

Քիմիա

УДК 547; 466.2-128.4; 548.5; 535.34

Ռ. Պ. ՍՈՒՔԻԱՅԱՆ

Լ-ԼԻՉԻՆԻ ՆՈՐ ԱՂԵՐԸ

Ներածություն: Օրգանական և անօրգանական բյուրեղների դրական հատկությունները միավորող կիսաօրգանական բյուրեղների շարքում օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուների աղերը կարևորագույն դաս են կազմում [1]: Դրանց նկատմամբ հետաքրքրությունը (որպես հեռանկարային ոչ գծային օպտիկական (ՈԳՕ) հատկություններով բյուրեղների) աճել է Լ-արգինինի ֆոսֆատ միահիդրատ (LAP) բյուրեղի ՈԳՕ հատկությունների ուսումնասիրությունից հետո [2]: Ստացվել և ուսումնասիրվել են Լ-արգինինի միալիցք և երկլիցք կատիոնով որոշակի քանակությամբ բյուրեղային աղեր [3, 4], որոնց ՈԳՕ հատկությունների մեջ մեծ ներդրում ունեն Լ-արգինինի գուանիդինային, կարբօսիլային և ամինախմբերը [5]:

Նպատակ ունենալով ՈԳՕ հատկություններով նոր բյուրեղներ ստանալ՝ որոշ գիտնականներ ուսումնասիրել են մի շարք ամինաթթուների, մասնավորապես լիզինի (Lys) և ֆոսֆորական, յոդական ու բորական թթուների փոխազդեցությունը [6]: Իսկ մեր աշխատանքներից պարզվել է, որ $Lys + HIO_3 + H_2O$ համակարգում, բացի լիզինի յոդատից ($Lys \cdot HIO_3$), առաջանում են ևս երեք միացություններ՝ լիզինի երկյոդատ ($Lys \cdot 2HIO_3$), եռյոդատ ($Lys \cdot 3HIO_3$) և հեքսայոդատ ($Lys \cdot 6HIO_3$) [7, 8]: Ոչ գծային օպտիկայի տեսանկյունից լիզինի եռյոդատ բյուրեղները պատկանում են մոնոկլինային համակարգի P2₁ տարածական խմբին և իրենց հատկություններով հեռանկարային են [9, 10]:

Մինչև այժմ հայտնի են հինգ տասնյակից ավելի լիզինի աղեր, որոնցից 90%-ը բարդ կառուցվածքով օրգանական թթուների ոչ բյուրեղային աղեր են և հիմնականում սինթեզված են որպես սննդի հավելումներ:

Մեր աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ Լ-լիզինի նոր աղեր և ընտրել դրանցից ՈԳՕ հատկությունների տեսանկյունից հեռանկարայինները:

Փորձարարական մաս: Լիզինը սինթեզվել և մաքրվել է Կենսատեխնոլոգիայի ինստիտուտում (Երևան): Օգտագործվել են «հատուկ մաքրության» և «փմիական մաքրության» թթուներ:

Աղերը սինթեզվել են լիզինի և թթուների որոշակի մոլային հարաբերությամբ խառնուրդներով ջրային լուծույթները սենյակային ջերմաստիճանում

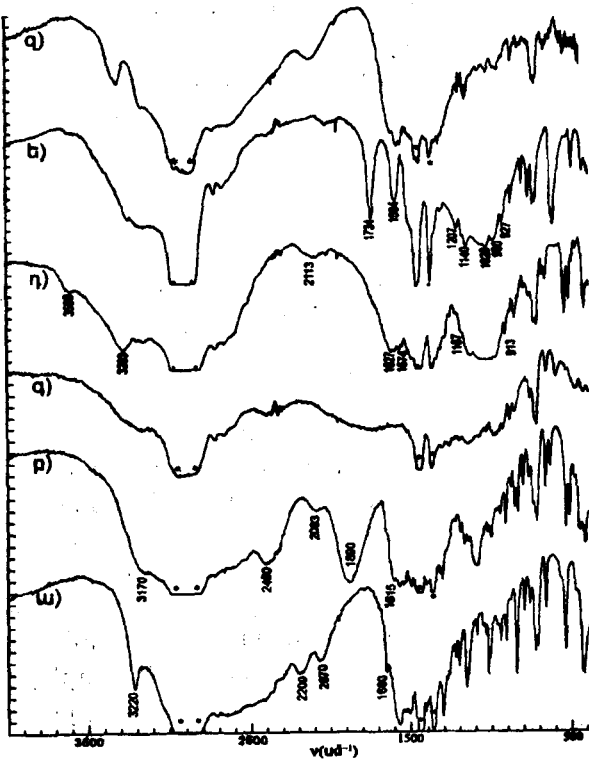
դանդաղ գոլորշիացնելով: Այնուհետև ստացվել են մերաններ՝ լուծույթը լրացուցիչ մաքրելով և սենյակային ջերմաստիճանում գոլորշիացնելով: Բյուրեղները աճեցվել են հիմնականում գոլորշիացման և 30°C -ից մինչև 20°C ջերմաստիճանի իջեցման մեթոդներով: Աճեցման համար մայր լուծույթը պատրաստվել է նախօրոք սինթեզված և լրացուցիչ վերաբյուրեղացումով մաքրված աղերով, որոնք նույնականացվել են ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով: Իս սպեկտրները գրանցվել են սենյակային ջերմաստիճանում Specord 75 IR (Carl Zeiss) սպեկտրաֆոտոմետրով՝ օգտագործելով վազելինի յուղով կախույթ պատրաստելու մեթոդը: Ջերմային հատկությունները ուսումնասիրվել են $20\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում՝ «Բոեցիուս» տիպի տաքացնող սեղանիկով մանրադիտակով: Ստացված միացությունները փորձարկվել են ИПТЛ-80-50Y1 սնուցման աղբյուրով YAG:Nd³⁺ ($\lambda=1064\text{մմ}$) լազերով, բարորակության պասսիվ մոդուլացված ռեժիմում՝ ճառագայթման հաճախության երկրորդ հարմոնիկը ստանալու համար:

Արդյունքներ և քննարկումներ: Լիզինի ε -ամինախումբը, օժտված լինելով ավելի մեծ հիմնայնությամբ, քան α -ամինախումբը, պրոտոնացվում է կարբօքսիլային խմբի ջրածնի հաշվին, ձեռք է բերում դրական լիցք՝ տալով մոլեկուլին հետևյալ դիպոլի տեսքը. $\text{NH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$: Ջրային լուծույթում pH-ից կախված լիզինը կարող է գոյություն ունենալ չորս վիճակով [11]՝ Lys^- (pH>10,53), էլեկտրաչեզոք Lys (pH=10,53), Lys^+ (pH=8,95) և Lys^{2+} (pH=2,18): Նրա միալիցք (Lys^+) և երկլիցք (Lys^{2+}) կատիոնների միջև հիմնական տարբերությունը բացասականապես լիցքավորված կարբօքսիլատ խմբի առկայությունն է առաջինում և չեզոք կարբօքսիլային խմբի առկայությունը՝ երկրորդում: Ինչպես արգինինի դեպքում [4], լիզինի միալիցք և երկլիցք կատիոնների կարբօքսիլատ և կարբօքսիլային խմբերի կլանումները համապատասխանաբար 1600 և 1700սմ⁻¹ ալիքային քվերի մոտ են:

$\text{Lys}+\text{HF}+\text{aq}$ համակարգի ուսումնասիրության արդյունքները ցույց տվեցին, որ այստեղ առաջանում են երեք տիպի միացություններ՝ $\text{Lys}\cdot\text{HF}$, $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ և $\text{Lys}\cdot n\text{HF}$ ($n=4$ կամ 5): Ուսումնասիրվել են $\text{Lys}:\text{HF}=1:m$ մոլային հարաբերությամբ ջրային լուծույթներ, որտեղ m -ը փոխվում է 0,25 քայլով՝ 0,5 արժեքից մինչև 10-ը: Նստվածքները ստացվել են նշված լուծույթները պահելով 0, 20 և 40°C հաստատուն ջերմաստիճաններում և դանդաղ գոլորշիացնելով:

1:0,5-ից մինչև 1:1,5 մոլային հարաբերությամբ լուծույթներից առաջանում է $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ միացությունը, որը հնարավոր է վերաբյուրեղացնել նշված ջերմաստիճանային տիրույթներում: $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ միացությունը առաջանում է 1:1,5-ից մինչև 1:4 տիրույթում, հնարավոր է վերաբյուրեղացնել միայն 20°C -ից ցածր ջերմաստիճաններում, 20°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ -ը վերաբյուրեղացնելիս վերածվում է $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ -ի: Իսկ 1:5-ից մինչև 1:10 հարաբերությամբ լուծույթներից 0-ից մինչև 20°C ջերմաստիճանային տիրույթում առաջանում է $\text{Lys}\cdot n\text{HF}$ միացությունը՝ փոշու տեսքով: Այն վերաբյուրեղացնելիս վերածվում է $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ -ի: Ե՛վ $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ -ը, և՛ $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ -ը անգույն, քափանցիկ, ծավալային բյուրեղներ են:

Lys-HF, Lys-3HF և Lys-nHF միացությունների F^{-} սպեկտրները համապատասխանաբար տրված են նկ. 1, ա, բ և գ-ում: Ինչպես երևում է նկ. 1, ա-ից, 1700սմ^{-1} -ին մոտ կլանում չկա, ինչը խոսում է կարբօքսիլային խմբի բացակայության մասին: $1500\text{--}1600\text{սմ}^{-1}$ տիրույթում և COO^- , և NH_3^+ խմբերի տատանումներով պայմանավորված կլանումներն են, ընդ որում ջրածնային կապերին մասնակցող NH_3^+ -ի առկայությամբ COO^- -ի կլանման շերտը շեղվում է դեպի ավելի բարձր հաճախության կողմը: Այսինքն՝ 1660սմ^{-1} -ում դիտվող կլանումը կարելի է վերագրել կարբօքսիլատ խմբի, իսկ 1575 , 1533սմ^{-1} -ում՝ NH_3^+ խմբի դեֆորմացիոն տատանումներին: 3220սմ^{-1} -ի կլանումը կարելի է վերագրել NH_3^+ խմբի վալենտական տատանումներին: Այստեղից կարելի է եզրակացնել, որ առաջացել է լիզինի ֆտորիդ, որտեղ լի-



Նկ. 1: Lys-HF(ա), Lys-3HF(բ), Lys-nHF(գ), Lys-HBF₄(դ), Lys-HClO₄ (ե), L-լիզինի(զ) բյուրեղների F^{-} սպեկտրները, աստղանիշերով նշված են վազելինի կլանումները:

զինը միալիցք կատիոնի տեսքով է: Ինչպես երևում է նկ. 1, բ-ից, Lys-3HF միացության մեջ կարբօքսիլային խումբը նույնպես COO^- տեսքով է, այդ է վկայում 1615սմ^{-1} կլանումը, իսկ 1547 , 1580 և 3170սմ^{-1} կլանումները վկայում են NH_3^+ խմբի գոյության մասին: Այսինքն՝ այս միացության դեպքում նույնպես լիզինը միալիցք կատիոն է: Սակայն այլ է ֆտորաջրածնային թթվի անիոնի տեսքը: Տետրամեթիլամոնիումի եռֆտորիդ երկհիդրատի F^{-} սպեկտրը, որը ստացել են [12]-ի հեղինակները, $2450\text{--}1800\text{սմ}^{-1}$ տիրույթի կլանումներով շատ նման է Lys-3HF բյուրեղի F^{-} սպեկտրի համապատասխան տիրույթի կլանումներին: Նրանք պնդում են, որ այդ կլանումները բնորոշ են H_2F_3^- իոնի FHF սիմետրիկ վալենտական տատանումներին: Այսինքն՝ երեք HF մոլեկուլներից երկուսը ջրածնային կապերով միանալով F^- անիոնի հետ՝ առաջացնում են $(\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}\cdots\text{H}-\text{F})^-$ միալիցք անիոն: Այսպիսով, առաջացել է $\text{Lys}^+\cdot\text{H}_2\text{F}_3^-$ բաղադրությամբ միացություն: Նկ. 1, գ-ից երևում է, որ այս միացության դեպքում նույնպես լիզինը միալիցք կատիոն է: $2450\text{--}1800\text{սմ}^{-1}$ տիրույթում H_3F_4^- և H_4F_5^- իոնների FHF սիմետրիկ վալենտական տատանումներին բնորոշ կլանումը ավելի լայն է [12] և շատ նման է նկ. 1, գ-ի նույն տի-

րույթի կլանումներին: Այսինքն՝ առաջացել է $\text{Lys}^+\cdot\text{H}_2\text{F}_m^-$ բաղադրությամբ միացություն, որտեղ $n>2$, $m>3$:

$\text{Lys}\cdot\text{HF}$ միացությունը քայքայվում է 265°C -ում, $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ միացությունը 135°C -ում վերածվում է $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ -ի, իսկ $\text{Lys}\cdot n\text{HF}$ միացությունը 60°C -ում վերածվում է $\text{Lys}\cdot 3\text{HF}$ -ի: Նույնպիսի արդյունք է նկատվում [12] աշխատանքում, որտեղ ֆտորի բարդ անիոններ (H_2F_3^- , H_3F_4^- , H_4F_5^-) պարունակող բյուրեղների քայքայման ջերմաստիճանը փոքրանում է ֆտորի քանակի մեծացմանը զուգընթաց: Ջերմային հատկությունների ուսումնասիրությունը ևս



Նկ. 2: $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ բյուրեղներ:

մեկ անգամ հաստատում է F_4 սպեկտրների հիման վրա արված ենթադրությունները: Դանդաղ գոլորշիացման մեթոդով 34°C -ում 15մլ ծավալով հազեցած լուծույթից հաջողվել է աճեցնել $10\times 7\times 3,5$ և $12\times 8\times 4\text{մմ}^3$ չափերի որակյալ $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ միաբյուրեղներ (տես նկ. 2): Քանի որ ֆտորաջրածնային թթուն քայքայում է ապակին, ապա աճեցման համար օգտագործվել են պլաստմասսայից բաժակներ: Որպես մերան օգտագործվել են 1:1 հարաբերությամբ լուծույթից ինքնաբերաբար առաջացած 1մմ չափերի բյուրեղները: Քանի որ լուծույթի ծավալը և բյուրեղները փոքր են, մերանները սեղանիկի վրա չեն ամրացվել, այլ պարզապես դրվել են բաժակի հատակին: Աճեցման ընթացքը տևել է 10 օր, իսկ բյուրեղների աճեցման արագությունները եղել են $0,9\times 0,5\times 0,2$ և $0,8\times 0,5\times 0,2\text{մմ}^3/\text{օր}$: Ի տարբերություն LAP բյուրեղի՝ $\text{Lys}\cdot\text{HF}$ -ի աճեցման ընթացքում լուծույթում մանրէներ չեն առաջանում, քանի որ ֆտորաջրածնային թթուն մանրէասպան հատկություն ունի:

$\text{Lys}+\text{HBF}_4+\text{aq}$ համակարգից առաջանում է ասեղանման բյուրեղ, որի F_4 սպեկտրում (նկ. 1, դ) առկա են BF_4^- -ին բնորոշ $900-1200\text{սմ}^{-1}$ տիրույթում կլանման շերտը և COO^- -ին բնորոշ 1700սմ^{-1} -ը չգերազանցող կլանումը: Այսինքն՝ այս համակարգից առաջանում է $\text{Lys}^+\cdot\text{BF}_4^-$ բաղադրությամբ միացություն:

$\text{Lys}+\text{HClO}_4+\text{aq}$ լուծույթները սենյակային պայմաններում ինքնաբերաբար գոլորշիացումից մածուցիկանում են, սակայն հատուկ հերմետիկ բյուրեղարարում խոնավություն կլանող նյութի առկայությամբ առաջանում են թափանցիկ ծավալային բյուրեղներ: Այդպիսի միացության F_4 սպեկտրում (նկ. 1, ե) առկա է 1734սմ^{-1} -ի կլանումը, որը բնորոշ է կարբօսիլային խմբին:

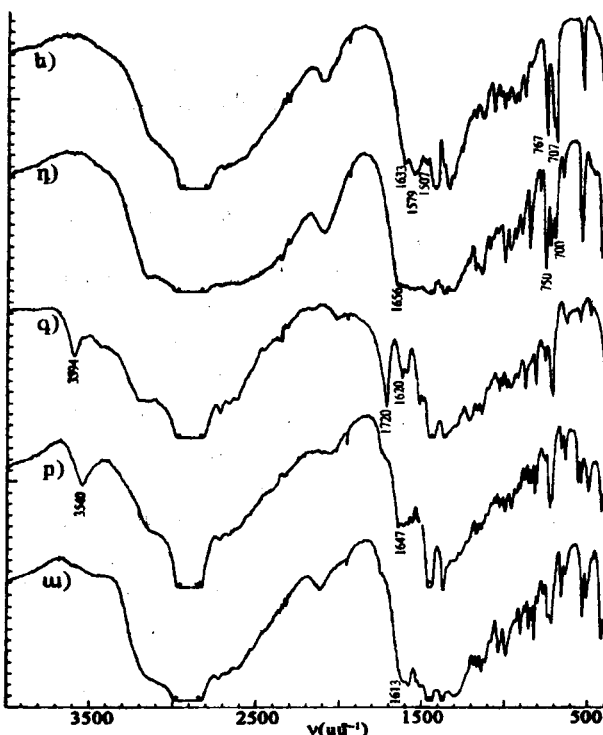


Նկ. 3: $\text{Lys}\cdot\text{HClO}_4$ բյուրեղներ:

Այսինքն՝ ստացվել է $\text{Lys}^{2+}\cdot 2\text{ClO}_4^-$ բաղադրությամբ միացություն: Դանդաղ գոլորշիացման մեթոդով 20°C -ում 15մլ ծավալով հազեցած լուծույթից հաջողվել է աճեցնել $30\times 10\times 7$ և $12\times 8\times 5\text{մմ}^3$ չափերի $\text{Lys}\cdot 2\text{HClO}_4$ միաբյուրեղներ (տես նկ. 3): Ի տարբերություն արգինինի և հիստիդինի պերբլորատների [4, 13]՝ այս բյուրեղների աճեցման ընթացքում մանրէներ չեն առաջանում:

Lys+HNO₃+aq համակարգից առաջանում են երեք միացություններ: Կախված գոլորշիացման արագությունից՝ 1:1 հարաբերությամբ ջրային լուծույթից սենյակային ջերմաստիճանում առաջանում են Lys·HNO₃ կամ Lys·HNO₃·nH₂O բյուրեղները՝ համապատասխանաբար թափանցիկ ձողերի և ծավալային պրիզմաների տեսքով: Երկրորդը կարելի է ստանալ մաս սպիրտ+ջուր կամ մինչև 80°C տաքացված ջրային լուծույթներից: Իսկ Lys·2HNO₃·nH₂O բաղադրությամբ բյուրեղները առաջանում են 1:n (n≥2) հարաբերությամբ ջրային լուծույթից և թափանցիկ ծավալային պրիզմաների տեսք ունեն:

Ինչպես երևում է Lys·HNO₃ և Lys·HNO₃·nH₂O միացությունների ԻԿ սպեկտրներից (նկ. 4, ա, բ), ի տարբերություն առաջինի՝ երկրորդում առկա են թույլ կապված ջրի կլանումները՝ 3500–3600, 1600-ին մոտ և 500-600սմ⁻¹ տիրույթներում, որոնք պայմանավորված են OH-ի վալենտական, մկրատաձև և լիբրացիոն դեֆորմացիոն տատանումներով համապատասխանաբար: Ըստ այդ ԻԿ սպեկտրների՝ առաջացել են Lys⁺·NO₃⁻ և Lys⁺·NO₃⁻·nH₂O կառուցվածքներով բյուրեղներ, որոնց ջերմային հատկությունների ուսումնասիրությունը ևս թույլ տվեց համոզվելու, որ ԻԿ սպեկտրների հիման վրա արված ենթադրությունները ճիշտ են:



Նկ. 4: Lys·HNO₃ (ա), Lys·HNO₃·nH₂O (բ), Lys·2HNO₃·nH₂O (գ), Lys·HCOOH (դ, ե) միացությունների ԻԿ սպեկտրները:

կա ուժեղ կլանում 1720սմ⁻¹-ում, որը խոսում է COOH-ի գոյության մասին, այսինքն՝ լիզինի մոլեկուլը երկլիցք կատիոն է: Եթե այս սպեկտրը համեմատենք Lys·2HClO₄-ի ԻԿ սպեկտրի հետ (նկ. 1, ե), դիտարկելով միայն Lys-ի ֆունկցիոնալ խմբերի տատանումներին բնորոշ տիրույթը, ապա պարզ կդառնա, որ լիզինի երկնիտրատը թույլ կապված բյուրեղաջուր ունի:

Lys+HCOOH+aq համակարգի 1:1 հարաբերությամբ լուծույթից սենյակային ջերմաստիճանում առաջանում է սպիտակ բյուրեղային փոշի: Այս միացության ԻԿ սպեկտրը բերված է նկար 4, դ, ե-ում: Ինչպես տեսնում ենք,

տաձև և լիբրացիոն դեֆորմացիոն տատանումներով համապատասխանաբար: Ըստ այդ ԻԿ սպեկտրների՝ առաջացել են Lys⁺·NO₃⁻ և Lys⁺·NO₃⁻·nH₂O կառուցվածքներով բյուրեղներ, որոնց ջերմային հատկությունների ուսումնասիրությունը ևս թույլ տվեց համոզվելու, որ ԻԿ սպեկտրների հիման վրա արված ենթադրությունները ճիշտ են: Lys·HNO₃·nH₂O բյուրեղը 100°C-ում ջրազրկվում է՝ վերածվելով Lys·HNO₃-ի, որն էլ վերաբյուրեղացնելիս (դանդաղ գոլորշիացնելիս) կամ խոնավ միջավայրում վերածվում է Lys·HNO₃·nH₂O-ի: Նկ. 4, գ-ի ԻԿ սպեկտրում

առկա են միայն COO^- և NH_3^+ խմբերի կլանումները: Սակայն այս փոշի միացությունը (նկ. 4, դ) անկայուն է և ժամանակի ընթացքում կամ մինչև 100°C տաքացնելիս, կամ վերաբյուրեղացնելիս վերածվում է կայուն բյուրեղային միացության (նկ. 4, ե): Ըստ ԻԿ սպեկտրների՝ երկու միացություններն էլ բյուրեղաջուր չեն պարունակում, այսինքն՝ այդ վարկածը բացառվում է: Երկու ԻԿ սպեկտրներն էլ միաժամանակ և շատ մեծ են միմյանց (COO^- , NH_3^+ խմբերին բնորոշ կլանումներով), և տարբեր ($400\text{--}1600\text{սմ}^{-1}$ տիրույթի կլանումներով): ԻԿ սպեկտրների հիման վրա վստադորեն կարելի է պնդել, որ առաջացել են $\text{Lys}^+\cdot\text{HCOO}^-$ բաղադրությամբ երկու տարբեր մոդիֆիկացիաներ՝ բյուրեղային փոշու և ծավալային թափանցիկ բյուրեղների տեսքով: Դրանք կարելի է ստանալ նաև 1:2 և 1:3 հարաբերությամբ ջրային լուծույթներից: Ավելի բարձր հարաբերությամբ ջրային լուծույթները մածուցիկանում են, և լիզինի երկֆորմիատ չի ձևավորվում: Դանդաղ գոլորշիացման մեթոդով աճեցվել են $10\times 8\times 4\text{մմ}^3$ չափի բյուրեղներ: Մրջնաթթվի առկայունը կասեցնում է աճեցման ընթացքում լուծույթում մանրէների առաջացումը:

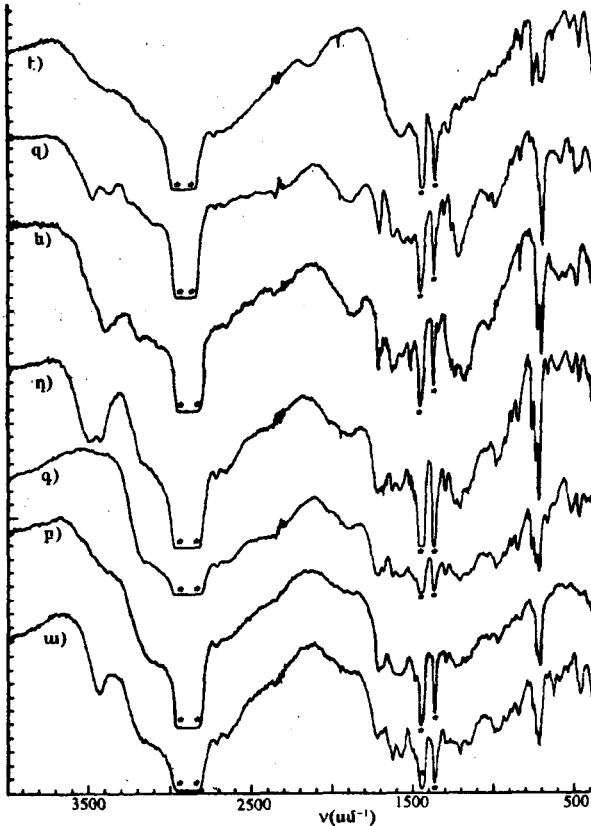
[14]-ի հեղինակներին հաջողվել է լիզինի և մրջնաթթվի հավասար մոլային հարաբերությամբ ջրային խառնուրդին դանդաղ դիֆուզիայով ացետոնիտրիլ ավելացնելով՝ ստանալ $\text{Lys}\cdot\text{HCOOH}$ բյուրեղը, որը պատկանում է մոնոկլինային սինգոնիայի $P2_1$ տարածական խմբին: Ցավոք, այդ հոդվածում բյուրեղների ԻԿ սպեկտրը չի բերված և պարզ չէ, թե վերոհիշյալ մոդիֆիկացիաներից որ մեկն է ստացվել նրանց կողմից:

$\text{Lys}+\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4+\text{aq}$ համակարգը ուսումնասիրվել է դեռևս 1997թ.-ին [15]: Ըստ այդ աշխատանքի՝ 1:1 հարաբերությամբ լուծույթից միացություն չի առաջացել, իսկ 1:5 հարաբերությամբ ջրային լուծույթին դանդաղ դիֆուզիայով ացետոնիտրիլ ավելացնելով, ստացել են $2\text{Lys}\cdot 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ բյուրեղները, որոնք պատկանում են մոնոկլինային սինգոնիայի $P2_1$ տարածական խմբին:

Վերոհիշյալ համակարգից նոր բյուրեղների ստացման նպատակով վերցրել ենք n լիզին ($1\leq n\leq 2$) և m թրթնջկաթթու ($1\leq m\leq 5$), փոխելով n , m -ը $0,25$ քայլով: Նստվածքները ստացվել են նշված լուծույթների 0 , 20 և 40°C հաստատուն ջերմաստիճաններում դանդաղ գոլորշիացումով: Ուսումնասիրությունների արդյունքները ցույց են տվել, որ այս համակարգում գոյություն ունի առնվազն յոթ տիպի միացություն, որոնց ԻԿ սպեկտրները տրված են նկ. 5-ում: 2:1-ից մինչև 1,5:1 հարաբերությամբ լուծույթներից առաջանում է $2\text{Lys}\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ամորֆ միացությունը: Այն կոնգրուենտ լուծելիություն ունի: Ենթադրում ենք, որ այդ միացության մեջ և՛ լիզինի երկու մոլեկուլների, և՛ թրթնջկաթթվի կարբոքսիլային խմբերը COO^- տեսքով են: Այդ է վկայում նաև այս միացության ԻԿ սպեկտրը (տես նկ. 5, է), որում բացակայում է COOH խմբին բնորոշ 1700սմ^{-1} -ին մոտ կլանման շերտը: Ըստ ԻԿ սպեկտրի վստահորեն կարող ենք պնդել, որ առաջացել է $2\text{Lys}^+\cdot\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ միացությունը, որը քայքայվում է 210°C ջերմաստիճանում: Լուծույթների 1,25:1 հարաբերությունից առաջանում են բյուրեղներ ձողերի տեսքով (տես նկ. 5, ա), որոնք անկայուն են: Այս թափանցիկ ձողերը կամ ժամանակի ընթացքում, կամ տաքացնելիս (78°C -ից սկսած), կամ վերաբյուրեղացնելիս՝ կորցնում են բյուրեղաջուրը, վերածվելով այլ բյուրեղի (տես նկ. 5, գ): 1:1-ից մինչև 1:2 հարաբերությամբ լուծույթներից առաջանում են բյուրեղներ (տես նկ. 5, բ), որոնք սենյակային

ջերմաստիճանում մույնպես անկայուն են և վերածվում են մույն բյուրեղներին (նկ. 5, գ): Սենյակային ջերմաստիճանում 1:1,75-1:5 լուծույթները արագ գոլորշիացնելիս առաջանում է ամորֆ նյութ (նկ. 5, ե), դանդաղ գոլորշիացնելիս՝ բյուրեղ (նկ. 5, զ), իսկ 40°C-ում՝ վատ որակի բյուրեղային նյութ (նկ. 5, դ), որը վերաբյուրեղացնելիս վերածվում է ամորֆ նյութի (նկ. 5, ե):

Նկ. 5-ի (ա-զ) ԻԿ սպեկտրներում առկա 1700սմ⁻¹-ից բարձր կլանումները կարող են վկայել լիզինի երկլիցք կատիոնի մասին: Սակայն դա միարժեքորեն չի կարելի պնդել, քանի որ թրթնջկաթում ևս կարբոքսիլային խումբ ունի: Նկ. 5-ի ԻԿ սպեկտրներում 3427սմ⁻¹ (ա, ե), 3490սմ⁻¹ (դ) և 3460սմ⁻¹ (զ) կլանումները բնորոշ են ջրի OH վալենտական տատանումներին: Առավել հետաքրքիր է նկ. 5, գ և դ ԻԿ սպեկտրների համեմատությունը, այստեղ բոլոր կլանման շերտերը և՛ ձևով, և՛ ալիքի երկարությամբ համապատասխանում են միմյանց, ուստի բոլոր կապերի բնույթը և մոլեկուլների ձևը միատեսակ են, բացառությամբ նկ. 5, դ-ի 600 և 3490սմ⁻¹ կլանումների, որոնք բնորոշ են ջրի տատանումներին: Այսինքն՝ ի տարբերություն նկ. 5, դ-ի բյուրեղի՝ նկ. 5, գ-ի բյուրեղը Lys-2H₂C₂O₄



Նկ. 5: Lys+(COOH)₂+aq համակարգից ստացված միացությունների ԻԿ սպեկտրները:

անջուր միացություն է:

Քանակական չափումները ցույց տվեցին, որ նկ. 5, գ-ի բյուրեղը մեկ մոլեկուլ ջուր է պարունակում և 86°C-ից սկսում է հալվել, իսկ 90°C-ում, նորից բյուրեղանում է (նկ. 5, դ)՝ կորցնելով ջրի որոշ մասը: Նկ. 5, դ, ե-ի միացությունները համապատասխանաբար 80°C և 76°C ջերմաստիճաններում մույնպես ջուր են կորցնում՝ վերածվելով նկ. 5, գ-ի միացությանը:

Այսպիսով, նկ. 5, գ-ի բյուրեղը Lys-2H₂C₂O₄·H₂O բաղադրությամբ է, նկ. 5, դ, ե միացությունները՝ Lys-2 H₂C₂O₄·nH₂O բաղադրությամբ, որտեղ n<1, իսկ նկ. 5, գ-ի բյուրեղը անջուր Lys-2H₂C₂O₄ միացություն է: Այն 160°C-ում հալվում է՝ քայքայվելով: Ըստ ջերմային հատկությունների ուսումնասիրության՝ կարելի է եզրակացնել նաև, որ նկ. 5, ք, գ-ի թափանցիկ ձողերը պոլիմորֆ մոդիֆիկացիաներ են:

Lys-2H₂C₂O₄·H₂O-ի 20×2,5×2,5մ³ չափերի միաբյուրեղները անեցվել են 30°C-ում 50մլ ծավալով հազեցած լուծույթից դանդաղ գոլորչիացման մեթոդով: Աճեցման պրոցեսը տևել է 5 օր, իսկ արագությունը՝ 3,5×0,1×0,1մմ³/օր: Որպես մերան օգտագործվել են 1:3 հարաբերությամբ լուծույթից ինքնաբերաբար առաջացած բյուրեղները: Աճեցվել են նաև Lys-2H₂C₂O₄-ի 10×1×1մմ³ չափերի որակյալ միաբյուրեղներ: Բյուրեղների անեցման ընթացքում լուծույթում մանրեներ չեն առաջանում:

Ստացված բյուրեղների և փոշիների ՈԳՕ հատկությունների նախնական ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ մի քանիսում YAG:Nd³⁺ լազերի երկրորդ հարմոնիկի ազդանշան է դիտվում:

Եզրակացություն: Սույն աշխատանքում ստացվել են L-լիզինի 17 նոր աղեր: Ամինաթթուների օպտիկական ակտիվության շնորհիվ դրանց աղերը ունեն մեծ առավելություն, բյուրեղանում են ոչ կենտրոնասիմետրիկ կառուցվածքով: Հետևաբար, այս աշխատանքում ստացված լիզինի բոլոր աղերը կարող են ցուցաբերել ՈԳՕ հատկություններ: Սակայն ոչ գծային գործակցի արժեքը կախված է բազմաթիվ գործոններից. քիմիական բաղադրությունից, բյուրեղի համաչափությունից, մոլեկուլների դիրքորոշումից և լիցքավորվածությունից, ջրածնային կապերից և այլն:

Հեղինակը շնորհակալություն է հայտնում ֆ.-մ.գ.թ. Ա.Մ. Պետրոսյանին՝ արդյունավետ քննարկումների և ք.գ.թ. Ա.Ե. Աղաջանյանին՝ լիզինի տրամադրման համար:

*Ջվանտային էլեկտրոնիկայի և
բյուրեղների անեցման ամբիոն*

Ստացվել է 17.09.2004

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Warren L.F. – Intern. SAMPE Electron. Conf., 1990, v. 4, p. 388–397.
2. Xu D., Jiang M., Tan Z. – Acta Chimica Sinica, 1983, v. 41, p.570–573.
3. Monaco S.B., Davis L.E., Velsko S.P., Wang F.T., Eimerl D., Zalkin A. – J. Cryst. Growth, 1987, v. 85, p. 252–255.
4. Petrosyan A.M., Sukiasyan R.P., Karapetyan H.A., Terzyan S.S., Feigelson R.S. – J. Cryst. Growth, 2000, v. 213, p. 103–111.
5. Langhoff C.A. – Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, v. 173, p. 677–682.
6. Suzuki A., Matsuoka Y. – [SC1]JP № 0303834, 1991.
7. Petrosyan A.M., Terzyan S.S., Burbelo V.M., Sukiasyan R.P. – Z. Naturforschung, 1998, v. 53a, № 6/7, p. 528–536.
8. Petrosyan A.M., Burbelo V.M., Tamazyan R.V., Karapetyan H.A., Sukiasyan R.P. – Z. Naturforschung, 2000, v. 55a, № 1/2, p.199–206.
9. Petrosyan A.M., Sukiasyan R.P., Terzyan S.S., Burbelo V.M. – Acta Cryst. B, 1999, v. 55, № 2, p. 221–225.
10. Nalbandyan A.G., Sukiasyan R.P., Novikov E.V., Van Stryland E.W., Petrosyan A.M. – Proc. of Conf. «Laser Physics-99», Ashtarak, Armenia, 1999, p. 128–132.
11. Куваева З.У., Солдатов В.С. – Ж. прикл. спектроскопии, 1989, т. 51, № 4, с. 603–609.
12. Gennick I., Harmon K.M., Potvin M.M. – Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2033–2036.
13. Petrosyan A.M., Alchangyan S.V., Petrosyan H.A. Abstracts of 14-th Intern. Conf. on Crystal Growth (ICCG-14), 9–13 Aug. 2004, Grenoble, France, p. 537.
14. Suresh S., Vijayan M. – Acta Cryst. B, 1995, v. 51, № 3, p. 353–358.
15. Venkatraman J., Probu M.M., Vijayan M. – J. Pept. Res., 1997, v. 50, № 2, p. 77–87.

НОВЫЕ СОЛИ L-ЛИЗИНА

Резюме

С целью получения новых кристаллических солей с нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами изучено взаимодействие L-лизина с различными кислотами в водном растворе. Ряд новых кристаллов получен из систем $\text{Lys}+\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HBF}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HCOOH}+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$ и идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Изучены термические свойства. Обнаружены сигналы второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера от некоторых из полученных кристаллов.

R. P. SUKIASYAN

NEW SALTS OF LYSINE

Summary

The interaction of aqueous solutions of L-Lysine (Lys) with various acids is studied with the aim of obtaining new crystalline salts displaying nonlinear optical (NLO) properties. A series of new salts from the systems: $\text{Lys}+\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HBF}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HClO}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lys}+\text{HCOOH}+\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Lys}+\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$ is obtained and identified by IR spectroscopy. Thermal properties were investigated. Second harmonic generation signals of YAG:Nd³⁺ laser are observed in some crystals.