей с направлением, противоположным таковому в модели P_1 (минимум \bar{P}_1 в табл. 1). Лучшая «атипараллельная» модель (a_1) оказалась близкой по энергии и статистически эквивалентной по R'' -фактору модели \bar{P}_1 . Проекции моделей \bar{P}_1 и a_1 на плоскость a^*c изображены на рис. 7, 8.

Несмотря на различия направлений и полярности цепей в моделях P_1 , \bar{P}_1 и a_1 , конформации цепей и системы водородных связей во всех трех моделях очень близки. В каждом из симметрически независимых слоев цепи находятся в конформации, близкой к $B1$, с характерной для $B1$ системой внутримолекулярных водородных связей $O(3)H\cdots O(5')$ и $O(2)H\cdots O(6')$. Связь макромолекул внутри слоя осуществляется через

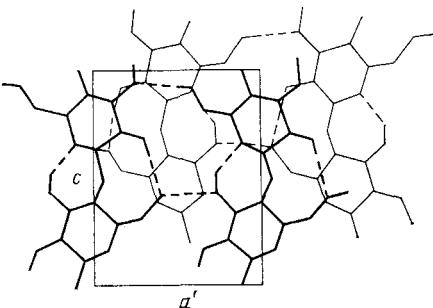


Рис. 7

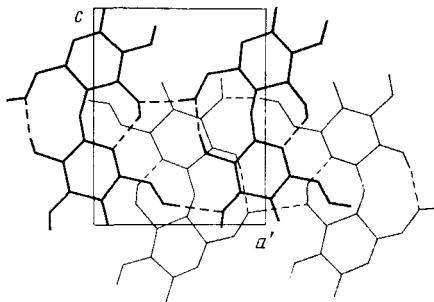


Рис. 8

Рис. 7. Структурная модель \bar{P}_1 , отвечающая глобальному минимуму целевой функции Φ (7) в рамках параллельного варианта упаковки цепей [95, 96]

Рис. 8. Структурная модель a_1 для ЦI, отвечающая глобальному минимуму целевой функции Φ (7) в рамках антипараллельного варианта упаковки цепей [95, 96]

межмолекулярную водородную связь $O(6)H \cdots O(3'')$, в то время как межслоевые водородные связи в системе отсутствуют.

Интересной особенностью модели \bar{P}_1 является способность переходить в следующую модель, \bar{P}_2 , за счет перескока протона при атоме $O(6)$ центральной цепи при практически неизменном положении всех остальных атомов. Переход $\bar{P}_1 \rightarrow \bar{P}_2$ сопровождается разрывом межмолекулярной связи $O(6)H \cdots O(3'')$ и образованием межслоевой биакцепторной связи $O(4'') \cdots O(6)H \cdots O(5'')$. Близость моделей \bar{P}_1 и \bar{P}_2 по структуре и энергии, а также малая величина барьера перехода позволяет рассматривать эти две модели как единую структурную модель с лабильной системой водородных связей.

Небольшой энергетический барьер (<1 ккал/моль) наблюдается и для переходов $a_1 \rightarrow a_3$ и $a_1 \rightarrow a_4$. В этих случаях, однако, вероятность перехода представляется очень незначительной ввиду больших различий в относительном сдвиге слоев ($\sim 0,7$ Å) между указанными моделями. Ясно, что реализация подобного сдвига требует согласованного коллективного смещения атомов в пределах целого слоя, что является крайне маловероятным событием. (Формально это означает, что предэкспоненциальный множитель в выражении для вероятности переходов $a_1 \rightarrow a_3$ и $a_1 \rightarrow a_4$ очень мал.)

2. Целлюлоза II

Структурная модификация ЦII образуется при регенерации Ц из ее производных или переосаждении из растворов (регенерированная целлюлоза РЦ), а также при обработке целлюлозных препаратов концентрированными растворами гидроокисей щелочных металлов (мерсеризованная целлюлоза МЦ) [9–11]. Регенерированная целлюлоза и мерсеризованная целлюлоза характеризуются практически идентичными рентгенограммами и ИК-спектрами, на основании чего их относят к одной полиморфной модификации.

Если при мерсеризации целлюлозы из хлопка, рами и древесной Ц удается получить хорошо разрешенные рентгенограммы, типичные для ЦII, то попытки получить ЦII мерсеризацией волокон *Valonia ventricosa* не увенчались успехом [28, 89, 94]. Это еще раз подтверждает высказанное выше предположение, что целлюлоза из морских водорослей, по-видимому, действительно обладает индивидуальной кристаллической структурой, отличной от структуры целлюлозы из рами, хлопка и древесной Ц.

Важно отметить, что полиморфный переход ЦI в ЦII монотропен. Именно на этом экспериментальном факте базируется утверждение, что ЦII более стабильный полиморф Ц.

Анализ экваториальных отражений на рентгенограммах ЦII свидетельствует о том, что элементарная ячейка ЦII аналогична таковой в

ЦI. Одна макромолекула пересекает грань *ab* в начале кристаллографической системы координат, другая — в центре грани. Из анализа интенсивностей отражений (110) и (020) следует, что средняя плоскость глюкопиранозных колец в ЦII должна быть повернута на несколько больший угол относительно плоскости *ac*, чем в ЦI.

Полиморфный переход ЦI в ЦII сопровождается существенными изменениями в ИК-спектрах. Так, если в спектре ЦI в области колебаний OH-групп наблюдаются три полосы с параллельным дихроизмом (при 3275, 3350, 3375 см⁻¹) и две полосы с перпендикулярным дихроизмом (при 3305, 3405 см⁻¹), то в спектре ЦII наблюдаются две полосы с параллельным дихроизмом (при 3447 и 3488 см⁻¹) и три полосы с перпендикулярным дихроизмом (при 3175, 3305 и 3350 см⁻¹) [9, 90]. Указанные изменения (как по частоте валентных колебаний OH-групп, так и по дихроизму) свидетельствуют о значительной перестройке системы водородных связей при переходе ЦI в ЦII. Рентгенограммы ЦII были впервые получены и проиндцированы в работе [99] в рамках моноклинной элементарной ячейки, пространственная группа *P2₁*. Параметры элементарной ячейки составили: *a*=8,14 Å, *b*=9,19 Å, *c*=10,3 Å (ось волокна), γ=118°. Таким образом, ЦII имеет близкие к ЦI периоды решетки, но существенно отличный угол моноклинности γ.

Кристаллографические исследования ЦII проводили параллельно исследованиям ЦI с использованием тех же методик и зачастую те же авторы [72, 84, 87, 89, 100, 101]. Это избавляет нас от необходимости обструктурные модели ЦII как с параллельной, так и с антипараллельной собственно моделей ЦII.

Детальное рассмотрение структурных моделей, как и в случае с ЦI, целесообразно начать с моделей Джонса [58, 59], который рассмотрел структурные модели ЦII как с параллельной, так и с антипараллельной упаковкой цепей. Удовлетворительного согласия с данными ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции удалось добиться на модели с противоположным направлением цепей и сдвигом *S*=0,29. В угловой цепи положение атома O(6) было близким к *tg*-конформации, а в центральной — к *gt*. Угловая цепь стабилизировалась двумя внутримолекулярными водородными связями O(3)H...O(5') и O(2)...O(6'), центральная — одной связью O(3)H...O(5'). Межмолекулярные связи лежали в плоскости (110). Это две симметрически неэквивалентные водородные связи типа O(6)...O(3'') и связь O(2)...O(2'').

Колпак и Блэквелл [63, 102] для анализа структуры ЦII использовали подход, предложенный Гарднером и Блэквеллом [64] для расшифровки структуры ЦI. В качестве исходных приближений использовали те же четыре пробные модели *P₁*, *P₂*, *a₁* и *a₂*, которые применяли для анализа упаковки ЦI. Была рассмотрена как регенерированная, так и мерсеризованная целлюлоза.

Наиболее предпочтительной по *R''*-фактору оказалась оптимизированная модель *a₂*, которая также свободна и от коротких контактов. Привлечение тестов Гамильтона показало, что по *R''*-фактору модели, полученные из *a₁*, *P₁*, и *P₂*, могут быть отвергнуты при уровне значимости выше 99%. Если сопоставить модели *a₂*, оптимизированные по данным рентгеновской дифракции РЦ, с одной стороны, и МЦ, с другой, то они окажутся достаточно близкими, но не идентичными. Основное различие сводится к значению параметра *S*; для РЦ он составляет 0,216, для МЦ — 0,227. Существенные различия наблюдаются также и в оптимизированных значениях среднего изотропного температурного фактора (*B_t*), который равен 20 Å² для РЦ и 32 Å² для МЦ.

Система водородных связей в *a₂* напоминает систему водородных связей в модели Джонса [59]. В слое центральных цепей расположена связь O(6)...O(3''), в слое угловых — связь O(6)...O(2''). В плоскости (110) расположена связь O(2)...O(2''). По мнению авторов [63, 102], наличие именно последней связи является основным и принципиальным различием структур ЦI и ЦII и основной причиной повышенной стабильности полиморфа ЦII.

Таблица 2

Некоторые характеристики наиболее вероятных структурных моделей ЦП [98, 105, 106]

Модель*	R''	U , ккал/моль	Φ , ккал/моль	Модель*	R''	U , ккал/моль	Φ , ккал/моль
a_1	0,179	-21,4	-18,7	a_5	0,186	-20,4	-17,6
a_2	0,178	-21,2	-18,5	a_6	0,124	-19,4	-17,5
a_3	0,183	-21,2	-18,5	P_1	0,167	-19,4	-16,9
a_4	0,164	-20,1	-17,6	P_1	0,164	-17,5	-15,1

* Использована же система обозначений, что и в табл. 1.

Структура ЦП рассмотрена также в работе [35]. Оптимальную структурную модель ЦП выбирали из условия минимума целевой функции (5) при варьировании всех геометрических переменных, включая длины связей, валентные и торсионные углы. Варьировали также средний изотропный температурный множитель. Наиболее предпочтительной оказалась модель с антипараллельным расположением цепей, которая по своим параметрам близка к структурным моделям РЦ и МЦ, предложенным в работах [63, 102]. Однако, согласно расчетам авторов [35], плоскости (110) помимо связи $O(2)\cdots O(2'')$ возможно образование межслоевой связи $O(6)\cdots O(3'')$.

Недавно в работе [103] предложили структурную модель ЦП с параллельной укладкой цепей. Элементарная ячейка в этой модели построена на диагоналях ячейки Велларда и включала одну симметрически независимую цепь. Работа [103] базировалась на имеющемся определенном сходстве рентгенограмм и ИК-спектров ЦП и целлотетраозы, элементарная ячейка которой содержит одну кристаллографически неэквивалентную молекулу [104].

Однако предложенная в [103] модель обладала недопустимо высоким значением R -фактора ($R=0,50$) и, кроме того, противоречила данным по ИК-дихроизму валентных колебаний OH-групп. Эта попытка, пожалуй, демонстрирует ошибочность «механического» перенесения данных, полученных лишь на одном модельном соединении (на целлотетраозе), на структуру такого сложного полимера как целлюлоза.

Энергетические критерии привлекали для определения структуры ЦП авторы работ [98, 105, 106]. Поиск оптимальной структурной модели проводили в полной аналогии с методикой, описанной выше при обсуждении работ [61, 95, 96]. Характеристики наиболее вероятных структурных моделей ЦП приведены в табл. 2.

При анализе табл. 2 обращают внимание следующие обстоятельства. Во-первых, видно, что, как и в случае ЦI, имеющиеся дифракционные данные слишком малочисленны для однозначного решения структурной задачи (при уровне значимости 99% все приведенные модели статистически эквивалентны). Во-вторых, сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что оптимальные модели ЦП выгоднее по энергии, чем оптимальные модели ЦI, на $\sim 1-2$ ккал/моль. Это согласуется с точкой зрения, что ЦП является более стабильным полиморфом Ц. Наконец, из табл. 2 видно, что среди наиболее предпочтительных по энергии моделей отсутствуют модели с параллельной укладкой цепей. Полученная разница в ~ 2 ккал/моль между лучшей параллельной моделью (P_1) и лучшими антипараллельными моделями представляется достаточно убедительной, чтобы отвергнуть гипотезу о параллельной укладке цепей в

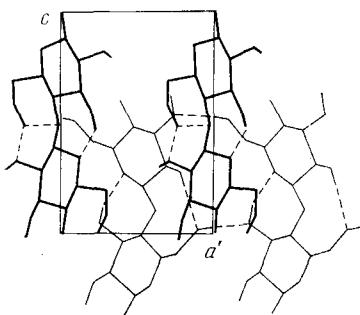
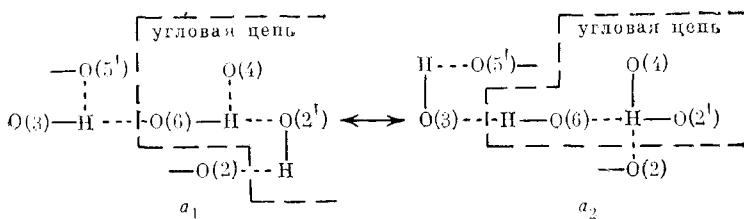


Рис. 9. Оптимальная структурная модель a_1 для ЦП [98, 105, 106]

ЦII [103]. Среди антипараллельных моделей в табл. 2 следует отметить модель a_6 , которая по существу является структурным аналогом известных моделей Стипановича и Сарко [35], а также Колпака с соавт. [63, 102]. Видно, что модель a_6 заметно уступает по энергии и значению целевой функции лучшим антипараллельным моделям.

Наиболее выгодной по величине целевой функции является модель a_1 , проекция которой на плоскость $a'c$ изображена на рис. 9. Видно, что модель a_1 представляет собой чередующиеся слои, параллельные ac . Слой (020) в модели a_1 устроен аналогично слоям структурных моделей a_1 и P_1 для ЦI, описанных выше при обсуждении работ [95, 96]. В слое (020) имеются внутримолекулярные водородные связи $O(3)\cdots O(5')$, $O(2)H\cdots O(6')$ и межмолекулярная связь $O(6)H\cdots O(3'')$. Конформация макромолекул в слое угловых цепей (010) близка к конформации A1 с типичной для нее биакцепторной связью $O(4)\cdots O(6)H\cdots O(2'')$. Межмолекулярные водородные связи в плоскости (010) отсутствуют. Соседние слои в a_1 связаны межмолекулярными связями: сильной связью $O(2)H\cdots O(2'')$ и слабой $O(3)H\cdots O(6'')$. При этом протон при $O(3)$ оказывается вовлеченным в биакцепторную связь $O(5')\cdots O(3)H\cdots O(6'')$.

Структурная модель a_2 может быть получена из a_1 изменением ориентации гидроксилов $O(6)H$ и $O(2)H$ угловой цепи, а модель a_3 — изменением ориентации гидроксила $O(6)H$ центральной цепи. Ниже приведена схема перестройки системы водородных связей при переходе модели a_1 в a_2 (для ясности показаны лишь гидроксили, участвующие в перестройке; OH-группы угловой цепи выделены штриховой линией):



В случае перехода $a_1 \rightarrow a_3$ система водородных связей остается незатронутой, изменяется лишь положение протона при атоме $O(6)$ относительно линии, соединяющей донорный и акцепторный атомы кислорода.

Из табл. 2 видно, что структуры a_1 , a_2 и a_3 близки по энергии и, кроме того, обладают небольшими барьерами переходов (0,9 и 0,2 ккал/моль для переходов $a_1 \rightarrow a_2$ и $a_1 \rightarrow a_3$ соответственно). Это обстоятельство, как и в случае с моделями P_1 и P_2 для ЦI, позволяет предположить, что все три структуры могут существовать в ЦII одновременно и переходить в друг друга путем тепловой миграции протонов.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ предложенного материала показывает, что проблема определения молекулярно-кристаллической структуры целлюлозы еще далека от своего окончательного решения. Фактически вполне бесспорными сведениями о структуре целлюлозы можно к настоящему времени считать лишь данные о симметрии и размерах элементарной ячейки, а также о конформации глюкопиранозного остатка и основной цепи макромолекулы. Перечисленные сведения, однако, не позволяют полностью воссоздать архитектуру кристалла из-за богатых конформационных возможностей боковых групп и вытекающего отсюда многообразия вариантов расположения целлюлозных цепей в кристалле. Имеющиеся дифракционные данные слишком ограничены, чтобы сделать однозначный выбор между несколькими альтернативными вариантами структуры.

Существенную помощь в решении структурной задачи оказывают энергетические полуэмпирические расчеты, обладающие, по-видимому, более высокой «разрешающей способностью», чем такие кристаллогра-

физические критерии, как R -фактор и принцип плотной упаковки. Однако даже и в этом случае расчет дает несколько возможных вариантов структуры, весьма близких по энергии.

Более определенная ситуация, на наш взгляд, имеет место для стабильного полиморфа целлюлозы ЦII, где наиболее предпочтительная модель отделена от остальных возможных вариантов структуры «энергетической щелью» в ~ 1 ккал/моль. Учитывая, что погрешности расчета решеточной энергии методом атом-атомных потенциалов носят обычно систематический характер и в значительной мере компенсируются при сопоставлении различных вариантов упаковки одних и тех же молекул, можно ожидать, что различие в энергии ~ 1 ккал/моль является вполне значимым. Интересная особенность наиболее вероятной модели ЦII — лабильность ее системы водородных связей, т. е. способность к легко протекающим перестройкам за счет теплового движения отдельных протонов.

В случае ЦI наиболее предпочтительные модели распределены по энергии более или менее равномерно, причем лучшая параллельная и лучшая антипараллельная модели (\bar{P}_1 и a_1 в табл. 1) практически равнозначны по энергии и статистически неразличимы по R'' -фактору. Веским аргументом в пользу антипараллельного варианта структуры является тот факт, что при мерсеризации, приводящей к переходу ЦI в ЦII, имеет место лишь незначительное набухание волокон. При этом значительной перестройки структуры (в частности, переукладки цепей) произойти не может, что предполагает определенное сходство структуры ЦI и ЦII. Сопоставление моделей a_1 для ЦI и ЦII действительно обнаруживает сходство в отношении таких существенных параметров, как ориентация оксиметильной группы и относительный сдвиг цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hon H. S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2497.
2. Hydrolysis of Cellulose: Mechanism of Enzymatic and Acid Catalysis/Ed. by Brown R. D., Jurasek L. L. Washington: Plenum Press, 1979, p. 399.
3. Эллефсен Е., Тоннесен Б. В кн.: Целлюлоза и ее производные//Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, -974, с. 154.
4. Усманов Х. У., Никонович Г. В. Электронная микроскопия целлюлозы. Ташкент: ФАН, 1962.
5. Марихин В. А., Мясникова Л. М. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
6. Шарков В. И. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 312.
7. Тарчевский И. А., Марченко Г. Н. Биосинтез и структура целлюлозы. М.: Наука, 1985.
8. Усманов Х. У., Разиков К. Х. Атлас морфологических структур хлопка. Ташкент: ФАН, 1978.
9. Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974.
10. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976.
11. Cellulose and Other Natural Polymer Systems/Ed. by Brown R. M.. New York — London: Plenum Press, 1982, p 519.
12. Голова О. П., Иванов В. И. О молекулярном весе целлюлозы. М.—Л.: Изд-во АН ССР, 1949.
13. Schultz G. V., Marx-Figini M. Makromol. Chem., 1954, B. 14, S. 1.
14. Успехи химии целлюлозы и крахмала/Под ред. Хонимена Дж. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
15. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1964, с. 338.
16. Илиел Э. Стереохимия соединений углерода/Под ред. Потапова В. М. (пер. с англ.) М.: Мир, 1965.
17. Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А., Усов А. И., Чижов О. С., Шибаев В. Н. Химия углеводов. М.: Химия, 1967.
18. Панов В. П., Жбанков Р. Г. Конформации сахаров. Минск: Наука и техника, 1975.
19. Стоддарт Дж. Стереохимия углеводов/Под ред. Жданова Ю. А. (пер. с англ.) М.: Мир, 1975.
20. Дащевский В. Г. Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974.
21. Дащевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
22. Мартынов Н. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
23. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.

24. Вундерлих Б. Физика макромолекул/Под ред. Годовского Ю. К., Попкова В. С. (пер. с англ.) М.: Мир, 1976.
25. Джонс Д. В. В кн.: Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, с. 119.
26. Wellard H. G. Nature, 1954, v. 174, p. 471.
27. Wellard H. G. J. Polym. Sci., 1954, v. 13, p. 471.
28. Sarko A., Muggli R. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 486.
29. Honjo G., Watanabe M. Nature, 1958, v. 181, p. 326.
30. Fisher D. G., Mann J. J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 189.
31. Legrand G. Acta Crystallogr., 1952, v. 5, p. 800.
32. Norman R. Textile Res. J., 1963, v. 33, p. 711.
33. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1959, т. 1, с. 269.
34. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Там же, 1959, т. 1, с. 279.
35. Stipanovic A. J., Sarko A. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 851.
36. Atalla R. H., Gast J. C. Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., 1979, v. 55, p. 3249.
37. Atalla R. H., William L. E., Van der Hart D. L. Ibid., 1979, v. 55, p. 3251.
38. Бэзквелл Дж., Маршеско Р. В кн.: Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, с. 9.
39. Nieduszynski I., Atkins E. D. T. Biochim. Biophys. Acta, 1970, v. 222, p. 109.
40. Blacwell J., Kolpak F. J., Gardner H. Tappi, 1978, v. 61, № 1, p. 71.
41. Sarko A. Ibid., 1978, v. 61, № 2, p. 59.
42. Terrier W. G. Acta Crystallogr., 1963, v. 16, p. 1023.
43. Chy S. C., Jeffrey G. A. Ibid., 1967, v. 23, p. 1038.
44. Дашевский В. Г. В кн.: Органическая химия. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 1, с. 99.
45. Панов В. П., Грицан В. Н., Жбанков Р. Г. Докл. АН БССР, 1977, т. 21, с. 236.
46. Gritsan V. N., Zbankov R. G., Kacur V. G. Acta Polym., 1982, v. 33, № 1, p. 20.
47. Жбанков Р. Г., Козлов В. П. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983.
48. Reeves R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 212.
49. Reeves R. E. Ibid., 1949, v. 71, p. 215.
50. Reeves R. E. Ibid., 1951, v. 73, p. 957.
51. Chy S. C., Jeffrey G. A. Acta Crystallogr., 1968, v. B24, p. 830.
52. Jacobson R. A., Wunderlich J. A., Lipscomb W. N. Ibid., 1961, v. 14, p. 598.
53. Brown C. J. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 927.
54. Arnott S., Scott W. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, v. 3, p. 324.
55. Sunderarajan P. R., Rao V. S. R. Biopolymers, 1969, v. 8, p. 305.
56. Sathyaranayana B. K., Rao V. S. R. Ibid., 1971, v. 10, p. 1605.
57. Никитин А. В., Мясникова Р. М., Андрианов В. И., Молчанов В. Н., Фирганг С. И., Перцин А. И. Кристаллография, 1984, т. 29, с. 489.
58. Jones D. W. J. Polym. Sci., 1958, v. 32, p. 124.
59. Jones D. W. Ibid., 1958, v. 43, p. 173.
60. Zygenmayer P., Sarko A. Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1980, v. 141, p. 226.
61. Перцин А. И., Нуеманов О. К., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н., Китайгородский А. И. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. A23, с. 2146.
62. Sarko A., Soulwick J., Hayashi L. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 857.
63. Kolpak F. J., Weih M., Blacwell J. Polymer, 1978, v. 19, № 2, p. 123.
64. Gardner K. H., Blacwell J. Biopolymers, 1974, v. 13, p. 1975.
65. Sundaralingam M. Ibid., 1958, v. 6, p. 189.
66. Zugenmayer P., Sarko A. Acta Crystallogr., 1968, v. B28, p. 3158.
67. Kildeby K., Melberg S., Rasmussen K. Acta Chem. Scand., 1977, v. A31, p. 1.
68. Melberg S., Rasmussen K. Carbohydr. Res., 1979, v. 71, p. 25.
69. Poppleton B. J., Mathieson A. M. Nature, 1968, v. 218, p. 1046.
70. Poppleton B. J., Gateneouse B. M. J. Polym. Sci., 1972, v. 375, p. 1.
71. Meyer K. H., Mark H. Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1928, B. 61, S. 593.
72. Meyer K. H., Misch L. Helv. Chim. Acta, 1957, v. 20, p. 232.
73. Hermans P. H., Boys J., Maan C. Kolloid., 1943, v. 2, p. 169.
74. Rees D. A., Skerret J. Carbohydr. Res., 1968, v. 7, p. 534.
75. Hees D. A., Scott W. E. Chem. Commununs. 1969, p. 1.
76. Панов В. П., Грицан В. Н., Жбанков Р. Г. Журн. прикл. спектроскопии, 1979, с. 293.
77. Newton M. D., Jeffrey G. A., Takagi S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1997.
78. Newton M. D. Acta Crystallogr., 1983, v. B39, p. 104.
79. Jeffrey G. A., Maiuszynska H. Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp., 1981, v. 8, p. 231.
80. Jeffrey G. A., Mitra J. Acta Crystallogr., 1983, v. B39, p. 469.
81. Nishikawa S., Ono S. Proc. Natl. Phys. Soc. 1913, v. 7, p. 131.
82. Sponsler O. L., Dore W. H. Cellulose Chemie, 1930, B. 11, S. 186.
83. Pierce F. T. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, p. 545.
84. Pierce F. T. Ibid., 1946, v. 42, p. 560.
85. Frew-Wyssling A. Biochim. Biophys. Acta, 1955, v. 18, p. 166.
86. Marrinan H. J., Maan J. J. Polym. Sci., 1956, v. 21, p. 301.
87. Maan J., Marrinan H. J. Ibid., 1958, v. 32, p. 125.
88. Liang C. Y., Marchessault R. H. Ibid., 1959, v. 37, p. 385.
89. Marchessault R. H., Liang C. Y. Ibid., 1960, v. 43, p. 71.

90. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
91. Gardner K. H., Blackwell J. Biopolymers, 1974, v. 13, p. 1975.
92. Hamilton W. G. Acta Crystallogr., 1965, v. 18, p. 502.
93. Woodcock C., Sarko A. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 1183.
94. French A. D. Carbohydr. Res., 1978, v. 61, p. 67.
95. Нугманов О. К., Перцин А. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, с. 108.
96. Pertsin A. J., Nugmanov O. K., Marchenko G. N. Polymer, 1986, v. 27, p. 597.
97. Kitaigorodsky A. I. Molecular Crystals and Molecules. New York — London: Plenum Press, 1973.
98. Нугманов О. К., Перцин А. И. В сб.: Конформации и функции биологических молекул. Теоретические аспекты. Рига: Зинатне, 1984, с. 143.
99. Andress K. R. Z. phys. Chem., 1929, B. 4, S. 190.
100. Sen M. K., Roy S. C. Nature, 1954, v. 173, p. 298.
101. Legrand C., Bonnemayere A., Guinier A., Antreuberger P. Nature, 1955, v. 175, p. 1045.
102. Kolpak F., Blackwell H. J. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 273.
103. Hunter R. E., Dweltz N. E. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, p. 249.
104. Maan J., Roldan-Gonzales L., Wellard H. J. J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 165.
105. Нугманов О. К., Перцин А. И., Марченко Г. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 648.
106. Pertsin A. I., Nugmanov O. K., Marchenko G. N., Kitaigorodsky A. I. Polymer, 1984, v. 25, p. 107.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва