

A 01.04.07  
П-311

ՀՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԿԵՐԱՌԱԿԱՆ ՊՐՈՔԼԵՄՆԵՐԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ ՀԱՅՎ ԱՐԱՄԻ

Լ-ՀԻՍՏԻԴԻՆԻ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՈՉ ԳԾԱՅԻՆ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ  
ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Ա.04.07 - "Կոնդենսացված վիճակի ֆիզիկա" մասնագիտությամբ  
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի  
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ԵՐԵՎԱՆ 2009

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНЫХ ПРОБЛЕМ ФИЗИКИ

ПЕТРОСЯН АЙК АРАМОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ L-ГИСТИДИНА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук по специальности  
01.04.07-Физика конденсированного состояния

ЕРЕВАН 2009

Ատենախոսության թեման հաստատվել է  
ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական պրոբլեմների ինստիտուտում

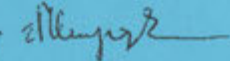
Գիտական ղեկավար՝  
Ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու Ա.Կ. Արանեսյան

Պաշտոնական ընդիմախոսներ՝  
Ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր Վ.Վ. Հարությունյան  
Ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու Լ.Հ. Հովհաննիսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկական հետազոտությունների  
ինստիտուտ

Պաշտպանությունը կայանալու է 2009թ. ապրիլի 17-ին ժամը 16<sup>00</sup>-ին  
ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական պրոբլեմների ինստիտուտում գործող 021  
մասնագիտական խորհրդի նիստում:  
Հասցեն՝ 0014, Երևան, Հր.Ներսիսյան փ., 25:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՖԿՊԻ գրադարանում:  
Սեղմագիրն առաքված է 2009թ. մարտի 16-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար՝   
Ֆիզմաթ. գիտ. թեկնածու Մ.Հ. Մարգարյան

Тема диссертации утверждена в Институте прикладных проблем физики НАН РА

Научный руководитель:  
кандидат физ.-мат. наук А.К. Атанесян


Официальные оппоненты:  
доктор физ.-мат. наук В.В. Арутюнян  
кандидат физ.-мат. наук Л.А. Оганесян

Ведущая организация: Институт физических исследований НАН РА

Защита диссертации состоится 17-го апреля 2009г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании  
специализированного совета 021 в Институте прикладных проблем физики НАН РА  
по адресу: 0014, Ереван, ул. Гр. Нерсисяна, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИППФ НАН РА.

Автореферат разослан 16-го марта 2009г.

Ученый секретарь специализированного совета,  
кандидат физ.-мат. наук  М.А. Саргсян



1282-2009

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы.

В последние годы проводятся интенсивные работы по поиску новых нелинейно-оптических (НЛО) материалов среди гибридных или, так называемых, полуюрганических кристаллов, которые могут сочетать положительные качества как неорганических, так и органических молекулярных кристаллов. Важное место среди полуюрганических кристаллов занимают соли оптически активных аминокислот. Пристальное внимание к ним было привлечено после обнаружения китайскими учеными в 1983г НЛО свойств L-аргинина фосфата моногидрата (L-Arg.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O), который имел ряд преимуществ по сравнению с нашедшим широкое применение кристаллом дигидрофосфата калия KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP). Кристаллы солей оптически активных аминокислот имеют ряд привлекательных сторон. Из-за оптической активности аминокислот все их соли кристаллизуются в нецентросимметричных группах, что является необходимым условием проявления НЛО свойств. Благодаря ионному характеру связей эти кристаллы могут быть выращены из водного раствора, имеют достаточно хорошие механические свойства, термическую стабильность и теплопроводность. Отсутствие сопряженных связей обеспечивает прозрачность в ультрафиолетовой области спектра, а наличие карбоксилатных и аминогрупп, благодаря водородным связям между ними, способствует переносу заряда и соответственно повышает нелинейность. В последующие годы был проведен систематический поиск новых солей L-аргинина.

В 1995г большой группой исследователей из США (Marcy H.O., et al., Optics letters, 20, 252-254) было сообщено об обнаружении нового НЛО кристалла L-гистидина тетрафторбората (L-His.NBF<sub>4</sub>), который по данным авторов превосходит по своим свойствам L-Arg.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Как и можно было ожидать, этот кристалл привлек внимание исследователей. Однако систематических исследований по поиску новых солей L-гистидина, а также исследованию ранее известных, но не исследованных в качестве НЛО материалов, не было выполнено. Между тем подобно солям L-аргинина, здесь также можно было ожидать, что систематический поиск новых солей L-гистидина, а также исследование некоторых известных солей может выявить НЛО материалы, представляющие практический интерес.

**Цель работы.** Цель, которая была поставлена в настоящей работе, состояла в выявлении, получении и исследовании новых НЛО кристаллов на основе солей L-гистидина, а также в исследовании некоторых известных солей, которые ранее не исследовались в качестве НЛО материалов.

**Выбор объектов и основные задачи.** В соответствии с поставленной целью основными задачами работы являлись:

- 1) Исследование ранее не изученных систем L-His+HF+H<sub>2</sub>O, L-His+HBr+H<sub>2</sub>O и сравнение со свойствами кристаллов из ранее исследованной системы L-His+HCl+H<sub>2</sub>O, а также систем L-His+HIO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+CF<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>O и L-His+D-винная кислота+H<sub>2</sub>O.

2) Более детальное исследование некоторых систем, из которых уже были получены кристаллические соли L-гистидина (L-His+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HBF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HClO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HCOOH+H<sub>2</sub>O, L-His+H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O), для определения их нелинейно-оптической активности и выяснения возможности получения новых кристаллов из этих систем.

3) Исследование кристалла L-нитрогистидина моногидрата для определения влияния нитрогруппы на нелинейно-оптические и спектроскопические свойства L-гистидина.

#### Научная новизна.

1. Впервые были исследованы системы L-His+HF+H<sub>2</sub>O, L-His+HBr+H<sub>2</sub>O, L-His+HIO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+CF<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>O и L-His+D-винная кислота+H<sub>2</sub>O и обнаружены следующие 10 солей: L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.2HF, L-His.3HF, L-His.HBr.H<sub>2</sub>O, L-His.2HBr (монклинная и ромбическая фазы), L-His.HIO<sub>3</sub> (в виде порошка), L-His.CF<sub>3</sub>COOH, 2L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O. [1, 2, 6]
2. Из ранее исследованных систем L-His+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HBF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HClO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HCOOH+H<sub>2</sub>O, L-His+H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, обнаружены следующие 13 солей: L-His.HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, L-His.2HNO<sub>3</sub>, L-His.2HBF<sub>4</sub> (α, β-фазы), 2L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, L-His.HCOOH, 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (α, β, γ-фазы), L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (β-фаза в виде порошка), L-His.2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, L-His.2H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Для сравнения отметим, что ранее из этих систем были получены следующие 7 солей: L-His.HNO<sub>3</sub>, L-His.HBF<sub>4</sub>, L-His.HClO<sub>4</sub>, L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.1.5H<sub>2</sub>O, L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, L-His.2HCOOH, L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. [1, 2, 6-8]
3. Впервые определены кристаллические структуры 11 из них, полученных в виде монокристаллов. [2, 6-8]
4. Впервые в качестве НЛО материалов были исследованы полученные нами новые соли L-гистидина, 9 ранее известных кристаллов солей L-гистидина, а также кристалл L-нитрогистидина моногидрата. [9, 10]

#### Научная и практическая ценность.

- 1) Выявление новых солей L-гистидина, исследование их методами колебательной спектроскопии и определение их кристаллической и молекулярной структуры представляет значительный научный интерес в области исследования солей аминокислот и, в частности, L-гистидина.
- 2) Выявленные нелинейно-оптические материалы: L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.2HF, L-His.HClO<sub>4</sub>, 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O и L-нитрогистидин моногидрат, нелинейность которых выше чем у применяющегося на практике кристалла KDP, представляют интерес для практического применения.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на:

- 1) Конференции "Лазерная физика-2002", 15-18 октября 2002, Ереван-Аштарак, Армения.
- 2) Конференции "Лазерная физика-2003", 14-17 октября 2003, Аштарак, Армения.
- 3) 14-ой Международной конференции по росту кристаллов (ICCG-14), 9-13 августа 2004г, Гренобль, Франция.
- 4) Конференции "Лазерная физика-2005", 11-14 октября 2005, Аштарак, Армения.
- 5) Конференции "Лазерная физика-2007", 9-12 октября 2007, Аштарак, Армения.
- 6) Конференции "Лазерная физика-2008", 14-17 октября 2008, Аштарак, Армения.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 8 статьях и двух тезисах международной конференции по росту кристаллов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, перечня основных результатов и списка литературы. Общий объем диссертации (139 стр.) включает 32 таблицы, 68 рисунков и 169 наименований цитируемой литературы.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении показана актуальность проблемы, указана цель работы, сформулированы основные задачи, методы использованные для их решения, указана структура диссертации и приведены основные результаты полученные в работе.

Первая глава представляет собой краткий обзор литературы. В параграфе 1.1 рассмотрены квадратичные нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптические материалы. Рассмотрены основные нелинейно-оптические материалы: неорганические, органические и гибридные полуорганические кристаллы, их положительные и отрицательные стороны. Среди полуорганических НЛО материалов важное место занимают соли оптически активных солей аминокислот. После обнаружения в 1983г перспективных свойств L-аргинина фосфата моногидрата (L-Arg.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) в последующие годы наиболее подробно были исследованы НЛО материалы на основе солей L-аргинина. Обнаружение в 1995г НЛО свойств тетрафторбората L-гистидина (L-His.HBF<sub>4</sub>) указывало на перспективность более подробного исследования в качестве НЛО материалов также солей L-гистидина, которое однако отсутствовало в литературе. На основе этого сформулирована основная цель работы. В параграфе 1.2 рассмотрен L-гистидин и известные его кристаллические соли. В виде таблицы приведены 28 известные соли L-гистидина, их симметрии и механизмы образования. В выводах из литературного обзора (1.3) конкретизированы основные задачи, вытекающие из

поставленной цели и известных в литературе данных.

Во второй главе указаны использованные методы и материалы.

**Получение образцов.** Соли L-гистидина, образующиеся при взаимодействии с кислотами, обычно получают из водных растворов. Механизм взаимодействия заключается в передаче протона (или протонов) от кислоты к гистидину. Определение условий получения солей сводится к определению условий их кристаллизации. Наиболее важными факторами являются: стехиометрическое отношение, температура, скорость кристаллизации, наличие примесей. Стехиометрическое отношение определяет состав получаемых солей. Наряду со стехиометрическим отношением температура определяет условия образования безводных солей и кристаллогидратов различного состава. Образование полиморфных модификаций может зависеть от всех вышеуказанных факторов.

**Идентификация и характеристика.** Основным методом для идентификации фаз, получаемых при кристаллизации, служил метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Спектры снимались по методике суспензий в вазелиновом масле, а также по методике нарушенного внутреннего отражения. Для дальнейшего исследования использовались также методы комбинационного (рамановского) рассеяния, ядерного магнитного резонанса, термического анализа. Для регистрации спектров использовались современные спектрометры с фурье-преобразованием.

**Определение структуры кристаллов.** Для образцов, полученных в виде качественных монокристаллов, определялась кристаллическая и молекулярная структуры. Использовался автоматический дифрактометр CAD-4 Enraf-Nonius и комплекс программ для определения (SHELXS97) и уточнения (SHELXT97) структур.

**Определение НЛО свойств.** Для определения НЛО активности использовался метод порошка на прохождение. В качестве образца сравнения использовался KDP. Собрана также экспериментальная установка, использующая более точный метод нелинейного внутреннего отражения, который однако целесообразно применять для образцов с достаточно высокой нелинейностью.

В главах 3-5 изложены результаты проведенных исследований.

### Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ L-ГИСТИДИНА С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

**Параграф 3.1** посвящен исследованию галогенидов. Ранее были исследованы кристаллы хлоридов. Исследование системы L-His+HBr+H<sub>2</sub>O показало, что в этой системе образуются кристалл L-His.HBr.H<sub>2</sub>O и две кристаллические модификации (моноклинная и ромбическая) соединения состава L-His.2HBr. На рис.1 показана независимая часть элементарной ячейки (эл.яч.) L-His.HBr.H<sub>2</sub>O (пр.гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>). Из рисунка видно, что кристалл образуется по механизму L-His<sup>+</sup>.Br<sup>-</sup>.H<sub>2</sub>O. В однозарядном катионе L-His<sup>+</sup> карбоксильная группа (COOH) депротонирована, имеется отрицательно заряженная карбоксилатная группа COO<sup>-</sup>, положительно заряженная протонированная N(1)H<sub>3</sub><sup>+</sup> группа, которая образовалась за счет протона COOH

группы, и положительно заряженная имидазольная группа, которая образовалась в результате протонирования атома азота N(2) за счет протона кислоты HBr. Характерной особенностью кристаллической структуры солей гистидина с однозарядным катионом является взаимодействие катионов между собой посредством водородных связей, из-за наличия отрицательно заряженной карбоксилатной группы COO<sup>-</sup> и положительно заряженных, протонированных аминогруппы и имидазольного кольца.

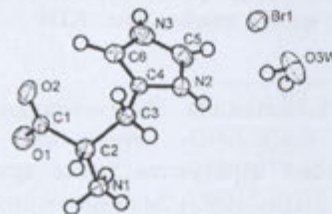


Рис.1. Независимая часть эл. яч. L-His.HBr.H<sub>2</sub>O.

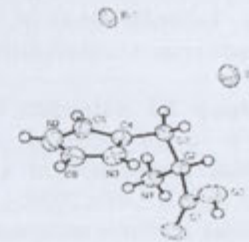


Рис.2. Независимая часть эл. яч. ромбической фазы L-His.2HBr.

Кристаллы обеих модификаций L-His.2HBr образуются по механизму двухзарядного катиона L-His<sup>2+</sup>.2Br<sup>-</sup>. На рисунке 2 показана независимая часть эл.яч. ромбической фазы L-His.2HBr. Катион L-His<sup>2+</sup> образуется в результате дополнительного протонирования карбоксилатной группы с образованием нейтральной COOH группы за счет протона второй молекулы HBr. Спектроскопическим признаком наличия катиона L-His<sup>2+</sup> является полоса поглощения в области 1700 см<sup>-1</sup> и выше, обусловленная валентным колебанием C=O связи COOH группы. В случае L-His<sup>+</sup> в колебательном спектре наблюдаются полосы поглощения ниже 1700 см<sup>-1</sup> и в области 1400 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентным асимметричным и симметричным колебанием COO<sup>-</sup> соответственно. Характерной особенностью кристаллической структуры солей гистидина с двухзарядным катионом является отсутствие взаимодействия катионов между собой. Нами были получены также ранее известные кристаллы L-His.HCl.H<sub>2</sub>O, L-His.2HCl (моноклинная и ромбическая фазы). Сравнение колебательных спектров и структурных данных показывает, что кристаллы, образующиеся в системах L-His+HBr+H<sub>2</sub>O и L-His+HCl+H<sub>2</sub>O, изоструктурны. Наибольшую НЛО активность проявляют моноклинные фазы L-His.2HCl и L-His.2HBr, однако при перекристаллизации эти модификации переходят в ромбические, которые почти не проявляют НЛО активности. Кристалл L-His.HBr.H<sub>2</sub>O был независимо от нас получен другими авторами, которые однако прошли мимо обнаружения L-His.2HBr.

Из системы L-His+HF+H<sub>2</sub>O нами получены кристаллы L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.2HF и L-His.3HF. Определены структуры L-His.HF.2H<sub>2</sub>O и L-His.2HF. Несмотря на некоторое подобие, эти кристаллы не изоструктурны кристаллам из двух предыдущих систем. Соединение L-His.HF.2H<sub>2</sub>O кристаллизуется в той же пространственной группе и по тому же механизму, однако из-за различного

числа молекул кристаллизационной воды оно не изоструктурно соответствующим хлориду и бромиду. Кристалл L-His.2HF образуется по тому же механизму, что и соответствующие хлориды и бромиды, но также неизоструктурен им (с пр.гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2). Схемы водородных связей в них различны, что отражается в значительном отличии их колебательных спектров. Структуру кристалла L-His.3HF определить не удалось, однако из ИК спектра следует, что гистидин присутствует в виде однозарядного катиона, что позволяет предложить механизм его образования L-His<sup>+</sup>·(F-H...F<sup>-</sup>...H-F). НЛО активность L-His.HF.2H<sub>2</sub>O и L-His.2HF вдвое выше чем KDP и они представляют практический интерес.

**Параграф 3.2** посвящен нитратам L-гистидина. Из литературы было известно о существовании кристалла L-His.HNO<sub>3</sub>. Результаты наших исследований показали, что в этой системе образуются также кристаллы L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и L-His.2HNO<sub>3</sub>. Кристалл L-His.2HNO<sub>3</sub> был независимо от нас получен также другими авторами и определена его структура. Нами определена структура L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Все три кристалла этой системы кристаллизуются в пр.гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. На рис.3 показано расположение молекул и водородные связи в структуре L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

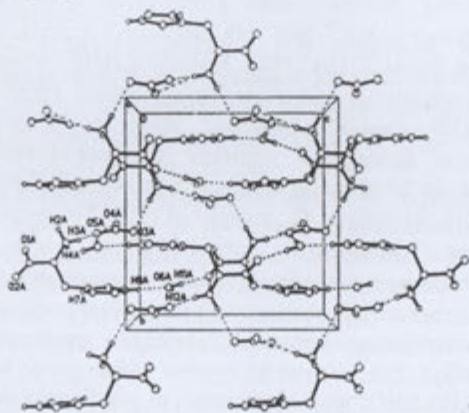


Рис.3. Расположение молекул и водородные связи в структуре L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

Также исследованы колебательные спектры и определена НЛО активность всех трех кристаллов. На рис. 4 в качестве примера показан ИК спектр L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, а на рис.5 рамановский спектр того же кристалла. Полосы поглощения при 3408 и 3331 см<sup>-1</sup> и линия рассеяния при 3407 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям кристаллизационной воды. В спектре безводного образца эти полосы отсутствуют. В колебательных спектрах солей гистидина валентные колебания C-H связей имидазольного кольца проявляются в виде узких полос поглощения и достаточно интенсивных линий рассеяния в области 3100-3200 см<sup>-1</sup>.

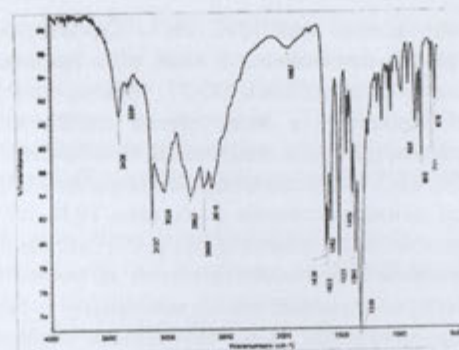


Рис.4. ИК спектр L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

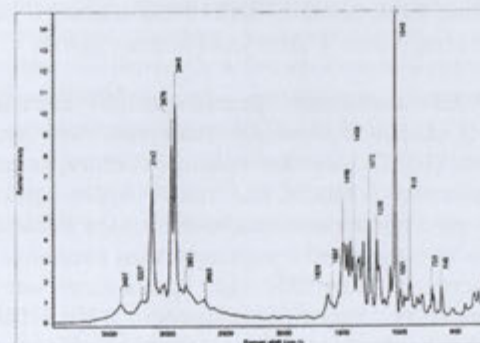


Рис.5. Рамановский спектр L-His.HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

На рис. 4,5 эти колебания проявляются при 3132 см<sup>-1</sup> и 3142 см<sup>-1</sup> соответственно. Валентные колебания CH и CH<sub>2</sub> групп проявляются в виде характерных интенсивных линий в раман-спектрах. На рис.5 они проявляются при 2976 см<sup>-1</sup> и 2946 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания N-H связей проявляются в виде интенсивных полос в ИК спектре и относительно малоинтенсивны в раман-спектрах.

Наиболее низкочастотные пики при 2688 см<sup>-1</sup> и 2616 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям N-H связей имидазольного кольца, образующих наиболее сильные водородные связи. Полоса при 1957см<sup>-1</sup>, отсутствующая в спектре рассеяния, относится к комбинационному тону. Сильные полосы поглощения при 1636 см<sup>-1</sup> и 1622 см<sup>-1</sup> относятся к асимметричному валентному колебанию COO<sup>-</sup> группы и асимметричному деформационному колебанию NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группы. В рамановском спектре эти колебания проявляются в виде линии при 1628 см<sup>-1</sup>. Пик поглощения при 1592 см<sup>-1</sup> относится к деформационному колебанию кристаллизационной воды. В спектре безводного образца этот пик отсутствует, что подтверждает его отнесение. В рамановском спектре это колебание

проявляется в виде плеча при  $1597\text{ см}^{-1}$ . Симметричное деформационное колебание  $\text{NH}_3^+$  группы проявляется в виде пика поглощения при  $1523\text{ см}^{-1}$ , а симметричное валентное колебание  $\text{COO}^-$  группы при  $1409\text{ см}^{-1}$ . Нитрат-ион проявляется в ИК спектре в виде очень сильной полосы поглощения, обусловленного асимметричным валентным колебанием. На рис. 4 эта полоса находится при  $1339\text{ см}^{-1}$ . В рамановском спектре ион  $\text{NO}_3^-$  проявляется в виде очень интенсивной линии рассеяния в области  $1040\text{-}1050\text{ см}^{-1}$ , обусловленная симметричным валентным колебанием. На рис.5 она находится при  $1049\text{ см}^{-1}$ . В раман-спектре безводного образца эта линия проявляется при  $1042\text{ см}^{-1}$ , а в спектре  $\text{L-His}\cdot 2\text{HNO}_3$ , образующегося по механизму  $\text{L-His}^{2+}\cdot 2\text{NO}_3^-$ , при  $1046\text{ см}^{-1}$ . Все три кристалла проявляют НЛО активность порядка KDP. Наибольший интерес из них представляет  $\text{L-His}\cdot \text{HNO}_3$ , который может быть выращен в виде объемных кристаллов и устойчив при обычных условиях. Кристаллы  $\text{L-His}\cdot \text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  при долгом стоянии выветриваются и поверхность их становится матовой. Кристаллы  $\text{L-His}\cdot 2\text{HNO}_3$ , наряду с тем, что имеют более низкую нелинейность, растут в виде удлиненных призм.

**Параграф 3.3** посвящен рассмотрению систем  $\text{L-His}+\text{HBF}_4+\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L-His}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L-His}+\text{HIO}_3+\text{H}_2\text{O}$ . Известно, что соли тетрафторборной ( $\text{HBF}_4$ ) и хлорной ( $\text{HClO}_4$ ) кислот являются изоструктурными. Поэтому мы ожидали, что кристалл  $\text{L-His}\cdot \text{HClO}_4$ , также будет проявлять высокие НЛО свойства. Кроме того представлялось интересным исследование возможности получения из этих систем солей с двухзарядным катионом. Нами впервые было указано, что в системе  $\text{L-His}+\text{HBF}_4+\text{H}_2\text{O}$  кроме ранее полученного соединения  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$  существует также соединение  $\text{L-His}\cdot 2\text{HBF}_4$  с двухзарядным катионом. Однако получить аналогичное соединение из системы  $\text{L-His}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$  не удалось. Хотя кристаллы  $\text{L-His}\cdot 2\text{HBF}_4$  проявляют высокую НЛО активность, оказалось, что со временем они переходят в другую модификацию, теряя прозрачность. Соединение  $\text{L-His}\cdot 2\text{HBF}_4$  трудно кристаллизуется. По этой причине нам не удалось получить монокристаллы  $\text{L-His}\cdot 2\text{HBF}_4$  хорошего качества и определить его структуру. Однако кристаллы  $\text{L-His}\cdot \text{HClO}_4$  можно вырастить также легко как и  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$  и они проявляют такую же высокую НЛО активность. Как и ожидалось, внешний вид кристаллов  $\text{L-His}\cdot \text{HClO}_4$  оказался таким же как и кристаллов  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$ , в виде призм, наиболее развитая грань которой имеет вид трапеции или треугольника. Было замечено, что при выращивании кристаллов  $\text{L-His}\cdot \text{HClO}_4$ , иногда наблюдается нежелательное возникновение микроорганизмов. Мы нашли, что этого можно избежать, добавляя в раствор небольшое (1%) количество  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$ , обладающего сильным бактерицидным действием. Кристаллы  $\text{L-His}\cdot \text{HClO}_4$ ,  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$ , а также обе модификации  $\text{L-His}\cdot 2\text{HBF}_4$  исследованы нами методами ИК и раман-спектроскопии. Оказалось, что опубликованные в литературе ИК спектры  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$ , снятые методом таблетки с  $\text{KBr}$ , в большинстве представляют собой спектр смеси  $\text{L-His}\cdot \text{HBr}\cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KBF}_4$  в результате ионного обмена при приготовлении таблетки.

Взаимодействие L-гистидина с  $\text{HIO}_3$  в водном растворе приводит к

образованию соединения  $\text{L-His}\cdot \text{HIO}_3$ , которое, судя по ИК и раман-спектрам, образуется по механизму  $\text{L-His}^+\cdot \text{IO}_3^-$ . Соединение  $\text{L-His}\cdot \text{HIO}_3$  образуется в виде порошка. Наши попытки найти условия его кристаллизации или соединения другого состава к успеху не привели. Таким образом, из кристаллов, образующихся в вышеуказанных системах, наряду с известным  $\text{L-His}\cdot \text{HBF}_4$ , представляет практический интерес также кристалл  $\text{L-His}\cdot \text{HClO}_4$ .

**Параграф 3.4** посвящен исследованию кристаллов, образующихся в системе  $\text{L-His}+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ . Система  $\text{L-His}+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  была ранее исследована. Были получены кристаллы и определены структуры кристаллогидрата  $2\text{L-His}\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и безводного  $\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Оба кристалла образуются по механизму двухзарядного катиона ( $2\text{L-His}^{2+}\cdot 2\text{SO}_4^{2-}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (пр. гр.  $P1$ ,  $Z=1$ ) и ( $\text{L-His}^{2+}\cdot \text{SO}_4^{2-}$ ) (пр. гр.  $P2_1$ ,  $Z=4$ ). Кристаллы были получены и исследованы безотносительно к их нелинейно-оптическим свойствам. Не были исследованы также ИК и рамановские спектры. Мы исследовали систему  $\text{L-His}+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$  более подробно и обнаружили, что кроме  $\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  и его кристаллогидрата существует также  $2\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , образующийся по механизму однозарядного катиона ( $2\text{L-His}^+\cdot \text{SO}_4^{2-}$ ) и его кристаллогидрат  $2\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ , образующийся по тому же механизму. Соединения  $2\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $2\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$  трудно кристаллизуются. Мы исследовали ИК и рамановские спектры всех четырех вышеуказанных соединений, а также проверили их НЛО активность.

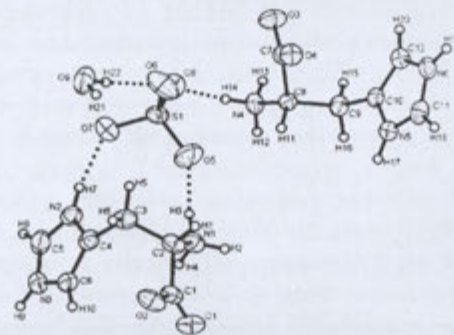


Рис.6. Фрагмент структуры кристалла  $2\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Качество монокристаллов  $2\text{L-His}\cdot \text{H}_2\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$  позволило нам определить структуру кристалла. На рис.6 показана независимая часть эл. яч., видны также некоторые водородные связи (пр. гр.  $P2_1$ ,  $Z=2$ ). Длины связей в обоих катионах достаточно близки, однако конформации их различны. Торсионный угол  $\text{N1C2C3C4}$  ( $\chi_1$ ) составляет  $58.7(4)^\circ$ , что свидетельствует о закрытой конформации этого катиона, а угол  $\text{N4C8C9C10}$  составляет  $171.6(3)^\circ$ , что свидетельствует об открытой конформации второго катиона.

Сульфаты L-гистидина не выделяются высокой НЛО активностью. Однако обращает на себя внимание почти полное отсутствие сигналов второй гармоники от образцов безводного сульфата L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Мы считаем, что вероятная причина этого заключается в псевдоцентросимметричности последнего. При той же пр. гр. P2<sub>1</sub>, здесь Z=4, в отличие от 2L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, где Z=2.

#### Глава 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ L-ГИСТИДИНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

Параграф 4.1 посвящен исследованию фаз, образующихся при взаимодействии L-гистидина с муравьиной кислотой (НСООН). Ранее в литературе было описано получение кристалла состава L-His.2НСООН методом диффузии паров ацетона в водный раствор, содержащий L-гистидин и муравьиную кислоту, взятую в избытке. Кристалл L-His.2НСООН имеет моноклинную симметрию (пр. гр. P2<sub>1</sub>, Z=2) с параметрами эл.яч.: a=7.261(1) Å, b=7.441(1) Å, c=11.062(2) Å, β=104.93(1)°. Определение кристаллической структуры выявило несколько неожиданный механизм образования L-His<sup>+</sup>.НСООН.НСОО<sup>-</sup>, а не L-His<sup>2+</sup>.2НСОО<sup>-</sup> или L-His<sup>+</sup>.НСОО<sup>-</sup>...НООСН, как можно было ожидать. Между L-His<sup>+</sup> и НСООН образуется достаточно сильная водородная связь СОО<sup>-</sup>...НООСН с расстоянием О...О равным 2.507 Å. Атомы кислорода формиат-иона НСОО<sup>-</sup> образуют водородные N-H...O связи с катионом L-His<sup>+</sup> через имидазольное кольцо и NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группу.

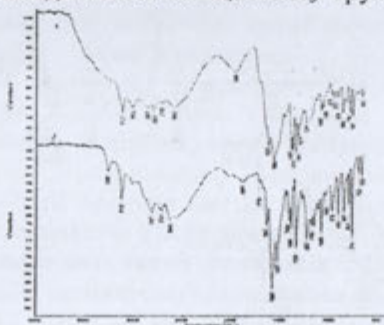


Рис.7. ИК спектры L-His.HCOOH (1) и L-His.2HCOOH (2).

Цель, которую мы преследовали, приступая к исследованию системы L-His+НСООН+Н<sub>2</sub>O, состояла в получении кристалла L-His.2НСООН и проверке его НЛО активности, а также в исследовании возможности получения соли L-His.НСООН с обычным механизмом образования.

Кристалл L-His.НСООН получен методом открытого испарения на воздухе из водного раствора при эквимолярном отношении L-His:НСООН. При отношении равном 1:2 также образуется кристалл L-His.НСООН. При отношениях 1:4-1:10 образуется фаза L-His.2НСООН, которая была получена

ранее. Идентификация кристаллов L-His.2НСООН произведена на основании измерений параметров элементарной ячейки. На рис.7 показаны ИК спектры L-His.НСООН и L-His.2НСООН. Отсутствие полос поглощения вблизи 1700см<sup>-1</sup> подтверждает отсутствие двухзарядного катиона L-гистидина в структуре этих кристаллов. При отношении 1:3 нами получена еще одна фаза, ИК спектр которого отличается от спектров L-His.НСООН и L-His.2НСООН, но также не содержит полосы вблизи 1700 см<sup>-1</sup>. Состав этой фазы нами не был определен. Трудность в работе с системой L-His+НСООН+Н<sub>2</sub>O при получении L-His.НСООН заключается в том, что муравьиная кислота проявляет значительную летучесть. Это затрудняет получение качественных монокристаллов L-His.НСООН. Монокристалл L-His.2НСООН получать легче, поскольку имеется широкий интервал отношений L-His:НСООН при которых он образуется. Формиаты L-гистидина проявляют высокую НЛО активность. При решении ростовых задач они могут представлять определенный практический интерес.

Параграф 4.2 посвящен исследованию солей, образующихся в системе L-His+щавелевая кислота (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)+H<sub>2</sub>O. Ранее из этой системы медленной диффузией ацетона в водный раствор, содержащий эквимолярное количество компонентов был получен ромбический кристалл L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, образующийся по обычному механизму (L-His<sup>+</sup>.HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>). Как и в случае предыдущей системы, нашей целью было проверить НЛО активность этого кристалла, а также исследовать возможность получения других соединений из этой системы. Кристалл L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> был получен нами испарением из водного раствора, содержащего эквимолярное количество компонентов. При исследовании кристаллизации L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> нами была обнаружена новая порошкообразная фаза L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, обозначенная как β-фаза. При попытке кристаллизации β-фазы наблюдается частичный переход в известную кристаллическую форму. Порошкообразная β-фаза не является однако аморфной поскольку проявляет достаточно высокую НЛО активность (I<sup>2ω</sup>/I<sup>ω</sup><sub>KDP</sub> ~2). Получены и проанализированы ИК спектры обеих фаз.

При отношении L-His:H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> равном 2:1 из водного раствора были получены три кристаллические (α, β, γ) фазы. α-Фаза при перекристаллизации переходит в β-фазу. Кристаллы имели ожидаемый ИК спектр. Отсутствие полосы поглощения вблизи 1700 см<sup>-1</sup> свидетельствовало об отсутствии СООН групп в составе катиона и аниона и 2L-His<sup>+</sup>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> механизма образования, а не L-His<sup>+</sup>.HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>.L-His или L-His<sup>2+</sup>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.L-His. Определение структуры β и γ-фаз позволило определить их состав- 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. Независимую часть эл.яч. β и γ-фаз 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O можно представить в виде L-His<sup>+</sup>.0.5(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>).1.5H<sub>2</sub>O. Катион и одна молекула воды находятся в общем положении, а анион и вторая молекула воды в частном положении (ось симметрии второго порядка проходит через атом кислорода молекулы воды и середину С-С связи аниона. В таблице 1 приведены кристаллографические параметры β и γ-фаз 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O. На рис.8,9 показаны расположения

молекул в структурах  $\beta$  и  $\gamma$ -фаз  $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$ . Из таблицы видно, что структура  $\gamma$ -фазы с точностью до выбора осей близка к структуре ромбической  $\beta$ -фазы, но незначительно моноклинно искажена. Конформации катионов и анионов также весьма близки. Торсионный угол  $\text{N1C2C3C4}$  равен  $175.6(2)^\circ$  и  $177.3(2)^\circ$  для  $\beta$  и  $\gamma$ -фазы соответственно, указывающих на открытую конформацию, а угол  $\text{C1C2C3C4}$  равен  $53.4(2)^\circ$  и  $54.7(3)^\circ$  для  $\beta$  и  $\gamma$ -фазы соответственно. Для анионов аналогично имеем для угла  $\text{O3C7C7*O3*}$   $60.6(2)^\circ$  и  $60.5(4)^\circ$  для  $\beta$  и  $\gamma$ -фаз соответственно, и для угла  $\text{O4C7C7*O4*}$   $61.0(2)^\circ$  и  $61.3(4)^\circ$  для  $\beta$  и  $\gamma$ -фаз соответственно.

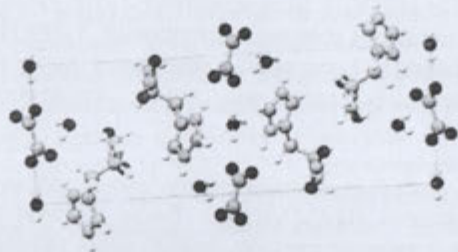


Рис.8. Расположение молекул в структуре  $\beta$ -фазы  $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$ .



Рис.9. Расположение молекул в структуре  $\gamma$ -фазы  $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 1. Кристаллографические параметры  $\beta$  и  $\gamma$ -фаз  $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$ .

$\beta$ -фаза $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ -фаза $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$
$a=7.7978(16) \text{ \AA}$	$a=22.005(4) \text{ \AA}$
$b=22.313(5) \text{ \AA}$	$b=5.7740(12) \text{ \AA}$
$c=5.6582(11) \text{ \AA}$	$c=7.8760(16) \text{ \AA}$
$\beta=90^\circ$	$\beta=96.20(3)^\circ$
$V=984.5(3) \text{ \AA}^3$	$V=994.8(4) \text{ \AA}^3$
пр. гр. $P2_12_12$	пр. гр. $C2$
$\rho_c=1.533 \text{ г/см}^3$	$\rho_c=1.517 \text{ г/см}^3$

Полученные кристаллы проявляли высокую НЛО активность. Исследование методом термического анализа показало, что при нагревании  $\beta$ -фазы дегидратация начинается при  $105^\circ\text{C}$  (пик ДТА при  $125^\circ\text{C}$ ). Потеря массы составила 13%, что близко к расчетному значению 12%, и указывает на полное обезвоживание в интервале  $105\text{-}140^\circ\text{C}$ . Образец разлагается выше  $200^\circ\text{C}$  (пик ДТА при  $220^\circ\text{C}$ ).

При соотношении  $L\text{-His:H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  равном 1:2 при комнатной температуре и выше из водного раствора кристаллизуется соединение  $L\text{-His.}2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а при температурах ниже комнатной также гидрат этого соединения. Выше  $70^\circ\text{C}$  происходит дегидратация. Потеря массы составляет 9.5%, что соответствует двум молекулам кристаллизационной воды. Определить структуру кристаллов не удалось, поскольку внешне объемные кристаллы состоят из тонких листочков, что затрудняет их исследование методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. НЛО активность кристаллов  $L\text{-His.}2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  выше чем у KDP ( $I^{2\omega}/I^{2\omega}_{\text{KDP}}=1.55$ ). Из оксалатов L-гистидина наибольшую НЛО активность проявляют кристаллы  $2L\text{-His.H}_2\text{C}_2\text{O}_4.3\text{H}_2\text{O}$  ( $I^{2\omega}/I^{2\omega}_{\text{KDP}}=4.3$ ).

#### Параграф 4.3. Трифторацетат L-гистидина ( $L\text{-His.CF}_3\text{COOH}$ )

Методом испарения из водного раствора, содержащего эквимольное количество L-гистидина и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  нами получен кристалл  $L\text{-His.CF}_3\text{COOH}$ . Соль  $L\text{-His.CF}_3\text{COOH}$  кристаллизуется в триклинной сингонии. Кристаллографические данные приведены в таблице 2.

На рис.10 показано содержание элементарной ячейки  $L\text{-His.CF}_3\text{COOH}$  при комнатной температуре. Как видно из рис. 10 кристалл образуется по обычному механизму  $L\text{-His}^+\text{.CF}_3\text{COO}^-$ , однако в одном из анионов  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  наблюдается неупорядоченность атомов кислорода и фтора.

Таблица 2. Кристаллографические данные  $L\text{-His.CF}_3\text{COOH}$ .

293K	120K
$a=5.1707(10) \text{ \AA}$ , $\alpha=96.19(3)^\circ$	$a=5.1276(4) \text{ \AA}$ , $\alpha=96.655(2)^\circ$
$b=8.8216(18) \text{ \AA}$ , $\beta=99.86(3)^\circ$	$b=8.7856(7) \text{ \AA}$ , $\beta=100.566(2)^\circ$
$c=12.486(3) \text{ \AA}$ , $\gamma=102.09(3)^\circ$	$c=12.4656(10) \text{ \AA}$ , $\gamma=102.342(2)^\circ$
$V=542.56(19) \text{ \AA}^3$ , пр.гр. $P1$ , $Z=2$	$V=532.20(7) \text{ \AA}^3$ , пр.гр. $P1$ , $Z=2$
$\rho_c=1.648 \text{ г/см}^3$	$\rho_c=1.680 \text{ г/см}^3$

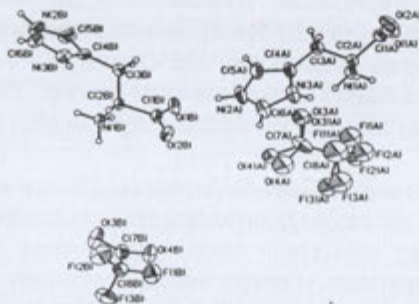


Рис.10. Содержание элементарной ячейки кристалла L-His.CF<sub>3</sub>COOH при 293К.

Для проверки возможного температурного фазового перехода в кристалле L-His.CF<sub>3</sub>COOH нами была определена структура кристалла также при 120К. Как видно из таблицы 2 симметрия и число формульных единиц в эл.ч. не изменились, а изменение параметров, объема эл.ч. и плотности соответствует ожидаемым изменениям при понижении температуры. В то же время при низких температурах неупорядоченность исчезает. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы, состоящие из катиона L-His<sup>+</sup> и аниона CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Конформации обоих катионов одинаковы и имеют открытый характер. Длины связей в углеродной цепочке обоих катионов близки. Катионы связаны водородными связями как между собой, как это наблюдается для однозарядных катионов, так и с анионами.

Исследованы колебательные спектры L-His.CF<sub>3</sub>COOH. Кристалл L-His.CF<sub>3</sub>COOH проявляет нелинейность на уровне KDP ( $I^{2\omega}/I^{2\omega}_{KDP}=0.86$ ). L-His.CF<sub>3</sub>COOH был получен независимо от нас также другими авторами, которые однако проигнорировали наличие (или прошли мимо обнаружения) неупорядоченности атомов.

#### Параграф 4.4. Система L-His+D-винная кислота (D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)+H<sub>2</sub>O

Учитывая двусосновность винной кислоты, мы надеялись получить соединения состава 2:1, 1:1 и 1:2. Из водного раствора, содержащего L-гистидин и D-винную кислоту в отношении 2:1 было получено соединение, ИК спектр которого (рис.11) соответствовал ожидаемому спектру соединения 2L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, образующегося по механизму 2L-His<sup>+</sup>.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Действительно, в спектре отсутствует полоса поглощения в области 1700 см<sup>-1</sup>, что соответствует отсутствию карбонильных групп C=O, как в составе катионов L-His<sup>+</sup>, так и аниона <sup>-</sup>OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO<sup>-</sup>. Узкая полоса поглощения с пиком при 3114 см<sup>-1</sup> относится к валентному колебанию C-H

связей имидазольного кольца. Очень широкая полоса в области 3400-2500 см<sup>-1</sup> обусловлена водородными связями N-H...O, образуемыми катионами и O-H...O, образуемыми анионами. При 1941 см<sup>-1</sup> находится обычно наблюдаемая полоса комбинационного тона. Полоса при 1398 см<sup>-1</sup> вероятно относится к валентному колебанию COO<sup>-</sup> групп, полоса при 1505 см<sup>-1</sup> к симметричному деформационному колебанию NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группы, сильная полоса с пиками при 1558, 1568 и 1574 см<sup>-1</sup> к асимметричному валентному колебанию COO<sup>-</sup> группы, а тесно расположенные пики вблизи 1622 см<sup>-1</sup> к асимметричному деформационному колебанию NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группы. НЛО активность ( $I^{2\omega}/I^{2\omega}_{KDP}$ ) кристаллов 2L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> составляет 0.54.

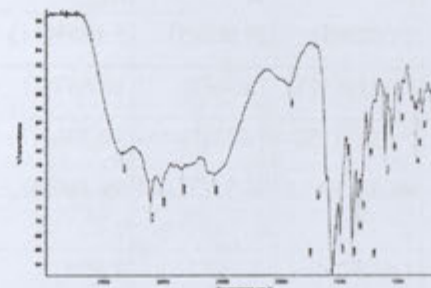


Рис.11. ИК спектр 2L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

При эквимольном соотношении L-гистидина и D-винной кислоты из водного раствора кристаллизуется соединение, ИК спектр которого весьма близок к спектру ранее известного кристалла L-His.L-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O. Определение симметрии и структуры этих кристаллов показало, что они имеют ту же симметрию (пр.гр. C<sub>2</sub>), близкие параметры эл.ч. и аналогичный состав L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O. В таблице 3 приведены кристаллографические параметры L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O и L-His.L-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O. На рис. 12 показан фрагмент структуры L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O. L-гистидин присутствует в виде катиона L-His<sup>+</sup>, а винная кислота в виде аниона <sup>-</sup>OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO<sup>-</sup>. В структуре кристалла катион L-His<sup>+</sup> и анион L-H<sub>3</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> находятся в общем положении, а молекула воды находится в частном положении (на оси второго порядка). Состав его можно выразить также формулой 2L-His.2D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O.

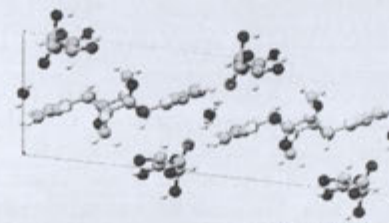


Рис.12. Расположение молекул в структуре L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O.

Следует отметить, что структуры L.L и L.D солей могут быть как близкими, так и существенно отличаться. В качестве примера с близкими структурами можно привести ситуацию с солями L-лизина (L-Lys) с L- и D-винной кислотами, взятую из литературы (см. таблицу 3), а в качестве примера с отличающимися структурами можно привести соли L-аргинина с L- и D-аспарагиновой кислотами (L-Arg.L-Asp, пр.гр. P2<sub>1</sub> и L-Arg.D-Asp, пр.гр. P1).

Таблица 3. Кристаллографические параметры L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O (I), L-His.L-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O (II), L-Lys.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (III), L-Lys.L-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (IV).

	I	II	III	IV
a	23.020(5)	23.002(5)	5.1849(11)	5.1022(1)
b	7.6813(15)	7.676(2)	16.667(4)	17.444(4)
c	7.6587(15)	7.657(2)	7.6701(17)	7.547(2)
β	96.84(3)	96.91(3)	96.366(4)	97.748(4)
Z	4	4	2	2
ρ <sub>c</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.552	1.555	1.494	1.478
пр.гр.	C2	C2	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>

## Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ L-НИТРОГИСТИДИНА МОНОГИДРАТА

L-нитрогистидин до сих пор представлял лишь биохимический интерес, однако введение в молекулу L-гистидина электроноакцепторной нитрогруппы может привести к существенному увеличению его нелинейных свойств. Поэтому представляло несомненный интерес исследование L-нитрогистидина, который существует в кристаллическом виде в виде моногидрата (L-NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O). L-нитрогистидин был получен нитрованием L-гистидина по известной методике и очищен многократной перекристаллизацией из водного раствора. Медленным испарением водного раствора были получены прозрачные кристаллы L-NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O с размерами порядка нескольких миллиметров.

На рис.13 приведены схематические молекулярные структуры L-гистидина и L-нитрогистидина моногидрата. Длины связей указаны в Å. Как видно из рис.13, L-NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O подобно L-гистидину существует в кристалле в виде биполярного иона с отрицательно заряженной депротонированной карбоксилатной группой COO<sup>-</sup> и протонированной группой NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Нитрогруппа замещает атом водорода при атоме углерода C5. Наличие нитрогруппы с сильным электроноакцепторным свойством оказывает существенное влияние на распределение электронной плотности в имидазольном кольце. В первую очередь это проявляется в том, что атом водорода, связанный с атомом азота N2 в молекуле L-гистидина, оказывается присоединенным к атому N3, в

результате чего двойная связь перемещается от связи N3-C6 к связи C6-N2. Имеет место также частичная делокализация электронной плотности связи C4=C5, что отражается в укорочении связей C4-N3 и C5-N2. Длины связей C=O в обеих структурах (~2.5 Å) типичны для группы COO<sup>-</sup>. В структуре кристалла L-гистидина все активные атомы водорода вовлечены в водородные связи. Атом кислорода O1 образует водородную связь O1...H-N2.

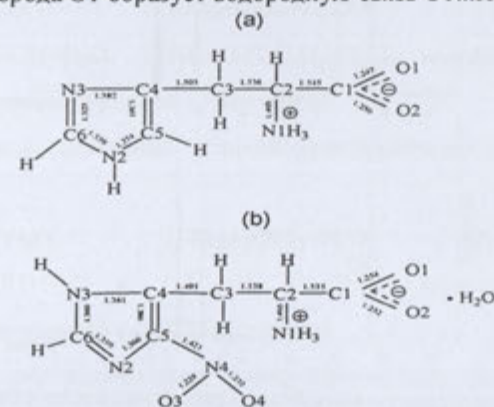


Рис.13. Схематическое строение молекул L-гистидина (a) и L-нитрогистидина моногидрата (b).

Атом азота N3 образует внутримолекулярную водородную связь N3...H-N1. Два других атома водорода NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группы образуют водородные связи с атомами кислорода O2 двух ближайших молекул. В структуре кристалла L-NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O также все активные атомы водорода вовлечены в водородные связи. Молекула L-нитрогистидина в качестве протонодонора образует водородные связи с двумя ближайшими молекулами, а также с молекулой воды. Молекула воды образует водородные связи с тремя ближайшими молекулами L-нитрогистидина. В качестве акцептора протона молекула воды образует водородную связь OW...H(B)-N1 с расстоянием 2.850 Å (OW...N1), а в качестве донора образует водородные связи OW-H(A)...O2 и OW-H(B)...O1 с расстояниями 2.848 Å (OW...O2) и 2.907 Å (OW...O1). Атом O(1), кроме того, образует водородную связь N1-H(A)...O1 с расстоянием 2.903 Å (N1...O1). Оставшийся атом водорода группы NH<sub>3</sub><sup>+</sup> образует с атомом азота имидазольной группы водородную связь N1-H(C)...N2 с расстоянием 2.987 Å (N1...N2). Наиболее сильной водородной связью является связь N3-H...O2 с расстоянием 2.677 Å (N3... O2).

На рис.14 приведены спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов L-His (a) и L-NH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (b) в D<sub>2</sub>O. Из-за быстрого обмена атомов водорода, связанных с атомом азота с атомами дейтерия, в спектре видны лишь резонансные сигналы атомов водорода, связанных с атомами углерода. Положение сигналов и интегральные интенсивности позволяют сделать отнесения резонансных линий.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

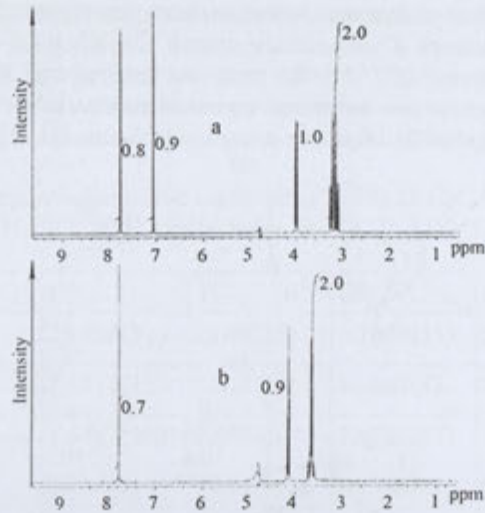


Рис.14. Спектры протонного магнитного резонанса растворов L-гистидина (а) и L-нитрогистидина моногидрата (b) в D<sub>2</sub>O.

Сигнал группы CH<sub>2</sub> в спектре L-гистидина находится вблизи 3.2 м.д. (ppm), а сигнал группы CH вблизи 4.0 м.д. из-за влияния группы NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Узкий синглет со значением химического сдвига 7.1 м.д. относится к группе C(5)H, а сигнал при 7.8 м.д. относится к группе C(6)H имидазольного кольца. Смещение сигнала протона C(6)H в слабopольную область обусловлено наличием соседних, более электроотрицательных атомов азота N(2) и N(3). В спектре L-нитрогистидина сигналы групп CH<sub>2</sub> и CH несколько сдвинуты в область слабых полей (3.65 м.д. и 4.18 м.д., соответственно). Сигнал группы C(6)H не изменил своего положения, а сигнал при 7.1 м.д., как и ожидалось, отсутствует, что подтверждает сделанное отнесение.

Мы исследовали колебательные спектры L-гистидина и L-нитрогистидина моногидрата, а также исследовали процесс дегидратации L-NH<sub>2</sub>O методом термического анализа. Потеря кристаллизационной воды происходит выше 185°C с разложением.

Нелинейно-оптическая активность в 4.3 раза выше чем у эталонного образца KDP.

Введение нитрогруппы однако наряду с увеличением нелинейности приводит к некоторому сужению области прозрачности. Край ультрафиолетового поглощения сдвигается с 300 нм для L-гистидина к 360 нм для L-нитроаргинина.

1. В результате исследования условий кристаллизации ранее не изученных систем:

L-His+HF+H<sub>2</sub>O, L-His+HBr+H<sub>2</sub>O, L-His+HIO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O,  
L-His+CF<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>O, L-His+D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>O, впервые получены и идентифицированы 10 солей L-гистидина.

2. В результате исследования условий кристаллизации ранее изученных систем:

L-His+HBF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O,  
L-His+HCOOH+H<sub>2</sub>O и L-His+H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, впервые получены и идентифицированы 13 солей L-гистидина.

3. Определены кристаллические и молекулярные структуры 11 солей:

L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.2HF, L-His.HBr.H<sub>2</sub>O, L-His.2HBr (моноклинная),  
L-His.2HBr (ромбическая), L-His.HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, 2L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O,  
L-His.CF<sub>3</sub>COOH, 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (ромбическая), 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O  
(моноклинная), L-His.D-H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.0.5H<sub>2</sub>O.

4. Определена нелинейно-оптическая активность полученных нами, а также девяти ранее известных, но неисследованных в качестве нелинейно-оптических материалов, кристаллических солей L-гистидина.

5. Показано, что введение в молекулу L-гистидина электроноакцепторной нитрогруппы, существенно повышает его нелинейно-оптические свойства.

6. Из выявленных кристаллов наибольший практический интерес представляют следующие материалы: L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.2HF,  
L-His.HClO<sub>4</sub>, 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O и L-нитрогистидин моногидрат.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Petrosyan A.M., Petrosyan H.A., New salts of L-histidine, Proc. of Conference on «Laser Physics-2002», 15-18 Oct. 2002, Yerevan-Ashtarak, Armenia, pp.83-88(2003).
2. Karapetyan H.A., Petrosyan H.A., Petrosyan A.M., Nonlinear optical crystalline salts of L-histidine, Proc. of Conference on «Laser Physics-2003», 14-17 Oct. 2003, Ashtarak, Armenia, pp.152-155(2004).
3. Apreyan R.A., Lalayan A.A., Hovsepian S.T., Sukiasyan R.P., Petrosyan H.A., Petrosyan A.M., Measurement of effective quadratic nonlinear optical coefficient of organic salts by the second harmonic generation of evanescent wave, Proc. of Conference on «Laser Physics-2003», 14-17 Oct. 2003, Ashtarak, Armenia, pp. 49-52(2004).
4. Petrosyan H.A., Karapetyan H.A., Antipin M.Yu., Petrosyan A.M., Nonlinear optical crystals of L-histidine salts. Abstracts of 14-th Intern. Conf. on Crystal Growth (ICCG-14), 9-13 Aug. 2004, Grenoble, France, p.536 (2004).
5. Petrosyan A.M., Alchangyan S.V., Petrosyan H.A., Growth of L-histidine perchlorate crystals. Abstracts of 14-th Intern. Conf. on Crystal Growth (ICCG-14), 9-13 Aug. 2004, Grenoble, France, p.537 (2004).
6. Petrosyan H.A., Karapetyan H.A., Antipin M.Yu., Petrosyan A.M., Nonlinear optical crystals of L-histidine salts. J. Crystal Growth 275(1-2), e1919-e1925(2005).
7. Petrosyan H.A., Karapetyan H.A., Petrosyan A.M., L-histidine nitrates. J. Molec. Structure 794(1-3), 160-167(2006).
8. Petrosyan H.A., Karapetyan H.A., Atanesyan A.K., Petrosyan A.M., Nonlinear optical crystals of L-histidine oxalates. Proc. of the Conference on "Laser Physics-2007", Oct. 9-12, 2007, Ashtarak, Armenia, pp. 56-59 (2008).
9. Petrosyan H.A., Nonlinear optical properties of L-histidine salts, Proc. of Conference on "Laser Physics-2007" 9-12 Oct. 2007, Ashtarak, Armenia, pp.60-63(2008).
10. Петросян А.А., Апреян Р.А., Оганесян А.А., Атанесян А.К., Петросян А.М., Нелинейно-оптическая активность и спектроскопия L-нитрогистидина моногидрата. Известия НАН Армении, Физика, 44(1), 64-72(2009).

L-ՀԻՍՏԻԴԻՆԻ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՈՉ ԳՏԱՅԻՆ ՕՂՏԻԿԱԿԱՆ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուների աղերը կարևոր դաս են կազմում հիբրիդային կամ կիսաօրգանական ոչ գծային օպտիկական բյուրեղների շարքում, որոնք կարող են համատեղել անօրգանական և օրգանական բյուրեղների դրական կողմերը:

Աշխատանքի նպատակն է եղել L-հիստիդինի աղերի հիման վրա նոր ոչ գծային օպտիկական բյուրեղների հայտնաբերումը և հետազոտումը, ինչպես նաև L-հիստիդինի որոշ հայտնի աղերի ուսումնասիրումը, որոնք որպես ոչ գծային օպտիկական նյութեր չէին ուսումնասիրվել:

Աշխատանքի հիմնական արդյունքներն են՝

- 1) Նախկինում չուսումնասիրված L-His+HF+H<sub>2</sub>O, L-His+HBr+H<sub>2</sub>O, L-His+HIO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+CF<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>O, L-His+D-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O համակարգերից ստացվել են և բնութագրվել L-հիստիդինի 10 նոր աղեր:
- 2) Բյուրեղացման պայմանների ավելի մանրակրկիտ ուսումնասիրման շնորհիվ՝ L-His+HBF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, L-His+HCOOH+H<sub>2</sub>O և L-His+H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O համակարգերից ստացվել են և բնութագրվել L-հիստիդինի 13 նոր աղեր:
- 3) Որոշվել է հետևյալ 11 բյուրեղների բյուրեղային և մոլեկուլային կառուցվածքը՝ L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.HBr.H<sub>2</sub>O, L-His.2HBr (մոնոկլինային), L-His.2HBr (օռթորթիկական), L-His.HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, 2L-His.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, L-His.CF<sub>3</sub>COOH, 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (օռթորթիկական), 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (մոնոկլինային), L-His.D-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.0.5H<sub>2</sub>O.
- 4) Որոշվել է մեր կողմից ստացված, ինչպես նաև նախկինում հայտնի, բայց որպես ոչ գծային օպտիկական նյութեր չուսումնասիրված ինը բյուրեղների ոչ գծային օպտիկական ակտիվությունը:
- 5) Ցույց է տրված, որ էլեկտրոնաակցեպտոր նիտրոխմբի ներմուծումը L-հիստիդինի մոլեկուլի մեջ, էապես մեծացնում է դրա ոչ գծային օպտիկական հատկությունները:
- 6) Ի հայտ բերված բյուրեղներից առավել գործնական նշանակություն ունեն հետևյալ բյուրեղները՝ L-His.HF.2H<sub>2</sub>O, L-His.2HF, L-His.HClO<sub>4</sub>, 2L-His.H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O և L- նիտրոհիստիդին միախիդրատը:

