



УДК 547.458.8+543.422.23

НОВЫЙ СИНТЕЗ ХЛОРДЕЗОКСИПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И УСТАНОВЛЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ ПО СПЕКТРАМ  $^{13}\text{C}$ -ЯМР*Крылова Р. Г., Усов А. И., Шапков А. С.**Институт органической химии им. П. Д. Зелинского  
Академии наук СССР, Москва*

Показано, что реакцию целлюлозы с хлористым сульфуром при низких температурах ( $-78^\circ\text{C}$ ) можно использовать для получения хлорсульфатов целлюлозы, а при комнатной температуре — для синтеза хлордезоксипроизводных целлюлозы с различными степенями замещения (до 1,7). Строение хлордезоксипроизводных изучено с помощью спектроскопии  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Установлено, что в первую очередь на атомы хлора обмениваются первичные гидроксильные группы, а затем гидроксильные группы в положении 3 с обращением конфигурации; гидроксильные группы при С2 в реакцию замещения не вступают.

Замещение гидроксильных групп в молекуле целлюлозы на атомы хлора представляет интерес как с практической точки зрения (модифицированная таким образом целлюлоза обладает повышенной устойчивостью к гидролизу, микробиологическому разрушению, воспламенению и т. д.), так и для понимания химического поведения целлюлозы в реакциях нуклеофильного замещения. Прямое замещение групп  $\text{OH}$  на атомы хлора в целлюлозе проводят обычно действием хлорангидридов минеральных кислот, например хлористого тионила, оксихлорида фосфора, метансульфохлорида. Эти реагенты в мягких условиях дают производные с невысокой степенью замещения. Для повышения степени замещения требуется нагревание, увеличение времени реакции, предварительное растворение целлюлозы [1—3]. Учитывая, что при действии хлористого сульфурита на  $\beta$ -метилцеллобиозид легко получаются производные с двумя атомами хлора в каждом моносахаридном звене (см. предыдущую статью [4]), мы исследовали реакцию хлористого сульфурита с целлюлозой.

В качестве исходного вещества использовали гидратцеллюлозу, полученную омылением ацетилцеллюлозы. Несколько опытов, проведенных на древесной сульфитной целлюлозе, показали, что последняя практически не отличается по реакционной способности от гидратцеллюлозы. Растворителем служила смесь пиридина (1—8 моль на группу  $\text{OH}$ ) и хлороформа; при замене хлороформа толуолом реакция резко замедлялась. Хлористый сульфурит (1,7—5 моль на группу  $\text{OH}$ ) прибавляли к взвеси гидратцеллюлозы в растворителе и выдерживали смесь при температурах от  $-78^\circ\text{C}$  до  $20^\circ\text{C}$  в течение различного времени (табл. 1). По окончании реакции осадок полисахарида отделяли, промывали для удаления избыточных реагентов и низкомолекулярных продуктов реакции и определяли элементный состав до и после удаления хлорсульфатных и сульфатных групп, а в ряде случаев проводили периодатное окисление и анализ ИК-спектров и спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

Условия проведения реакции целлюлозы с хлористым сульфурилом в хлороформе и состав получаемых продуктов

Условия реакции			Элементный состав, %		с. з.		
OH : SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : : Py, моль/моль	темпера- тура, °C	время, ч	Cl	S	OSO <sub>2</sub> Cl	Cl	SO <sub>4</sub>
1 : 1,7 : 2,6	-78	5	3,51	3,78	0,2	0	0
1 : 1,7 : 2,6	20	24	19,4	4,4	0	0,9	0,27
1 : 5 : 8	20	0,3	25,0	11,1	0,8	0,7	0,12
1 : 5 : 8	20	1	30,77	12,95	1,3	1,45	0,09
1 : 5 : 8	20	3	28,54	10,8	—	1,7	0,06
1 : 5 : 8	20	72	28,6	8,8	0,53	1,6	0,06

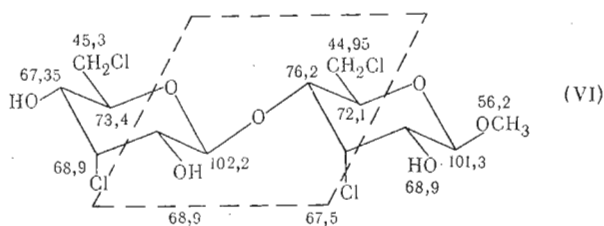
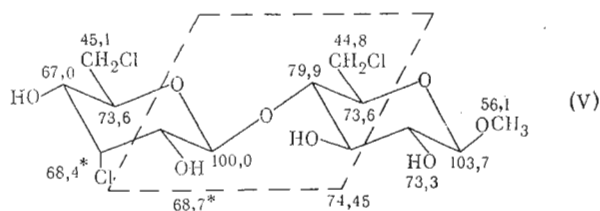
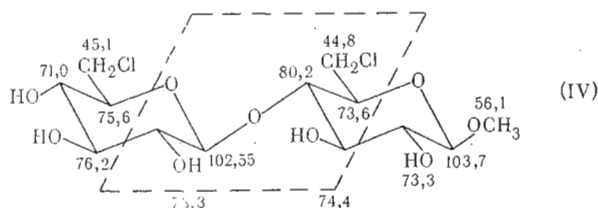
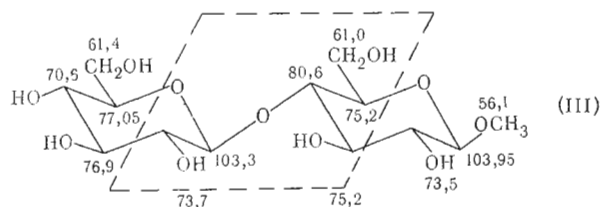
Было установлено, что целлюлоза реагирует с хлористым сульфурилом в широком интервале температур и соотношений реагентов. В зависимости от условий в молекулу целлюлозы входят либо преимущественно хлорсульфатные, либо хлордезоксигруппы. Так, хлорсульфат целлюлозы со степенью замещения (с. з.) 0,2 был получен при проведении реакции при  $-78^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч (табл. 1). При комнатной температуре и небольшим избытком SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> за 24 ч был получен полимер, не содержащий хлорсульфатных групп. Удаление содержащегося в нем сульфата привело к хлордеоксицеллюлозе, имеющей с. з. около 1. Трехкратное увеличение количества SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> дало полимер, содержащий и хлорсульфатные, и сульфатные, и хлордезоксигруппы, причем степень замещения гидроксильных групп на атомы хлора уже через 3 ч при  $20^{\circ}\text{C}$  достигала 1,7.

Таким образом, при действии избытка SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на целлюлозу при  $20^{\circ}\text{C}$  приблизительно через 1 ч в реакцию вовлекаются практически все гидроксильные группы полисахарида (общая степень замещения по хлорсульфатным, сульфатным и хлордезоксигруппам составила 2,93). Еще через 2 ч все реакционноспособные хлорсульфатные группы обмениваются на атомы хлора, и степень замещения по хлору достигает предельной величины — 1,7. Далее, вплоть до 3 сут, состав полимера не меняется, несмотря на наличие в нем хлорсульфатных групп; не увеличивает степени замещения и прибавление к реакционной смеси хлоргидрата пиридина. Очевидно, что остаточные хлорсульфатные группы не способны в этих условиях к реакции нуклеофильного замещения. По окончании реакции хлорсульфатные группы легко удаляются при действии иодистого натрия в водном метаноле. Сульфатные (и циклосульфатные) группы отщепляются в результате последовательных обработок основанием и кислотой, так что в целом реакция целлюлозы с хлористым сульфурилом позволяет в зависимости от условий получать хлордеоксипроизводные целлюлозы с различной с. з. — вплоть до 1,7.

Обычный прием структурного анализа полисахаридов — кислотный гидролиз и определение мономерного состава — для хлордеоксипроизводных целлюлозы применить не удалось, поскольку они оказались устойчивыми даже в условиях жесткой кислотной обработки. Полимеры не растворялись полностью в 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 48 ч, а последующее кипячение с 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводило к появлению в растворе лишь 13–20% сахаров от навески исходного полисахарида.

При периодатном окислении хлордеоксипроизводное (I) (с. з. 0,7) поглощало ~1 моль, а полимер (II) (с. з. 1,5) — ~0,5 моль окислителя на моносахаридный остаток. Это означало, что при действии хлористого сульфурила первоначально замещается на атом хлора первичная, а затем одна из вторичных гидроксильных групп.

Строение хлордеоксипроизводных целлюлозы было изучено с помощью спектроскопии <sup>13</sup>C-ЯМР. Спектры соединений (I) и (II), полученные для



Химические сдвиги сигналов углеродных атомов в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР  $\beta$ -метилцеллобиозида (III) и его хлордезоксипроизводных [4], использованных в качестве моделей для интерпретации спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР хлордезоксипроизводных целлюлозы (I) и (II)

растворов полимеров в диметилсульфоксиде, сравнивали со спектрами  $\beta$ -метилцеллобиозида (III) и его хлордезоксипроизводных (IV)–(VI) (см. [4]). Эти вещества являются идеальными моделями для расшифровки спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР хлордезоксипроизводных целлюлозы, поскольку выделенные на схеме пунктиром фрагменты молекул биозидов (III)–(VI) имитируют различные участки цепей хлордезоксипроизводных целлюлозы, причем химические сдвиги атомов углерода в этих фрагментах не должны сколько-нибудь существенно отличаться от таковых для соответствующих атомов углерода в молекуле полимера.

Биозиды (III)–(VI) моделируют участки цепи полимера, в которых имеются связанные между собой  $\beta$ -1 $\rightarrow$ 4-связями моносахаридные остатки Н $\rightarrow$ Н, 6 $\rightarrow$ 6, 3,6 $\rightarrow$ 6 и 3,6 $\rightarrow$ 3,6, где «Н» — условное обозначение «нехлорированного» остатка *D*-глюкопиранозы, «6» — остатка 6-дезоксиглюкопиранозы, «3,6» — остатка 3,6-дидезокси-3,6-дихлор-*D*-аллопиранозы. Для других типов соединения этих остатков можно рассчитать химические сдвиги атомов С1, исходя из предположения об аддитивности изменения их под влиянием структурных факторов. Так, при сравнении спектров производных (III) и (IV) становится очевидным, что замещение ОН-группы на Cl в остатке на «восстанавливающем» конце вызывает из-

Таблица 2

**Ожидаемые химические сдвиги аномерных атомов углерода  
в хлорированной целлюлозе**

Дисахаридное звено *	Химический сдвиг С1	Примечание
«Н» → «Н»	103,3	Экспер. данные для (III)
«б» → «б»	102,55	Экспер. данные для (IV)
«3,б» → «б»	100,0	Экспер. данные для (V)
«3,б» → «3,б»	102,2	Экспер. данные для (VI)
«Н» → «б»	102,8	$103,3 - 0,5 = 102,8$
«б» → «Н»	103,05	$102,55 + 0,5 = 103,05$
«Н» → «3,б»	105,0	$102,8 + 2,2 = 105,0$
«б» → «3,б»	104,75	$102,55 + 2,2 = 104,75$
«3,б» → «Н»	100,5	$100,0 + 0,5 = 100,5$

\* Подчеркнуты остатки, химические сдвиги С1 которых представлены.

Таблица 3

**Наиболее интенсивные сигналы (м.д.) в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР  
хлордезоксипроизводных целлюлозы (I) и (II) в сравнении  
со спектрами (IV) и (VI)**

Из спектров модельных дисахаридов приведены сигналы атомов углерода участков молекул, отмеченных пунктиром на схеме

Атом углерода	(I)	(IV)	(II)	(VI)
C1	102,5	102,55	102,2	102,2
C2	73,2	73,3	69,0	68,9
C3	74,1	74,4	67,5	67,5
C4	80,1	80,2	76,2	76,2
C5	74,1	73,6	72,2	72,1
C6	44,5	44,8	45,0	44,95

менение химического сдвига С1 в том же остатке на  $-0,25$  м.д. (сдвиг в сильное поле). Тогда изменение химического сдвига (С1' в соседнем остатке при переходе от соединения (III) к соединению (IV) на  $-0,75$  м.д. обусловлено как заменой ОН-группы на С1 в этом остатке (те же  $-0,25$  м.д.), так и влиянием замены ОН-группы на С1 при С6 в остатке на «восстанавливающем» конце ( $-0,5$  м.д.). Аналогично замена ОН-группы на С1 при С3 (с одновременным обращением конфигурации заместителя) вызывает низкопольный сдвиг С1' на  $+2,2$  м.д. при переходе от биозида (V) к биозиду (VI). Логично предположить, что величина изменения химического сдвига С1' не зависит от структуры остатков на «невосстанавливающем» конце (в пределах рассматриваемого ряда сахаров). Имея указанные три инкремента и считая их аддитивными, нетрудно рассчитать все возможные сигналы от аномерных атомов углерода в цепи хлорированной целлюлозы так, как показано в табл. 2.

Химические сдвиги сигналов атомов С2 — С6 в значительно меньшей мере, чем химический сдвиг сигнала С1, зависят от структурных изменений в соседнем моносахаридном остатке, что видно из сравнения спектров соединений (III) — (VI) [4]. Поэтому при расшифровке спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР хлорзамещенных полимеров без большой погрешности можно принять, что

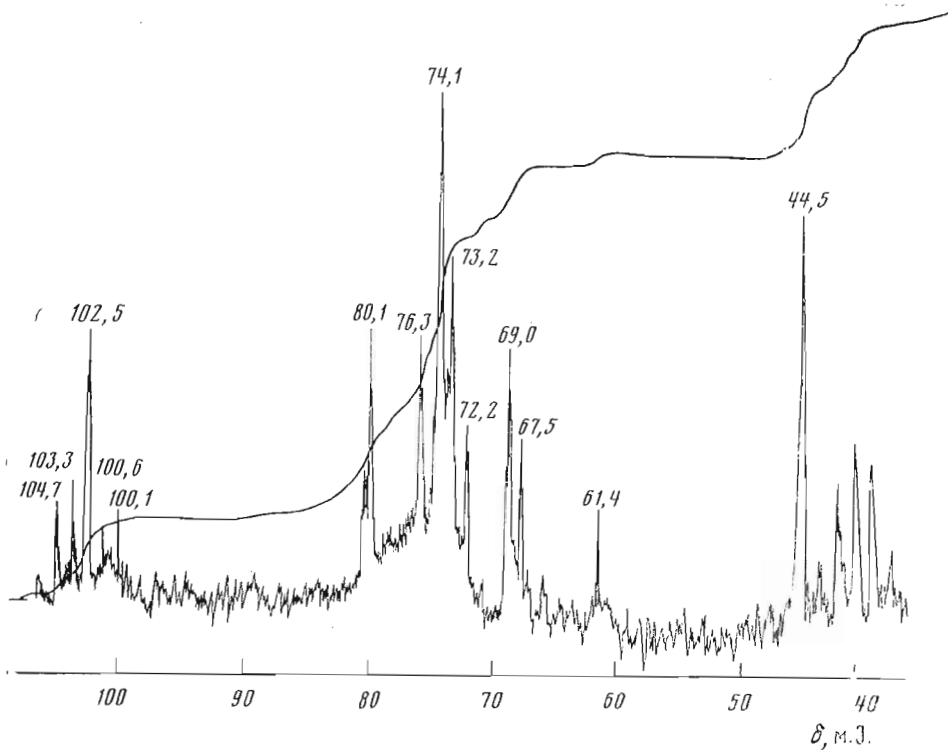


Рис. 1. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР хлордезоксигцеллюлозы (I) (с.з. 0,7)

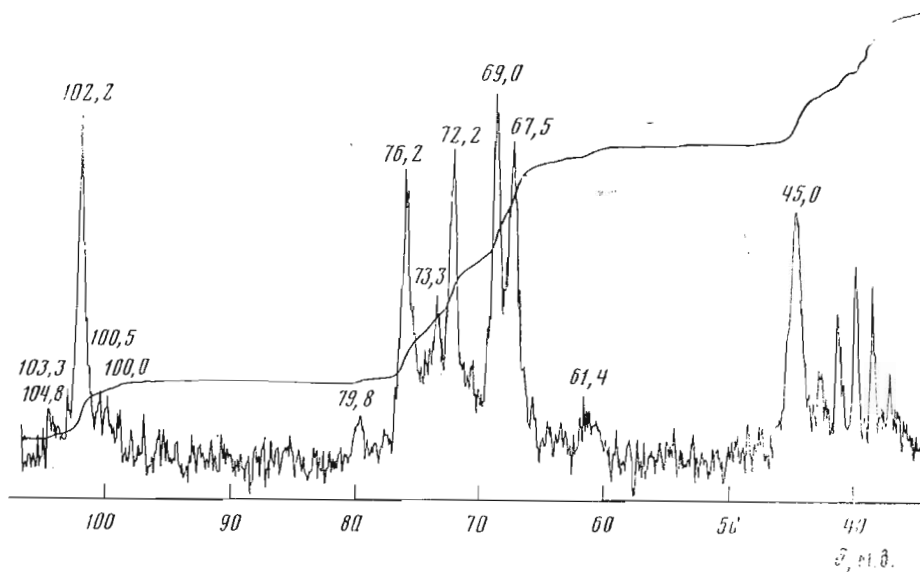


Рис. 2. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР хлордезоксигцеллюлозы (II) (с.з. 1,5)

химические сдвиги сигналов C2—C6 в остатках «Н», «б» и «З,б» совпадают с таковыми для остатков, расположенных на «восстанавливающем» конце биозидов (III), (IV) и (VI) соответственно.

Спектры полимеров (I) и (II) (рис. 1 и 2), а также химические сдвиги наиболее интенсивных сигналов (табл. 3) свидетельствуют, что линии в области резонанса аномерных атомов углерода по химическим сдвигам действительно совпадают с сигналами, найденными экспериментально для

модельных биозидов или рассчитанными по аддитивной схеме. Так, в спектре полимера (I) наиболее интенсивный сигнал с хим. сдвигом 102,5 м.д. отвечает аномерному атому углерода в  $\underline{6} \rightarrow 6$ , хотя может, по-видимому, включать в себя также сигналы C1 из последовательностей  $\underline{3,6} \rightarrow \rightarrow 3,6$  и  $\underline{H} \rightarrow 6$ , различающиеся по химическим сдвигам не более чем на 0,3 м.д. Сигналы при 104,7 м.д. ( $\underline{H} \rightarrow 3,6$  и  $\underline{6} \rightarrow 3,6$ ), 103,3 ( $\underline{H} \rightarrow H$  и  $\underline{6} \rightarrow H$ ), 100,6 ( $\underline{3,6} \rightarrow H$ ) и 100,1 м.д. ( $\underline{3,6} \rightarrow 6$ ) имеют небольшую интенсивность. Таким образом, уже анализ области резонанса C1 позволяет установить преобладание в полимере (I) остатков 6-дезоксиг-6-хлор-D-глюкозы. В соответствии с этим выводом положение наиболее интенсивных сигналов в остальной части спектра также совпадает с сигналами C2—C6 в спектре модельного биозида (IV) (табл. 3). Вполне естественно, что при с. з. 0,7 в составе производного (I) имеются остатки D-глюкопиранозы, количество которых можно приблизительно оценить по интенсивности сигнала с хим. сдвигом 61,4 м.д. (C6 в «H»). Одновременно из спектра следует, что полимер (I) содержит также некоторое количество остатков 3,6-дидезокси-3,6-дихлор-D-аллозы (сигналы C2 при 69,0 м.д., C3 при 67,5 м.д. и C5 при 72,2 м.д.).

В спектре полисахарида (II) наиболее интенсивные сигналы относятся к углеродным атомам остатков 3,6-дидезокси-3,6-дихлор-D-аллозы. Положение сигналов C1—C6 совпадает с химическими сдвигами углеродных атомов C1—C6 модельного биозида (VI) (табл. 3). Несмотря на высокую степень замещения, в полимере (II) имеется некоторое количество незамещенных первичноспиртовых групп (сигнал при 61,4 м.д.). В области резонанса аномерных атомов углерода видны сигналы  $\underline{3,6} \rightarrow H$  (100,5 м.д.),  $\underline{3,6} \rightarrow 6$  (100,0 м.д.),  $\underline{H} \rightarrow 3,6$  и  $\underline{6} \rightarrow 3,6$  (широкий сигнал с центром при 104,8 м.д.). Большая ширина наиболее интенсивной линии при 102,2 м.д. не позволяет увидеть миморные сигналы C1 участков  $\underline{6} \rightarrow 6$ ,  $\underline{H} \rightarrow H$ ,  $\underline{H} \rightarrow 6$  и  $\underline{6} \rightarrow H$ , если соответствующие дисахаридные звенья имеются в полимере (II). Не исключено, что в составе хлорпроизводного (II) может находиться небольшое количество остатков 3-дезоксиг-3-хлор-D-аллозы, однако отсутствие подходящих модельных соединений не позволяет пока выявить в спектре линии, соответствующие резонансам атомов углерода таких остатков. Характерной особенностью спектра полимера (II) является наличие в нем сигналов атомов углерода при двойной связи (128,2; 145,7 и 146,4 м.д.). В сочетании с дефицитом интегральной интенсивности сигналов групп  $CH_2Cl$  по сравнению с суммарной интенсивностью сигналов аномерных атомов углерода это означает, что в процессе получения высокозамещенных хлордезоксипроизводных целлюлозы параллельно в некоторой степени протекает реакция элиминирования  $HO\ SO_2Cl$  или  $HCl$  с образованием двойных связей в положении 5,6.

Таким образом, обработка целлюлозы хлористым сульфуром служит эффективным способом получения хлордезоксипроизводных этого полисахарида. Интересная особенность реагента — его высокая избирательность по отношению к вторичным гидроксильным группам полимера: замещению на атом хлора с обращением конфигурации подвергается только гидроксил в положении 3, тогда как гидроксильная группа при C2 остается инертной. Для характеристики хлорсодержащих полимеров наиболее удобным методом является спектроскопия  $^{13}C$ -ЯМР. Найденные в данной работе спектральные закономерности можно использовать и при установлении строения хлордезоксипроизводных целлюлозы, полученных другими способами.

#### Экспериментальная часть

Гидратцеллюлозу получали омылением вторичного ацетата целлюлозы [5]; в реакции с  $SO_2Cl_2$  использовали абсолютные пиридин и хлороформ. Перодатное окисление проводили по методике [6], расход окислителя

определяли спектрофотометрически [7]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr. Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР получали на спектрометре «Bruker-Physik WP-60» для 7,5–10% растворов полисахаридов в  $\text{DMSO-d}_6$  при  $80^\circ\text{C}$ . Химические сдвиги приведены относительно ДМСО (сдвиг ДМСО относительно тетраметилсилана 39,95 м.д.).

*Хлорсульфат целлюлозы.* К суспензии 0,5 г гидратцеллюлозы в 2 мл пиридина и 6 мл хлороформа при  $-78^\circ\text{C}$  прибавляли 1,25 мл  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и перемешивали 5 ч. К сиропообразной реакционной смеси приливали при перемешивании 100 мл охлажденного до  $-78^\circ\text{C}$  хлороформа, осадок отделяли, промывали метанолом и высушивали, получали хлорсульфат целлюлозы (выход 0,37 г), содержащий 3,51% Cl и 3,78% S (с. з. по хлорсульфатным группам 0,2). Вещество давало положительную реакцию с реактивом на хлорсульфатные группы [8]; ИК-спектр: 1200 и  $1420\text{ см}^{-1}$  ( $\text{OSO}_2\text{Cl}$ ) [9]. К 0,1 г хлорсульфата целлюлозы в 2 мл метанола при перемешивании прибавляли по каплям раствор 4г NaI в 10 мл 50% водного метанола (при этом выделяется иод) и перемешивали 3 ч; осадок отделяли, промывали водой, метанолом и высушивали, получали дехлорсульфатированный полисахарид, не содержащий серы и хлора.

*6-Дезокси-6-хлорцеллюлоза (I).* К суспензии 0,5 г гидратцеллюлозы в 6 мл пиридина при  $-15^\circ\text{C}$  прибавляли 18 мл хлороформа и далее по каплям при перемешивании 3,75 мл  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Полученную смесь медленно доводили до  $20^\circ\text{C}$ , через 20 мин раствор декантировали, осадок промывали хлороформом, метанолом и высушивали. Выход 0,53 г, содержание 25% Cl и 11,1% S (еще 0,17 г вещества получено при осаждении водой из метанольных промывок). Это вещество (0,53 г) последовательно обрабатывали NaI в водном метаноле, как описано выше, далее выдерживали 24 ч при  $20^\circ\text{C}$  с 15 мл метанола, насыщенного  $\text{NH}_3$  при  $0^\circ\text{C}$ , осадок отделяли, промывали метанолом и нагревали 5 ч с 15 мл 2 н. HCl при  $96^\circ\text{C}$ . Осадок промывали водой, метанолом и высушивали, получали 6-дезокси-6-хлорцеллюлозу (I). Выход 0,4 г. Вещество содержит 13,74% Cl (с. з. 0,7) и следы S, при периодатном окислении поглощает за 1 неделю 0,91 моль  $\text{NaIO}_4$  на моносахаридный остаток.

*3,6-Дихлор-3,6-дидезоксипроизводное целлюлозы (II).* Реакцию целлюлозы с  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  проводили как при получении хлорпроизводного (I), но реакционную смесь перемешивали 3 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Выход продукта реакции 0,7 г, 28,46% Cl, 8,42% S. Вещество давало положительную реакцию на хлорсульфатные группы; ИК-спектр: 1195 и 1410–1420  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{OSO}_2\text{Cl}$ ). После обработки NaI в водном метаноле выход продукта дехлорсульфатирования 0,64 г, 27,04% Cl, 2,6% S. Дальнейшая обработка метанольным  $\text{NH}_3$  и 2н. HCl при нагревании привела к дихлорпроизводному (II). Выход 0,41 г, 27,15% Cl (с. з. 1,5), 1,0% S (по сульфатным группам с. з. 0,06). При периодатном окислении полимер (II) поглощает за 1 неделю 0,44 моль, за 3 недели — 0,5 моль  $\text{NaIO}_4$  на моносахаридный остаток.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Vigo T. L., Welch C. M.* Chlorination and phosphorylation of cotton cellulose by reaction with phosphoryl chloride in N,N-dimethylformamide.— *Carbohydr. Res.*, 1974, v. 32, № 2, p. 331–338.
2. *Ishii T., Ishizu A., Nakano J.* Chlorination of cellulose with methanesulphonyl chloride in N,N-dimethylformamide and chloral.— *Carbohydr. Res.*, 1977, v. 59, № 1, p. 155–163.
3. *Nakao T., Yamazaki S., Amano T.* Cellulose derivative high in content of chlorine. Japan. 7239, 951 (Cl. C 08 b), 09Oct. 1972, Appl. 6946, 326, 12 jun 1969.
4. *Крылова Р. Г., Усов А. И., Шашков А. С.* Реакция  $\beta$ -метилцеллобиозы с хлористым сульфуром.— *Биоорг. химия*, 1981, т. 7, № 10, с. 1578–1585.
5. *Green J. W.* Triphenylmethyl ethers.— In: *Methods in carbohydrate chemistry*. New York — London: Acad. Press, 1963, v. 3, p. 327–331.
6. *Nevell T. P.* Oxidation.— In: *Methods in carbohydrate chemistry*. New York — London: Acad. Press, 1963, v. 3, p. 164–185.

7. *Marinetti G. V., Rouser G.* The periodate oxidation of ribose-5-phosphate in acid and alkaline solution.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, № 20, p. 5345–5349.
8. *Jennings H. J., Jones J. K. N.* The reaction of sulphuryl chloride with reducing sugars.— *Can. J. Chem.*, 1962, v. 40, № 7, p. 1408–1414.
9. *Robinson E. A.* Characteristic vibrations of the sulphuryl group.— *Can. J. Chem.*, 1961, v. 39, № 1, p. 247–255.

Поступила в редакцию  
9.IV.1981

## NEW SYNTHESIS OF CHLORODEOXY DERIVATIVES OF CELLULOSE AND <sup>13</sup>C NMR ELUCIDATION OF THEIR STRUCTURE

KRYLOVA R. G., USOV A. I., SHASHKOV A. S.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy  
of Sciences of the USSR, Moscow*

The reaction of cellulose with sulphuryl chloride was shown to give cellulose chlorosulphates at low temperatures ( $-78^{\circ}$ ) and cellulose chlorodeoxy derivatives of different degree of substitution (up to 1,7) at room temperature. The structures of chlorodeoxy derivatives were deduced from their <sup>13</sup>C NMR spectra. It was found that at first primary hydroxyl groups are replaced by chlorine, then the secondary hydroxyl groups at C3 are substituted with inversion of configuration, whereas the secondary hydroxyls at C2 are unreactive.

Технический редактор *Е. С. Кузьмишина*

---

Сдано в набор 20.07.81      Подписано к печати 11.09.81      Т-24264      Формат бумаги 70×108<sup>1/2</sup>  
Высокая печать      Усл. печ. л. 14,0      Усл. кр.-отт. 12,5 тыс.      Уч.-изд. л. 14,7      Бум. л. 5,0  
Тираж 877 экз.      Зак. 651

---

Издательство «Наука», 103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 10