

УДК 548.753:547.458.82

В. И. ТОРГашОВ, Д. Я. ЦВАНКИН, Е. В. ГЕРТ

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОГРАММ НЕУСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ТРИНИТРИТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Тринитрит целлюлозы, впервые полученный нами в сухом кристаллическом состоянии, характеризуется низкой гидролитической устойчивостью даже по отношению к атмосферной влаге [1, 2]. Рентгенодифракционное исследование его требует специальных условий. Для рентгеновской съемки такого рода соединений фотометодом образец обычно изолируют от внешней среды с помощью стеклянного капилляра, однако при работе с волокнистыми материалами проведение этой операции весьма затруднительно. Кроме того, ослабление интенсивности рентгеновского излучения стенками капилляра приводит к увеличению экспозиции, а дифракционный фон от них на фоторентгенограмме маскирует малонтенсивные рефлексы объекта, затрудняя измерения. При изучении кристаллической структуры тринитрита целлюлозы мы использовали несколько отличные от традиционных приемы рентгеновской съемки, позволяющие на всем ее протяжении сохранить неизменность химического состава образца.

Текстуррентгенограммы получали в камере РКСО-2 установки УРС-1,0. Камеру размещали в полиэтиленовом мешке, дно которого приклеивали к торцовой поверхности входной диафрагмы коллиматора. Рентгеновские лучи поступали в камеру через отверстие в мешке, совпадающее с осью коллиматора. После установки образца в специально приготовленное гнездо, а также кассеты с рентгеновской пленкой (эти операции занимали несколько секунд) мешок плотно перевязывали за кассетой, предварительно пропустив в него шланг для подачи сухого охлажденного азота. Поступающий в рабочий объем камеры газ сушили и охлаждали пропусканием через несколько склянок с ангидроном и погруженный в жидкий азот кварцевый сосуд. Таким образом, процесс рентгеновской съемки осуществлялся в небольшом замкнутом объеме в атмосфере сухого охлажденного азота. Исходным материалом для получения тринитрита в хорошо ориентированном состоянии служили волокна очищенного и отбеленного льна (97 % α -целлюлозы [3]). Образец представлял собой пучок параллельно уложенных волокон диаметром 0,5 мм, закрепленный на специальной алюминиевой рамке. Операции нитрозирования, отмывки и высушивания в вакууме [1] проводили на подготовленном таким путем материале. Время экспозиции в зависимости от типа используемой рентгеновской пленки (РТ-1; РТ-12; РТ-4м; РМ-1 с усиливающими экранами) колебалось от 1 до 8 ч. Наиболее высокое разрешение и качество рентгенограмм достигнуто на пленке РТ-1 (экспозиция 3—5 ч).

Параллельно со съемкой текстуррентгенограмм в «просвечивающем» режиме работы дифрактометра ДРОН-2,0 получали кривые распределения интенсивности рефлексов по экватору и меридиану рентгенограммы. Для этой цели образцы готовили в виде плотной полоски (20×15 мм,

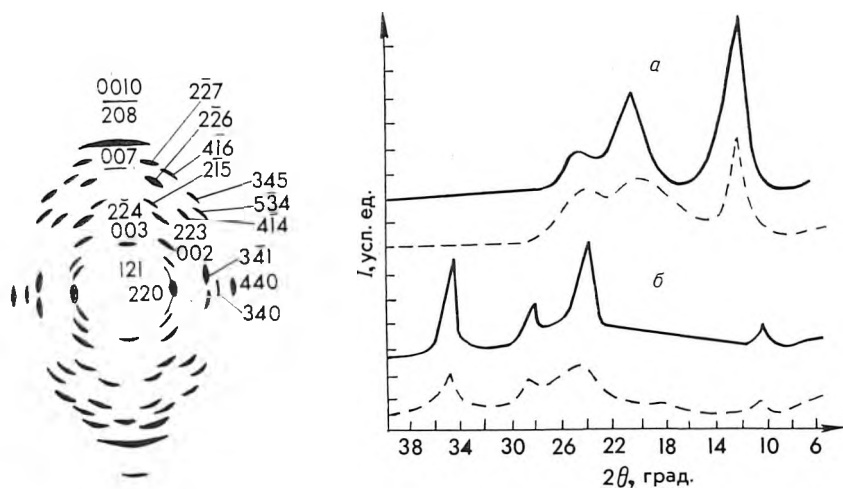


Рис. 1. Схема текстуррентгенограммы тринитрата целлюлозы ($C_3=2,97$)

Рис. 2. Распределение интенсивности по экватору (а) и меридиану (б) рентгенограмм тринитрата и высокозамещенного ($C_3=2,75$) нитрата (пунктир), полученных на основе льняной целлюлозы ($\text{CuK}\alpha$ излучение)

толщина 0,5 мм) параллельно уложенных волокон, которую фиксировали с помощью нитей на предметном стекле, нитрозировали, отмывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме на холоде. Полученный таким образом ориентированный препарат тринитрата целлюлозы помещали между двумя слоями тонкой (5 мкм) лавсановой пленки, практически не дающей дифракционного фона. Пленку зажимали кольцом в гнезде приставки ГП-4, фиксируя тем самым препарат на оси гониометра. Выполняя роль держателя образца, пленка в то же время изолировала его от внешней среды, предотвращая разложение.

Результаты рентгенодифракционных экспериментов (рис. 1, 2) позволили установить тип сингонии и параметры элементарной ячейки ближайшего аналога тринитрата целлюлозы. Следует отметить, что сопоставительный анализ кристаллической структуры тринитрата и тринитрата целлюлозы представляет интерес, поскольку среди известных в настоя-

Наблюдаемые рефлексы и межплоскостные расстояния в тринитрате целлюлозы

hkl	d , нм		I^* эксперимент	hkl	d , нм		I эксперимент
	эксперимент	теория			эксперимент	теория	
220	0,710	0,719	ос	$\bar{5}34$	0,349	0,347	о. сл
340	0,390	0,393	о. сл	$2\bar{1}5$	0,465	0,463	ср
440	0,355	0,359	с	345	0,313	0,311	о. сл
121	0,803	0,807	сл	$2\bar{2}6$	0,374	0,375	с
$3\bar{4}1$	0,428	0,423	ос	$4\bar{1}6$	0,350	0,350	сл
022	0,755	0,757	о. сл	007	0,365	0,360	ср
003	0,851	0,848	сл	$2\bar{2}7$	0,331	0,333	ср
223	0,540	0,549	сл	208	0,309	0,309	ср
$2\bar{2}4$	0,493	0,497	ср	0010	0,255	0,255	о. сл
$4\bar{1}4$	0,443	0,443	сл				

* Интенсивность рефлексов: ос — очень сильный; с — сильный; ср — средний; сл — слабый; о. сл — очень слабый.

щее время высокозамещенных эфиров целлюлозы такого рода аналогия в строении макромолекул является единственной. Кроме того, тринитрат целлюлозы отличается от всех изученных в кристаллографическом отношении эфиров целлюлозы аномальной величиной периода идентичности, соответствующей пяти ангидроглюкозным фрагментам. Текстуррентгенограмма тринитрата целлюлозы содержит 19 независимых отражений, хорошо индифицируемых в моноклинной элементарной ячейке с параметрами $a=2,53$, $b=1,89$, $c=2,55$ нм (ось волокна C), $\gamma=95,8^\circ$. Значения экспериментальных и рассчитанных межплоскостных расстояний приведены в таблице.

Сопоставление стандартной длины виртуальной связи $0,1-0,4$ глюкопиранозного кольца ($0,543$ нм) с периодом идентичности C позволяет заключить, что макромолекула тринитрата целлюлозы, как и макромолекула тринитрата [3], содержит пять элементарных звеньев на период. Теоретическая плотность кристаллитов, рассчитанная исходя из установленного строения элементарной ячейки, через которую проходит восемь цепных молекул, составляет $1,36$ г/см³. Экспериментальное значение плотности устанавливали пикнометрически с использованием абсолютного диэтилового эфира. Операции этерификации целлюлозы смесью оксида азота (IV) с диэтиловым эфиром, отмывки тринитрата диэтиловым эфиром [1, 2] проводили непосредственно в пикнометре, исключая возможность разложения препарата в процессе эксперимента. Найденная величина экспериментальной плотности ($1,39$ г/см³) находится в хорошем соответствии с теоретически рассчитанной.

Список литературы

1. Торгашов В. И., Герт Е. В., Бильдюкевич А. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолекул. соед. 1987. Т. 29 Б, № 9. С. 699.
2. Торгашов В. И., Герт Е. В., Бильдюкевич А. В., Капуцкий Ф. Н. // Химия древесины. 1988. № 1. С. 14.
3. Свиридов А. Ф., Мясникова Р. М., Титова Е. Ф., Цванкин Д. Я., Перцин А. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 2. С. 247.

УДК 576.35

Е. И. ТАРАСЕВИЧ, А. В. ПОЗНЯК

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ МИТОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СЕМЯН ГРЕЧИХИ

Эффективным методом получения нового исходного материала в селекции является экспериментальный мутагенез, однако в зависимости от природы и дозы мутагена, исследуемого материала, условий проведения опыта результаты могут быть противоречивыми. Очень важна поэтому ранняя оценка эффекта воздействия и перспективности полученных форм. Изучая сравнительную реакцию диплоидных и тетраплоидных форм растений на экспериментальные воздействия, мы установили сходство изменения интенсивности ростовых процессов на организменном и клеточном уровнях. В связи с этим возникает вопрос о возможности использования показателей митотической активности клеток меристемы проростков для предварительной оценки интенсивности ростовых процессов. Для выделения таких показателей проведен цитологический анализ клеток меристемы проростков после облучения диплоидных ($2n=16$; Большевик, Тереловская, Славгородская) и тетраплоидных ($4n=32$; Большевик, Жебрака) семян гречихи рентгеновскими лучами ($1,29$; $2,58$; $3,87$ и $5,16$ Кл/кг) и после комбинированного воздействия (облучение рентгеновскими лучами в тех же дозах и затем ультрафиолетовыми лучами $\lambda=200-298$ нм, плотность энергии $7 \cdot 10^{-3}$ эрг/см² с).

Опытные и контрольные семена проращивали в термостате при $23-25^\circ\text{C}$. Первичные корешки фиксировали по Карнуа, постоянные препараты готовили по общепринятой методике, окрашивали железным гематок-