

Тема работы:

Роль внешних воздействий (низких температур и высоких давлений) в структурных превращениях сокристаллов L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами

Состав коллектива:

Колыбалов Дмитрий Сергеевич, аспирант, м.н.с, УМЦК НОЦИНХИТ НГУ.

Архипов Сергей Григорьевич, к.х.н., завлаб УМЦК НОЦИНХИТ НГУ.

Информация о гранте:

Грант президента МК-3681.2022.1.3. «Роль внешних воздействий (низких температур и высоких давлений) в структурных превращениях сокристаллов L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами».

Рук. С. Г. Архипов 2022-2023 гг.

Научное содержание работы:

1. Постановка задачи.

Целью научного исследования является путем внешнего воздействия (охлаждения от 300(2) до 100(2)К с шагом в 25К, увеличения давления от 0.0001 ГПа до примерно 6ГПа с шагом в 0.5-0.9ГПа) вызвать структурные превращения в сокристалле L-аскорбиновой кислоты с саркозином (L-asc-NMG). Для каждой точки по температуре или при давлении решить, уточнить, валидировать структуру, в рамках теории функционала плотности (DFT) рассчитать эффективные заряды молекулы L-asc следующими методами: по Малликену, Хиршфельду, NBO. Возможно, дальнейшее развитие работы позволит проводить эксперименты *in silico*, определить, что происходит с эффективным зарядом соединения при увеличении давления в параметрах расчета и определять диапазон давлений, где ожидается фазовый переход для выбранного соединения, либо делать предположение об отсутствии фазовых переходов.

Современное состояние проблемы.

Синтез сокристаллов низкомолекулярных органических соединений вызывает большой интерес с точки зрения создания новых функциональных материалов. Расшифровка кристаллической структуры, а также установление распределения частичных зарядов на атомах соединений образующих сокристалл, может помочь установить взаимосвязь кристаллической структуры вещества и его физическими свойствами [1].

- 1 Sun L. et al. Cocrystal Engineering: A Collaborative Strategy toward Functional Materials // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 39. P. 1902328.

2. Подробное описание работы.

Под термином "соль" в случае молекулярных кристаллов подразумеваются соединения типа A^+B^- , где обе молекулы являются низкомолекулярными органическими соединениями. Если не происходит перенос протона с молекулы А на молекулу В, и образуется соединение АВ, то такое соединение называют "сокристалл". Однако молекулы составляющие структуру сокристалла могут иметь частичный эффективный заряд. В работе Д. Н. Евтушенко и др. [2] для существующих сокристаллов L-аскорбиновой кислоты наблюдалась следующая корреляция: если эффективный заряд молекулы L-аскорбиновой кислоты в сокристалле был отрицательный, то конформация молекулы L-аскорбиновой кислоты сокристалла была "ближе" (значение RMSD меньше) к молекуле $l\text{-ascq}^-$, которая в структуре индивидуальной L-аскорбиновой кислоты имеет отрицательный эффективный заряд. В случае, когда эффективный заряд молекулы L-аскорбиновой кислоты был положительный, то ее конформация была "ближе" к молекуле $l\text{-ascq}^+$ имеющей положительный эффективный заряд в молекуле индивидуальной L-аскорбиновой кислоты. В случае рассчитанных значений RMSD для сокристалла L-asc-L-ser наблюдается практически одинаковые значения, что делает это соединение наиболее интересным из всех сокристаллов. Кроме того, L-asc-L-ser претерпевает фазовый переход при повышении давления. Таким образом для одной L-asc-L-ser есть фаза низкого давления и фаза высокого давления с разной конформацией.

В данной работе предполагается тщательная обработка данных РСА для сокристалла - L-asc-NMG, расчет эффективного заряда, сравнение конформаций. Анализ корреляции между конформацией и эффективным зарядом описанный выше.

- 2 Evtushenko D.N. et al. A cocrystal of L-ascorbic acid with picolinic acid: the role of O—H...O, N—H...O and C—H...O hydrogen bonds and L-ascorbic acid conformation in structure stabilization // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2020. Vol. 76, № 6. P. 967–978.

3. Полученные результаты.

Для выполнения работы в рамках данного проекта был получен сокристалл аскорбиновой кислоты с саркозином. Для полученного сокристалла было исследовано влияние низких температур на кристаллическую структуру. Эксперимент проводился на лабораторном дифрактометре Rigaku Gemini R Ultra с источником излучения $MoK\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Дифрактометр оснащен системой охлаждения образцов Oxford CryojetHT. Исследование проводилось в диапазоне температур 300-100 К с шагом в 25 К. В результате

было получено 9 кристаллических структур, которые были решены и уточнены в анизотропном приближении. Для каждой полученной структуры было проведено уточнение позиций атомов водорода с применением теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Gaussian, а также рассчитано распределение зарядов на атомах по Малликену, Хиршвильду, а также проведен анализ заселенностей естественных орбиталей (NBO) (рис.1).

На рисунках 2-4 представлено распределение зарядов на индивидуальных атомах в широком диапазоне температур от 300(2) до 100(2)К с шагом 25°. Из графиков видно, что вне зависимости от метода расчета, заряды на атомах практически не изменяются, за исключением точки при 100(2)К, рассчитанной методом NBO. При приближении к точке фазового перехода ожидается тенденция на значительные изменения частичных зарядов на атомах. Отсутствие таких изменений говорит об отсутствии фазового перехода в исследуемом диапазоне температур. Данные результаты подтверждаются серией экспериментальных данных в указанных температурных точках. Значение в точке 100(2)К для метода NBO хоть визуально и отличается от общей картины, но в абсолютных значениях не сильно отличается от остальных расчетов. Повторный расчет этой точки привел к аналогичному результату.

4. Иллюстрации, визуализация результатов.

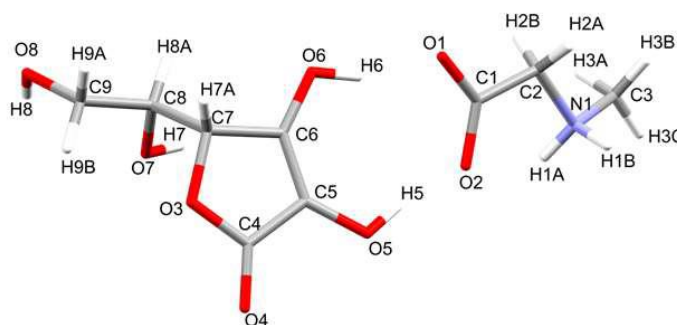


Рисунок 1. Кристаллическая структура L-аскорбиновой кислоты с саркозином

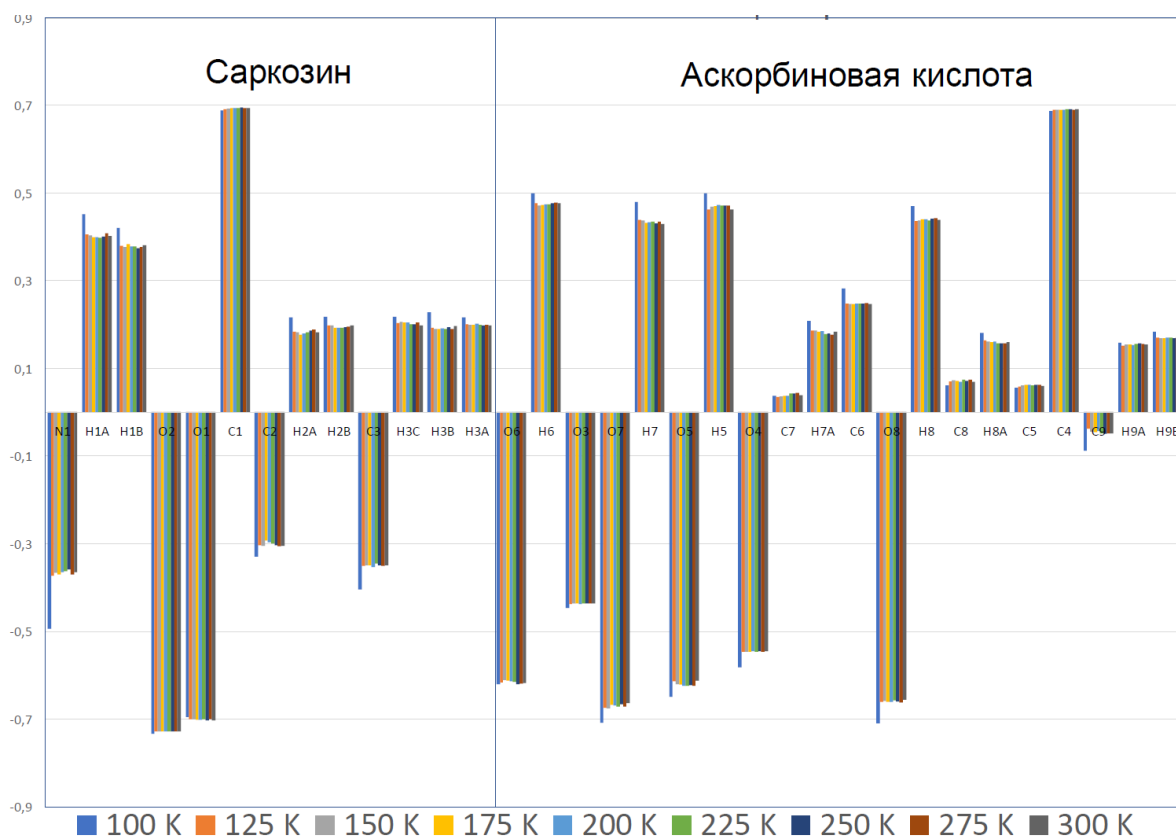


Рисунок 2. График распределения зарядов, рассчитанных в рамках теории естественных связывающих орбиталей (NBO).

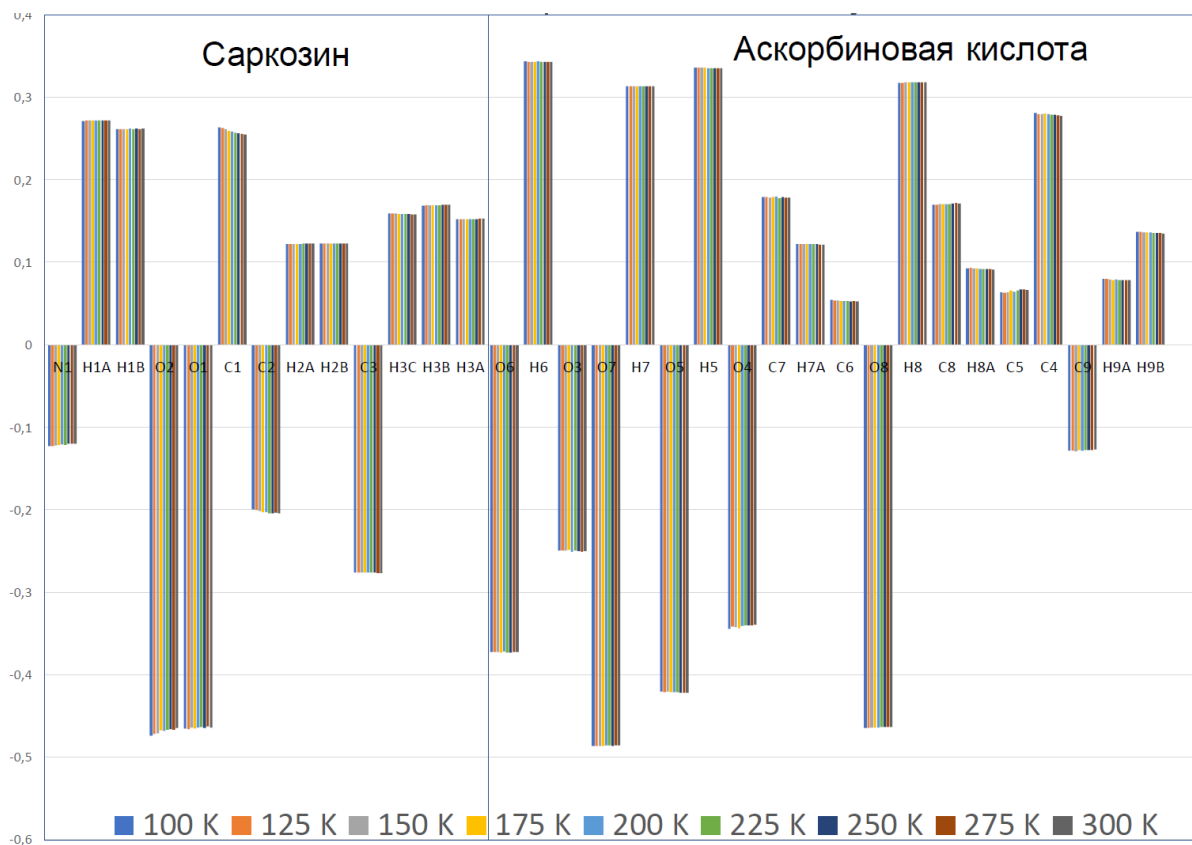


Рисунок 3. График распределения зарядов, рассчитанных по Малликену.

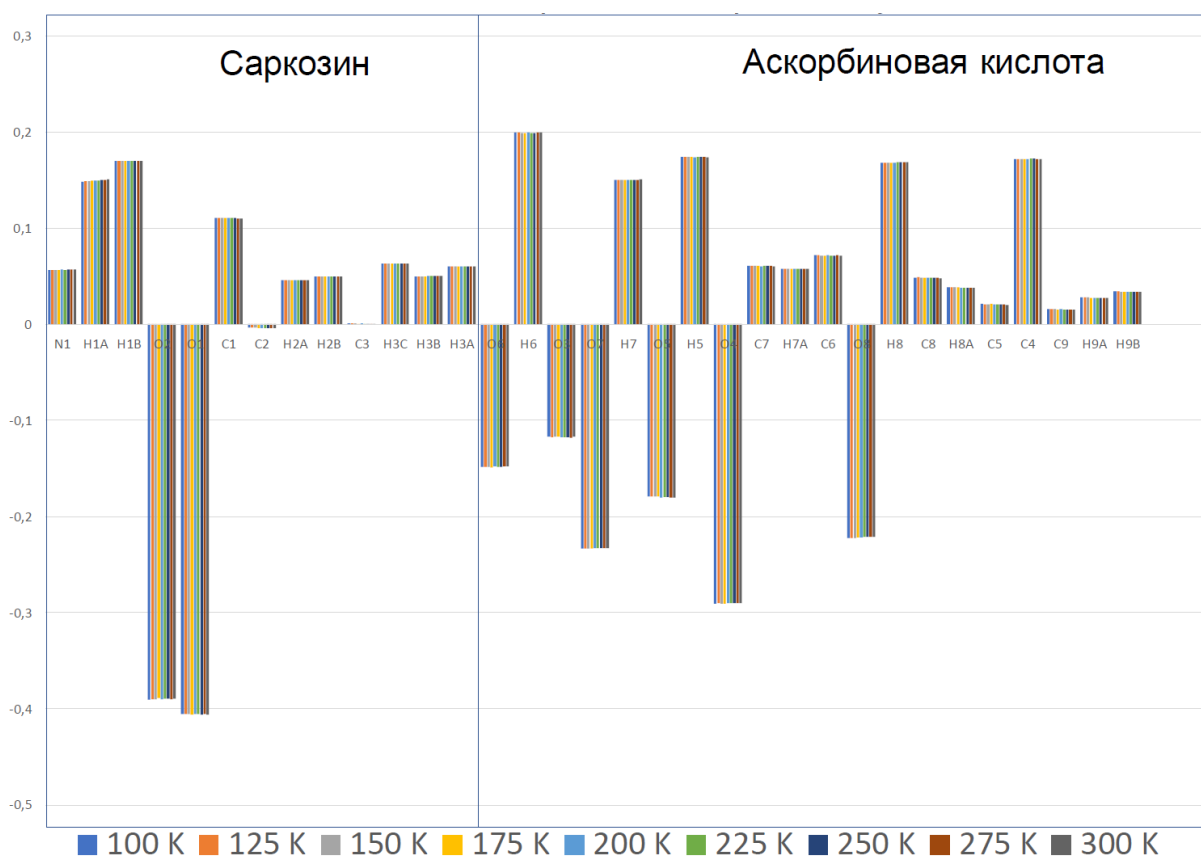


Рисунок 4. График распределения зарядов, рассчитанных по Хиршвильду.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Использование компьютерного моделирования, в частности, квантово-химических расчетов, позволило оценить эффективный заряд отдельных молекул в сокристалле, а также рассчитать частичные заряды на отдельных атомах. Данные результаты могут стать основой для будущих работ по предсказанию фазовых переходов в сокристаллах при проведении температурных серий без непосредственного проведения дифракционного эксперимента. Поэтому использование кластера является важной частью для достижения целей этой работы.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Колыбалов Д. С., Богданов Н. Е, Архипов С. Г. Влияние низких температур и высоких давлений на изменение зарядов атомов сокристалла L-аскорбиновой кислоты с саркозином// II Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении, 25-27 октября 2023 г, Новосибирск, Россия.