

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЯБЛОЧНЫХ КИСЛОТ

**Крючкова Л.Ю. (2106@list.ru)¹, Котельникова Е.Н. (elena@ek7740.spb.edu)¹,
Исаков А.И. (kristallspbgu@mail.ru)¹,
Лоренц Х. (lorenz@mpi-magdeburg.mpg.de)²**

¹ Санкт-Петербургское отделение, СПбГУ;

² Институт динамики комплексных систем им. Макса Планка, Магдебург, Германия

X-RAY DIFFRACTION FEATURES OF MALIC ACIDS

**Kryuchkova L.Yu. (2106@list.ru)¹, Kotelnikova E.N. (elena@ek7740.spb.edu)¹,
Isakov A.I. (kristallspbgu@mail.ru)¹,
Lorenz H. (lorenz@mpi-magdeburg.mpg.de)²**

¹ Saint-Petersburg branch. Saint-Petersburg State University;

² Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Magdeburg, Germany

Формирование смешанных кристаллов органических энантиомеров является развивающейся областью исследований современного кристаллогенезиса. Энантиомеры и рацематы, а также их изоморфные соединения являются практически не исследованными органическими компонентами природных систем, и их изучение необходимо для развития органической минералогии и биоминералогии.

Органические энантиомеры – вещества, обладающие одинаковым строением, при том, что их молекулы являются зеркальным отражением друг друга; эти вещества вращают плоскость поляризации света в правую (D) или левую (L) стороны. Рацематы – эквимоллярные соединения энантиомеров, не обладают оптической активностью (не вращают плоскость поляризации) и имеют структуру, отличающуюся от структуры энантиомеров. Известно кроме того о существовании рацематов с неэквимоллярным соотношением левовращающих и правовращающих молекул. Существуют также механические смеси кристаллов энантиомеров в рацемическом соотношении. Изоморфная смесимость D- и L-энантиомеров обусловлена структурной идентичностью правых и левых молекул, а также идентичностью физико-химических свойств кристаллов этих веществ. Морфолого-структурные особенности таких смешанных кристаллов практически не исследованы. Теоретически считается возможным существование непрерывной изоморфной смесимости в ряду D- и L-энантиомеров. Выявление соотношений в рядах левый энантиомер–рацемат и рацемат–правый энантиомер представляется важным для фундаментальной теории изоморфизма органических веществ, в том числе природных соединений.

Наши исследования проводятся с использованием в качестве модельной системы яблочной кислоты – $C_4H_6O_5$ ($HOOC-CH_2-НСОН-COOH$). Выбор вещества обусловлен его широким распространением в природе и его прикладным значением для фармакологии и агрохимии. Яблочная кислота существует как в виде энантиомеров [D(+)-яблочная кислота, L(-)-яблочная кислота], так и в виде рацемата [DL-яблочная кислота]. В литературе упоминается существование разных полиморфных модификаций рацемата яблочной кислоты, но конкретной информации не приводится.

Нами проведены рентгенографические исследования D- и L-энантиомеров яблочной кислоты, рацемата (DL-яблочная кислота), а также механической смеси энантиомеров в соотношении 1:1, расплавленного и быстро закристаллизованного рацемата, расплавленной и быстро закристаллизованной механической смеси 1:1.

Как и следовало ожидать, рентгенограммы D(+)- и L(-)-энантиомеров, а также их механической смеси в пропорции 1:1 идентичны. Однако, рентгенограмма рацемата отличается от рентгенограмм энантиомеров. Таким образом, имеется возможность различать энантиомеры и рацемат яблочной кислоты порошковой рентгенографией.

Рентгенограммы образцов исходного рацемата (ИР) и исходной механической смеси (1:1) энантиомеров (ИМ) различаются между собой. Различаются между собой и рентгенограммы образцов исходного рацемата (ИР) и закристаллизованного рацемата после охлаждения его расплава (РР), а также рентгенограммы образцов исходной механической смеси (ИМ) и сплавленной смеси (РМ). Однако рентгенограммы образцов закристаллизованного рацемата (РР) и сплавленной смеси (РМ) не различаются.

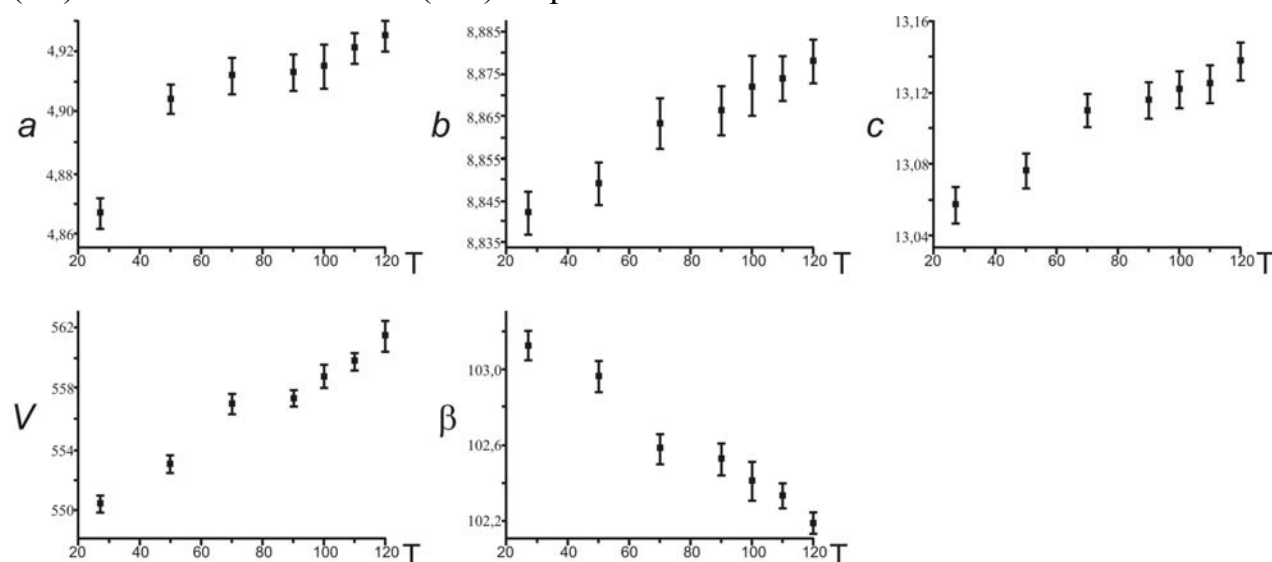


Рис. Зависимость от температуры ($^{\circ}C$) параметров a , b и c (Å), β (град) и объема V (Å^3) моноклинной ячейки рацемата яблочной кислоты.

Методом терморентгенографии изучено поведение при нагревании рацемата яблочной кислоты и механической смеси (1:1) ее энантиомеров в интервале температур 50–140 °С. Температурная зависимость параметров и объема моноклинной ячейки рацемата яблочной кислоты показана на рисунке. Можно видеть, что все линейные параметры a , b и c (Å) и объем V (Å³) монотонно увеличиваются, а угловой параметр β – уменьшается по мере увеличения температуры.

Аналогичное изучение термического поведения механической смеси (1:1) энантиомеров показало, что при температуре 90 °С ее дифракционная картина принципиально меняется судя по положению и относительной интенсивности некоторых дифракционных максимумов. Предполагается, что при этой температуре начинается переход смеси энантиомеров в рацемат.

Авторы искренне благодарны проф. А.Э. Гликину за научные консультации. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 10-02-01303 и 10-05-00891.