На правах рукописи

ЗАХАРОВ Борис Александрович

ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТЫ

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирском национальном исследовательском государственном университете».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Болдырева Елена Владимировна

Официальные оппоненты: Асланов Леонид Александрович, доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (г. Москва), профессор кафедры общей химии

Чупахин Алексей Павлович, кандидат химических наук, доцент, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (г. Новосибирск), профессор кафедры общей химии

Ведущая организация: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва)

Защита состоится «23» апреля 2013 г. в 10^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан «23» марта 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н. Т.П. Шахтшнейдер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование водородных связей в конденсированных средах – жидкостях и твердых телах, а также в больших биологических молекулах и в живых системах, всегда вызывало большой интерес. В последние годы эти исследования переживают период особо бурного развития, прежде всего, в связи с появлением новых инструментов исследования динамики водородных связей, их геометрических параметров и энергетических характеристик. К числу наиболее актуальных направлений исследований относится изучение свойств и характеристик водородных связей в условиях переменных давлений (вплоть до десятков и сотен тысяч атмосфер) и экстремально низких температур. Свидетельством актуальности данных исследований является стремительно растущее число публикаций на данную тему в международных журналах, регулярное проведение конференций, семинаров, школ, курсов. Одним из наиболее интенсивно изучаемых объектов являются кристаллические аминокислоты, их соли, смешанные кристаллы, сольваты. Данные системы, с одной стороны, нередко обладают важными физическими свойствами, являясь перспективными в качестве нелинейно-оптических или пьезоэлектрических материалов. Понимание корреляций между структурой и свойствами и роли водородных связей в формировании структуры и в ее отклике на внешние воздействия важно для разработки таких материалов и прогнозирования их поведения в условиях реального использования. С другой стороны, аминокислоты являются строительными блоками пептидов и белков, поэтому знание характеристик водородных связей важно для понимания конформационных переходов в биополимерах. Очень актуальной задачей является исследование отклика водородных связей в кристаллах на повышение давления во взаимосвязи с одной из центральных проблем химии твердого тела – проблемы возникновения обратной связи при твердофазных реакциях за счет деформации структуры, возникновения механических напряжений и их релаксации. В последние годы это направление переживает своеобразный ренессанс, в связи с интересом к фото-, термомеханическим эффектам, биоимитационным системам и супрамолекулярным устройствам.

Актуальность не только направления работы в целом, но и выбора конкретных объектов исследования, подтверждается, в частности, тем, что на результаты работы, которые начали публиковаться относительно недавно, уже появились ссылки (7 статей других авторских коллективов ссылаются на статьи, опубликованные в рамках настоящей работы с 2011 года, по данным базы «Scopus» на 09.02.2013). Некоторые системы (например, смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой)

параллельно изучают конкурирующие группы; данные, полученные в рамках настоящей работы, используются в других лабораториях.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательской работы Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, кафедры химии твердого тела факультета естественных наук и НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» Новосибирского государственного университета и была поддержана грантами РФФИ (09-03-00451-а, 12-03-31541-мол_а), государственными контрактами (02.740.11.5102, 16.740.11.0166, 14.740.11.1023 и П2529), интеграционными проектами СО РАН №№ 13 и 109 (2009-2011 гг.), проектами СО РАН в рамках программ Президиума РАН № 5.10, № 21.44 и ОХНМ РАН № 5.6.4 (2010-2012 гг.), программой «Ведущие научные школы РФ», а также совместной программой CRDF и Минобрнауки РФ «Фундаментальные исследования и высшее образование». Эксперименты, выполненные в Европейском центре синхротронных исследований в Гренобле (Франция), проводились за счет финансовой поддержки проекта, прошедшего конкурсный отбор (эксперимент 01-02-920).

Целью данной работы являлось изучение влияния внешних воздействий, таких, как низкие температуры и высокие давления, на водородные связи и кристаллические структуры соединений, содержащих аминокислоты.

В рамках данной работы были поставлены следующие **задачи:**

– изучение влияния низких температур на кристаллические структуры и водородные связи моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния и смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой (100 – 300 K);

– детальное изучение влияния высоких давлений на водородные связи и структуру в кристаллических L- и DL-серине (до ~5 ГПа);

– изучение влияния высоких давлений на кристаллические структуры и водородные связи моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния и смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой (до ~5-6 ГПа).

Научная новизна. Работа является новой, прежде всего, по своей постановке. До начала данной работы детальные сравнительные исследования влияния давления и экстремально низких температур на геометрические и энергетические характеристики выделенных водородных связей в кристаллах органических соединений параллельно монокристальными методами рентгеновской дифракции и поляризационной КР-спектроскопии были только начаты и выполнены для нескольких аминокислот (глицина, аланина, цистеина, серина). Соли аминокислот в условиях высоких давлений и низких температур ранее не

изучались. Первые публикации на эту тему, посвященные влиянию давления на оксалат *бис*-глициния, появились в печати уже после начала наших исследований.

При выполнении работы был получен ряд **новых научных результатов**.

В данной работе впервые получен моногидрат гидрооксалата DL-аланиния, расшифрована и уточнена его структура при нормальных условиях, а также впервые исследовано влияние высоких давлений и низких температур на кристаллические структуры моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния, а также смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой. Впервые обнаружены новые фазы высокого давления для всех объектов (кроме L- и DL-серина) и низкотемпературная фаза для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой.

В результате сопоставления данных рентгеноструктурного анализа и поляризационной КР-спектроскопии впервые удалось вычислить зависимости между частотами валентных колебаний ν_s(OH) и расстояниями донор - акцептор в сильных и некоторых слабых водородных связях для моногидрата гидрооксалата DL-аланиния и дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при охлаждении и сравнить полученные данные с известной эмпирической корреляцией Новака, основанной на анализе водородных связей в ряде органических и неорганических соединений при нормальных условиях (Novak A. Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data // Structure and Bonding. – 1974. – V. 18. – P. 177–216).

Впервые изучено влияние охлаждения на кристаллическую структуру и водородные связи в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой. Обнаружена новая низкотемпературная фаза данного соединения, идентичная фазе высокого давления. Обнаружено, что фазовые переходы, как при охлаждении, так и при повышении давления протекают с образованием доменов с различными матрицами ориентации, но сетки водородных связей при этом не разрушаются, несмотря на понижение симметрии с $P2_1/c$ до P-1 в процессе фазового перехода.

Впервые детально исследованы водородные связи при высоких давлениях в L- и DL-серине с помощью методов рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии. Обнаружено изменение механизма сжатия структуры DL-серина при давлениях порядка 2-3 ГПа, а также образование трехцентровой водородной связи при повышении давления.

Впервые исследовано влияние высоких давлений на кристаллическую структуру моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, показано наличие фазового перехода без изменения пространственной группы, но с переключением водородных связей в нескольких независимых по

симметрии фрагментах структуры, с образованием трехцентровых водородных связей. Также на примере дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния показана возможность образования разупорядоченной фазы высокого давления с появлением диффузного рассеяния на дифракционной картине.

Практическая значимость. Главное практическое значение проведенных исследований заключается в том, что впервые получены характеристики межмолекулярных водородных связей в кристаллах, которые необходимы для понимания релаксации данных структур при внешних воздействиях, в ходе фазовых переходов и твердофазных реакций. Поскольку аминокислоты, входящие в состав исследованных кристаллов, являются основными строительными блоками биополимеров, полученные данные могут найти применение также при изучении динамики и конформационных превращений биополимеров. Знание того, как ведут себя исследованные кристаллы при варьировании температуры и давления, важно также в связи с использованием солей аминокислот как молекулярных материалов.

На защиту выносятся:

– Данные о кристаллических структурах моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, низкотемпературной фазы и фазы высокого давления смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой, фаз высокого давления моногидрата гидрооксалата DL-аланиния и дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния.

– Данные рентгеноструктурного анализа, а также КР-спектроскопические данные для моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния и смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при температурах от 100 до 300 K.

– Данные об изменениях в кристаллических структурах и водородных связях L- и DL-серина при высоких давлениях до ~5-6 ГПа.

– Данные рентгеноструктурного анализа, а также КР-спектроскопические данные для моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния и смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при высоких давлениях до ~5-6 ГПа.

– Заключение о зависимостях между частотами валентных колебаний ν_s(OH) и расстояниями донор - акцептор в некоторых водородных связях моногидрата гидрооксалата DL-аланиния и дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при охлаждении, а также заключение об отсутствии фазовых переходов в данных соединениях.

– Заключение о фазовом переходе в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой при охлаждении, а также о структурных изменениях и изменениях в сетке водородных связей при температурах 100-300 K.

– Заключение о механизме сжатия кристаллической структуры DL-серина при повышении давления, а также заключение об изменениях в сетке водородных связей данного соединения.

– Заключение о возникновении разупорядочения в кристаллической структуре дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при повышении гидростатического давления.

– Заключение о фазовом переходе в смешанном кристалле моногидрата гидрооксалата DL-аланиния при повышении давления, а также о структурных изменениях и изменениях в сетке водородных связей при давлениях до 5 ГПа.

– Заключение о фазовом переходе в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой при повышении давления, а также об идентичности фазы высокого давления и низкотемпературной фазы для данного соединения.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях, среди которых XLVIII Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2010), 2nd International School of Crystallization 2010 (Испания, 2010), XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010), 26th European Crystallographic Meeting (Германия, 2010), XLIX Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2011), VI Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2011), Workshop 2 “Current Research on Molecular Structures and Chemical Properties – A Young Perspective” at the XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Испания, 2011), XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Испания, 2011), 18th PCGG Workshop “Hydrogen Bonds Between the Disciplines” (Германия, 2011), XIX International Conference on “Horizons in Hydrogen Bond Research” (Германия, 2011), 20th Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK) (Германия, 2012), 12th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry PhandTA 12 (Австрия, 2012), 27th European Crystallographic Meeting (Норвегия, 2012), 50th European High Pressure Research Group Meeting (Греция, 2012), VIII International Voevodsky Conference – Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Новосибирск, 2012).

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, лично готовил все образцы для экспериментов (кроме смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой, который был синтезирован Е.А. Лосевым), проводил основные эксперименты, обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных и подготовке статей к публикации. В частности, автор самостоятельно проводил монокристальные и

порошковые КР-спектроскопические и дифракционные эксперименты при низких температурах и высоких давлениях. Исследование дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при высоком давлении методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием источника синхротронного излучения проводилось соискателем на швейцарско-норвежском канале СИ, станция BM01A (эксперимент 01-02-920, ESRF, Гренобль, Франция). Автор самостоятельно провел обобщение полученных результатов и сформулировал основные выводы диссертации.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах и представлены в виде 19 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести глав, выводов, заключения и библиографического списка из 170 источников, включает в себя 57 рисунков, 24 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость диссертации, защищаемые положения, апробация работы, личный вклад соискателя.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный описанию типов водородных связей, в том числе в кристаллических аминокислотах, их солях и смешанных кристаллах. Описаны общие принципы классификации водородных связей, обсуждается роль водородных связей в формировании кристаллической структуры, протекании химических реакций в кристаллах, и отклике структуры на внешние воздействия. Помимо этого описаны общие методы исследования водородных связей, особое внимание при этом уделено спектроскопическим и дифракционным методам. Проведен анализ современного состояния исследования водородных связей (в том числе, в кристаллических аминокислотах и кристаллах, их содержащих) при низких температурах и высоких давлениях, на основе которого обоснованы выбор цели исследования, постановка задач работы, выбор объектов и методов исследования.

Во **второй главе** описаны методики экспериментов. Описаны используемые реактивы, методы выращивания кристаллов, методики подготовки монокристаллических образцов для дифракционных и КР-спектроскопических экспериментов в условиях низких температур и высоких давлений. Описаны способы реализации данных экспериментов, использованные в настоящей работе. Также описано применение метода ДСК для подтверждения протекания низкотемпературного фазового перехода в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой. Помимо

этого дается описание использованных приборов и программного обеспечения для сбора и первичного анализа данных, а также последующей их обработки.

Третья глава посвящена описанию влияния низких температур на кристаллические структуры и водородные связи в моногидрате гидрооксалата DL-аланиния, и дигидрате оксалата *бис*-DL-сериния. Эксперименты, результаты которых описаны в настоящей главе, можно разделить на несколько этапов. Первый этап включал в себя получение кристаллов выбранных объектов с различными типами водородных связей и уточнение их структуры при нормальных условиях, а также расшифровку структур для фаз, которые были получены впервые. Второй этап – детальное дифракционное исследование полученных кристаллов в широком интервале температур 100 – 300 K с целью выявления возможных фазовых переходов, а также изучения структурных искажений (деформация водородных связей, структурных фрагментов, анизотропия сжатия) в области устойчивости исследуемой фазы. Третий этап – исследование кристаллов методом поляризационной КР-спектроскопии в выбранном интервале температур (5 – 300 K) с целью выявления изменений в спектрах и сопоставления структурных и спектральных изменений (в частности, для отдельных водородных связей).

Для перечисленных выше структур с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа было подтверждено отсутствие фазовых переходов в интересующих нас интервалах температур (100 – 300 K). Это означало пригодность выбранных систем для детальных исследований таких свойств водородных связей, как деформируемость, и поиска корреляций между геометрическими изменениями водородных связей, изменениями в колебательных спектрах и анизотропией сжатия кристаллических структур. Расшифрованные кристаллические структуры при различных температурах были депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

На основании дифракционных данных были рассчитаны и проанализированы параметры водородных связей (расстояние между донором и акцептором), в результате чего был найден ряд интересных особенностей. В структуре дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния сильные водородные связи O1-H1…O4' (x-1, y, z) и O1'-H1'…O4 (x+1, y, z), связывающие между собой карбоксильные группы катионов серина и оксалат-анионов, остаются практически неизменными при охлаждении, причем одна из них немного удлиняется при понижении температуры. Однако, в моногидрате гидрооксалата DL-аланиния сильные водородные связи O3-H3…O6 (x, -y+1/2, z-1/2) (связывают между собой оксалат-анионы в цепочках) и O1-H1…O1W (связывают катионы аланина с молекулами воды) не проявляют никаких аномальных эффектов при

охлаждении, слегка укорачиваясь. Такое «обычное» поведение также наблюдалось для слабых и средней силы O-H...O водородных связей в этих соединениях. Помимо этого, для того, чтобы выяснить, как соотносится сжимаемость отдельных водородных связей с деформацией структуры в целом, по изменению параметров элементарных ячеек для исследуемых кристаллов был рассчитан тензор анизотропного сжатия.

Поляризованные КР-спектры дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния и моногидрата гидрооксалата DL-аланиния были записаны в интервале температур 5 – 300 K с направлением вектора поляризации падающего и рассеянного излучения, совпадающим с кристаллографическими осями. Значительных изменений, таких как исчезновение или появление новых мод в спектрах исследуемых кристаллов не наблюдалось, что согласовывалось с отсутствием фазовых переходов, выявленным с помощью рентгеноструктурного анализа. Изменения спектров заключались в том, что в различной степени изменялись положения максимумов отдельных пиков, а также изменялась пиковая интенсивность некоторых линий. Отнесение мод было проведено на основе информации о расположении кристаллографических осей относительно граней кристалла и водородных связей, а также об изменении интенсивности интересующих нас мод при различных направлениях вектора поляризации падающего и рассеянного излучения. Такой подход позволил достоверно определить частоты колебаний ν_s(OH), относящиеся к различным типам O-H...O водородных связей.

Данные, полученные в настоящей работе по зависимости частот колебаний ν_s(OH) от длины водородной связи при изменении температуры, сравнивались с более ранними исследованиями Новака (Novak A. Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data // Structure and Bonding. – 1974. – V. 18. – P. 177–216), в которых подобные корреляции были изучены для водородных связей различной силы в различных органических, а также в неорганических веществах. Данные из работы Новака и данные, полученные в настоящей работе, сопоставлены на рисунке 1.

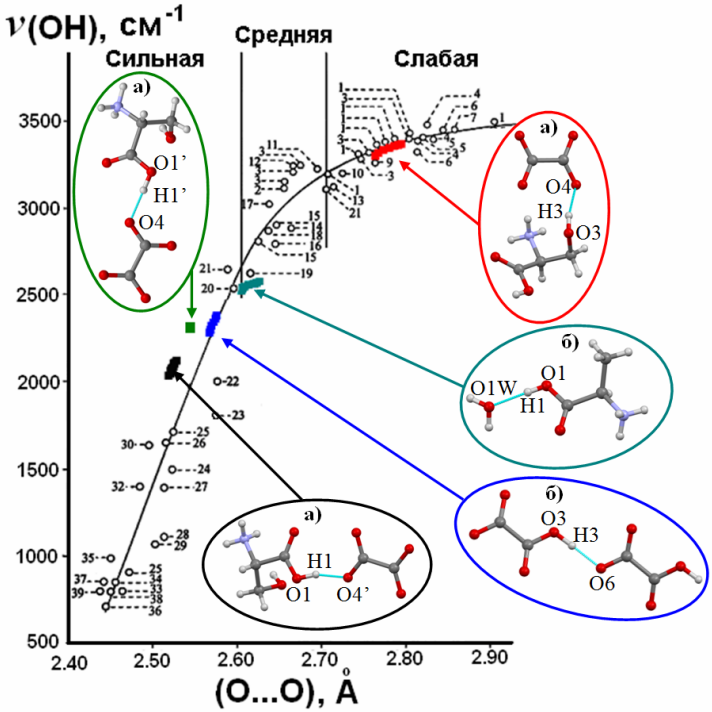

Рисунок 1. Зависимости частот валентных колебаний ν_s(OH) от длины водородной связи для некоторых соединений (данные из работы Новака), а также для некоторых водородных связей в дигидрате оксалата *бис*-DL-серинния (*а*) и моногидрате гидрооксалата DL-аланиния (*б*) при охлаждении, полученные в настоящей работе. Из работы Новака: гидраты солей (*1-6*), дигидрат щавелевой кислоты (*7*), лед VI и лед I (*8, 9*), сильные водородные связи в органических анионах (*33-38*)

В **четвертой главе** описано влияние низких температур на кристаллическую структуру и водородные связи в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой. Для него удалось не только установить свойства водородных связей при охлаждении, но и обнаружить фазовый переход. Как и в предыдущей главе, исследование проводилось в несколько этапов. На первом этапе проводилось исследование смешанного кристалла в интервале температур 100 – 300 K с помощью метода монокристального рентгеноструктурного анализа. На втором этапе данный объект исследовался с помощью метода поляризационной КР-спектроскопии, а также ДСК. Помимо того, что это единственный пример смешанного кристалла аминокислоты с глутаровой кислотой,

соединение интересно еще и тем, что в молекуле глутаровой кислоты карбоксильные группы имеют различную геометрию: в одной из них атом водорода и атом кислорода O3 находятся в *цис*-конформации, а в другой – в *транс*- (рисунок 2), что является менее выгодным вариантом, по сравнению с первым. Поэтому изначально предполагалось, что данное соединение будет либо претерпевать фазовый переход с изменением геометрии карбоксильной группы, и как следствие, сетки водородных связей, либо будет происходить миграция протона вдоль водородной связи к карбоксильной группе аминокислоты, тем самым вызывая превращение смешанного кристалла в соль, подобно тому как это ранее наблюдалось в структурах ряда других смешанных кристаллов органических молекул. Действительно, в отличие от двух предыдущих объектов, описанных в третьей главе, в этом кристалле при охлаждении происходит фазовый переход, однако по иному пути, чем предполагалось ранее.

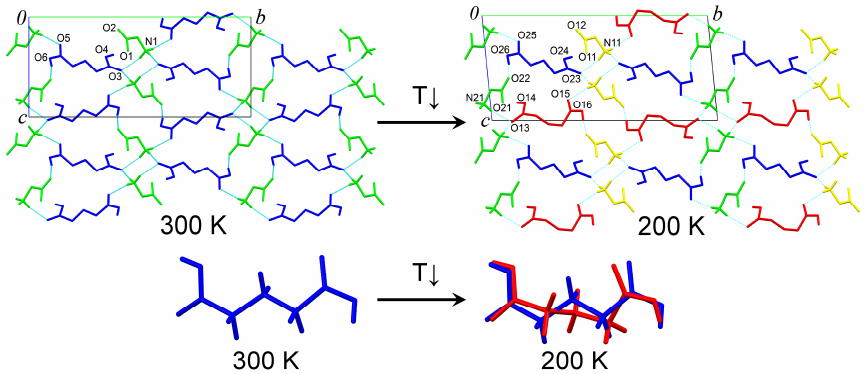

Рисунок 2. Фрагменты структур высокотемпературной (I, 300 K) и низкотемпературной (II, 200 K) фаз смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой, а также изменения конформаций молекул глутаровой кислоты

На основе анализа дифракционных данных был сделан вывод о том, что при охлаждении до 200 – 225 K происходит фазовый переход, не связанный ни с миграцией протона, ни с изменением геометрии карбоксильных групп. В процессе фазового перехода при охлаждении изменяется конформация каждой второй молекулы глутаровой кислоты, в результате чего кристаллическая система изменяется с моноклинной на триклинную ($P2_1/c \rightarrow P$-1), а также, соответственно, в два раза увеличивается число структурообразующих единиц Z' (с 1 до 2) при охлаждении (рисунок 2). В результате фазового перехода в кристалле образуется несколько доменов с различными матрицами ориентации, с

соотношением объемов примерно 3:1. Интересно отметить, что данный переход полностью обратим, что подтверждалось в отдельном дифракционном эксперименте: кристалл был проведен через точку фазового перехода путем пяти циклов нагрева/охлаждения, при этом кристалл не разрушился и в высокотемпературной фазе описывался с помощью одной матрицы ориентации.

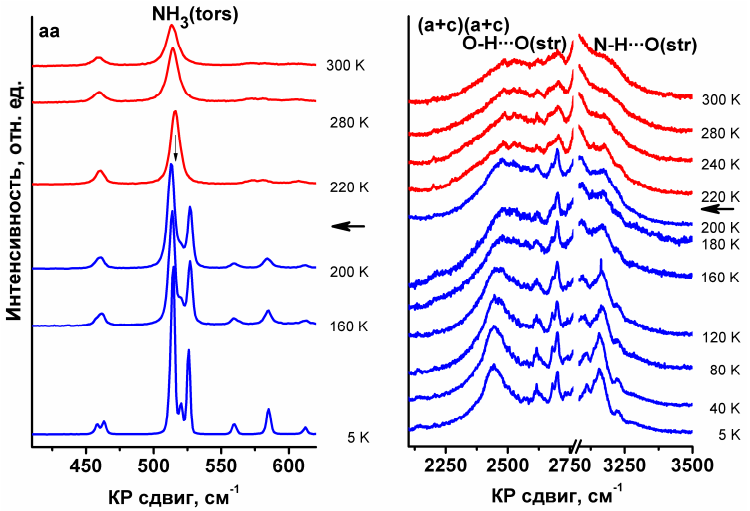

Рисунок 3. Фрагменты КР-спектров смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при низких температурах

Факт фазового перехода также подтверждается КР-спектроскопией – в частности, на спектрах хорошо заметно, что мода, соответствующая NH_3^+ торсионным колебаниям, расщепляется на две, что соответствует появлению двух независимых по симметрии аминогрупп (рисунок 3). К сожалению, в данном соединении измерить зависимость частот колебаний OH от длины водородной связи O...O было невозможно, так как длины водородных связей имеют очень близкие значения, и соответствующие моды в спектрах достоверно отнести невозможно ввиду их сильного перекрывания, даже при использовании техники поляризационных измерений (рисунок 3).

Что касается изменений водородных связей в процессе фазового перехода, то здесь необходимо отметить, что низкотемпературная фаза наследует основной мотив водородных связей высокотемпературной фазы, и при этом происходит скачкообразное изменение длин водородных связей, но не происходит разрыва исходных либо образования новых водородных связей. Таким образом, принимая во внимание изменение Z', можно

сделать вывод о том, что одной независимой по симметрии водородной связи в высокотемпературной фазе соответствуют две независимых по симметрии водородных связи в низкотемпературной фазе. Исходя из зависимости длин водородных связей от температуры, можно увидеть, что некоторые из них удлиняются в ходе фазового перехода, что особенно хорошо заметно для N-H...O связей, а в дальнейшем сжимаемость водородных связей сильно не изменяется (рисунок 4).

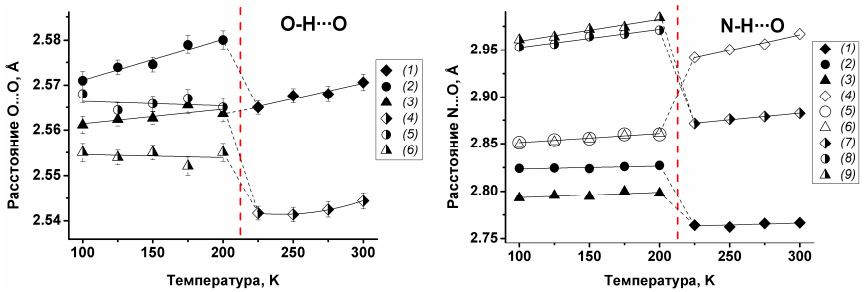

Рисунок 4. Изменение расстояний донор - акцептор в O-H...O и N-H...O водородных связях. Обозначения для O-H...O связей: 1 – O4-H4...O1 (-x, 1/2+y, 1/2-z), 2 – O14-H14...O21 (1+x, -1+y, z), 3 – O24-H24...O11 (-1+x, y, z), 4 – O6-H6...O2 (1-x, 1-y, -z), 5 – O16-H16...O12 (1-x, 1-y, 2-z), 6 – O26-H26...O22 (1-x, 2-y, 1-z). Обозначения для N-H...O связей: 1 – N1-H1A...O5, 2 – N11-H11A...O15, 3 – N21-H21A...O25, 4 – N1-H1B...O3 (1-x, -1/2+y, 1/2-z), 5 – N11-H11B...O23 (1-x, 1-y, 1-z), 6 – N21-H21B...O13 (1-x, 1-y, 2-z), 7 – N1-H1C...O3 (x, 1.5-y, 1/2+z), 8 – N11-H11C...O23, 9 – N21-H21C...O13 (x, 1+y, z)

Пятая глава описывает влияние высоких давлений на кристаллическую структуру и водородные связи в кристаллическом DL-серине для отработки методики совместного применения рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии при высоких давлениях. Данный объект был выбран, главным образом, потому, что для него было известно (исходя из ранее измеренных параметров элементарной ячейки), что до 8.6 ГПа он не претерпевает фазовых переходов, а следовательно, является хорошим объектом для изучения сжимаемости водородных связей. Помимо этого, в нем наблюдались некоторые аномалии в поведении параметров элементарной ячейки при низких давлениях, которые требовали обоснования с точки зрения поведения отдельных структурообразующих фрагментов. Для того, чтобы убедиться в достоверности тонких структурных эффектов, наблюдавшихся в данной работе для кристаллов DL-серина, для сравнения был проведен также монокристальный дифракционный эксперимент с L-серином, для которого ранее уже получали прецизионные дифракционные данные при нескольких значениях давления, которые полностью подтвердились и в

настоящей работе. Дополнительные сведения о структурных изменениях в DL-серине при высоких давлениях дал также эксперимент КР.

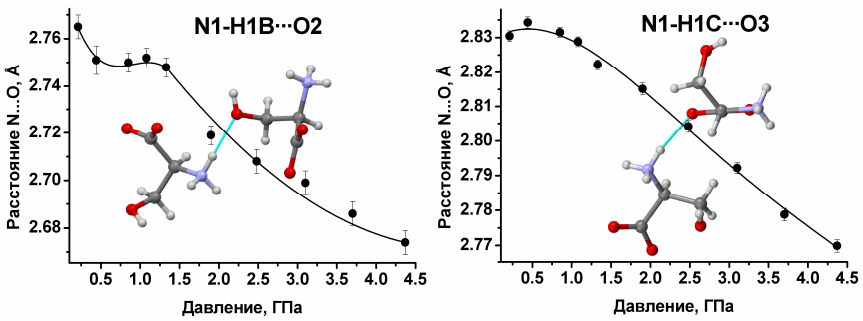

Рисунок 5. Изменения длин некоторых водородных связей в зависимости от давления. Коды симметрии: N1-H1B...O2 (1/2+x, 1/2-y, 1/2+z), N1-H1C...O3 (3/2-x, -1/2+y, 1/2-z)

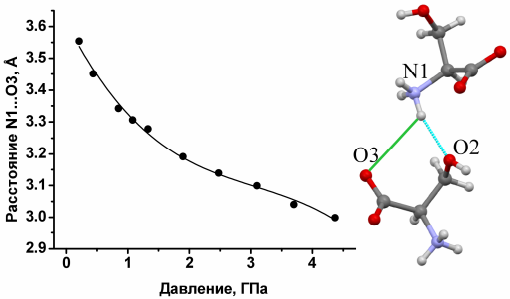

Рисунок 6. Образование новой трехцентровой водородной связи N1-H1B…(O3,O2) при уменьшении расстояния N1-H1B…O3 (1/2+x, 1/2-y, 1/2+z)

Таким образом, была расшифрована структура и записаны КР-спектры для DL-серина в диапазоне давлений 0.2 – 4.3 ГПа. На основании полученных зависимостей параметров элементарной ячейки от давления был рассчитан тензор анизотропного сжатия структуры, который согласовывался с ранее полученными данными. На основании данных о координатах атомов были рассчитаны параметры водородных связей (а именно, расстояния донор - акцептор). Как можно видеть из рисунка 5, две из водородных связей (между аминогруппой и карбоксильной группой, а также между аминогруппой и гидроксильной группой) имеют нелинейную и немонотонную зависимость длины от давления в интервале 0.4 – 1.5 ГПа. Также интересно отметить, что при повышении давления от 0 до 4.3 ГПа

наблюдается поворот карбоксильной группы серина вокруг связи C1–C2. Это приводит к значительному сокращению расстояния между атомами N1 и O3 (график зависимости приведен на рисунке 6) и появлению новой водородной связи N1-H1B…O3 (1/2+x, 1/2-y, 1/2+z). Таким образом, в структуре появляется трехцентровая водородная связь N1-H1B…(O3,O2) (рисунок 6), что было подтверждено дополнительно с помощью КР-спектроскопии. Также этот поворот карбоксильной группы может быть причиной нелинейной и немонотонной зависимости длины некоторых водородных связей от давления.

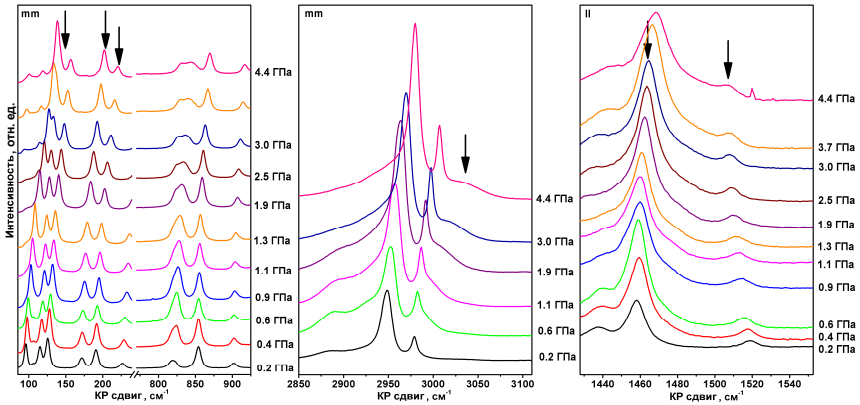

Рисунок 7. Фрагменты КР-спектров DL-серина при высоких давлениях

В КР-спектрах интересные особенности наблюдаются, в основном, в низкочастотной области, которая соответствует межмолекулярным колебаниям (фрагменты КР-спектров при некоторых давлениях приведены на рисунке 7). В частности, наблюдается перераспределение интенсивностей в двух либрационных модах 171 и 190 см$^{-1}$ (значения волновых чисел приведены для давления 0.2 ГПа), а также слияние низкочастотных мод в интервале 85 – 135 см$^{-1}$, что также подтверждает процесс изменений в межмолекулярных взаимодействиях и молекулярной геометрии, показанный с помощью дифракционного эксперимента. Что касается определения частот колебаний ν_s(OH) при разных давлениях, то сделать это достоверно для полученных данных не представляется возможным по нескольким причинам. Во-первых, частота колебаний ν_s(OH) для DL-серина должна быть около 3000 см$^{-1}$, согласно корреляции Новака, что неизбежно вызывает ее сильное перекрывание с группой мод, соответствующих различным колебаниям групп CH. Во вторых, при дальнейшем упрочнении водородной связи, возможно перекрывание соответствующей ей моды с модой, относящейся к рассеянию второго

порядка спектра алмаза (2050 – 2600 см$^{-1}$). Соответственно, в данном случае судить о межмолекулярных взаимодействиях можно только по низкочастотной области КР-спектра. Несмотря на это, рассмотрев интервал частот, соответствующий валентным колебаниям ν_s(NH), можно заметить, что появляется новая мода (3030 см$^{-1}$ при 4.3 ГПа), соответствующая колебаниям ν_s(NH), интенсивность которой увеличивается при подъеме давления – этим подтверждается образование новой трехцентровой водородной связи между аминогруппой и карбоксильной группой. Помимо этого, образование водородной связи подтверждается тем фактом, что частота моды, соответствующей антисимметричным валентным колебаниям группы CO_2 уменьшается с 1518 см$^{-1}$ до 1507 см$^{-1}$ при подъеме давления с 0.2 ГПа до 4.3 ГПа. Частота, соответствующая симметричной моде, при этом увеличивается с 1457 до 1468 см$^{-1}$ (рисунок 7). Соответственно, отсюда можно сделать вывод, что один из атомов кислорода карбоксильной группы образует водородную связь с аминогруппой, что согласуется с дифракционными данными.

Также было обнаружено изменение механизма сжатия структуры DL-серина при давлениях 2-3 ГПа: при более низких давлениях деформация определяется сжатием водородных связей внутри слоев серина; при повышении давления – сжатием водородных связей между слоями.

В ходе данных экспериментов удалось не только воспроизвести ранее описанные в литературе результаты в крайних точках по давлению, подтвердив достоверность наших данных, но и получить новые сведения о тонких эффектах в изменениях Н-связей по мере повышения давления.

В **шестой главе** описано влияние высоких давлений на кристаллические структуры и водородные связи в производных аминокислот – моногидрате гидрооксалата DL-аланиния, дигидрате оксалата *бис*-DL-сериния, смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой.

Для дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния был обнаружен фазовый переход при давлениях около 4 ГПа, который связан с разупорядочением структуры при повышении давления. Это можно было предположить исходя из КР-спектров, которые в низкочастотной области становились одинаковыми для различных поляризаций. О фазовом переходе также свидетельствует то, что кристалл при данном давлении частично разрушался и менял форму. Для подтверждения данной гипотезы был проведен монокристальный рентгеноструктурный анализ для данного кристалла, в результате которого было показано, что в результате фазового перехода в структуре наблюдается разупорядочение в плоскостях [100], причем на рисунке 8 можно видеть характерные линии, обусловленные

диффузным рассеянием на кристалле, что подтверждает наличие разупорядочения структуры, наблюдавшегося в КР-спектрах.

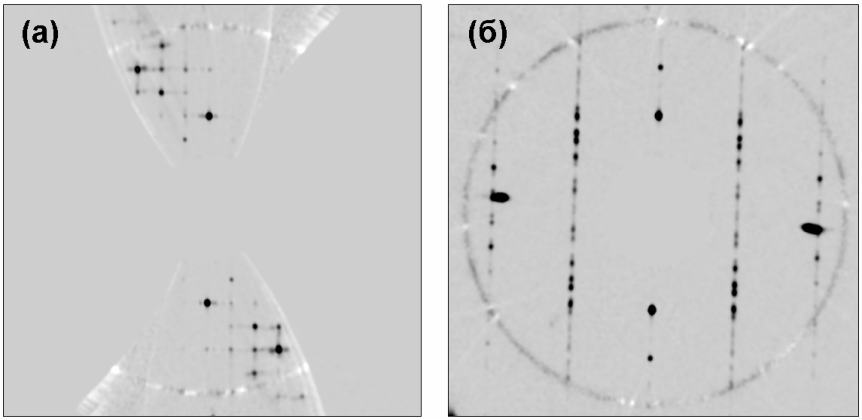

Рисунок 8. Реконструкция слоев, содержащих векторы [010] и [001] (а), [010] и [100] (б) (с началом координат в [000]) для образца дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния в ячейке с алмазными наковальнями при давлении 6.2 ГПа

В моногидрате гидрооксалата DL-аланиния также был обнаружен фазовый переход при давлении около 2 ГПа. Интересная черта данного фазового перехода заключается в том, что это переход типа монокристалл-монокристалл и при этом не изменяется пространственная группа симметрии ($P2_1/c$). Фазовый переход характеризуется тем, что происходит скачкообразное переключение водородных связей в двух независимых по симметрии фрагментах структуры с образованием трехцентровых водородных связей (рисунок 9). Интересно отметить, что зависимости от давления длин тех водородных связей, которые не вступают в образование трехцентровых связей, не имеют разрывов, в то время как параметры элементарной ячейки и длины тех водородных связей, которые участвуют в переключении, такие разрывы имеют. Интересно также отметить, что до фазового перехода наиболее жестким в структуре было направление, которое отвечает направлению фрагментов, связывающих цепи гидрооксалат-анионов между собой, а после фазового перехода – направление, отвечающее направлению вдоль самих цепей гидрооксалат-анионов (рисунок 9).

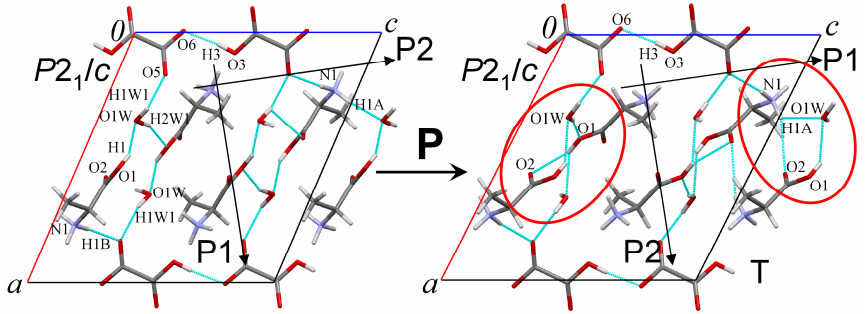

Рисунок 9. Фрагменты кристаллической структуры моногидрата гидрооксалата DL-аланиния. Направления P1 и P2 показывают наиболее жесткое и среднее по жесткости направления, соответственно

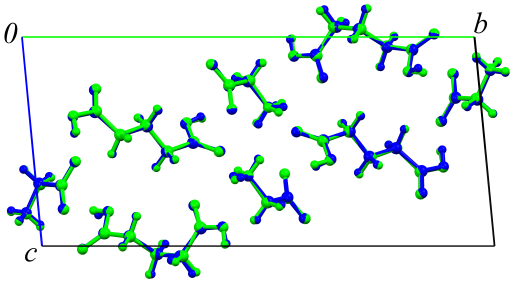

Рисунок 10. Наложение элементарных ячеек для фазы высокого давления при 0.1 ГПа и низкотемпературной фазы при 200 K

Для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой был также обнаружен фазовый переход. Было показано, что низкотемпературная фаза и фаза высокого давления для данного соединения имеют идентичные структуры (рисунок 10). Интересно отметить, что фазовые переходы как при охлаждении, так и при повышении давления протекают с образованием доменов в кристалле с различными матрицами ориентации, но сетки водородных связей при этом не разрушаются, несмотря на понижение симметрии с $P2_1/c$ до P-1 в процессе фазового перехода (рисунок 11).

В **заключении** проводится сопоставление роли водородных связей в структурных изменениях и фазовых переходах, вызываемых повышением давления и понижением температуры, во всех рассмотренных структурах, сравниваются результаты, полученные в настоящей работе и литературные данные для других систем, намечаются возможные направления развития данной работы.

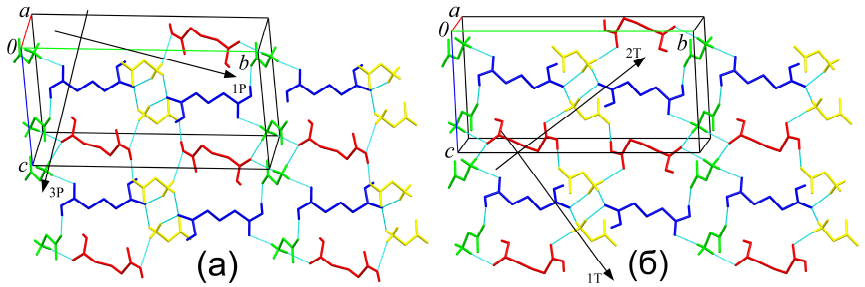

Рисунок 11. (а) – фрагмент кристаллической структуры при 0.1 ГПа, стрелками 1P и 3P показаны направления наименьшего и наибольшего сжатия структуры, соответственно; (б) – фрагмент кристаллической структуры при 200 K, стрелками 1T и 2T показаны направления наименьшего и среднего сжатия структуры, соответственно

Выводы

1. Даже в отсутствие структурных фазовых переходов, изменения расстояний между донором и акцептором в некоторых водородных связях в структурах исследованных соединений (дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния (I), моногидрата гидрооксалата DL-аланиния (II)), смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой (III), L- и DL-серина (IV) и (V)) при изменении температуры и давления не линейны, нередко не монотонны и зависят не только от характеристик связи в кристалле при нормальных условиях, но и от кристаллического окружения.
2. При повышении давления обнаружены фазовые переходы для структур (I), (II), (III), и подтвержден фазовый переход для (IV). В структуре (I) фазовый переход характеризуется разупорядочением структуры, в структуре (II) – переключением водородных связей без изменения пространственной группы кристалла, в структуре (III) обнаружено, что фаза высокого давления совпадает с низкотемпературной фазой. Подтверждена структура фазы высокого давления для (IV), опубликованная ранее. В объекте (V) обнаружено образование новой трехцентровой водородной связи, а также изменение механизма сжатия при повышении давления.
3. Зависимость частот валентных колебаний ν_s(OH) от расстояния между донором и акцептором в H-связи для исследованных соединений I и II, в целом, удовлетворительно ложится на ранее опубликованную кривую, известную в литературе как «корреляция Новака». Для коротких водородных связей расхождение полученных экспериментальных данных и прогноза корреляции Новака более значительно.

4. При повышении давления (I) и (II) претерпевают фазовые переходы; таким образом, наличие сильных водородных связей в структуре не гарантирует высокую устойчивость структуры по отношению к внешнему воздействию (в сравнении с (V)).
5. При повышении гидростатического давления возможно возникновение разупорядочения структуры, несмотря на сохранение целостности кристалла, как это было показано на примере (I).
6. При повышении давления (0.1 ГПа) и при охлаждении (200 K) в структуре (III) происходит фазовый переход без разрушения каркаса водородных связей. Низкотемпературная фаза и фаза высокого давления имеют одинаковую структуру.

Благодарности

Автор в первую очередь выражает благодарность научному руководителю – д.х.н., проф. Е.В. Болдыревой за рациональное научное руководство кандидатской диссертационной работой, поддержку и неоценимую помощь, оказываемую на протяжении всей работы.

Автор благодарит д.х.н. Б.А. Колесова за помощь в освоении методики КР-спектроскопии, д.х.н., проф. Е.В. Болдыреву, к.х.н. Т.Н. Дребущак, к.х.н. В.С. Минькова и к.х.н. Н.А. Туманова за помощь в освоении методов рентгеновской дифракции, в том числе - при низких температурах и высоких давлениях. Автор выражает благодарность сотрудникам станции СИ BM01A (ESRF, Гренобль, Франция), а также д.х.н., проф. Е.В. Болдыревой, к.х.н. В.С. Минькову и к.х.н. Н.А. Туманову за помощь в подготовке эксперимента на данной станции и в освоении методики. Автор также благодарит к.х.н. В.А. Дребущака за проведение эксперимента ДСК для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой, и Е.А. Лосева за синтез смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой.

Кроме того, автор выражает благодарность всем сотрудникам кафедры химии твердого тела Новосибирского государственного университета и группы №15 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН за плодотворное сотрудничество и дружественную атмосферу в коллективе. Также автор выражает отдельную благодарность следующим сотрудникам, тем или иным образом способствовавшим развитию настоящей работы: акад. РАН, д.х.н. В.В. Болдыреву, д.х.н. Ю.В. Серёткину, к.х.н. Ю.А. Чесалову, А.Ф. Ачкасову, Е.Ф. Ачкасовой, А.П. Поляковой.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. DL-alaninium semi-oxalate monohydrate // Acta Crystallographica, Section C. – 2011. – V. 67. – N 2. – P. o47–o51.
2. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – N 28. – P. 13106–13116.
3. Losev E.A., Zakharov B.A., Drebushchak T.N., Boldyreva E.V. Glycinium semi-malonate and glycine-glutaric acid co-crystal. New structures with short O-H...O hydrogen bonds // Acta Crystallographica, Section C. – 2011. – V. 67. – N 8. – P. o297–o300.
4. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Effect of pressure on crystalline L- and DL-serine: revisited by a combined single-crystal X-ray diffraction at a laboratory source and polarized Raman spectroscopy study // Acta Crystallographica, Section B. – 2012. – V. 68. – N 3. – P. 275–286.
5. Zakharov B.A., Losev E.A., Kolesov B.A., Drebushchak V.A., Boldyreva E.V. A low-temperature phase transition in glycine – glutaric acid co-crystals studied by single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry // Acta Crystallographica, Section B. – 2012. – V. 68. – N 3. – P. 287–296.
6. Zakharov B.A., Achkasov A.F. A compact device for loading diamond anvil cells with low boiling pressure transmitting media // Journal of Applied Crystallography. – 2013. – V. 46. – N 1. – P. 267–269.
7. Zakharov B.A., Losev E.A., Boldyreva E.V. Polymorphism of “glycine - glutaric acid” co-crystals: the same phase at low temperatures and high pressures // CrystEngComm. – 2013. – V. 15. – N 9. – P. 1693–1697.
8. Захаров Б.А., Колесов Б.А. Исследование свойств водородных связей в кристаллах гидратов солей аминокислот // Сборник тезисов XLVIII Международной научной студенческой конференции. – 10-14 апреля 2010, Новосибирск. – С. 182.
9. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Crystallization of amino-acid salts with short hydrogen bonds and their properties at low temperatures // Abstracts of The International School of Crystallization 2010. – May 24-28, 2010, Granada, Spain. – P. 112.
10. Захаров Б.А., Колесов Б.А., Болдырева Е.В. Исследование динамики сильных водородных связей в кристаллических солях аминокислот при низких температурах // Сборник тезисов XV Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – 14-18 июня 2010, Петрозаводск. – С. 66.
11. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Investigation of hydrogen bonds at low temperatures using polarized Raman spectroscopy and

single-crystal X-ray diffraction // Acta Crystallographica, Section A, Abstracts of 26th European Crystallographic Meeting. – August 29 – September 2, 2010, Darmstadt, Germany. – V. 66. – P. s239–s240.
12. Захаров Б.А., Колесов Б.А., Болдырева Е.В. Исследование влияния низких температур и высоких давлений на водородные связи в кристаллах DL-серина и его оксалата // Сборник тезисов XLIX Международной научной студенческой конференции. – 16-20 апреля, 2011, Новосибирск. – С. 177.
13. Захаров Б.А., Колесов Б.А., Болдырева Е.В. Изменения в структуре кристаллического DL-серина при давлениях до 4.3 ГПа // Сборник тезисов VI Национальной кристаллохимической конференции. – 1-4 июня, 2011, Суздаль. – С. 191.
14. Захаров Б.А., Туманов Н.А., Лосев Е.А., Миньков В.С., Михайленко М.А., Шикина Н.Е., Болдырева Е.В., Колесов Б.А. Кристаллохимия смешанных кристаллов аминокислот с дикарбоновыми кислотами // Сборник тезисов VI Национальной кристаллохимической конференции. – 1-4 июня 2011, Суздаль. – С. 96.
15. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Influence of non-ambient conditions on crystals of DL-serine and it's oxalate // Abstracts of the Workshop 2 "Current Research on Molecular Structures and Chemical Properties – A Young Perspective" at the XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. – 22-30 August, 2011, Madrid, Spain. – WO 02. – P. I.
16. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Structural changes in DL-serine under hydrostatic pressure up to 4.3 GPa // Acta Crystallographica, Section A, Abstracts of the XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. – 22-30 August, 2011, Madrid, Spain. – V. 67. – P. C274–C275.
17. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy // 18th PCGG Workshop "Hydrogen Bonds Between the Disciplines". –September 11-12, 2011, Goettingen, Germany. – T08.
18. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Changing in Hydrogen Bonds of DL-serine Under Pressure (Up To 4.3 GPa) // 18th PCGG Workshop "Hydrogen Bonds Between the Disciplines". –September 11-12, 2011, Goettingen, Germany. – P06.
19. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy // XIX. International Conference on "Horizons in Hydrogen

Bond Research". –September 12-17, 2011, Goettingen, Germany. – P-4. – P004.
20. Zakharov B.A., Boldyreva E.V., Kolesov B.A. X-ray diffraction and spectroscopic study of selected amino acids and their derivatives at extreme conditions – high pressures and low temperatures // Abstracts of 20th Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK). – 12-15 March, 2012, Munich, Germany. – MS07-P07.
21. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy // Abstracts of 12th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry PhandTA 12. – 06-09 May 2012, Graz, Austria. – P. 78.
22. Arkhipov S., Zakharov B., Boldyreva E. Crystallization and structures of L-serine co-crystals // Abstracts of 12th International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry PhandTA 12. – 06-09 May 2012, Graz, Austria. – P. 95.
23. Zakharov B., Kolesov B., Losev E., Boldyreva E. X-ray diffraction and spectroscopic study of selected complexes of amino acids with carboxylic acids at high pressures and low temperatures // Acta Crystallographica, Section A, Abstracts of 27th European Crystallographic Meeting. – 06-11 August 2012, Bergen, Norway. – MS 41-05. – P. s112.
24. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Influence of high pressure on crystalline serine and it's oxalate dihydrate // Abstracts of 50th European High Pressure Research Group Meeting. – 16-21 September 2012, Thessaloniki, Greece. – P68, P. 188.
25. Zakharov B., Kolesov B., Boldyreva E. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: Combining variable temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy // Abstracts of VIII International Voevodsky Conference – Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes. – 15-19 July 2012, Novosibirsk, Russia. – P. 163.
26. Zakharov B., Kolesov B., Boldyreva E. Influence of high pressures on crystals of DL-serine and *bis*(DL-serinium) oxalate dihydrate // Abstracts of VIII International Voevodsky Conference – Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes. – 15-19 July 2012, Novosibirsk, Russia. – P. 164.

Подписано в печать 12.03.2013
Формат 60x84x1/16.
Тираж 100 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2