Новый органический нецентросимметричный кристалл, полученный соединением аминокислоты *L*-триптофана $C_{11}H_{12}N_2O_2$ и *L*-винной кислоты $H_2(C_4H_4O_6)$: рентгеновская дифракция, рамановская и инфракрасная спектроскопия

© *А.А. Левин*[1], *Е.В. Балашова*[1], *С.И. Павлов*[1], *А.В. Редьков*[2], *А.А. Золотарев*[3], *Б.Б. Кричевцов*[1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
[3] Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 20 июля 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Методом испарения из водного раствора аминокислоты *L*-триптофан ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) (Trp) и *L*-винной кислоты ($H_2(C_4H_4O_6)$) (TA) в соотношении 1:1 синтезирован новый органический кристалл Trp−TA ($C_{15}H_{18}N_2O_8$). Исследования методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции показали ромбическую решетку с нецентросимметричной пространственной группой $P2_12_12_1$ (19). Определены параметры элементарной ячейки при температурах 100 и 313 K и координаты всех атомов при 100 K. Приводятся первые результаты исследования молекулярных колебаний Trp−TA с помощью рамановской и инфракрасной фурье-спектроскопии при комнатной температуре.

Ключевые слова: органические кристаллы, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, инфракрасная фурье-спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.24.64032.9573k

Поиск и изучение новых нецентросимметричных органических кристаллов на основе аминокислот в настоящее время вызывают интерес в связи с возможным присутствием в них явлений, запрещенных в центросимметричных средах [1,2]. К ним, в частности, относятся пьезоэлектричество, сегнетоэлектричество, пироэлектричество, фоторефрактивный эффект, нелинейно-оптические явления [1–4]. Органические кристаллы в ряде случаев обладают широким окном прозрачности, высокой стойкостью к лазерному излучению, гибкостью и не требуют сложных установок для их выращивания.

В настоящей работе сообщается о синтезе и изучении кристаллической структуры и молекулярных колебаний в новых кристаллах, полученных при соединении органических молекул аминокислоты *L*-триптофана (Trp) и *L*-винной кислоты (TA).

L-триптофан ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) — это аминокислота, которая не производится в организме, но является необходимой для синтеза серотонина, мелатонина и витамина B3. Она вырабатывается в промышленных масштабах и широко используется в биосинтезе различных белков, методах анализа нейротрансмиттеров головного мозга и количественного определения питательной ценности пищевых продуктов. Соли на основе триптофана обладают пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами [1,3,5,6].

L-винная кислота ($H_2(C_4H_4O_6)$) — это органическая кислота, которая является полезным сырьем в органическом синтезе. Известно, что первый найденный (1920 г.) сегнетоэлектрик (сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), структура которого продолжает активно исследоваться [7], был получен на основе винной кислоты. В последнее время синтезированы кристаллы, полученные при соединении винной кислоты и органической молекулы 1H-имидазола ($C_3H_4N_2$), которые показывают сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства [8].

Исследуемые кристаллы Trp−TA состава $C_{15}H_{18}N_2O_8$ выращивались при комнатной температуре из насыщенного водного раствора порошков Trp и TA в соотношении 1:1. Кристаллы образовывались в виде тонких стержней длиной $\sim 2-3$ mm и диаметром ~ 0.5 mm.

Для изучения кристаллической структуры выращенных кристаллов применялись рентгенодифракционные (РД) монокристальные и порошковые методы. Подробное описание методов, ссылки на них и используемые программы можно найти в [9].

Монокристальные РД-измерения проводились на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy S (Rigaku Corporation, Япония) с монохроматическим излучением MoK_α ($\lambda = 0.07107$ nm) при температуре $T_{meas} = 100.2 \pm 0.6$ K. Для эмпирической коррекции поглощения применялся программный комплекс CrysAlisPro (версия 1.171.36.32) при использовании сферических гармоник в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Кристаллическая структура Trp−TA решена и уточнена с помощью программного комплекса SHELX, инкорпорированного в оболочку OLEX2.

Для проведения порошковых РД-исследований с целью определения параметров структуры и микроструктуры при температуре, приближенной к комнатной,

выращенные кристаллы были растерты в порошок. Настольный рентгеновский дифрактометр D2 Phaser (Bruker AXS, Германия), сконструированный в геометрии Брэгга–Брентано, применялся для РД-измерений порошка в $\theta-2\theta$-режиме сканирования. Излучение CuK_α (средняя длина волны $\lambda = 0.15418\,\mathrm{nm}$) отфильтровывалось никелевым K_β-фильтром. Из-за малых размеров настольного дифрактометра температура в камере образца во время измерений держалась равной $313 \pm 2\,\mathrm{K}$. Дополнительно проводились измерения смеси образца с порошковым РД-стандартом Si640f (NIST, США) (метод внутреннего стандарта) с целью определения угловых поправок наблюдаемых углов Брэгга к сдвигу нуля детектора и смещению поверхности образца из фокальной плоскости дифрактометра.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен путем сравнения угловых позиций рефлексов, рассчитанных на основе параметров элементарной ячейки, полученных в монокристальном эксперименте для Trp–TA, с данными [10] для TA и [11] для Trp. Вычисление параметров элементарной ячейки и микроструктурных параметров из характеристик профилей отдельных рефлексов было затруднительно из-за сильного переналожения наблюдаемых рефлексов. Поэтому в качестве первого шага рентгеноструктурного анализа порошка использовался полнопрофильный метод Ле Бейля (Le Bail), реализованный в программе TOPAS (версия 5), который позволяет получить точные значения этих параметров без задания координат атомов. Фон описывался полиномом Чебышева с гиперболической добавкой, а спектр CuK_α — моделью Бергера из пяти спектральных линий. Чтобы получить параметры микроструктуры (средние размеры D кристаллитов и абсолютные средние значения микродеформации ε_s в них), профили рефлексов задавались в FP-описании (расчетные из фундаментальных параметров), при котором инструментальное уширение рефлексов рассчитывается на основе известной геометрии дифрактометра. Из оставшейся части уширения рефлексов рассчитывались параметры микроструктуры в рамках двойного подхода Фойгта (Voigt). Величины D и ε_s пересчитывались из них с коэффициентами $K_{Scherrer} = 0.94$ и $K_{strain} = 4$ уравнений Шеррера и Стокса–Вильсона соответственно.

Поскольку точные значения параметров элементарной ячейки кристаллических фаз исследуемого порошка не были определены заранее, их величины уточнялись первыми при угловых поправках, фиксированных на значениях, найденных методом внутреннего стандарта, как описывалось выше. На последующих этапах порядок уточнения менялся и в окончательных циклах параметры элементарной ячейки фаз и угловые поправки уточнялись вместе, меняясь слабо.

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния (КР) в области $\nu = 80-3900\,\mathrm{cm}^{-1}$ получены с помощью конфокального микроскопа Alpha 300R (Witec, Германия) в геометрии обратного рассеяния с использованием лазерного диода, работающего на длине волны $\lambda = 532\,\mathrm{nm}$. Спектры инфракрасного поглощения с преобразованием Фурье (ИК-фурье-спектры поглощения) измерялись с помощью ИК-фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне $\nu = 650-5000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Измерения рамановских и ИК-спектров проводились при температуре $T_{meas} = 294\,\mathrm{K}$. Для этих измерений использовались кристаллы, принадлежность которых к Trp–TA подтверждалась РД-методом.

Монокристальными РД-методами установлено, что кристаллическая структура Trp–TA при $T_{meas} = 100\,\mathrm{K}$ описывается нецентросимметричной ромбической ячейкой (пространственная группа $P2_12_12_1$ (19)) с параметрами элементарной ячейки, приведенными в таблице. Кристаллическая структура Trp–TA уточнена до фактора сходимости $R_1 = 4.70\,\%$ по 4198 рефлексам с $I > 2\sigma(I)$. Температурные факторы неводородных атомов уточнялись в анизотропном приближении. Кристаллическая структура Trp–TA построена из молекул $C_{11}H_{12}N_2O_2$ *L*-триптофана и $H_2(C_4H_4O_6)$ *L*-винной кислоты в пропорции 1:1, соединенных водородными связями (рис. 1), что указывает на то, что Trp–TA относится к сокристаллам. Структурные данные Trp–TA депонированы в базу данных CCDC под номером 2548640.

РФА порошка из перетертых кристаллов показал наличие двух фаз: главной Trp–TA и примесной TA (для рефлексов с наибольшей интенсивностью максимума отношение $I_{\max}^{101/011\,\mathrm{TA}}/I_{\max}^{012/021\,\mathrm{Trp-TA}}$ составляет лишь $6.7(1)\,\%$). Очевидно, примесная фаза TA — это результат того, что некоторые из мелких кристаллов, использованных для приготовления порошка измельчением кристаллов, выращенных из водного раствора Trp и TA, относятся к фазе TA. Триптофан и винная кислота обладают очень высокой растворимостью в воде. В насыщенном растворе происходит очень быстрая спонтанная кристаллизация, поэтому, естественно, в исследуемом порошке могли присутствовать порошинки TA. Новых рефлексов, не относящихся к двум указанным фазам, свидетельствующих о существенной перестройке структуры (той, что была определена в монокристальном эксперименте при 100 K) в результате фазового перехода, возможного при повышении температуры до 313 K и из-за перетирания кристаллов, не обнаружено.

Уточнение параметров элементарной ячейки Trp–TA, найденных в монокристальном эксперименте при 100 K, и примесной фазы TA из [10] дало удовлетворительную подгонку моделированной дифрактограммы к экспериментальной (рис. 2). Для описания анизотропного уширения рефлексов Trp–TA использовалась модель Стефенса [12], в которой кристаллиты Trp–TA характеризуются многомерным распределением индивидуальных близких параметров элементарной ячейки по всему порошку. Достигнутые факторы согласия, а также параметры и объем элементарной ячейки фаз Trp–TA и TA приведены в таблице. Параметры элементарной ячейки TA в исследуемом образце лишь на 0.06–0.30 % больше,

Параметры и объем элементарной ячейки Trp−TA (настоящая работа) и *L*-винной кислоты TA (настоящая работа и литературные данные)

Фаза, пространственная группа	a, Å b, Å c, Å	β, °	V_{cell}, Å^3	R_{wp}, % R_p, %	cR_{wp}, % cR_p, %	$m_{e.s.d.}$	Образец (T_{meas}, K)	Лит. ссылка
Trp−TA $P2_12_12_1$ (19)	5.8636(3) 16.3967(7) 16.6283(6)	–	1598.7(1)	–	–	–	Монокристалл (100.2 ± 0.6)	Наст. раб.
Trp−TA $P2_12_12_1$ (19)	5.8980(5) 16.5936(9) 16.7296(18)	–	1637.3(2)	9.164 5.454	12.686 8.367	2.935	Порошок (313 ± 2)	Наст. раб.
TA $P2_1$ (4)	7.7277(36) 6.0199(22) 6.2322(29)	100.22(5)	285.3(2)					
TA $P2_1$ (4)	7.7230(6) 6.0056(3) 6.2134(4)	100.176(3)	283.65(3)	–	–	–	Монокристалл (299)	[10]

Примечание. Для порошка, проанализированного методом Ле Бейля, указаны достигнутые факторы согласия (весовой профильный R_{wp} и профильный R_p и их аналоги cR_{wp} и cR_p после вычитания вклада фона) и коэффициент $m_{e.s.d.}$ (стандартные отклонения параметров, полученные при уточнении методом Ле Бейля, заниженные в результате сериальных корреляций между соседними точками дифрактограммы, исправлялись путем умножения на коэффициент $m_{e.s.d.}$, рассчитанный программой RietEsd на основе процедуры Берара (Bérar)).

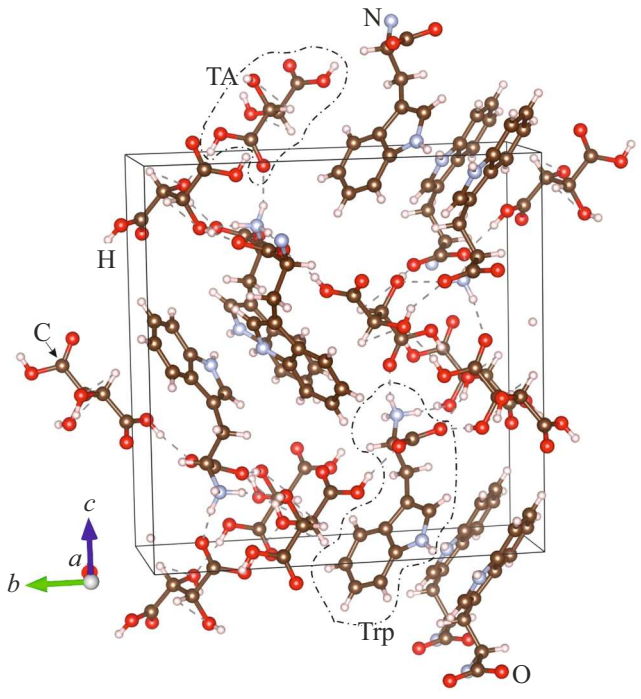


Рис. 1. Кристаллическая структура Trp−TA (изображение создано программой VESTA). Сплошными линиями показана элементарная ячейка. Водородные связи показаны штриховыми линиями. Молекулы Trp и TA выделены штрихпунктирными контурами.

чем в [10] (объем ячейки V_{cell} больше на $\sim 0.6\,\%$). Наблюдаемая разница, вероятно, обусловлена разницей объектов исследования (соответственно порошок и монокристалл, измеренные при близких температурах $T_{meas} = 313$ и 299 K). Для фазы Trp−TA в порошке по сравнению с монокристаллом, измеренным при гораздо более низкой температуре $T_{meas} = 100$ K, параметры элементарной ячейки больше на 0.58−1.19 %, а V_{cell} — на $\sim 2.4\,\%$. Таким образом, сравнение параметров решетки Trp−TA, полученных с помощью монокристальной ($T_{meas} = 100$ K) и порошковой РД ($T_{meas} = 313$ K), показывает слабые отличия, которые можно отнести к термическому расширению решетки. Эти слабые отличия не дают оснований ожидать фазовых переходов в этом температурном диапазоне, связанных с изменением пространственной группы при тех же параметрах элементарной ячейки. На отсутствие центра симметрии у Trp−TA при комнатной температуре указывает также сравнение рамановских и ИК-спектров (см. далее).

Размер кристаллитов по результатам уточнения $D = 146(3)$ и 44(3) nm для Trp−TA и TA соответственно. Попытка уточнения микродеформации дала практически нулевую величину для TA и $\varepsilon_s = 0.007(6)\,\%$ ($\varepsilon_s = 2e_0 \cdot 100\,\%$ [9], где e_0 — параметр микродеформации, выдаваемый в TOPAS) для Trp−TA, последняя в результате также была положена нулевой.

На рис. 3, *a* представлен рамановский спектр кристалла Trp−TA. Поскольку нас интересует химический состав кристалла, в настоящей работе мы анализируем линии КР в области 500−3500 cm^{-1}, связанные с молекулярными колебаниями. В области $\nu < 500$ cm^{-1} в рамановском спектре наблюдается также ряд слабых линий, связанных с колебаниями кристаллической решетки. Анализ этих линий будет дан в последующих публикациях. Рамановский сдвиг основных полос, на-

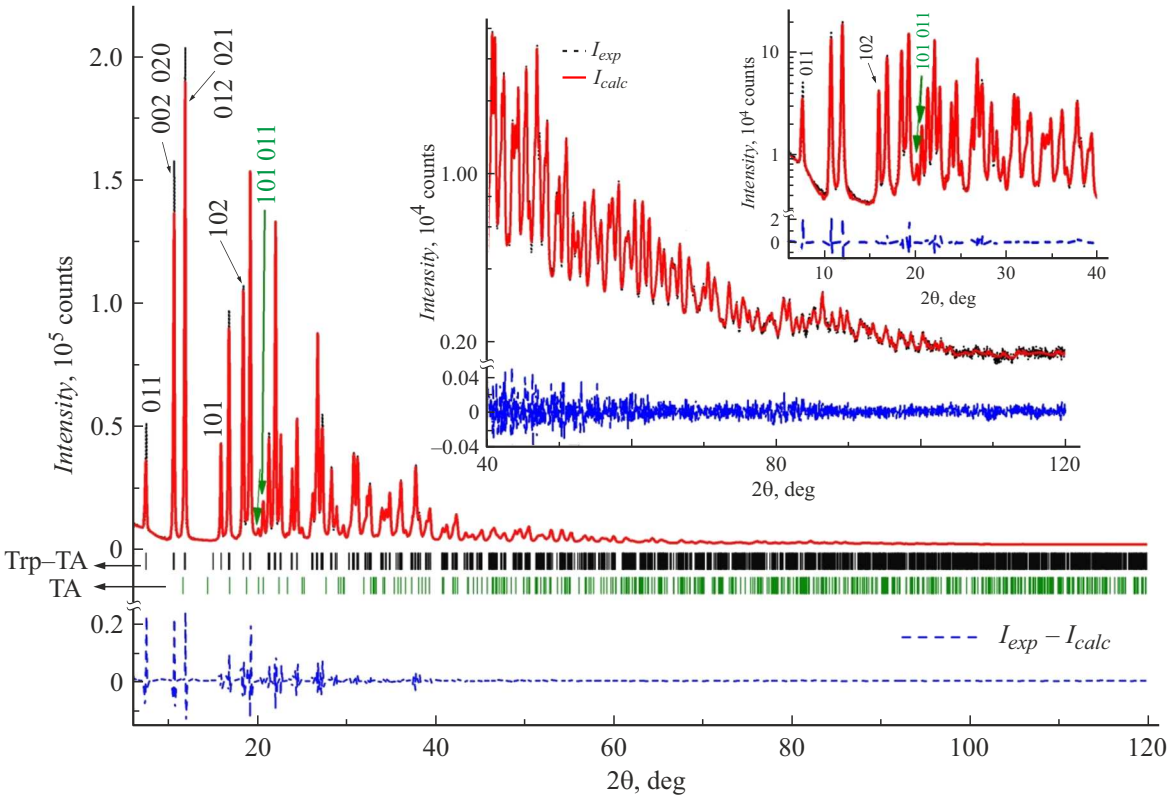


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма Trp–TA, финальные графические результаты подгонки модельной РД-картины к экспериментальной методом Ле Бейля. Углы Брэгга всех рефлексов Trp–TA и TA, теоретически возможных в диапазоне углов $2\theta = 5.6–120°$, показаны штрихами. На вставках проиллюстрировано качество подгонки в диапазонах углов $2\theta = 6–40°$ и $40–120°$. На вставках экспериментальная (I_{exp}) и симулированная (I_{calc}) рентгеновские картины показаны в логарифмическом масштабе, а разностная кривая ($I_{diff} = I_{exp} - I_{calc}$) — в линейном масштабе. Указаны индексы Миллера *hkl* избранных рефлексов кристаллических фаз Trp–TA и TA.

блюдаемых в спектре, близок к линиям проявляющихся в спектрах молекул и триптофана [6,13], и TA [14], как и полагается для сокристалла. Сравнение спектров показывает, что большинство линий в рамановском спектре Trp–TA связано с колебаниями молекулы триптофана и только отдельные линии в спектре можно отнести к колебаниям TA. В частности, полосы с $\nu = 760$ и $879\,\mathrm{cm}^{-1}$ (валентные и деформационные колебания индольного кольца), 1236 и $1341\,\mathrm{cm}^{-1}$ (веерные (wagging) колебания группы ωCH_2), $1582\,\mathrm{cm}^{-1}$ (асимметричные колебания группы NH_3^+), 2945 и $3052\,\mathrm{cm}^{-1}$ (валентные колебания νCH) можно отнести к колебаниям Trp, а полосу при $\nu = 1014\,\mathrm{cm}^{-1}$ — к валентным колебаниям νCC в молекуле TA. Полоса $3409\,\mathrm{cm}^{-1}$ может быть связана с валентными колебаниями N–H в молекуле Trp [6,13,14].

В ИК-фурье-спектре кристалла Trp–TA (рис. 3, *b*) также хорошо прослеживаются линии как Trp, так и TA. В частности, к колебаниям TA можно отнести линии при $\nu = 2845\,\mathrm{cm}^{-1}$ (валентные колебания связи $\nu C–H$), $1736\,\mathrm{cm}^{-1}$ (валентные колебания связи $\nu C=O$), 1317 и $1251\,\mathrm{cm}^{-1}$ (изгибные деформационные колебания связи βCH), $1134\,\mathrm{cm}^{-1}$ (валентные колебания $\nu C(OH)$), 941 и $885\,\mathrm{cm}^{-1}$ (валентные колебания νCC), $827\,\mathrm{cm}^{-1}$ (изгибные колебания группы δOCO) [14], а к колебаниям Trp — полосы при $\nu = 3408$ и $3161\,\mathrm{cm}^{-1}$ (колебания валентной связи N–H), 1649 и $1597\,\mathrm{cm}^{-1}$ (антисимметричные и симметричные деформационные колебания группы δNH_3^+), $1541\,\mathrm{cm}^{-1}$ (деформационные колебания индольного кольца), $1357\,\mathrm{cm}^{-1}$ (веерные колебания группы ωCH_2), 916 и $748\,\mathrm{cm}^{-1}$ (внеплоскостные колебания индольной группы) [6,15]. Полосы при 1456, 1213, 1080 и $667\,\mathrm{cm}^{-1}$ могут относиться к колебаниям как молекулы Trp, так и TA [6,13–15]. Совпадение частот полос КР и ИК-поглощения при $\nu = 3408–3409\,\mathrm{cm}^{-1}$ указывает на то, что и при комнатной температуре кристаллическая структура Trp–TA нецентросимметрична, поскольку в ИК-спектре центросимметричной фазы это колебание должно быть погашено согласно правилам отбора.

Таким образом, в настоящей работе приводятся первые результаты определения структуры нового органического кристалла Trp–TA методом монокристальной дифрактометрии по данным, собранным при температуре 100 K. Проведенное исследование показало, что кристаллы, выращенные из водного раствора Trp и TA

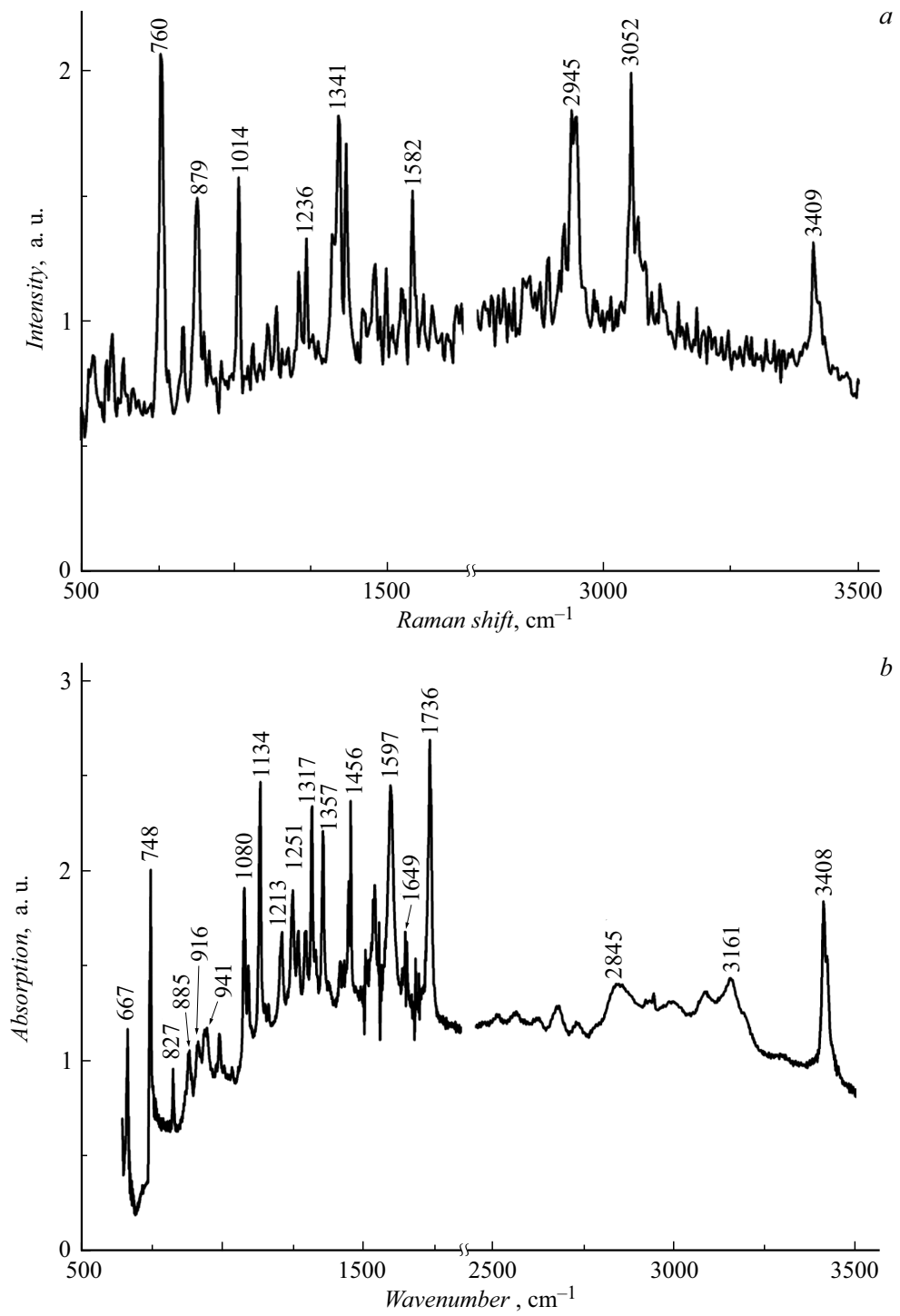


Рис. 3. *a* — рамановский спектр кристалла Trp−TA при температуре $T_{meas} = 294$ K в диапазоне 500−3500 cm^{-1}; *b* — ИК-фурье-спектр кристалла Trp−TA при температуре $T_{meas} = 294$ K в диапазоне 500−3500 cm^{-1}. Числа показывают положения избранных резонансов в экспериментальных спектрах.

при комнатной температуре, характеризуются нецентросимметричной пространственной группой $P2_12_12_1$ (19) и могут рассматриваться как сокристаллы. Методом Ле Бейля с использованием той же нецентросимметричной пространственной группы по данным, полученным на порошке, приготовленном растиранием выращенных кристаллов, уточнены параметры элементарной ячейки Trp−TA при температуре 313 K.

Рамановские и ИК-фурье-спектры кристалла Trp−TA содержат линии, характерные для колебаний связей между атомами в молекулах Trp и TA. При этом резонансные частоты линий, наблюдаемых в кристалле

Trp−TA и спектрах этих молекул в других соединениях, различаются не более чем на $10\,cm^{-1}$. Эти отличия, очевидно, связаны с различиями длин связей, а также их ориентаций в элементарных ячейках кристаллов Trp−TA и других соединений, содержащих молекулы Trp и TA.

На следующих этапах исследования для подтверждения при 313 K той же структурной модели, что и при 100 K, планируется полное уточнение структуры Trp−TA, включая координаты атомов, по измеренным порошковым РД-данным, а также проведение исследований для поиска возможных пьезо- и электрооптических эффектов.

Благодарности

РД-измерения порошка проводились в Федеральном центре коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия). Монокристальные РД-измерения проводились в ресурсном центре „Рентгенодифракционные методы исследования“ Научного парка СПбГУ.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России. Дополнительное финансирование отсутствовало.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Fleck, A.M. Petrosyan, *Salts of amino acids: crystallization, structure and properties* (Springer, Dordrecht, 2014).
[2] Y. Cheng, T. Wang, H. Zhu, X. Hu, J. Mi, L. Li, Y. Zhang, J. Yang, L. Dong, Y. Li, W. Sun, X. Lu, W. Wang, Y. Cao, B. Xue, Angew. Chem. Int. Ed., **64**, e202500334 (2025). DOI: 10.1002/anie.202500334
[3] B. Dhanalakshmi, B. Padmadevi, J. Mater. Sci. Mater. Electron., **35**, 2290 (2024). DOI: 10.1007/s10854-024-14033-x
[4] Е.В. Балашова, Б.Б. Кричевцов, В.В. Леманов, ФТТ, **53** (6), 1150 (2011). [E.V. Balashova, B.B. Krichevtsov, V.V. Lemanov, Phys. Solid State, **53** (6), 1216 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411060047].
[5] A.M. Petrosyan, M. Fleck, V.V. Ghazaryan, Spectrochim. Acta A, **104**, 486 (2013). DOI: 10.1016/j.saa.2012.11.050
[6] V.V. Ghazaryan, G. Giester, M. Fleck, A.M. Petrosyan, J. Mol. Struct., **1101**, 219 (2015). DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.08.034
[7] S. Sharaya, B. Zakharova, E.V. Boldyreva, Acta Cryst. B, **80**, 94 (2024). DOI: 10.1107/S205252062400115X
[8] P. Raval, H. Raval, A. Maled, V. Parekh, Indian J. Phys., **100**, 743 (2025). DOI: 10.1007/s12648-025-03811-w
[9] E. Balashova, A.A. Levin, V. Davydov, A. Starukhin, S. Pavlov, B. Krichevtsov, A. Zolotarev, H. Zhang, F. Li, H. Ke, Crystals, **12** (10), 1342 (2022). DOI: 10.3390/cryst12101342
[10] T. Fukami, Sh. Tahara, Ch. Yasuda, K. Nakasone, Int. J. Chem., **8** (2), 9 (2016). DOI: 10.5539/ijc.v8n2p9
[11] C.H. Görbitz, K.W. Törnroos, G.M. Day, Acta Cryst. B, **68**, 549 (2012). DOI: 10.1107/S0108768112033484
[12] P.W. Stephens, J. Appl. Cryst., **32**, 281 (1999). DOI: 10.1107/S0021889898006001
[13] Ch.W. Lai, M. Schwab, S.C. Hill, J. Santarpia, Y.-L. Pan, Opt. Express, **24** (11), 11654 (2016). DOI: 10.1364/OE.24.011654
[14] R. Bhattacharjee, Y.S. Jain, H.D. Bist, J. Raman Spectrosc., **20**, 91 (1989). DOI: 10.1002/jrs.1250200206
[15] NIST *Chemistry WebBook, SRD 69*. DOI: 10.18434/T4D303