

## 1.1 Native Cellulose

### 1.1.1 Vorkommen

Native Cellulose ist das häufigste und am weitesten verbreitete natürliche Polymer der Erde und stellt die Gerüstsubstanz aller höheren Pflanzen dar. Zum größten Teil tritt Cellulose in Holz, zusammen mit Lignin und Hemicellulosen auf. Jeder Baum produziert etwa 13 – 14 Gramm jeden Tag [1]. Außerdem ist Cellulose auch in niederen Pflanzen wie Moosen, Flechten, Gräsern und Algen zu finden und wird von bestimmten Bakterienstämmen (z.B. *Acetobacter xyli- num*) extrazellulär produziert.

Die Cellulose wird aufgrund ihres Aufbaus aus Monosacchariden in die Gruppe der Polysaccharide eingeordnet. Neben Proteinen, Fetten und Ölen sind Saccharide und Polysaccharide - besonders Cellulose und Stärke – die wichtigste industriell genutzte Gruppe der nachwachsenden Rohstoffe. Allerdings werden nur ungefähr 3% dieser jährlich erneuerbaren Ressourcen genutzt. Dies zeigt das immense Potential dieser zur Verfügung stehenden Rohstoffquelle.

### 1.1.2 Molekulare Struktur der Cellulose

#### 1.1.2.1 Einführung

Native Cellulose ist eine faserige, zähe, wasserunlösliche Substanz, die hauptsächlich als Gerüstsubstanz in der Zellwand von Pflanzen vorkommt und das am intensivsten untersuchte Biopolymer darstellt.

In der Vergangenheit wurde native Cellulose im monoklinen Kristallgitter der Cellulose I beschrieben [2-4]. Die im Folgenden auftretenden Widersprüche bezüglich der Kristallstruktur und übermolekularen Struktur, die sich zwischen nativen Celluloseproben unterschiedlicher Herkunft ergaben, wurden durch die Entdeckung zweier unterschiedlicher Polymorphe I $\alpha$  und I $\beta$  weitgehend gelöst [5-7]. Danach besteht native Cellulose nicht aus einer einzigen homogenen Phase, sondern aus zwei unterschiedlichen Phasen I $\alpha$  und I $\beta$ , die je nach Herkunft und Art der Cellulose in unterschiedlichen Anteilen vorliegen. Daneben sind weitere Cellulosemodifikationen (Cellulose II – IV) bekannt (s. Kapitel 1.1.3.2).

Allen Polymorphen liegt die gleiche molekulare Struktur zugrunde. Unterschiede zwischen den einzelnen Formen ergeben sich bezüglich der Kettenanordnung in der Elementarzelle, dem Richtungssinn und der Polarität der Ketten, der Anordnung des Bindungssystems und des intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückensystems.

### 1.1.2.2 Molekularer Aufbau

Cellulose ist ein unverzweigtes Homopolysaccharid, bestehend aus  $\beta$ -D-Glucopyranose-Einheiten, die über (1  $\rightarrow$  4) Glykosidbindungen miteinander verknüpft sind. Aufgrund der vorliegenden  $\beta$ -Verknüpfung ist jeder zweite Glucose ring entlang der Kette um  $180^\circ$  um die C1 - C4-Achse in Bezug zur ersten Glucose gedreht (*twofold-screw-axis*). Daher wird als kleinste auftretende Wiederholungseinheit (*repeating unit*) bei der Cellulose nicht die  $\beta$ -D-Glucose, sondern das Disaccharid, die  $\beta$ -Cellobiose, gewählt (s. Abbildung 1.1).

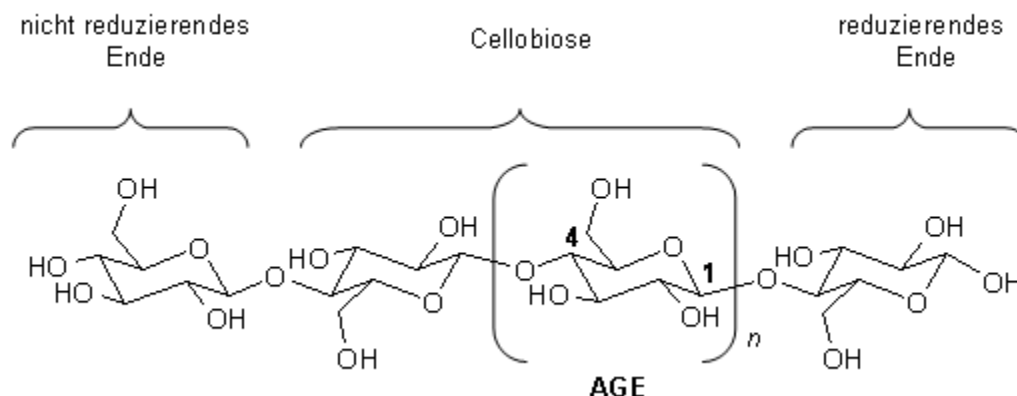


Abbildung 1.1: Molekulare Struktur der Cellulose.

AGE = Anhydroglucoseeinheiten,  $n$  = Polymerisationsgrad (DP)

Die beiden Kettenenden zeigen jeweils unterschiedliche Eigenschaften. Das Ende mit der Hydroxylgruppe an C1 liegt in Form eines Halbacetals vor und verfügt dementsprechend über reduzierende Eigenschaften, während die Endgruppe mit der alkoholischen Hydroxylgruppe an C4 keine reduzierenden Eigenschaften aufweist. Es gibt pro Glucosemolekül drei freie Hydroxylgruppen, eine Primäre am Kohlenstoffatom C6 und zwei Sekundäre an C2 und C3, die verethert oder verestert werden können. Der chemische Charakter des Cellulose-Moleküls wird durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Glykosidbindung zwischen den Cellobiose-Einheiten und durch die Reaktivität der Hydroxylgruppen bestimmt [1]. Die Natur der Bindungen innerhalb der Glucosemoleküle und zwi-

schen den Glucosemolekülen innerhalb der Kette wurde 1932 von Haworth beschrieben [8].

### 1.1.2.3 Konformation der Glucoseringe

Aus Infrarot-Spektroskopie, Röntgenkristallographie und NMR- Untersuchungen ist bekannt, dass die  $\beta$ -D-Glucose eine stabile  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation einnimmt, in der alle Hydroxylgruppen equatorial stehen [1]. Diese Anordnung ist stabiler und energetisch günstiger als eine alternative Anordnung, in der die Hydroxylgruppen axial alternierend über und unter der Ringebene angeordnet sind ( ${}^1C_4$ -Konformation). Der Unterschied zwischen der  ${}^4C_1$ -Konformation und der  ${}^1C_4$ -Konformation beträgt ca. 25 kJ/mol [9].

### 1.1.2.4 Orientierung der Hydroxymethylgruppe

Die Hydroxymethylgruppe hängt als Substituent an Position 5 des Pyranoseringes. Das Muster der ausgebildeten Wasserstoffbrücken hängt von der Konformation dieser Gruppe ab. Hier gibt es drei mögliche, energetisch günstige Orientierungen: trans-gauche (tg), gauche-trans (gt) und gauche-gauche (gg). Ihre Bezeichnung richtet sich nach der relativen Position des Atomes O6, in Relation zum Atom O5 beim Blick auf C5 (s. Abbildung 1.2).

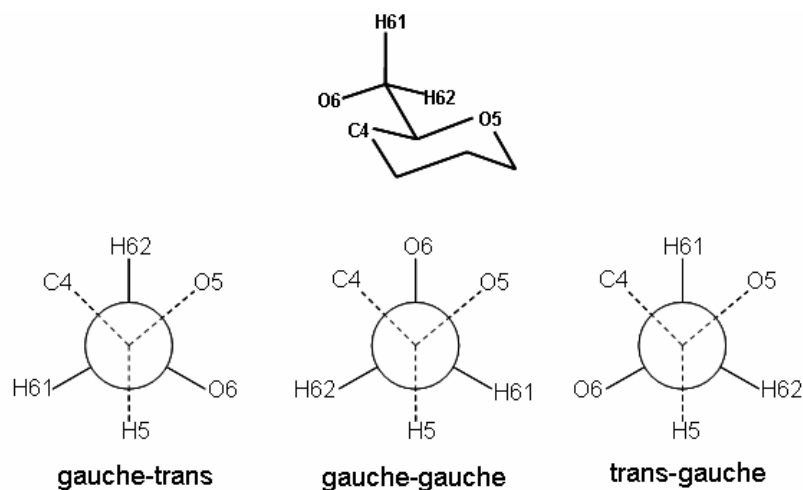


Abbildung 1.2: Die drei möglichen Orientierungen der Hydroxymethylgruppe bezogen auf die Position von O6 zu O5 [10].

Diese drei verschiedenen Orientierungen der Hydroxymethylgruppe sind unterschiedlich stabil. In Untersuchungen an Mono- und Disacchariden zeigt sich, dass die tg-Konformation einen höheren Energiegehalt aufweist als die beiden anderen Konformationen und aufgrund dessen nicht in Kristallen gefunden wur-

de. Von den beiden verbleibenden Konformationen scheint die *gt*-Konformation bevorzugt in Mono- und Disacchariden vorzukommen [11].

In späteren Röntgenstrukturanalysen am Cellulose-Polymer stellte sich heraus, dass im Gegensatz zu Mono- und Disacchariden hier die *tg*-Konformation bevorzugt auftreten kann, da so die Möglichkeit besteht, zusätzliche Wasserstoffbrücken auszubilden (O6/HO2) (s. Abbildung 1.3), die für erhöhte Stabilität sorgen [2] [10] [12].

### 1.1.2.5 Wasserstoffbrückenmuster

Für native Cellulose gibt es drei verschiedene Wasserstoffbrücken, die überwiegend ausgebildet werden, zwei intramolekulare zwischen O5/HO3 und O6/HO2 desselben Stranges und eine intermolekulare zwischen O3 und HO6 benachbarter Stränge innerhalb einer Schicht [2] [10] (s. Abbildung 1.3).

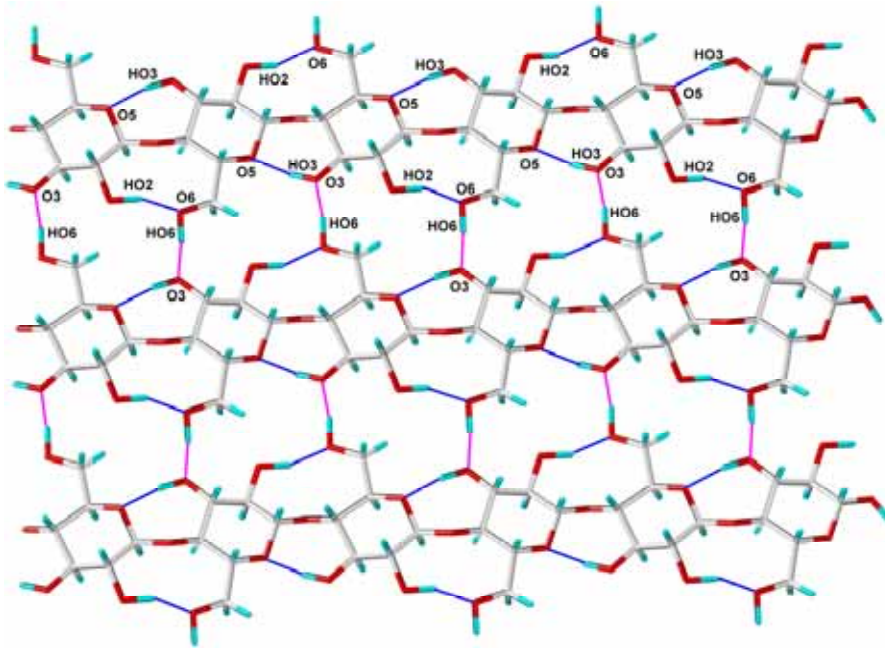


Abbildung 1.3: Wasserstoffbrückenmuster in nativer Cellulose. Intramolekulare Wasserstoffbrücken sind in blau dargestellt, intermolekulare Wasserstoffbrücken in magenta.

Intramolekulare Wasserstoffbrücken (*intrachain*) stabilisieren den Cellulosestrang und sorgen für die Festigkeit der Kette. Außerdem sind sie verantwortlich für die Länge der Cellobioseeinheit von 1,03 nm, die ohne den Zusammenhalt durch Wasserstoffbrücken 1,3 nm betragen würde [1], und fixieren zusätzlich die *two-fold screw axis* (s. Kapitel 1.1.2.2).

Intermolekulare Wasserstoffbrücken (*interchain* bzw. *intrasheet*) zwischen benachbarten Strängen fixieren die Stränge innerhalb einer Schicht und zwingen

benachbarte Stränge dadurch in eine geordnete Ausrichtung. Sie ermöglichen so die Bildung von fibrillären Strukturen, die dann für die Kristallinität und die Unlöslichkeit der Cellulose verantwortlich sind.

Eine dritte Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbildung besteht in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Schichten (*intersheet*), welche allerdings bei der bevorzugten tg-Konformation der Hydroxymethylgruppe nicht existieren und auch für den Kristall nicht beschrieben werden.

In der Literatur wird aber auch das Auftreten von intersheet-Wasserstoffbrücken während Moleküldynamiksimulationen zwischen einzelnen Celluloseschichten erwähnt, die allerdings deutlich seltener als die oben beschriebenen Arten vorkommen [13].

### 1.1.3 Kristallstrukturuntersuchungen an Cellulose I

Seit der Entdeckung der Cellulose ist dieses Biopolymer aufgrund seiner komplexen Struktur Ziel kontinuierlicher Erforschung. Häufig gehört es zu den ersten Substanzen, die mit einer neu entwickelten Methode untersucht werden.

Trotz der Verwendung all dieser Untersuchungsmethoden gibt es bis heute keine absolute Klarheit über die Kristallstruktur von Cellulose, da es bisher nicht gelungen ist, aus dieser komplexen Struktur geeignete Kristalle zu erhalten. Versuche der Kristallstrukturanalyse stützen sich meist auf Pulverdaten, die eine zu geringe Anzahl verwertbarer Röntgeninterferenzen liefern, um eindeutige Aussagen in strukturellen Detailfragen zu liefern. Durch die Anwendung neuer weiterentwickelter Techniken werden auch immer wieder neue Informationen entdeckt und einzelne Parameter verfeinert. Die Historie der Bestimmung der Kristallstruktur nativer Cellulose mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen, bis zu den wichtigsten Arbeiten von Gardner [2] und Sarko [4] 1974, ist zusammenfassend z.B. bei O'Sullivan [10] beschrieben.

#### 1.1.3.1 Bisherige Modelle der Cellulose I

1838 begann die Erforschung der Cellulose. Anselme Payen gelang es, eine Substanz aus grünen Pflanzen zu isolieren und ihre chemische Zusammensetzung zu ermitteln, die im Folgenden als native Cellulose bezeichnet wurde [14].

Den kristallinen Charakter der Cellulose erkannte Nägli schon 1858 durch erste Untersuchungen mit einem Polarisationsmikroskop [15].

Die ersten beachtenswerten Analysen der Kristallstruktur der Cellulose I erfolgten in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts mittels röntgenkristallographischer Untersuchungen [3] [16]. Meyer und Mark entwickelten ein Modell, welches zum ersten Mal fast alle bis dahin gewonnenen Erkenntnisse in sich vereinen konnte.

Das Modell beschreibt eine monokline Elementarzelle (*unit cell*) mit zwei Cellulosesträngen pro Elementarzelle (Raumgruppe  $P2_1$ , Gitterkonstanten:  $a = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,9 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96^\circ$ ) [3]. Eine Kette liegt in der Ecke der 002-Ebene, die andere Kette liegt mittig in der zentralen 002-Ebene. Die beiden Ketten sind bezüglich ihrer  $\beta$ -1,4-Verknüpfung entlang der Faserachse anti-parallel angeordnet. Die Ketten liegen außerdem um  $2,5 \text{ \AA}$  entlang der Faserachse zueinander versetzt und sind um  $180^\circ$  um die Faserachse gedreht (s. Abbildung 1.4).

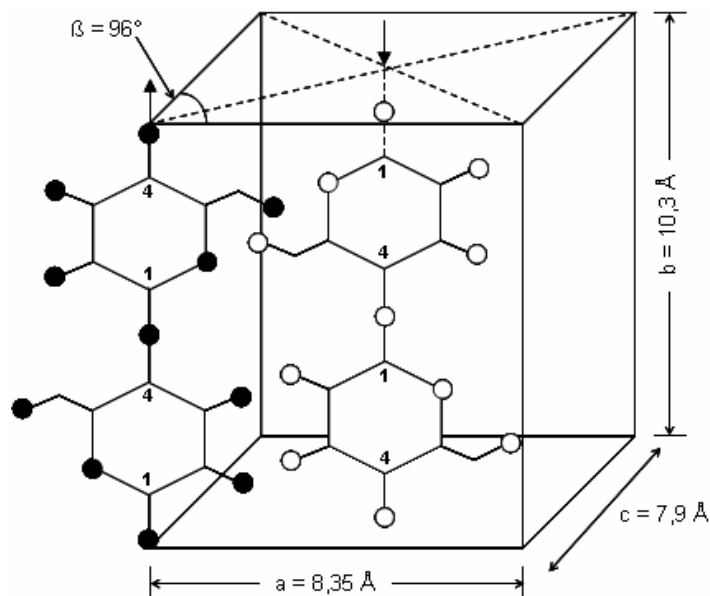


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der monoklinen Elementarzelle von Cellulose I (nach Meyer und Misch [3]).

Dieses Modell hatte lange Zeit Bestand, da die zur Strukturaufklärung benötigten Methoden nicht zur Verfügung standen. In den siebziger Jahren wurden dann detailliertere Strukturarbeiten veröffentlicht. Sie zeigten, dass das Modell von Meyer und Misch nur eine Näherung an das wahre Modell sein konnte.

1974 wurden neue Modelle sowohl von Gardner [2] als auch von Sarko [4] parallel veröffentlicht, die entgegen der Meinung von Meyer und Misch, eine parallele Anordnung der Celluloseketten innerhalb der Elementarzelle unabhängig voneinander bestätigten.

Bei der parallelen Anordnung der Ketten gibt es prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten, die als parallel-up und parallel-down bezeichnet wurden. Unterschiede zwischen beiden Arbeitsgruppen ergaben sich durch die unterschiedliche Bezeichnung der intrasheet- und intersheet-Achse. Nach der heute allgemein verwendeten Definition von Gardner und Blackwell (a-Achse = intrasheet, b-Achse = intersheet) wird eine Anordnung als parallel-up bezeichnet, wenn alle Celluloseketten so angeordnet sind, dass die c-Koordinaten entlang der Strangachse für O5 größer als für C5 sind (s. Abbildung 1.5). Entsprechend entgegengesetzt ergibt sich die Definition für parallel-down.

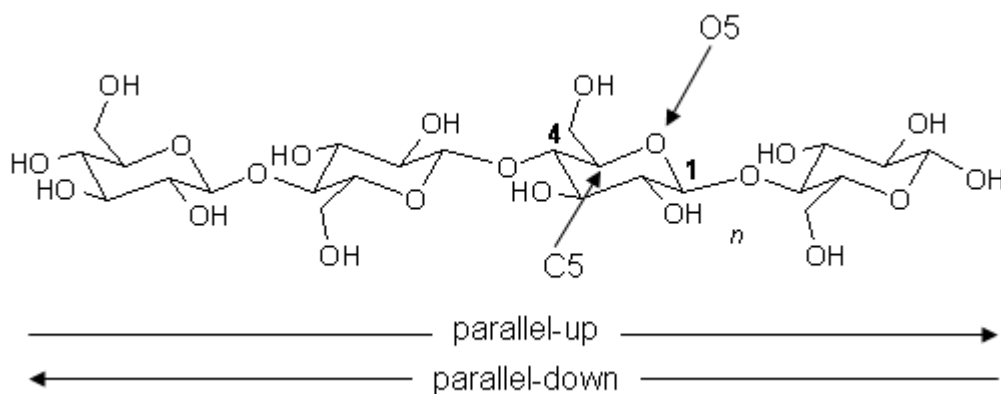


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Definitionen von parallel-up und parallel-down innerhalb einer Elementarzelle nach [2]. Als parallel-up wird die Richtung des Stranges bezeichnet, in der die c-Koordinaten für O5 größer als für C5 sind.

Gardner und Blackwell untersuchten in Ihren Arbeiten Proben der Algen-Art *Valonia ventricosa*. Sie nahmen, wie auch Meyer und Misch als Raumgruppe eine  $P2_1$ -Symmetrie an, räumten aber gleichzeitig auch die Möglichkeit einer  $P1$ -Raumgruppe ein. Die Elementarzelle wird als monoklin angesehen. Begründet auf ihrer Definition erklärten sie ihr entwickeltes Modell für parallel-up. Die zweite Kette ist dabei um  $+c/4$  entlang der Faserachse in Relation zur ersten Kette verschoben. Die Position der Hydroxymethylgruppe ist nahe der tg-Konformation, so dass neben der intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen O5/HO3, eine weitere intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen O6/HO2

und eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen O3/HO6 benachbarter Stränge ausgebildet werden kann [2].

Sarko und Muggli untersuchten ebenfalls Material von *Valonia ventricosa* und fanden ebenfalls die besten Übereinstimmungen mit einem parallel-up Modell, allerdings im Vergleich zu Gardner und Blackwell mit vertauschten Achsen für a und b. Auch die Dimensionen der Gitterkonstanten sind sehr ähnlich und liegen innerhalb der Messunsicherheit, wenn man berücksichtigt, dass die Achsen vertauscht sind (s. Tabelle 1.1). Für die Hydroxymethylgruppe wurde ebenfalls die tg-Konformation angenommen, welches auch zum gleichen vorgeschlagenen Wasserstoffbrückenmuster führt, wie bei Gardner und Blackwell. Ein Unterschied besteht in der Annahme einer triklinen Anordnung der Ketten in der Elementarzelle.

Tabelle 1.1: Vergleich der Dimensionen für eine Elementarzelle zwischen den Modellen von Gardner/Blackwell [2] und Sarko/Muggli [4]. Die a-Achse und b-Achse sind in beiden Modellen jeweils vertauscht.

	<b>Modell von Gardner und Blackwell</b>	<b>Modell von Sarko und Muggli</b>
<b>a – Achse [Å]</b>	16,34 ± 0,06	15,76
<b>b – Achse [Å]</b>	15,72 ± 0,06	16,42
<b>c – Achse [Å]</b>	10,38 ± 0,06	10,34
<b>γ [°]</b>	97,0	96,6

Ein Vergleich der beiden Anordnungsmöglichkeiten der Ketten ergibt, dass die parallel-up Anordnung der Ketten gegenüber der parallel-down Anordnung bevorzugt ist, da sie energetisch günstiger ist und die Packung der Ketten dichter ist (Packungsenergie im Minimum, Packungsdichte im Kristall ist maximal) [17].

Die von beiden Arbeitsgruppen veröffentlichten Koordinaten zu den Modellen wurden häufig als Startkoordinaten für den Modellbau im Molecular Modeling-Bereich benutzt. Sie wurden im Laufe der Zeit mit verschiedenen Techniken immer weiter verfeinert, neuere Arbeiten klären Detailfragen dieser mittlerweile weitgehend akzeptierten Modelle.