

Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи

В.И.Коваленко

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, факс (843) 273 – 2253
Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К.Маркса, 68, факс (843) 273 – 1872*

По публикациям последнего десятилетия проанализировано современное состояние исследований структуры целлюлозы, ее основных полиморфных модификаций, характера кристаллической упаковки, соответствующих конформеров и систем водородных связей.

Библиография — 50 ссылок.

Оглавление

I. Введение	261
II. Основные элементы структуры макромолекулы целлюлозы	262
III. Иерархия структурных уровней целлюлозы	262
IV. Полиморфизм целлюлозы	264
V. Структура молекул и водородные связи в основных полиморфах целлюлозы	264
VI. Заключение	270

I. Введение

Роль целлюлозы как возобновляемого сырьевого источника в современном мире постоянно растет. Действительно, использование целлюлозы в композиционных материалах, в качестве наполнителей для пластических масс (например, в форме нановолокон), в качестве высокопрочного материала для мембран и фильтров (нанобумага),¹ в качестве жидкокристаллических и мицеллярных самоорганизующихся систем, способных к транспорту лекарственных средств, а также в качестве нового вида биотоплива (утилизация отходов целлюлозы) — таков диапазон ее нетрадиционных применений. Недавно была показана возможность использования целлюлозы в качестве «умного» (smart) материала, способного направленно изгибаться при слабом электрическом воздействии, который был назван электроактивной бумагой.² Суспензии целлюлозных волокон небольшого размера (whiskers) в воде или циклогексане хорошо ориенти-

руются под действием электрического поля, что дает возможность получать строго упорядоченные сухие образцы целлюлозы.³ Предполагают, что доминирующую роль в такой ориентации играет положительная диэлектрическая анизотропия материала. В настоящее время широкое распространение получили материалы на основе целлюлозы — искусственные волокна, пленки. Освоены крупнотоннажные производства простых и сложных эфиров целлюлозы. Однако до сих пор сохраняется много нерешенных проблем, связанных со структурой и превращениями этого сложного природного полимера, поэтому объем исследований по данной тематике постоянно увеличивается.

В истории изучения целлюлозы были как периоды активности, так и периоды спада интереса. Например, 80-е годы прошлого столетия характеризуются внедрением экспериментальных и теоретических методов исследования в эту область и увеличением числа работ, причем очень существенным был вклад советских ученых. В первом десятилетии XXI века наметился новый всплеск; особенно эффективно здесь работают японские исследователи, часто в сотрудничестве с учеными других стран.

Через 20 лет после выхода в свет монографии⁴, посвященной биосинтезу и структуре целлюлозы, и ее переработанного варианта⁵ появилось несколько новых книг по этой теме. В частности, в 2005 г. вышла монография японского исследователя Камидэ «Целлюлоза и ее производные»,⁶ а в 2007 г. — сборник «Целлюлоза: молекулярная и структурная биология».⁷ Последний посвящен всестороннему анализу современных проблем биосинтеза целлюлозы, а в монографии Камидэ подводится итог многолетним исследованиям в области химии и технологии ацетатов целлюлозы. В ней

В.И.Коваленко. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией оптической спектроскопии ИОФХ КазНЦ РАН, профессор кафедры инженерной экологии КГТУ. Телефон: (843)273 – 2283; e-mail: koval@iopc.knc.ru
Область научных интересов: структура и свойства полимеров; структура, межмолекулярные взаимодействия и фазовое состояние органических (в том числе жидких) кристаллов; строение объектов супрамолекулярной химии — фуллеренов, дендримеров, каликсаренов.

Дата поступления 13 апреля 2009 г.

также дан обзор работ по структуре целлюлозы, выполненных до 2004 г. Однако в последние пять лет появилось много новых статей, посвященных структуре целлюлозы, которые и рассмотрены в данном обзоре. Основное внимание в нем сконцентрировано на современных представлениях о структуре целлюлозы, которые могут оказаться полезными для ее практического применения.

Существуют большие трудности при исследовании целлюлозы, которые определяются тонкими, до сих пор недостаточно изученными, механизмами ее биосинтеза, способами выделения целлюлозы из природных объектов, ее морфологическим разнообразием. Известными природными источниками целлюлозы являются низшие (пресноводные и морские водоросли) и высшие (кустарники, деревья) растения, бактерии, животные (например, оболочники[†]). При общих чертах биогенеза целлюлоз в этих природных объектах имеются и различия, определяемые происхождением. Эти различия детально обсуждаются в работах^{7–10}.

II. Основные элементы структуры макромолекулы целлюлозы

Целлюлоза представляет собой полимер, макромолекула которого состоит из β -D-глюкопиранозных циклов. Повторяющимся звеном полимерной цепи целлюлозы является пара β -D-глюкопиранозных циклов, развернутых друг относительно друга (рис. 1,а). В настоящее время конформация глюкопиранозного цикла перестала быть предметом дискуссий: многочисленные рентгеноструктурные и другие физико-химические методы исследования (см., например, работу¹¹) однозначно свидетельствуют о том, что цикл имеет конформацию «кресла», обозначаемую как 4C_1 (в эфирах целлюлозы данная конформация цикла сохраняется¹²).

Согласно рентгеноструктурным данным, валентный угол (τ) $C(1)-O-C(4')$, соединяющий пару β -D-глюкопиранозных циклов, составляет $\sim 116^\circ$.^{4,5} Длины связей, валентные и двугранные углы в глюкопиранозных циклах макромолекулы целлюлозы в конформации «кресло» близки к таковым в молекулах других глюкозидов.^{13–20}

Для рассмотрения конформационного состояния полиморфов целлюлозы наиболее существенны следующие параметры:

— двугранные углы $\Phi(O(5)-C(1)-O-C(4'))$ и $\Psi(C(1)-O-C(4')-C(3'))$, определяющие взаимное положение пары соседних глюкопиранозных циклов;

— двугранные углы $\chi(O(5)-C(5)-C(6)-O(6))$ и $\chi'(C(4)-C(5)-C(6)-O(6))$, которые несут информацию о расположении первичной гидроксильной группы $O(6)-H$ относительно связей $O(5)-C(5)$ и $C(4)-C(5)$ в соответствующем глюкопиранозном цикле.²¹

Для двугранных углов χ и χ' приняты следующие условные обозначения: t — *транс*-конформация и g — *гош*-конформация, например gg , tg или gt (рис. 1,б), причем первая буква относится к двугранному углу χ , а вторая — к χ' . Известно, что двугранный угол t равен $\pm 180^\circ$, а g — $\pm 60^\circ$. В принятой для целлюлозы системе обозначений символы t и g свидетельствуют о том, что двугранные углы в данном конформере имеют численные значения, близкие к $\pm 180^\circ$ и $\pm 60^\circ$ соответственно.

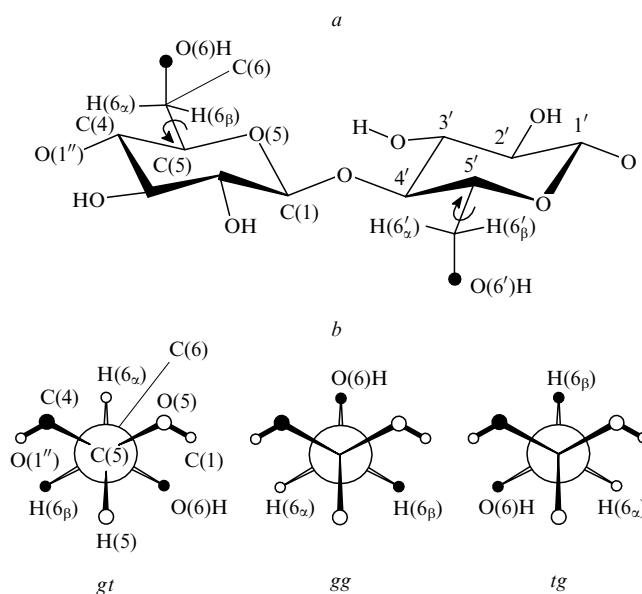


Рис. 1. Нумерация атомов в повторяющемся звене целлюлозы (а) и вид глюкопиранозных конформеров вдоль связи $C(5)-C(6)$ (б).

III. Иерархия структурных уровней целлюлозы

Можно выделить несколько иерархических уровней структурной организации целлюлозы древесины: от макроскопического (стенка растительной клетки, макрофибрилла) до наноразмерного (микрофибрилла) (рис. 2).²² Микрофибриллы — важнейшие элементы супрамолекулярной архитектуры целлюлозы независимо от ее происхождения, поэтому им будет уделено основное внимание.

В биосинтезе целлюлозы процессы полимеризации глюкопиранозных остатков и формирования микрофибрилл взаимосвязаны. Они остаются предметом интенсивных исследований вплоть до настоящего времени (см., например, работы^{7–9}). На уровне микрофибриллы проявляются основные физические и физико-механические свойства целлюлозы, с учетом ее особенностей развиваются основные способы переработки целлюлозы — мерсеризация (обработка раствором щелочи), регенерация, этерификация и др.

Микрофибрилла является элементарной супрамолекулярной единицей целлюлозы. Она состоит из нескольких (иногда до нескольких десятков) параллельно расположенных полимерных цепей. Поперечный размер микрофибриллы целлюлозы варьирует в пределах от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров.⁹ Недавно методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии ЯМР ^{13}C было показано,²³ что микрофибрилла целлюлозы черешков сельдерея (*Apium graveolens* L.) имеет диаметр около 2.5 нм. Длина микрофибриллы также зависит от происхождения целлюлозы, она во много раз превышает поперечное сечение и находится в пределах десятка микрометров. Имеются сведения,⁹ что в целлюлозе, выделенной из водорослей, длина микрофибрилл достигает долей миллиметра.

Микрофибрилла состоит в основном из кристаллических доменов (участки из упорядоченных цепей) и аморфных областей. Доля кристаллических доменов в целлюлозе, полученной из бактерий или водорослей, может достигать 100%, тогда как в целлюлозе из высших растений доля упорядочен-

[†] Целлюлоза из панцирей оболочников называется «тунцином».

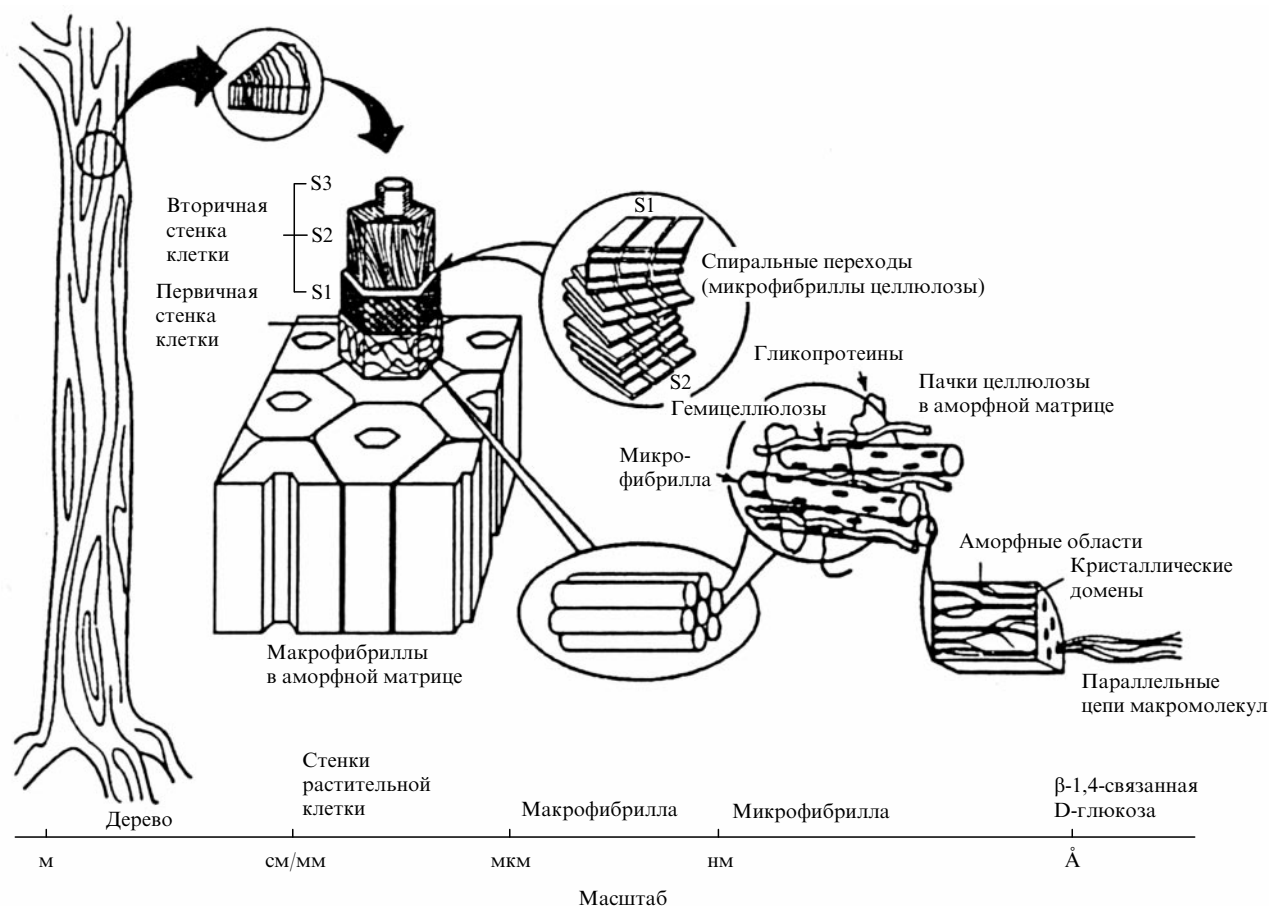


Рис. 2. Схема иерархических уровней структурной организации целлюлозы в древесине.²²

ных цепей меньше, в ней содержатся также участки разупорядоченных цепей. Ранее считали, что разупорядоченные цепи находятся главным образом на поверхности микрофибриллы. Однако Нишияма с соавт.²⁴ недавно показал, что размеры кристаллитов ($d \sim 150$ нм) гидролизованых образцов целлюлозы рами (индийской крапивы) совпадают с размерами кристаллитов в микрофибриллах негидролизованного образца (рис. 3). На основании полученных данных, а также результатов анализа размеров областей, доступных для дейтерирования, найденных методом малоуглового рассеяния нейтронов, авторами сделан вывод о том, что разупорядоченные области периодически распределены в микрофибриллах целлюлозы рами.

В последние годы интерес к неупорядоченным областям в структуре целлюлозы существенно увеличился благодаря возможностям современных методов исследования. По-видимому, роль этих неупорядоченностей в процессах модификации целлюлозы велика, хотя пока и не подтверждена экспериментально.^{14, 21, 25, 26} Так, сравнительно недавно была выдвинута концепция «целлюлозы с нематическим порядком». Предлагается подразделять аморфную целлюлозу на разупорядоченную и имеющую нематический порядок; граница последней — кристаллическая целлюлоза.²¹ Такая дифференциация может оказаться полезной при объяснении деталей биосинтеза основных полиморфов целлюлозы.

При совокупном воздействии давления, сдвиговых напряжений и лазерного облучения в результате «плавления» волокнистой целлюлозы была получена прозрачная аморфизированная целлюлоза.²⁷ ИК-Спектры образцов целлюлозы,

зарегистрированные до и после воздействия, оказались идентичными, что свидетельствует об отсутствии заметных деструктивных процессов.

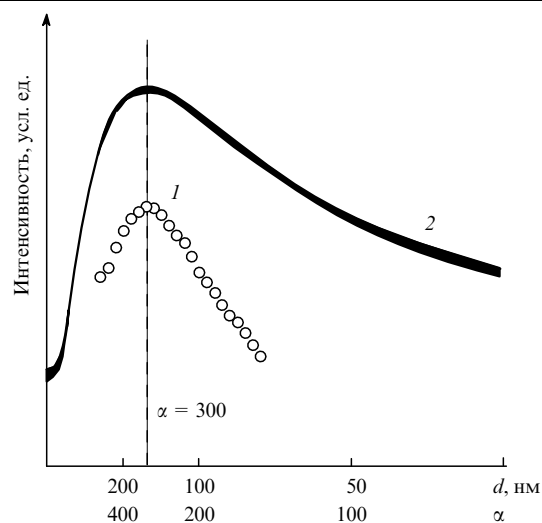


Рис. 3. Данные малоуглового рассеяния нейтронов для целлюлозы рами (1, шкала d) и геле-проникающей хроматографии (2, шкала α) для продукта гидролиза того же образца целлюлозы рами (α — степень полимеризации (количество глюкопиранозных циклов в макромолекуле), d — длина микрофибриллы).²⁴

IV. Полиморфизм целлюлозы

Несмотря на почти вековую историю изучения структуры кристаллической целлюлозы (первая публикация по рентгеноструктурному анализу целлюлозы датируется 1913 г. (цит. по работе²⁸)), до сих пор исследования особенностей кристаллического состояния данного природного полимера находятся в стадии развития. Это обусловлено не только сложной структурой целлюлозы, но и различиями в ее происхождении и способах выделения, а также отсутствием достаточно информативной экспериментальной техники.

Целлюлоза имеет несколько полиморфных модификаций. Явление полиморфизма наиболее характерно для кристаллов органических соединений, молекулы которых содержат группы, способные к образованию водородных связей.²⁹ Повторяющееся звено макромолекулы целлюлозы включает шесть гидроксильных групп и три ацетальных атома кислорода. Таким образом, наличие шести доноров и девяти акцепторов водородной связи предоставляет богатые возможности для формирования разнообразных систем водородных связей. Благодаря различному взаимному расположению пиранозных циклов и возможности конформационных изменений гидроксиметильных групп возникает множество вариантов упаковки макромолекулярных цепей целлюлозы в кристалле.

Известно несколько кристаллических форм (полиморфов) целлюлозы, такие как целлюлозы I, II, III, IV и их разновидности — I α , I β , III $_I$, IV $_I$, III $_{II}$, IV $_{II}$. Целлюлоза II может быть получена либо в процессе мерсеризации нативной целлюлозы I, либо регенерацией некоторых производных, сопровождающейся их растворением.

В последние десятилетия многие сведения, касающиеся полиморфизма целлюлозы, были уточнены и пересмотрены. Наиболее достоверные сведения появились после 1984 г., когда Аталла и Вандерхарт³⁰ опубликовали свои данные по исследованию целлюлозы методом спектроскопии ЯМР. Ими было показано, что природная целлюлоза I является композитом, состоящим из двух полиморфных модификаций — I α и I β . Оказалось, что в большей части целлюлозы, выделенной из бактерий, например из *Acetobacter xylinum*, и в целлюлозе из пресноводной водоросли *Glaucozystis nostochinearum* преобладает форма I α .^{9, 15, 31} В хлопковой и древесной целлюлозах, целлюлозе рами, а также в целлюлозе животного происхождения, например тунице из *Halocynthia roretzi* (Sea pineapple), — основным является полиморф I β .^{9, 13, 14} Целлюлоза из морских водорослей *Cladophora* sp. и *Valonia ventricosa* представляет собой смесь обеих форм с преобладанием полиморфа I α .

Содержание полиморфных модификаций в целлюлозе меняется в процессе внешних воздействий. Например, целлюлоза рами содержит около 90% целлюлозы I β , однако после ее гидротермальной обработки (0.1 N NaOH, 260°C) доля этой модификации достигает почти 100%. После такой же обработки целлюлозы *Cladophora* sp. содержание полиморфа I β становится >90%. Действием аммиака с последующим кипячением в глицерине можно превратить кристаллические образцы этих нативных целлюлоз в целлюлозу I β .¹⁰

Переходы между основными полиморфами целлюлозы^{32, 33} можно представить в виде схемы (рис. 4). Из рисунка видно, что при гидротермальной обработке целлюлоза I α необратимо превращается в целлюлозу I β .

Целлюлоза I может быть также необратимо переведена в целлюлозу II либо мерсеризацией, либо регенерацией. При

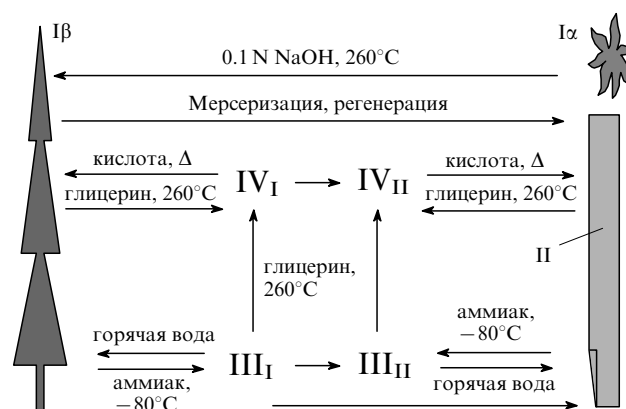


Рис. 4. Полиморфные модификации целлюлозы и переходы между ними.

мерсеризации целлюлоза только набухает в щелочном растворе, а не растворяется. Известно несколько промышленных способов регенерации целлюлозы — фортизановый (в настоящее время не применяется), вискозный, медноаммиачный, *N*-метилморфолин-*N*-оксидный, специальные методики фирм Дюпон, Мишлен и др. Все они включают стадию растворения соответствующего производного целлюлозы с последующим формированием волокон регенерированной целлюлозы. Целлюлозы I и II при обработке жидким аммиаком при -80°C или аминами превращаются соответственно в целлюлозы III $_I$ и III $_{II}$. В свою очередь, вернуть полиморфы III $_I$ и III $_{II}$ в исходные целлюлозы удастся обработкой горячей водой или простым нагреванием.³⁴ Действием глицерина при 260°C кристаллические целлюлозы I (III $_I$) и II (III $_{II}$) превращают в соответствующие модификации IV $_I$ и IV $_{II}$, которые возвращаются в исходные формы I и II в результате обработки кислотой (например, фосфорной).

V. Структура молекул и водородные связи в основных полиморфах целлюлозы

На рубеже XX и XXI веков наметился прогресс в исследованиях геометрии основных полиморфов целлюлозы. Это оказалось возможным благодаря применению методов синхротронного рентгеновского излучения и нейтронографии, а также усовершенствованию методик выделения высококристаллических образцов и их тщательной подготовке.^{13–20, 28} В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки для некоторых полиморфов целлюлозы.

Благодаря замещению гидроксильных групп в целлюлозе на группы OD впервые были определены координаты атомов дейтерия в кристаллах целлюлоз I α , I β и II, что позволило существенно уточнить геометрические параметры водородных связей. Наиболее точно определена геометрия внутримолекулярной водородной связи $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)^{\ddagger}$ — важного фактора, определяющего жесткость целлюлозной цепи.

Несмотря на очевидные успехи таких исследований, говорить о полной расшифровке структурных особенностей упаковки макромолекул целлюлозы в кристалле пока не

$\ddagger$ Здесь и далее для простоты нумерация атомов в соседних глюкопиранозных циклах дана без штрихов.

Таблица 1. Данные методов рентгенодифрактометрии и дифракции нейтронов для полиморфов целлюлозы.

Поли- морф	Природный источник		Температура, К	Параметры элементарной ячейки ^a						Ссылки
	тип	название		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	
I _B	Ж	Оболочник <i>Halocynthia roretzi</i>	293	7.784(8)	8.201(8)	10.380(10)	90	90	96.5	13
I _{α} (см. ^b)	Р	Пресноводная водоросль <i>Glaucozystis nostochinearum</i>	293	6.717(7)	5.962(6)	10.400(6)	118.08(5)	114.80(5)	80.37(5)	15
III _I	Р	Морская водоросль <i>Cladophora</i>	293	4.450(4)	7.850(8)	10.310(10)	90	90	105.10(5)	16
II	ВР	Рапи (мерсеризованная)	293	8.10(1)	9.03(1)	10.31(1)	90	90	117.10(5)	17
II	ВР	Фортизан (регенерированная)	293	8.03(1)	9.04(1)	10.35(1)	90	90	117.11(2)	18
			100	8.03(1)	9.02(1)	10.34(1)	90	90	117.11(2)	18

Примечание. Приняты следующие обозначения: Ж — животное, Р — растение, ВР — высшее растение. ^a Длины связей даны в ангстремах, углы — в градусах (параметры ячейки, полученные обоими методами, совпадают). ^b Пространственная группа — *P1*, триклинная сингония, $Z = 1$ (Z — число цепей целлюлозы, проходящих через элементарную ячейку); в остальных случаях пространственная группа *P2*₁, моноклинная сингония, $Z = 2$.

приходится, поскольку требуются тысячи рефлексов, что сегодня недостижимо. Методологический подход для решения этой задачи остался таким же, как и 30 лет назад:³⁵ построение теоретической модели и подгонка ее результатов к экспериментальным данным (дифракционным, спектроскопическим ЯМР, ИК, КР и др.).

1. Целлюлоза Iβ

Через элементарную ячейку целлюлозы Iβ проходят две цепи с параллельной укладкой (см. табл. 1).¹³ Угловая (в англоязычной литературе — *corner* или *origin*) цепь проходит через начало координат элементарной ячейки, а центральная (*center*) цепь — через центр элементарной ячейки. При параллельной упаковке двух полимерных цепей в ячейке их направления, задаваемые, например, вектором связи C(1)→C(4) глюкопиранозного звена, совпадают. При антипараллельной упаковке векторы направлены в противоположные стороны. (Забегая вперед, отметим, что, по общепринятым представлениям, антипараллельная укладка характерна для целлюлозы II.) Период идентичности (параметр *c*) включает два глюкопиранозных кольца. Конформационные параметры угловой цепи отличаются от таковых для центральной цепи¹³ (табл. 2). Это обстоятельство явилось важным дополнением к опубликованным ранее структурным исследованиям целлюлозы Iβ методом твердотельной спектроскопии ЯМР ¹³C высокого разрешения, где и было замечено указанное отличие.³⁶

Авторы работ^{13,14} отмечают наличие большого числа разнообразных водородных связей в кристаллической упаковке целлюлозы Iβ. Им удалось идентифицировать два вида сеток водородных связей — сетки **A** и **B** (рис. 5, табл. 3). Два варианта сеток водородных связей возникают вследствие участия в образовании водородных связей групп O(2)H и O(6)H. Оценена доля каждого вида сетки в исследованном образце целлюлозы. Оказалось, что доля сетки **A** достигает 80%, соответственно, доля сетки **B** составила около 20%.¹³ Наиболее прочными являются, как уже упоминалось выше, водородные связи O(3)H...O(5), присутствующие в обоих вариантах. В качестве критерия оценки прочности водородной связи нами выбрана совокупность

Таблица 2. Конформационные параметры основных полиморфов целлюлозы.¹⁹

Поли- морф	Фрагмент	Торсионные углы, град			
		Φ	Ψ	χ	χ'
Iβ	Угловая цепь	−99	91	170	−70
	Центральная цепь	−89	95	158	−83
II	Угловая цепь	−97	95	72	−165
	Центральная цепь	−94	87	58	−175
Iα	Первое глюко- пиранозное звено	−98	99	167	−75
	Второе глюко- пиранозное звено	−99	95	166	−74

Примечание. В публикациях^{13,15,16,19} приведены различные значения двугранных углов, поэтому указаны значения углов из наиболее поздней публикации¹⁹.

двух геометрических параметров: собственно длина водородной связи $d(\text{H}\cdots\text{O}_\text{A})$ и угол $\text{O}_\text{D}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{A}$ между ковалентной связью $\text{O}_\text{D}-\text{H}$ и водородной связью $\text{H}\cdots\text{O}_\text{A}$ (индексы D и A обозначают донор и акцептор протона соответственно). В ряду зафиксированных в дифракционных экспериментах водородных связей (см. табл. 3) относительно прочной считается водородная связь, для которой $d(\text{H}\cdots\text{O}_\text{A}) < 2 \text{ \AA}$ и угол $\text{O}_\text{D}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{A} > 130^\circ$.

Важный вопрос о сосуществовании двух вариантов водородных связей заключается в следующем: имеет ли место динамическое равновесие между ними или они образуются независимо друг от друга в разных частях кристаллической целлюлозы? Теоретические расчеты в совокупности с экспериментальными данными по дифракции нейтронов показали, что при комнатной и более низкой температуре имеет место статическое сосуществование обеих сеток водородных связей,^{14,37,38} а при повышенных температурах возможно их динамическое превращение друг в друга.¹⁴ Пока остается неясным, как эти сетки топологически реализуются в микрофибриллах — присутствуют в отдельных кристаллитах или внутри одного кристаллита.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в целлюлозе Iβ.¹³

Связь $\text{O}_\text{D}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{A}$	Тип H-связи ^a	Расстояние, Å			Угол $\text{O}_\text{D}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{A}$, град
		$\text{O}_\text{D}-\text{H}$ ^b	$\text{H}\cdots\text{O}_\text{A}$	$\text{O}_\text{D}\cdots\text{O}_\text{A}$	
O(3)H...O(5)	BM	0.98/0.98	1.97/1.75	2.76/2.71	137/162
Сетка A					
O(2)H...O(6)	BM	0.98/0.98	1.83/1.90	2.77/2.87	159/165
O(2)H...O(1)	BM	0.98/—	2.30/—	2.80/—	110/—
O(6)H...O(3)	MM	0.98/0.99	2.04/1.78	2.89/2.71	144/157
O(6)H...O(2)	MM	—/0.99	—/2.54	—/3.21	—/125
Сетка B					
O(6)H...O(2)	BM	0.97/0.98	1.88/1.97	2.77/2.87	150/152
O(6)H...O(1)	BM	0.97/0.98	2.15/2.24	2.79/2.89	122/123
O(2)H...O(6)	MM	—/0.98	—/2.44	—/3.21	—/135

Примечание. Параметры даны в виде дроби: угловая цепь/центральная цепь.

^a Здесь и в таблицах 5, 6 приняты обозначения: BM — внутримолекулярная водородная связь, MM — межмолекулярная водородная связь. ^b Расстояние $\text{O}_\text{d}-\text{H}$ фиксировано авторами.

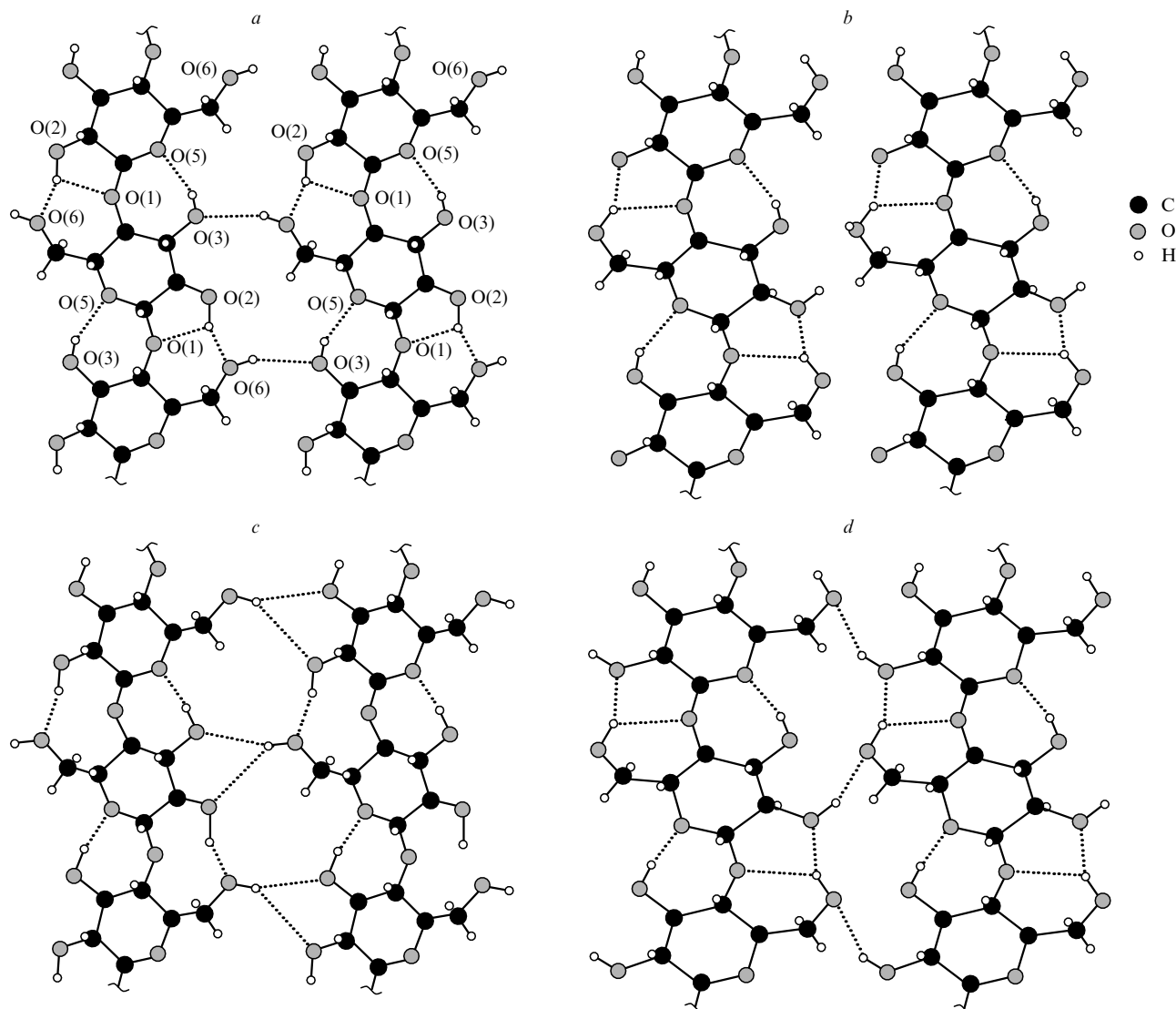


Рис. 5. Схема водородных связей в слоях кристалла целлюлозы Iβ для угловых (a, b) и центральных (c, d) цепей в сетках А (a, c) и В (b, d).¹³

В работе¹³ впервые было достоверно установлено, что угловые и центральные цепи образуют свои двумерные листовые структуры, внутри которых цепи «сшиты» между собой межмолекулярными водородными связями. Таким образом, листы из угловых цепей чередуются с листами из центральных цепей, образуя трехмерную упаковку. В той же работе авторами было показано, что между листами прочные водородные связи не образуются. Листы связываются между собой за счет слабых дисперсионных сил и слабых водородных связей $\text{CH}\cdots\text{O}$. Следовательно, наиболее вероятными смещениями внутри кристаллитов могут быть взаимные сдвиги листов друг относительно друга. (Здесь просматривается некоторая аналогия с листовой структурой графита.) Благодаря такой упаковке достигается важная для реакционной способности целлюлозы доступность гидроксильных групп, например, для нитрующего реагента.¹² Можно полагать, что наиболее подходящим для диффузии реагента будет именно пространство между листами. Замечательным подтверждением такой анизотропии свойств

кристаллической целлюлозы Iβ являются изменения параметров элементарной ячейки при изменении температуры.

Исследования расширения или сжатия кристаллитов целлюлозы Iβ и II (табл. 4) при изменении температуры образцов показали, что в целлюлозе Iβ наиболее заметно изменяются, как и следовало ожидать, расстояния между слоями молекул (параметр *a*). Внутри слоев, где цепи прочно связаны водородными связями (параметр *b*), эти изменения невелики, что было показано в экспериментальных работах^{24,25,35}. Аналогично ведут себя сами цепи целлюлозы (параметр *c*), что также хорошо согласуется с фактом образования сильных внутримолекулярных водородных связей.

Проведенные методом молекулярной динамики расчеты⁴¹ термического расширения параметров элементарной ячейки целлюлозы Iβ неплохо соотносятся с экспериментальными результатами (за исключением параметра *b*). Также в хорошем согласии с дифракционными экспериментами находятся данные для нативной целлюлозы, полученные методом динамической фурье-ИК-спектроскопии.^{42,43}

Таблица 4. Изменения параметров элементарной ячейки (%) полиморфов целлюлозы I β и II при варьировании температуры.

Происхождение	T, °C	Параметр			Ссылки
		Δa	Δb	Δc	
Целлюлоза I β					
Туницин	от 25 до -170	-0.9	$-$	$-$	18
Древесина	от 25 до 250	$+4.2$	-0.7	$+0.1$	39
Абстрактная целлюлоза ^a	от 25 до 270	$+7.4$	$+6.0$	-0.5	40
Целлюлоза II					
Регенерированная	от 25 до -170	-0.25	-0.22	-0.10	18
Мерсеризованная	от 25 до 250	$+0.5$	$+3.4$	-0.1	41

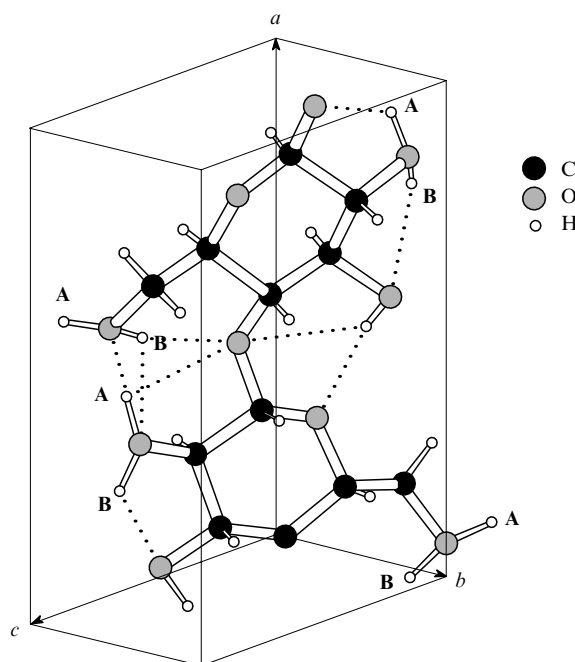
Примечание. Прочерк означает, что изменений не наблюдается.

^a Расчетные данные.

2. Целлюлоза I α

Кристаллическая целлюлоза I α имеет триклинную (пр. гр. P1) элементарную ячейку с одной цепью. Повторяющееся звено содержит пару геометрически неидентичных глюкопиранозных звеньев, связанных псевдовинтовой осью 2-го порядка. В кристалле этого полиморфа целлюлозные цепи располагаются параллельно, так же как в целлюлозе I β . Методами синхротронного рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов были установлены особенности водородных связей в кристаллической целлюлозе I α .¹⁵ В данном случае, как и в полиморфе I β , образуется сильная внутримолекулярная водородная связь O(3)H...O(5) между соседними глюкозидными звеньями (табл. 5), и существуют две разные сетки водородных связей.

Два вида (A и B) сеток водородных связей целлюлозы I α (рис. 6), как и в случае формы I β , определяются типом

**Рис. 6.** Схема внутримолекулярных водородных связей в кристалле целлюлозы I α .¹⁵

A и B — сетки водородных связей.

Н-связей с участием гидроксильных групп O(6)H и O(2)H. Так, сетка A характеризуется наличием сильной внутримолекулярной водородной связи O(2)H...O(6) в обоих глюкопиранозных циклах и сильной межмолекулярной водородной связью второго пиранозного остатка O(6)H...O(3) (см. также рис. 7). В сетке B наиболее прочной является внутримолекулярная водородная связь O(6)H...O(1) (см. табл. 5). Количественное соотношение сеток A и B для модификации I α оценено¹⁵ как 55 : 45, в отличие от целлюлозы I β , где сетка A преобладает (~80%).¹³ Сходство целлюлоз I α и I β состоит в том, что плоскости глюкопиранозных звеньев в цепях

Таблица 5. Геометрические параметры водородных связей в целлюлозе I α .¹⁵

Связь O _D —H...O _A	Тип Н-связи	Расстояние, Å			Угол O _D —H...O _A , град
		O _D —H ^a	H...O _A	O _D ...O _A	
O(3)H...O(5)	BM	0.99/0.98	1.95/2.07	2.92/2.87	164/138
O(3)H...O(1)	BM	0.99/—	2.39/—	2.99/—	119/—
<i>Сетка A</i>					
O(2)H...O(6)	BM	0.97/0.98	1.69/1.76	2.47/2.48	134/127
O(2)H...O(3)	BM	—/0.98	—/2.18	—/2.87	—/118
O(6)H...O(3)	MM	0.98/0.98	2.18/1.85	2.82/2.77	122/154
O(6)H...O(2)	MM	0.98/0.98	2.79/2.54	3.61/3.64	141/135
<i>Сетка B</i>					
O(6)H...O(1)	BM	0.98/0.98	1.89/1.96	2.79/2.81	150/145
O(6)H...O(2)	BM	—/0.98	—/1.97	—/2.48	—/110
O(2)H...O(3)	BM	0.98/0.99	2.28/2.36	2.87/2.85	117/110
O(2)H...O(6)	MM	0.98/0.99	2.68/3.02	3.61/3.64	157/122

Примечание. Параметры даны в виде дроби: 1-й/2-й глюкопиранозный циклы элементарного звена целлюлозы. ^a Расстояние O_D—H фиксировано авторами.

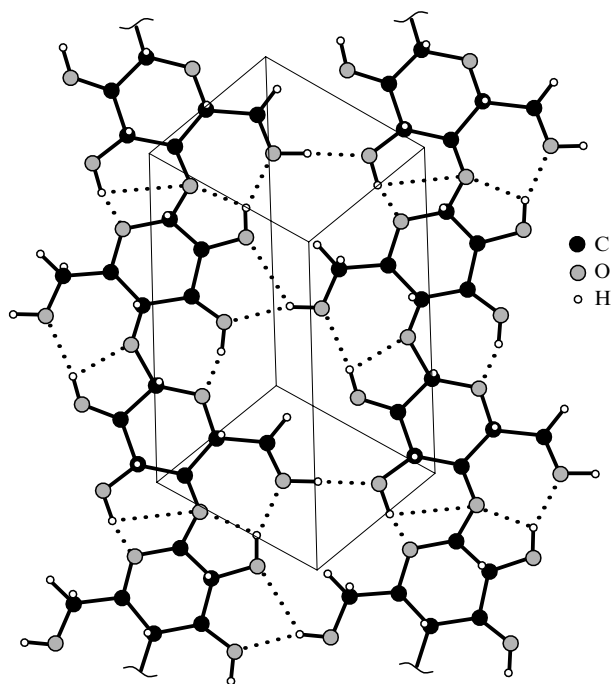


Рис. 7. Схема водородных связей в кристалле целлюлозы I α ,³¹ совпадающая с сеткой А водородных связей, полученной в работе¹⁵.

совпадают, а цепи, «сшитые» водородными связями, образуют двумерные структуры — листы, которые в кристаллитах собраны в стопки. Важным обстоятельством является отсутствие существенных межмолекулярных взаимодействий между листами. Было высказано предположение, что благодаря отсутствию сильных водородных связей между листами при соответствующих воздействиях возможны сдвиги листов относительно друг друга, что ведет к полиморфному переходу целлюлозы I α в целлюлозу I β .¹⁵

Следует напомнить, что многие трудности и расхождения в интерпретации структурных и других данных обусловлены разнообразием природных источников целлюлозы, их выделением, экспериментальными условиями превращений и т.п. Характерным примером служат исследования целлюлозы I α методами рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов,¹⁵ с одной стороны, и методом твердотельного

ЯМР ¹³C высокого разрешения³¹ — с другой. Уиттер с соавт.³¹ установил, что кристаллическая структура целлюлозы I α (см. рис. 8) хорошо совпадает только с сеткой А системы водородных связей из работы¹⁵. Однако Нишияма с соавт.¹⁵ считает, что доля сетки В в структуре целлюлозы I α существенна. Наиболее вероятным объяснением этому факту является то, что авторы исследовали целлюлозу из разных природных источников: из бактерий *Acetobacter xylinum*³¹ и из пресноводной водоросли *Glaucocystis nostochinearum*.¹⁵

При нагревании целлюлозы I α в инертной атмосфере изучена динамика перехода формы I α в I β . Методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и двумерной корреляционной фурье-ИК-спектроскопии показано, что при температуре около 200°C образуется «высокотемпературный» интермедиат.^{44, 45}

3. Целлюлоза II

Целлюлоза II, как и целлюлоза I β , имеет моноклинную элементарную ячейку (пр. гр. P2₁). Через эту ячейку проходят угловая и центральная цепи, а пара моносахаридных остатков каждой цепи связаны винтовой осью 2-го порядка (см. табл. 1). Как упоминалось выше, наиболее важным отличием между этими двумя полиморфами является разная направленность цепей: параллельная — в целлюлозе I β и антипараллельная — в целлюлозе II.

Угловые и центральные цепи образуют соответствующие чередующиеся плоские листы, внутри которых цепи связаны между собой межмолекулярными водородными связями: O(6)H...O(2) в листах угловых цепей и O(2)H...O(6) в листах центральных цепей (рис. 8, табл. 6). Среди внутримолекулярных водородных связей, в первую очередь, следует отметить связь O(3)H...O(5) между соседними глюкопиранозными звеньями. Важнейшим отличием целлюлозы II от обсуждаемых здесь полиморфов является существование в ее кристаллитах трехцентровой водородной связи между группой O(6)H угловой цепи и атомами O(3), O(5) и O(6) центральной цепи и водородной связи между группой O(2)H центральной цепи и атомами O(2) угловой цепи (см. рис. 8 и табл. 6). Все они менее прочные, чем названные выше, однако их количество (четыре Н-связи на один глюкопиранозный остаток) достаточно велико, чтобы повлиять на свойства данного полиморфа.

Это подтверждается данными¹⁸ по термическому сжатию элементарной ячейки при охлаждении целлюлозы до 100 К (см. табл. 4). Особенно примечательным является тот

Таблица 6. Геометрические параметры водородных связей в целлюлозе II.^{17, 28}

Связь O _D —H...O _A	Тип Н-связи ^a	Расстояние, Å			Угол O _D —H...O _A , град
		O _D —H	H...O _A	O _D ...O _A	
O(3)H...O(5)	BM	0.98/0.98	1.92/1.85	2.66/2.73	130/148
O(3)H...O(6)	BM	0.98/0.98	2.80/2.50	3.31/3.22	113/130
O(2)H...O(6)	MM	0.98/—	1.82/—	2.71/—	151/—
O(6)H...O(2)	MM	—/0.98	—/1.78	—/2.68	—/150
O(6o)H...O(6c)	MC	0.98	2.02	2.64	120
O(6o)H...O(3c)	MC	0.98	2.22	3.05	142
O(6o)H...O(5c)	MC	0.98	2.49	3.12	122
O(2c)H...O(2)	MC	0.98	2.21	2.78	116

Примечание. Параметры даны в виде дроби: угловая цепь (o)/центральная цепь (c). ^a MC — межслоевая водородная связь. ^b Расстояние O_D—H фиксировано авторами.

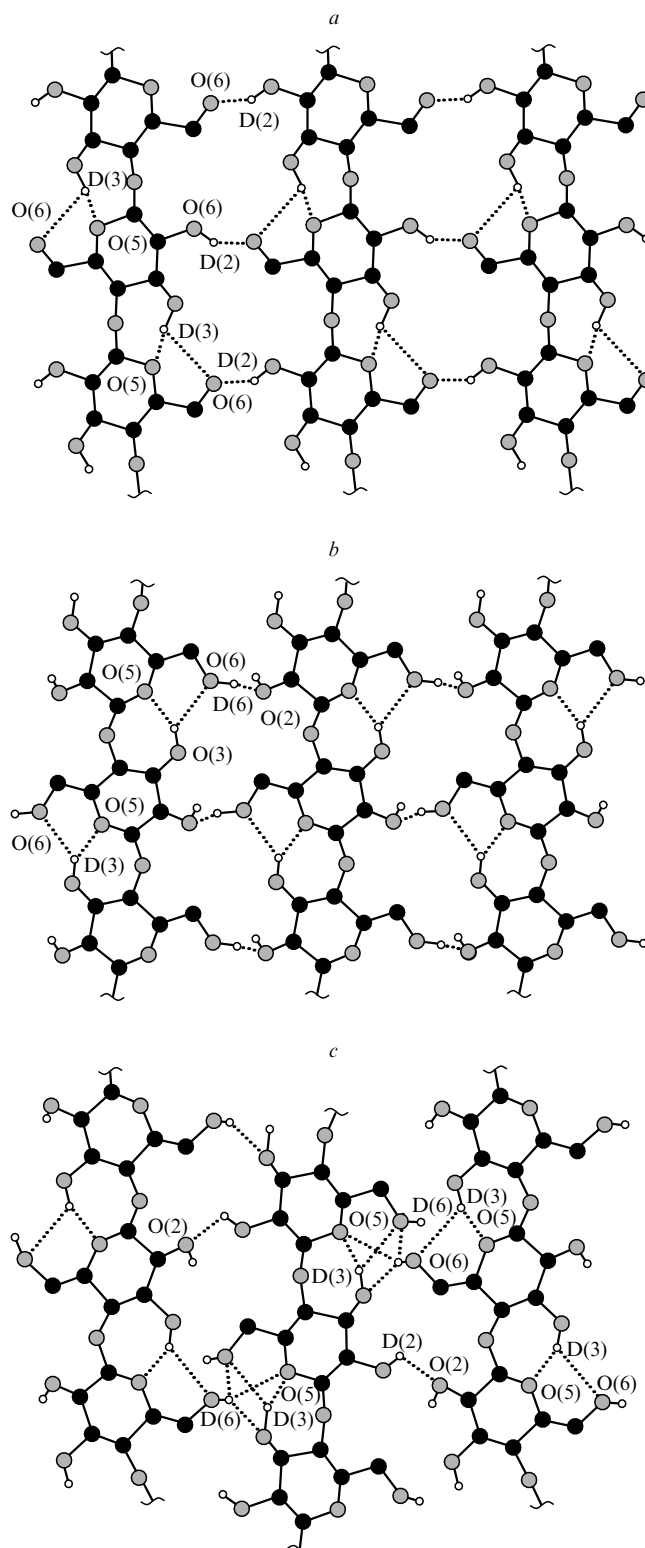


Рис. 8. Схема внутри- и межмолекулярных водородных связей в кристаллической дейтерированной целлюлозе II: в слоях угловых (a) и центральных (b) цепей, а также между слоями (c).²⁸

факт, что при нагревании именно межслоевые водородные связи заметно перераспределяются (параметр b сильно увеличивается), что сопровождается даже уменьшением расстояния вдоль цепи (параметр c).⁴⁰

Макромолекула целлюлозы имеет высокую жесткость благодаря наличию пространственной сетки водородных связей дополнительно к связям $C-O-C$ между глюкопиранидными циклами. В их отсутствие (например, в эфирах целлюлозы) цепи становятся существенно более гибкими. Влияние таких водородных связей обуславливает как плохую растворимость целлюлозы, так и различную реакционную способность гидроксильных групп в реакциях этерификации. Как было показано выше, в целлюлозе I β прочными являются водородные связи $O(3)H \cdots O(5)$ и $O(6)H \cdots O(2)$ (или $O(2)H \cdots O(6)$), расположенные по обе стороны от гликозидной связи $C-O-C$ в сетке **A** (или **B**) (см. рис. 5 и табл. 3). В целлюлозе I α сильные водородные связи $O(3)H \cdots O(5)$ и $O(6)H \cdots O(2)$ реализуются лишь в сетке **A** (см. рис. 7, 8 и табл. 4). Что касается целлюлозы II, то в ней между пиранидными циклами цепи имеется только водородная связь $O(3)H \cdots O(5)$ (так же, как в сетке **B** целлюлозы I α). Однако в целлюлозе II отсутствие второй водородной связи вдоль цепи компенсируется наличием четырех слабых водородных связей между листами, что обеспечивает более однородное (трехмерное) распределение сетки H-связей. Очевидно, что данный анализ структуры целлюлозы оказался возможным благодаря появлению достаточно надежных экспериментальных данных о геометрии разных полиморфов.

VI. Заключение

Большие органические молекулы, в том числе полимеры, характеризуются сложной поверхностью потенциальной энергии, определяемой разностью энергий возможных конформеров. Поскольку разность невелика, то существует большая вероятность того, что такое соединение в кристаллическом состоянии будет упаковываться в виде не одной, а нескольких (иногда сосуществующих) полиморфных модификаций. Результат определяется совокупностью условий кристаллизации для каждого полиморфа, а также системой межмолекулярных взаимодействий, возникающих при формировании кристаллической структуры. Особенно наглядно это проявляется в таком природном полимере, как целлюлоза. Образующаяся система водородных связей существенно влияет как на их конформационное состояние, так и на взаимную упаковку целлюлозных цепей.

Для полиморфных модификаций характерна возможность существования одной или нескольких метастабильных фаз, т.е. фаз, возникающих в особых условиях, которые не могут образовываться при фазовых превращениях данного вещества. Вполне вероятно, что две разновидности целлюлозы I — I α и I β , — получаемые в процессе биосинтеза, могут быть отнесены к метастабильным фазам. В настоящее время есть различные предположения^{14, 46, 47} о взаимном расположении кристаллических доменов в сосуществующих полиморфах целлюлозы I, однако пока этот вопрос не решен.

В целом, важным обстоятельством, которое позволяет понять процессы диффузии реагентов при этерификации целлюлозы, является анизотропия свойств кристаллитов целлюлозы I β . Она обусловлена слоевой упаковкой макромолекул и продемонстрирована в работах последнего десятилетия.^{13, 14, 18} Кажется вполне вероятным, что процесс диффузии этерифицирующих агентов будет происходить именно между слоями молекул целлюлозы.

До сих пор остается нерешенной и проблема перехода целлюлозы I в целлюлозу II, в результате которого параллельная укладка цепей в кристаллитах первой превращается в антипараллельную (!) укладку во второй. Получение регенерированной целлюлозы II в результате ряда химических

(например, синтез ксантогената целлюлозы) и фазовых (например, растворение ксантогената) процессов и последующее превращение в целлюлозу II не противоречит возможности изменения взаимного расположения макромолекул при переходе целлюлозы I в более стабильную форму II. Однако при мерсеризации переход в жидкую фазу отсутствует, и кристаллическая целлюлоза I превращается в кристаллическую целлюлозу II, минуя процесс растворения. Возникает естественный вопрос: каким образом в этом случае происходит переориентация в укладке цепей из параллельной в антипараллельную?

Наиболее вероятно,³² что при мерсеризации переход целлюлозы I в целлюлозу II обусловлен возникновением центров кристаллизации в разупорядоченных областях целлюлозы I. Кристаллизация в этих областях сопровождается антипараллельной укладкой цепей и разрушением кристаллитов целлюлозы I. В результате процесса регенерации целлюлозы происходит растворение промежуточного продукта — ксантогената. Его кристаллизация из раствора сопровождается антипараллельной укладкой цепей. Действительно, все способы получения формы II приводят к последовательному или параллельному разупорядочению либо аморфизации целлюлозы I и к антипараллельной упаковке цепей целлюлозы II. Этот процесс осуществляется как при полиморфном переходе через растворение (регенерировании), так и при твердофазном переходе (мерсеризации).

Недавно опубликованные данные⁴⁸ по механохимической обработке целлюлозы I из хлопка подтверждают это предположение. Авторами убедительно показано, что разлом обезвоженной хлопковой целлюлозы (содержание влаги ~0%) в шаровой мельнице приводит к ее аморфизации. В то же время, согласно данным рентгенодифрактометрии и твердотельной спектроскопии ЯМР ¹³C высокого разрешения, при содержании влаги ~30% в процессе механохимической обработки формируется целлюлоза II. Вероятно, наряду с деструкцией, возможной при такой обработке, в присутствии влаги увеличивается подвижность цепей целлюлозы, что позволяет им укладываться антипараллельно.

Другим объяснением такого перехода является взаимное проникновение цепей на поверхности разнонаправленных кристаллитов, предложенное недавно⁴⁹ при анализе экспериментальных данных по дифракции электронов. Показано также, что целлюлоза II может быть получена при биосинтезе бактериальной целлюлозы *Acetobacter xylinum* с использованием внешних воздействий.⁵⁰ Не стоит забывать и выдвинутое ранее предположение³² о параллельной укладке цепей в целлюлозе II. В заключение необходимо отметить, что в настоящее время проблема образования антипараллельной укладки макромолекул в целлюлозе II окончательно не решена.

Литература

1. M. Henriksson, L.A. Berglund, P. Isakson, T. Lindstrom, T. Nishino. *Biomacromolecules*, **9**, 1579 (2008)
2. J. Kim, S. Yun, Z. Ounaies. *Macromolecules*, **39**, 4202 (2006)
3. D. Bordel, J.-L. Putaux, L. Heux. *Langmuir*, **22**, 4899 (2006)
4. И.А. Тарчевский, Г.Н. Марченко. *Биосинтез и структура целлюлозы*. Наука, Москва, 1985
5. I.A. Tarchevsky, G.N. Marchenko. *Cellulose: Biosynthesis and Structure*. Springer-Verlag, Berlin, 1991
6. K. Kamide. *Cellulose and Cellulose Derivatives. Molecular Characterization and Its Applications*. Elsevier, Amsterdam, 2005
7. *Cellulose: Molecular and Structural Biology. Selected Articles on the Synthesis, Structure, and Applications of Cellulose*. (Eds R.M. Brown Jr., I.M. Saxena). Springer-Verlag, Berlin, 2007
8. S. Kimura, T. Kondo. *J. Plant Res.*, **115**, 297 (2002)
9. I.M. Saxena, R.M. Brown Jr. *Ann. Botany*, **96**, 9 (2005)
10. J.-L. Putaux. *Macromol. Symp.*, **229**, 66 (2005)
11. P.E. Marszalek, A.F. Oberhauser, Y.-P. Pang, J.M. Fernandez. *Nature (London)*, **396**, 661 (1998)
12. В.И. Коваленко. *Успехи химии*, **64**, 803 (1995)
13. Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9074 (2002)
14. Y. Nishiyama, J.P. Johnson, A.D. French, V.T. Forsyth, P. Langan. *Biomacromolecules*, **9**, 3133 (2008)
15. Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14300 (2003)
16. M. Wada, H. Chanzy, Y. Nishiyama, P. Langan. *Macromolecules*, **37**, 8548 (2004)
17. P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy. *Biomacromolecules*, **2**, 410 (2001)
18. P. Langan, N. Sukumar, Y. Nishiyama, H. Chanzy. *Cellulose*, **12**, 551 (2005)
19. M. Wada, Y. Nishiyama, P. Langan. *Macromolecules*, **39**, 2947 (2006)
20. M. Wada, L. Heux, J. Sugiyama. *Biomacromolecules*, **5**, 1385 (2004)
21. T. Kondo, E. Togawa, R.M. Brown Jr. *Biomacromolecules*, **2**, 1324 (2001)
22. Э. Бэзр, А. Хилтнер. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 549 (1996)
23. C.J. Kennedy, G.J. Cameron, A. Sturkova, D.C. Apperley, C. Altaner, N.J. Wess, M.C. Jarvis. *Cellulose*, **14**, 235 (2007)
24. Y. Nishiyama, U.-J. Kim, D.-Y. Kim, K.S. Katsumata, R.P. May, P. Langan. *Biomacromolecules*, **4**, 1013 (2003)
25. K. Schenzel, S. Fischer, E. Brendler. *Cellulose*, **12**, 223 (2005)
26. H. Yamamoto, F. Horii, A. Hirai. *Cellulose*, **13**, 327 (2006)
27. J. Schroeter, F. Felix. *Cellulose*, **12**, 159 (2005)
28. P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9940 (1999)
29. Дж. Бернштейн. *Полиморфизм молекулярных кристаллов*. Наука, Москва, 2007. С. 83
30. R.H. Atalla, D.L. Van der Hart. *Science*, **223**, 283 (1984)
31. R. Witter, U. Sternberg, S. Hesse, T. Kondo, F.-Th. Koch, A.S. Ulrich. *Macromolecules*, **39**, 6125 (2006)
32. L.M.J. Kroon-Batenburg, B. Bouma, J.Kroon. *Macromolecules*, **29**, 5695 (1996)
33. H. Kono, Y. Numata, T. Erata, M. Takai. *Macromolecules*, **37**, 5310 (2004)
34. M. Wada. *Macromolecules*, **34**, 3271 (2001)
35. A. Sarko, R. Muggli. *Macromolecules*, **7**, 486 (1974)
36. H. Kono, S. Yunoki, T. Shikano, M. Fujiwara, T. Erata, M. Takai. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7506 (2002)
37. K. Mazeau. *Cellulose*, **12**, 339 (2005)
38. X. Qian, S.-Y. Ding, M.R. Nimlos, D.K. Johnson, M.E. Himmel. *Macromolecules*, **38**, 10580 (2005)
39. R. Hori, M. Wada. *Cellulose*, **12**, 479 (2005)
40. M. Bergenstrahle, L.A. Berglund, K. Mazeau. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9138 (2007)
41. R. Hori, M. Wada. *Cellulose*, **13**, 281 (2006)
42. K. Hofstetter, B. Hinterstoisser, L. Salmen. *Cellulose*, **13**, 131 (2006)
43. B. Hinterstoisser, M. Akerholm, L. Salmen. *Carbohydr. Res.*, **334**, 27 (2001)
44. M. Wada, T. Kondo, T. Okano. *Polym. J.*, **35**, 155 (2003)
45. A. Watanabe, S. Morita, Y. Ozaki. *Biomacromolecules*, **8**, 2969 (2007)
46. M. Wada, T. Okano. *Cellulose*, **8**, 183 (2001)
47. A. Sturkova, I. His, D.A. Apperley, J. Sugiyama, M.C. Jarvis. *Biomacromolecules*, **5**, 1333 (2004)
48. M. Ago, T. Endo, T. Hirotsu. *Cellulose*, **11**, 163 (2004)
49. N.-H. Kim, T. Imai, M. Wada, J. Sugiyama. *Biomacromolecules*, **7**, 274 (2006)
50. H. Shibazaki, M. Saito, S. Kuga, T. Okano. *Cellulose*, **5**, 165 (1998)

CRYSTALLINE CELLULOSE: STRUCTURE AND HYDROGEN BONDS

V.I.Kovalenko

A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry

Kazan Research Centre of the Russian Academy of Sciences

8, Ul. Akad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)273–2253

Kazan State Technological University

68, Ul. K.Marksa, 420015 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)273–1872

Using publications of the last decade, state-of-the-art studies of the cellulose structure, main polymorphic types, crystal packing, conformers and systems of hydrogen bonds are analyzed.

Bibliography — 50 references.

Received 13th April 2009