

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՏՈՆՈՅԱՆ ԳԱՅԱՆԵ ՍԱՍՈՒՆԻ

ԵՐԿՈՒ ՏԱՐԲԵՐ ԱՄԻՆՈԹԹՈՒՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՂԵՐԻ ԲԱՅԱՀԱՅՏՈՒՄՆ ՈՒ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Բ.00.04 - «Ֆիզիկական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների
թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ - 2025

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

ТОНОЯН ГАЯНЕ САСУНОВНА

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ РАЗНЫЕ
АМИНОКИСЛОТЫ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 - «Физическая химия»

ЕРЕВАН – 2025

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գիտխորհրդում:

Գիտական ղեկավար՝ ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու Արամ Մելքումի Պետրոսյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմ. գիտ. դոկտոր Կարինե Ռաֆայելի Գրիգորյան
ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու Ալեքսան Գևորգի Շահխաթունի

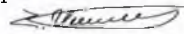
Առաջատար կազմակերպություն՝ Խաչատուր Աբովյանի անվան հայկական պետական մանկավարժական համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2025թ. փետրվարի 27-ին ժամը 15:00 ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող 017 «Քիմիայի» մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցե՝ ՀՀ, Երևան, Պ. Սևակի 5/2:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2025թ. հունվարի 25-ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար՝
Ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու



Հ.Պ. Մարգարյան

Тема диссертации утверждена в Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА.

Научный руководитель: кандидат физ.-мат. наук Арам Мелкумович Петросян

Официальные оппоненты: доктор хим. наук Карине Рафаеловна Григорян
кандидат физ.-мат. наук Алексан Геворкович Шахагуни

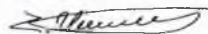
Ведущая организация: Армянский государственный педагогический университет имени Хачатуря Абовяна

Защита диссертации состоится 27 февраля 2025г. в 15:00 часов на заседании специализированного совета 017 «Химия» действующего в Институте химической физики НАН РА. Адрес: Республика Армения, 0014, Ереван, П. Севака 5/2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА.

Автореферат разослан 25 января 2025 г.

Ученый секретарь специализированного совета
кандидат физ.-мат. наук



Г.П. Саркисян

Աշխատանքի ընդհանուր նկարագրությունը

Թեմայի արդիականությունը

Ամինոթթյունների աղերի գերակշիռ մասը պարզ աղեր են՝ կազմված որևէ ամինոթթյուի կատիոնից և որևէ անիոնից (A^+X^-): Այս պարզ աղերի առաջացման հնարավորությունները բավականաչափ ուսումնասիրված են: Ամինոթթյունների աղերը հետաքրքրություն են ներկայացնում, քանի որ դրանց բյուրեղները ցուցաբերում են մի շարք արժեքավոր ֆիզիկական հատկություններ. ոչ գծային օպտիկական, էլեկտրօպտիկական, պիեզոէլեկտրական, պիրաէլեկտրական և ֆերաէլեկտրական: Դրանք կիրառություն են գտնում նաև բժշկության մեջ:

Այս պարզ աղերից բացի գոյություն ունեն նաև ($A^+ \dots A$) դիմերային կատիոնով աղեր, որտեղ ամինոթթյուի A^+ միալիցք կատիոնը և A չեզոք միավորը (երկին) իրար են միացված կարճ ջրածնական կապով: Հայտնի են դիմերային ($A^+ \dots A$) կատիոնով աղերի երեք հիմնական տիպեր. ($A^+ \dots A$)- X^- , $A^+(A^+ \dots A)$ - Y^{2-} և ($A^+ \dots A$)- $2Y^{2-}$, որտեղ X^- և Y^{2-} , համապատասխանաբար, HX և H_2Y թթուների միալիցք և երկլիցք անիոններն են: $A^+(A^+ \dots A)$ - Y^{2-} տիպի առաջին աղը՝ եռլիցին սուլֆատի բյուրեղը $Gly^+(Gly^+ \dots Gly)SO_4^{2-}$ (TGS) դարձել է բազմաթիվ ուսումնասիրությունների առարկա և որպես պիրաէլեկտրիկ ընկալիչ լայն կիրառություն է գտել տարբեր ոլորտներում: Պարզ և դիմերային կատիոնով աղերից բացի գոյություն ունեն նաև տարանիոն խառը աղեր: Սակայն, տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղեր նախկինում հայտնի չեն եղել: Այս դասը նոր է ամինոթթյունների աղերի քիմիայում և հանդիսանում է նոր բազմապիսի նյութերի աղբյուր:

Նպատակը և խնդիրները

Աշխատանքի հիմնական նպատակը եղել է տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող զանազան տիպերի աղերի ստացումը և համակարգված հետազոտումը, որոնք կարող են հետաքրքիր լինել որպես ոչ գծային օպտիկական, պիրաէլեկտրական նյութեր, ինչպես նաև բժշկության համար: Դա իրականացնելու համար անհրաժեշտ էր լուծել հետևյալ խնդիրները.

1. Նպատակաուղղված որոնման և համակարգված հետազոտության համար առաջարկել տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի առաջացման հնարավոր տարբեր տիպեր: Օրինակ՝ $[A(1)^+ \dots A(2)]X^-$, $[A(1)^+ \dots A(2)^{2+}](X^-)_3$ կամ $[A(1)^+ \dots A(2)]_2Y^{2-}$ տիպի աղեր, որտեղ $A(1)$ -ը և $A(2)$ -ը տարբեր ամինոթթյուններ են, իսկ X^- -ը և Y^{2-} -ը՝ անիոններ:
2. Ուսումնասիրել ամինոթթյունների և թթուների ջրային համակարգերը և ստացված բյուրեղային աղերը նույնականացնել տատանողական սպեկտրների միջոցով (ԻԿ և Ռամանյան):
3. Գտնել ստացված աղերի բյուրեղացման բարենպաստ պայմանները՝ միաբյուրեղների ձևով ստացած աղերի բյուրեղային և մոլեկուլային կառուցվածքները որոշելու համար:
4. Աճեցնել առավել գրավիչ աղերի խոշոր միաբյուրեղները՝ ֆիզիկական հատկությունների հետագա ուսումնասիրման համար:

Գիտական նորույթ

Նորույթը միաժամանակ ն՛ պարզ է ն՛ հնչեղ՝ տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղեր նախկինում հայտնի չեն եղել: Առաջին անգամ ստացվել են 69 նման աղեր, որոնք խմբավորվել են 11 տիպերի մեջ:

Հաջողվել է բացահայտել տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի մի նոր դաս: Ալինհայտ է դրանց գիտական կարևորությունը ամինոթթյունների քիմիայի և կառուցվածքային քիմիայի տեսանկյունից: Այս դասը նաև հանդիսանում է տարբեր հատկություններով նյութերի նոր աղբյուր:

Այս 69 աղերից 37-ը ունեն ոչ կենտրոնահամաչափ կառուցվածք, իսկ 29-ը ունեն բնետային համաչափություն և պոտենցիալ պիրա- կամ ֆերալեկտրիկներ են:

(L-ArgH₂...DMG)(DMG)(I)₂ աղի կառուցվածքում հայտնաբերվել է նոր [A(1)²⁺... A(2)] տիպի դիմերային կատիոն, որը, հավանաբար, կարող է հանդիպել միայն տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի դեպքում:

Այս բյուրեղների դասում բացահայտվել է պոլիմորֆիզմի նոր տեսակ, որը հնարավոր է միայն տարբեր ամինոթթյունների աղկայության դեպքում: Պոլիմորֆիզմի նոր տեսակի բացահայտումը արժեքավոր գիտական ձեռքբերում է, քանի որ այլևս պոլիմորֆիզմի մասին որևէ գրքային, դասախոսական կամ այլ բնույթի անդրադարձ անպայմանորեն պետք է լրացվի այս նոր տիպի պոլիմորֆիզմի մասին նկարագրությամբ:

Գիտական և կիրառական արժեքը

1. Նոր՝ տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի ստացումը և դրանց հետազոտումը տատանողական սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով, մոլեկուլային և բյուրեղային կառուցվածքների որոշումը, այդ կառուցվածքների առանձնահատկությունների հայտնաբերումը մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ամինոթթյունների աղերի բյուրեղաքիմիայի և բյուրեղաֆիզիկայի ոլորտներում:

2. Ոչ գծային օպտիկական հատկություններ կարող են ցուցաբերել հետևյալ բյուրեղները.

1.	(β-AlaH)(L-ProH)SiF ₆	20.	(β-AlaH...Sar)I
2.	(β-AlaH)(L-ProH)SO ₄	21.	(β-AlaH...DMG)I
3.	(BetH)(L-ProH)SO ₄	22.	(β-AlaH...DMG)BF ₄
4.	(SarH) ₃ (L-ProH)(SO ₄) ₂	23.	(β-AlaH...DMG)NH ₂ SO ₃
5.	[(L-ProH)(L-ValH)](ClO ₄) ₂	24.	(β-AlaH...Bet)I
6.	(L-ArgH)(Sar)I	25.	(β-AlaH...Bet)Br
7.	(L-ArgH)(Sar)Br	26.	(β-AlaH...L-Pro)Cl
8.	(L-ArgH)(Sar)Cl	27.	(β-AlaH...L-Pro)Br
9.	(L-ArgH)(DMG)I	28.	(β-AlaH...L-Pro)I
10.	(SarH...DMG)BF ₄	29.	(β-AlaH...L-Pro)BF ₄
11.	(SarH...DMG)ClO ₄	30.	(β-AlaH...L-Pro)ClO ₄
12.	(DMGH...Sar)ClO ₄	31.	(β-AlaH...L-Pro)NO ₃
13.	(L-ProH...Sar)BF ₄	32.	(β-AlaH)(L-ProH...L-Pro)SiF ₆
14.	(L-ProH...Sar)ClO ₄	33.	(β-AlaH)(L-ProH...L-Pro)SO ₄
15.	(L-ProH...Sar)NO ₃	34.	(L-ProH...DMG) ₂ (L-ProH...L-Pro)(I) ₃
16.	(L-ProH...Sar)I	35.	(L-ArgH) ₂ (GlyH...Gly)I(3-H ₂ O

17.	(L-ProH...Sar)Br	36.	(L-ArgH) ₂ (β-AlaH...β-Ala)I(3)
18.	(β-AlaH...Sar)Cl	37.	(L-ArgH ₂ ...DMG)(DMG)I ₂
19.	(β-AlaH...Sar)Br		

3. Բնեռային համաչափություն ունեն և պոտենցիալ պիրաէլկտրիկներ են հանդիսանում հետևյալ 29-ը բյուրեղները. (β-AlaH)(L-ProH)SiF₆, (BetH)(L-ProH)SO₄, (SarH)₃(L-ProH)(SO₄)₂, [(L-ProH)(L-ValH)](ClO₄)₂, (L-ArgH)(Sar)I, (L-ArgH)(Sar)Br, (L-ArgH)(Sar)Cl, (SarH...DMG)BF₄, (SarH...DMG)ClO₄, (DMGH...Sar)ClO₄, (β-AlaH...DMG)BF₄, (β-AlaH...DMG)NH₂SO₃, (β-AlaH...DMG)I, (β-AlaH...Bet)I, (β-AlaH...Bet)Br, (L-ProH...Sar)BF₄, (L-ProH...Sar)ClO₄, (L-ProH...Sar)NO₃, (L-ProH...Sar)I, (L-ProH...Sar)Br, (β-AlaH...L-Pro)Cl, (β-AlaH...L-Pro)Br, (β-AlaH...L-Pro)I, (β-AlaH)(L-ProH...L-Pro)SiF₆, (β-AlaH)(L-ProH...L-Pro)SO₄, (L-ProH...DMG)₂(L-ProH...L-Pro)I₃, (L-ArgH)₂(GlyH...Gly)I₃·H₂O, (L-ArgH)₂(β-AlaH...β-Ala)I₃ և (L-ArgH₂...DMG)(DMG)I₂:

4. Որոշ յոդիդներ կարող են օգտագործվել բժշկության մեջ՝ որպես օրգանիզմում թիրօքսինի սինթեզի կարգավորիչներ: Այդ նյութերն են՝ L-արգինինիում(+)-սարկոզին յոդիդ [(L-ArgH)(Sar)I], L-արգինինիում(+)-դիմեթիլգլիցին յոդիդ [(L-ArgH)(DMG)I], L-արգինինիում(2+)-երկդիմեթիլգլիցին երկյոդիդ [(L-ArgH₂)(DMG)₂(I)₂], երկ-L-արգինինիում(+)-գլիցին գլիցինիում եռյոդիդ միահիդրատ [(L-ArgH)₂(GlyH...Gly)I₃·H₂O], երկ- L-արգինինիում(+)-β-ալանին β-ալանինիում եռյոդիդ [(L-ArgH)₂(β-AlaH...β-Ala)I₃]:

Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները

1) Բացահայտվել է տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի մի նոր դաս՝ 8 տարբեր ամինոթթյունների և 9 տարբեր անիոնների զանազան համադրություններով: Ընդհանուր ստացվել է 11 տիպի 69 աղ:

2) Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի այս նոր դասը հանդիսանում է տարբեր հասկություններով նյութերի նոր աղբյուր: Այս 69 աղերից 37-ը ունեն ոչ կենտրոնահամաչափ կառուցվածք, իսկ 29-ը ունեն բնեռային համաչափություն և պոտենցիալ պիրա- կամ ֆերաէլկտրիկներ են: Օրինակ՝ դիմեթիլգլիցինիում սարկոզին պերքլորատ [(DMGH...Sar)ClO₄] բյուրեղում հայտնաբերվել է շատ բարձր պիրաէլկտրական գործակից՝ (γ=dP/dT), որը կազմում է 27.6 միկրոԿուլոն/մ².Կելվին (μC m⁻² K⁻¹):

3) Հայտնաբերվել է պոլիմորֆիզմի նոր տեսակ՝ (SarH...DMG)ClO₄ և (DMGH...Sar)ClO₄ և նոր տիպի դիմերային կատիոն՝ [A(1)²⁺... A(2)], որոնք, հնարավոր են միայն տարբեր ամինոթթյունների առկայության դեպքում: Պոլիմորֆիզմի նոր տեսակի բացահայտումը դասագրքային արժեքավոր գիտական ձեռքբերում է:

4) Տարբեր ամինոթթյուններ և յոդիդ անիոն պարունակող որոշ աղեր կարող են օգտագործվել որպես օրգանիզմում թիրօքսինի սինթեզի կարգավորիչներ:

5) Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերը իրենցից ներկայացնում են միացությունների հետաքրքիր դաս՝ որպես նոր նյութեր: Ստացված նյութերի ինֆրակարմիր և Ռամանյան սպեկտրների մեկնաբանումը, ինչպես նաև այդ աղերի բյուրեղային կառուցվածքի որոշումն ու վերլուծությունը կարևոր է սպեկտրոսկոպիայի և ամինոթթյունների բյուրեղաքիմիայի տեսանկյունից:

Աշխատանքի փորձաքննությունը

Աշխատանքի արդյունքները ներկայացվել են հետևյալ գիտաժողովներում.

- 1) Գերմանա-լեհական բյուրեղների աճի 3-րդ գիտաժողով, 17-21 մարտի, 2019 թ., Պոզնան, Լեհաստան (3rd German Polish Conference on Crystal Growth),
- 2) Մոլեկուլային սպեկտրոսկոպիայի 15-րդ միջազգային գիտաժողով, 15-19 սեպտեմբերի, 2019 թ., Վոյանով, Լեհաստան (XVth Intern. Conf. on Molecular Spectroscopy),
- 3) Էլեկտրոնների, նեյտրոնների և ռենտգենյան ճառագայթների ցրումը արտաքին ազդեցությունների տակ միջազգային գիտաժողով, 18-24 հոկտեմբերի, 2021 թ., Երևան-Մեդրի, Հայաստան (Int. Conf. on electron, positron, neutron and X-ray scattering under the external influences),
- 4) Առաջադեմ նյութերի Polychar 28 համաշխարհային ֆորում, 4-7 հուլիսի, 2022 թ., Երևան, Հայաստան (Polychar 28 World Forum on Advanced Materials),
- 5) Նոր զարգացող միտումները քիմիայում գիտաժողով, 24-28 սեպտեմբերի, 2023 թ., Երևան, Հայաստան (New Trends in Chemistry),
- 6) Բյուրեղների աճի և էպիտաքսիայի միջազգային գիտաժողով, հուլիսի 30-օգոստոս 4, 2023 թ., Նեապոլ, Իտալիա (International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-20)),
- 7) Բյուրեղների աճի 8-րդ եվրոպական գիտաժողով, 21-25 հուլիսի, 2024 թ., Վարշավա, Լեհաստան (8th European Conference on Crystal Growth (ECCG 8)):

Հրատարակումները

Աշխատանքն ամբողջությամբ տպագրված է 9 հոդվածներում, գիտաժողովների 10 թեզիսներում և 2 գյուտի նկարագրություններում:

Ատենախոսության կառուցվածքը և ծավալը

Ատենախոսությունը բաղկացած է նախաբանից, երեք գլուխներից, եզրակացություններից, հապավումների ցանկից, գրականության ցանկից և հավելվածից: Ատենախոսության ծավալը (առանց հավելվածի) 150 էջ է և իր մեջ ներառում է 13 աղյուսակ, 99 նկար և 184 անվանում հղվող գրականություն:

Աշխատանքի կրճատ բովանդակությունը

Ներածություն

Շարադրված է աշխատանքի արդիականությունը, նպատակը, հիմնական խնդիրները, դրանց հասնելու ուղիները և ձևակերպված է պաշտպանության ներկայացված հիմնական դրույթները:

Գլուխ 1. Ամինոթթուների աղերի հայտնի ու հնարավոր տիպերը: Դրանց կարևորությունը որպես նոր նյութերի աղբյուր

Գլուխ 1-ը իրենից ներկայացնում է կարճ գրական ակնարկ: Բերված են ամինոթթուների ընդհանուր բանաձևը, դասակարգումը, միմյանցից տարբերությունները, դասակարգումը՝ կապված կողմնային շղթայի բնույթից, ստերեոիզոմերիան, իոնային

վիճակը զագային, լուծված (տարբեր pH-ների դեպքում) և պինդ (բյուրեղային) վիճակներում: Աղյուսակում ներկայացված են ամինոթթւոնների ցվիտերիոնային և կատիոնային վիճակները սխեմատիկ ձևով: Աղյուսակով բերված է նաև տարբեր ամինոթթւոններ պարունակող աղերի հնարավոր տիպերի ցանկ: Ցանկի կազմումը հնարավորություն տվեց հետազոտությունը իրականացնել նպատակաուղղված և համակարգված:

Բերված է աղյուսակ, որում ներկայացված է ամինոթթւոնների տարբեր աղերի առաջացման հնարավոր տիպերը: Այնուհետև բերված են ամինոթթւոնների հայտնի պարզ, դիմերային, տարբեր անիոններով աղերի մասին տեղեկություններ: Ինչպես նաև բերված են խառը աղերի ստացման մասին սխալ աշխատանքներ, որոնք ընդգծում են այս աշխատանքների բարդությունը: Բերված է D և L տարբեր ամինոթթւոններով հիդրոօքսալատների մասին տեղեկություն, որոնք հանդիսանում են երկրորդ տիպի ենթատիպ: Այսպիսով, $A(1)^+A(2)^-X_2^-$ տիպի համար, մեր կողմից հայտնաբերված (L-ProH)(L-ValH)(ClO₄)₂ աղից բացի, պարզվում է, մեզանից անկախ և բուրրովին այլ շարժառիթներով, Kraig A. Wheeler-ի խմբում հայտնաբերվել է նաև այլ ենթատեսակ [L-A(1)⁺][D-A(2)⁻]X₂⁻ ենթատիպի: Այս ենթատիպը ունի հետաքրքիր նախապատմություն. DI-վալին, DI-լեյցին և DI-իզովեյցին ռացեմատ խառնուրդների օպտիկական բաժանման հետազոտության ընթացքում ստացվել են L-ֆենիլալանինով աղուկներ: Այսպիսի աղուկներից մեկի L-ֆենիլալանինի և D-վալինի միջև, կառուցվածքը որոշվել է Vajayan-ի խմբում: Այնուհետև Görbitz-ի խմբում իրականացվել են այսպիսի միացությունների համակարգված հետազոտություն, որոնք կոչվում են քվադրացեմատներ: Ռացեմիկ ամինոթթւոնների հիդրոօքսալատները հայտնի էին (DI-AH)(HC₂O₄) (որտեղ A-ն ինչ-որ ամինոթթւոն է) և հետաքրքիր էր իմանալ հնարավոր կլինի՞ ստանալ ստանալ [L-A(1)H][D-A(2)H](HC₂O₄)₂ տիպի աղեր: Այսպիսով այստեղ խնդրի դրվածքը եղել է տարբեր մեր խնդրի դրվածքից և հեղինակները սահմանափակվել են միայն այս տիպով:

Այնուհետև շեշտված է տարբեր ամինոթթւոններ պարունակող աղերի կարևորությունը՝ որպես նոր նյութերի աղբյուր և անհայտ լինելը մինչև մեր աշխատանքները:

Գլուխ 2. Աշխատանքի համար օգտագործված նյութերը: Աղերի ստացումը և բյուրեղների աճը: Ստացված նյութերի նույնականացման և բնութագրման համար կիրառված սարքավորումները:

2.1 ենթագլխում բերված են օգտագործված էլային ամինոթթւոնները, օրգանական և անօրգանական թթւոնները: Աղերի ստացման համար ամինոթթւոնները թրջվել են ջրով, ապա ավելացվել են ստեխիոմետրիկ, իսկ երբեմն էլ այլ պահանջվող մուլային հարաբերությամբ տարբեր թթւոններ: Ստացված լուծույթները լուծելու համար խառնվել են պոլիպրոպիլենային խառնիչով, իսկ չլուծվելու դեպքում ավելացվել են հավելյալ ջուր և նորից խառնվել՝ մինչև լրիվ լուծվելը, ստանալով հնարավորինս փոքր ծավալով լուծույթ, որպեսզի երկար ժամանակ չպահանջվի բյուրեղացման համար: Բյուրեղների աճի համար կիրառվել է բյուրեղարար, որն ունի թերմոստատի դեր կատարող արտաքին ջրային շապիկ: Այն հազեցած է նաև խառնիչներով՝ ինչպես թերմոստատի ջրի, այնպես էլ լուծույթի համար, որից պետք է աճեցվի բյուրեղը: Տարբեր ամինոթթւոններ պարունակող

աղերի աճի համար օգտագործվել են փոքր ծավալով լուծույթներ, ուստի լուծույթի խառնուրդ չի իրականացվել:

2.2 ենթագրույնը նվիրված է աղերի նույնականացման և բնութագրման համար կիրառված մեթոդներին: Ստացված նմուշների սկզբնական նույնականացման համար օգտագործվել են տատանողական սպեկտրոսկոպիայի հիմնական մեթոդները՝ ԻԿ և Ռաման սպեկտրոսկոպիա: Տատանողական սպեկտրների միջոցով հնարավոր է որոշել ամփնոթթուների իոնային վիճակը և շատ անիոնների առկայությունը: ԻԿ սպեկտրների գրանցման համար օգտագործվել են երեք սպեկտրոմետրեր. FTIR Microscope LUMOS spectrometer, Avatar System 330 և Agilent Cary 630 spectrometer. Ֆուրյե ձևափոխմամբ ռաման սպեկտրները գրանցվել են XploRA Raman Microscope from HORIBA Scientific և DXR3 SmartRaman spectrometer սարքավորումներով՝ սենյակային ջերմաստիճանում:

Մեր ստացած բյուրեղների ռենտգենյան դիֆրակցիայի տվյալները հավաքվել են 200K Bruker-Nonius Apex-II կամ Kappa դիֆրակտաչափով, որը հազեցված է CCD (charge coupled device) դետեկտորով և գրաֆիտե մոնոխրոմատորով օգտագործելով MoK α ճառագայթում ($\lambda=0.71073$ Å): Բյուրեղների կառուցվածքի որոշումն իրականացվել է Վիեննայի համալսարանում Միներալոգիայի և բյուրեղագիտության ինստիտուտի հետ համագործակցության շրջանակում:

Գլուխ 3. Արդյունքներ և քննարկում

Ստացված երկու տարբեր ամփնոթթուներ պարունակող աղեր դասակարգված են տարբեր տիպերի մեջ: Նախքան ստացված արդյունքների մանրամասն քննարկումը, այստեղ հարկ է նշել հիմնական արդյունքները. մինչ օրս հայտնաբերված 69 տարբեր ամփնոթթուներ պարունակող աղերի մեջ մենք կարող ենք տարբերակել 11 տարբեր տիպեր (աղ.1): Դրանցից 38-ը բյուրեղանում են ոչ կենտրոնահամաչափ տարածական խմբերում՝ հնարավոր ոչ գծային օպտիկական հատկություններով, որոնցից 26-ն ունեն բևեռային համաչափություն: Հատկապես հետաքրքիր տիպերն են $A(1)^+A(2)^+(X^-)_2$ ($[(L-ProH)(L-ValH)](ClO_4)_2$, $P1$) և $[A(1)^+ \dots A(2)]_2[A(1)^+ \dots A(1)](X^-)_3$ ($(L-ProH \dots DMG)_2(L-ProH \dots L-Pro)(I)_3$, $P2_1$) տիպերը: Թվով ամենամեծը $[A(1)^+ \dots A(2)]X^-$ տիպն է, որն իր մեջ ներառում է 47 կառուցվածք: Այս տիպում հայտնաբերվել է պոլիմորֆիզմի նոր տեսակ: Սա հետաքրքիր երևույթ է, քանի որ, կախված լուծիչից, երկու ամփնոթթուները կարող են ձևավորել երկու տարբեր դիմեր և կա՛մ մեկը, կա՛մ մյուսը կարող է պրոտոնացվել: Այս տիպի պոլիմորֆիզմ հնարավոր է միայն տարբեր ամփնոթթուներով աղերի դեպքում:

Աղյուսակ 1. Տարբեր ամփնոթթուներ պարունակող աղերի 11 տիպերը:

	Տիպ	Միացություն	<i>տ.խ. Z</i>
1	$A(1)^+A(2)^+X^-$	$(L-ArgH)(Sar)I$	$P2_1, 4$
		$(L-ArgH)(Sar)Br$	$P2_1, 4$
		$(L-ArgH)(Sar)Cl$	$P2_1, 4$
		$(L-ArgH)(DMG)I$	$P2_1; 2_1, 4$
2	$A(1)^+A(2)^+(X^-)_2$	$(L-ProH)(L-ValH)(ClO_4)_2$	$P1, 1$
		$(\beta-AlaH)(BetH)SiF_6 \cdot H_2O$	$P2_1/n, 12$
3	$A(1)^+A(2)^+Y^{2-}$	$(\beta-AlaH)(BetH)SO_4$	$Pnma, 4$
		$(\beta-AlaH)(DMGH)SO_4 \cdot 2H_2O$	$P2_1/c, 4$

		(β -AlaH)(L-ProH)SiF ₆	P21, 4
		(β -AlaH)(L-ProH)SO ₄	P21;21, 4
		(BetH)(L-ProH)SO ₄	P21, 2
4	[A(1) ⁺ ...A(2)]X ⁻	Տե՛ս աղյուսակ 2	
5	[A(1) ⁺ ...A(2)] ₂ Y ²⁻	(DMGH...Sar) ₂ SiF ₆	P21/c, 2
		(GlyH...DMG) ₂ SiF ₆	Pbca, 4
6	A(1) ⁺ [A(2) ⁺ ...A(2)]Y ²⁻	(β -AlaH)(L-ProH...L-Pro)SiF ₆	F21, 2
		(β -AlaH)(L-ProH...L-Pro)SO ₄	F21, 2
7	A(1) ⁺ [A(1) ⁺ ...A(2)]Y ²⁻	(BetH)(BetH...Sar)SiF ₆ ·H ₂ O	P21/n, 4
		(β -AlaH)(β -AlaH...DMG)SO ₄	P21/c, 4
8	[A(1) ²⁺ ...A(2)]A(2)(X ⁻) ₂	(L-ArgH ₂ ...DMG)(DMG)(I) ₂	F21, 4
9	[A(1) ⁺] ₃ A(2) ⁺ (Y ²⁻) ₂	(SarH) ₃ (L-ProH)(SO ₄) ₂	F21, 2
10	[A(1) ⁺] ₂ [A(2) ⁺ ...A(2)](X ⁻) ₃	(L-ArgH) ₂ (GlyH...Gly) ₃ ·H ₂ O	F1, 1
		(L-ArgH) ₂ (β -AlaH... β -Ala)(I) ₃	F21, 2
11	[A(1) ⁺ ...A(2)] ₂ [A(1) ⁺ ...A(1)](X ⁻) ₃	(L-ProH...DMG) ₂ (L-ProH...L-Pro)(I) ₃	P21, 2

[A(1)⁺...A(2)]X⁻ տիպում հայտնաբերվել է 13 դիմերային կատիոն. (Gly⁺...Sar), (Gly⁺...DMG), (Sar⁺...DMG), (DMG⁺...Sar), (Sar⁺...Bet), (Bet⁺...Sar), (DMG⁺...Bet), (Bet⁺...DMG), (L-Pro⁺...Sar), (β -Ala⁺...Sar), (β -Ala⁺...DMG), (β -Ala⁺...Bet) and (β -Ala⁺...L-Pro) (աղ.2):

Աղյուսակ 2. Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող [A(1)⁺...A(2)]X⁻ տիպը:

Միացություն	տ.խ. Z	Միացություն	տ.խ. Z
(GlyH...Sar)BF ₄	P21/c, 4	(β -AlaH...Sar)Cl	P21;21;21, 4
(GlyH...Sar)ClO ₄	F21/c, 4	(β -AlaH...Sar)Br	F21;21;21, 4
(GlyH...Sar)NO ₃	F21/c, 4	(β -AlaH...Sar)I	F21;21;21, 4
(GlyH...Sar)I	F21/c, 4	(β -AlaH...DMG)Cl	P21/c, 4
(GlyH...DMG)BF ₄	P21/n, 4	(β -AlaH...DMG)Br	P21/c, 4
(GlyH...DMG)ClO ₄	P21/n, 4	(β -AlaH...DMG)I	Pna21, 4
(GlyH...DMG)NO ₃	Pbca, 8	(β -AlaH...DMG)BF ₄	Pna21, 4
(SarH...DMG)Br	F21/c, 4	(β -AlaH...DMG)ClO ₄	P1, 2
(SarH...DMG)I	F21/c, 4	(β -AlaH...DMG)NO ₃	F21/c, 4
(SarH...DMG)BF ₄	Pc, 2	(β -AlaH...DMG)NH ₂ SO ₃	Pna21, 4
(SarH...DMG)ClO ₄	Pc, 2	(β -AlaH...Bet)I	Cc, 4
(DMGH...Sar)ClO ₄	Pna21, 4	(β -AlaH...Bet)Br	Cc, 4
(SarH...Bet)Br	P21/c, 8, 2	(β -AlaH...Bet)BF ₄	F21/c, 4
(SarH...Bet)I	P21/c, 8, 2	(β -AlaH...Bet)ClO ₄	P21/c, 4
(SarH...Bet)BF ₄	P21/c, 8, 2	(β -AlaH...Bet)NH ₂ SO ₃	Pbca, 8
(SarH...Bet)ClO ₄	P21/c, 4, 1	(β -AlaH...L-Pro)Cl	F21, 2
(BetH...Sar)NH ₂ SO ₃ ·0.5H ₂ O	C2/c, 8	(β -AlaH...L-Pro)Br	F21, 2
(DMGH...Bet)BF ₄ ·H ₂ O	P21/c, 4	(β -AlaH...L-Pro)I	F21, 2
(DMGH...Bet)ClO ₄ ·H ₂ O	P21/c, 4	(β -AlaH...L-Pro)BF ₄	F21;21;21, 8
(BetH...DMG)NO ₃	P21/c, 4	(β -AlaH...L-Pro)ClO ₄	F21;21;21, 8
(BetH...DMG)I·H ₂ O	P1, 2	(β -AlaH...L-Pro)NO ₃	F21;21;21, 4

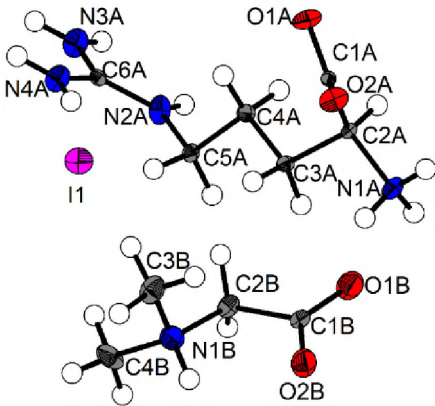
(L-ProH...Sar)BF ₄	C2, 4	(L-ProH...Sar)I	C2, 4
(L-ProH...Sar)ClO ₄	C2, 4	(L-ProH...Sar)Br	C2, 4
(L-ProH...Sar)NO ₃	C2, 4		

3.1. Միալիցք A(1)⁺ կատիոնով և չեզոք A(2) ամինոթթուններով A(1)⁺A(2)⁻X⁻ տիպի տարբեր ամինոթթուններ պարունակող աղեր

Տարբեր ամինոթթուններ պարունակող աղեր նախկինում հայտնի չեն եղել և մենք մեր փորձերը սկսեցինք մանրամասն ուսումնասիրելով արդեն հայտի տիպերը և կատարեցինք ենթադրություններ, թե այդ տիպերի հիման վրա ո՞ր դեպքերում հնարավոր կլինի ստանալ տարբեր ամինոթթուններ պարունակող աղեր: Առհասարակ, կարելի է անվերջ շարունակել ենթադրյալ միացությունների այդ շարքը ավելացնելով ամինոթթվի կատիոնների թիվը, փորձել զանազան տարբերակներ, ամինոթթունների տարբեր զուգորդումներ, սակայն մենք սահմանափակվել ենք իրատեսական սահմաններում, հիմնվելով մի շարք փորձերի վրա. երբ նպատակային միացությունները ստացվել են, շարունակել ենք այդ գիծը, իսկ եթե մի շարք անհաջող փորձեր են եղել, ապա դադարեցրել ենք այդ ուղղությամբ աշխատանքները:

Այս A⁺AX⁻ տիպի հիման վրա կարելի է ենթադրել տարբեր ամինոթթուններ պարունակող որևէ նմանատիպ աղ A(1)⁺A(2)⁻X⁻ կամ [A(1)]⁺[A(2)]⁻X⁻: Այս տիպի աղեր ստացվեցին միայն L-արգինին ամինոթթվի մասնակցությամբ (L-ArgH)-A·X: Մասնավորապես հաջողվեց ստանալ այս չորս աղերը. L-արգինինիում սարկոզին քլորիդ (L-ArgH)SarCl, L-արգինինիում սարկոզին բրոմիդ (L-ArgH)SarBr, L-արգինինիում սարկոզին յոդիդ (L-ArgH)SarI և L-արգինինիում դիմեթիլգլիցին յոդիդ (L-ArgH)(DMG)I: Այս տիպի աղեր ստանալու համար մնացած բոլոր փորձերը հանգեցրեցին կա՛մ համապատասխան պարզ աղերի առաջացման, կա՛մ դիմերային կատիոնով [A(1)⁺A(2)]⁻X⁻ աղերի առաջացման, կա՛մ մինչ այժմ անհայտ պարզ աղի առաջացման:

Երեք միացություններն էլ (L-ArgH)SarCl, (L-ArgH)SarBr և (L-ArgH)SarI նույնակառուցվածք են: L-արգինինիում սարկոզին հալոգենիդները բյուրեղանում են միաշեղ համակարգում P2₁ տարածական խմբով, իսկ L-արգինինիում դիմեթիլգլիցին յոդիդը բյուրեղանում է ռոմբիկական P2₁2₁2₁ տարածական խմբում: Նկար 1-ում բերված է (L-ArgH)(DMG)I-ի մոլեկուլային կառուցվածքը: Քննարկված են այս բյուրեղների ինֆրակարմիր տատանողական սպեկտրները:



Նկար 1. (L-ArgH)(DMG)I մոլեկուլային կառուցվածքը:

3.2. Միալիցք $A(1)^+$ և $A(2)^+$ ամփնոթթյուններով տարբեր ամփնոթթյուններ պարունակող աղեր

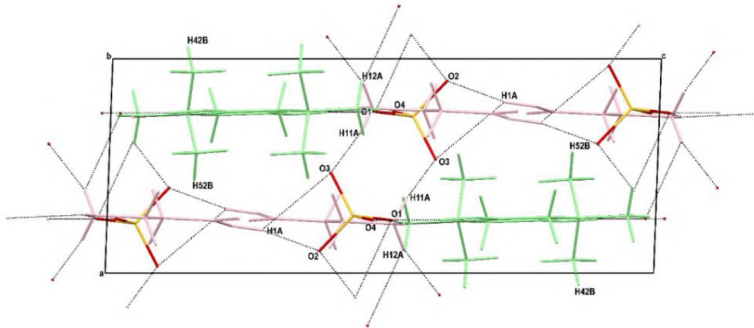
Ելնելով ամփնոթթյունների պարզ աղերի $(A^+)_2(X)_2$ և $(A^+)_2Y_2$ տիպերից, տարբեր ամփնոթթյուններով ենթադրյալ տիպերը կլինեն $A(1)^+A(2)^+(X)_2$ և $A(1)^+A(2)^+Y_2$ տիպերը: Մեզ մոտ բացի այս պարզ ենթադրելի տիպերից ստացվեց նաև անսպասելի $[A(1)^+]_3 \cdot A(2)^+(Y)_2$ տիպը: Հաջողվեց ստանալ այս տիպի ութ աղ. (β -AlaH)(BetH)SiF₆·H₂O, (β -AlaH)(L-ProH)SiF₆, (β -AlaH)(BetH)SO₄, (β -AlaH)(DMGH)SO₄·2H₂O, (β -AlaH)(L-ProH)SO₄, (BetH)(L-ProH)SO₄, (SarH)₃(L-ProH)(SO₄)₂ և (L-ProH)(L-ValH)(ClO₄)₂:

3.2.1 ենթազիխում քննարկված են այս աղերից (β -AlaH)(BetH)SiF₆·H₂O, (β -AlaH)(L-ProH)SiF₆, և (L-ProH)(L-ValH)(ClO₄)₂ աղերի մոլեկուլային կառուցվածքները: Մանրամասն քննարկված են հեքսաֆտորսիլիկատների դարավածքի պատկերները, կառուցվածքներում առկա ջրածնական կապերը, ինչպես նաև հանգամանորեն քննարկվել են տատանողական սպեկտրները և կատարվել է համապատասխան վերագրումներ:

3.2.2 ենթազիխում մանրամասն քննարկված են այս աղերից հինգ սուլֆատների β -AlaH)(BetH)SO₄, (β -AlaH)(DMGH)SO₄·2H₂O, (β -AlaH)(L-ProH)SO₄, (BetH)(L-ProH)SO₄, (SarH)₃(L-ProH)(SO₄)₂ կառուցվածքները, դարավածքի պատկերները, կառուցվածքներում առկա ջրածնական կապերը, ներմոլեկուլային կապերի երկարությունները:

(β -AlaH)(BetH)SO₄ բյուրեղի տարբեր ջերմաստիճաններում պարամետրերի գնահատումը ցույց տվեց հնարավոր փուլային անցումը դեպի ցածր ջերմաստիճան:

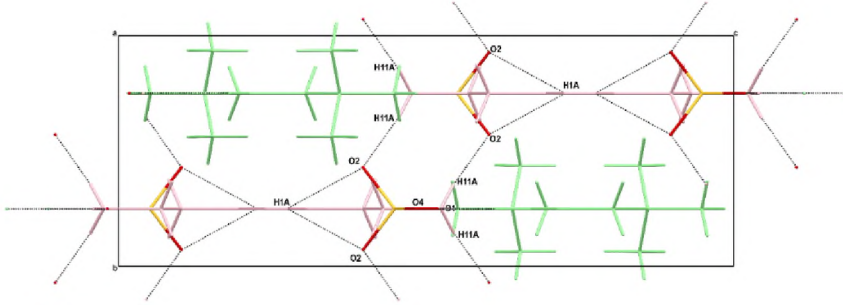
(β -AlaH)(BetH)SO₄ (100K) կառուցվածքի դարավածքը պատկերված է նկար 2-ում:



Նկար 2. (β -AlaH)(BetH)SO₄(100K) դարավածքի պատկերը:

200K-100K միջակայքում տեղի է ունենում փուլային անցում: 200K ջերմաստիճանից մինչև սենյակային ջերմաստիճան (β -AlaH)(BetH)SO₄ աղը ունի ռոմբիկական համաչափություն (տարածական խումբ $Pnma$): 100K-ում, ինչպես նաև 200K, 250K և RT-ում ֆորմուլային միավորների թիվը տարրական բջիջներում նույնն են ($Z=4$), մինչդեռ $Z'=1$ 100K-ում, բայց $Z'=0.5$ 200K-ում, 250K-ում և RT-ում: LT→HT փուլային անցման ժամանակ բոլոր երեք մասերը մի փոքր տեղաշարժվում են, O1AO2AO1BO2B և H1AO2AH1BO2B ոլորման անկյունները 0,00° են, և դրանց կենտրոնները գտնվում են ճիշտ նույն հարթության վրա: Արդյունքում, O2 և O3 ատոմները դառնում են համարժեք, H1A ատոմը ստեղծում է երկփեղկված ջրածնական կապ O2-ի և O2'-ի հետ, իսկ բետաինիում կատիոնի

կարբոքսիլ խումբը կազմում է ջրածնական կապ O1B-H1B...O1 (Նկ.3):

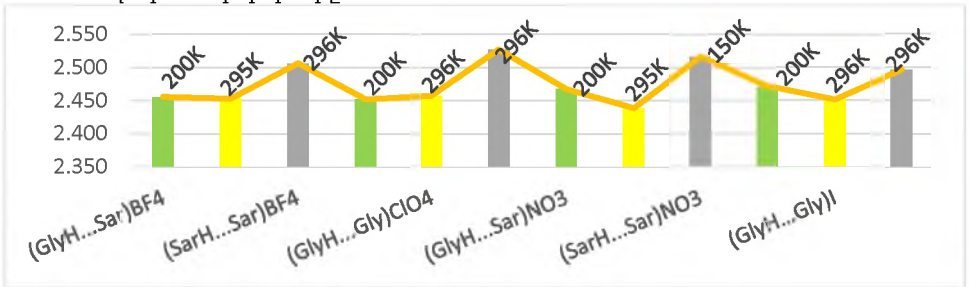


Նկար 3. (β -AlaH)(BetH)SO₄(RT) դարսվածքի պատկերը:

Օպտիկապես ակտիվ L-պրովինի առկայությունը (β -AlaH)(L-ProH)SO₄, (BetH)(L-ProH)SO₄ և (SarH)₃(L-ProH)(SO₄)₂ կառուցվածքներում ապահովում է ոչ կենտրոնահամաչափություն:

3.3. [A(1)···A(2)] դիմերային կատիոնով տարբեր ամինոթթուներ պարունակող աղեր

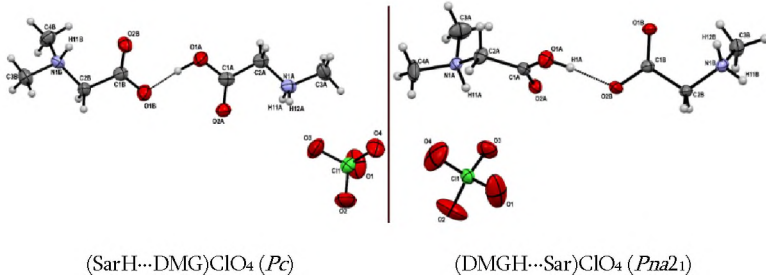
3.3.1 ենթազլխում բերված են հետևյալ բյուրեղները. (GlyH···Sar)BF₄, (GlyH···Sar)ClO₄, (GlyH···Sar)NO₃, (GlyH···Sar)I, (GlyH···DMG)BF₄, (GlyH···DMG)ClO₄ և (GlyH···DMG)NO₃: (GlyH···Sar)BF₄, (GlyH···Sar)ClO₄, (GlyH···Sar)NO₃, (GlyH···Sar)I աղերը բյուրեղանում են միաշեղ *P2₁/c* տարածական խմբում և անկախ մասում ունեն մեկ ֆորմուլային միավոր: Դիմերային կատիոններում O···O հեռավորությունները բավական կարճ են. Համապատասխանաբար 2.4557(10) Å, 2.4520(15) Å, 2.4674(16) Å և 2.4710(13) Å: Այստեղ առաջանում է հնարավորություն համեմատել դիմերային կատիոնում այս O···O հեռավորությունները (GlyH···Gly) և (SarH···Sar) դիմերային կատիոններով և համապատասխան անիոններով դիմերային աղերի O···O հայտնի հեռավորությունների հետ (զծ. 1): Հարկ է նշել, որ այս և մնացած բոլոր դիմերային կատիոն պարունակող աղերի համար կատարվել է նման ծավալուն համեմատություն և հետազոտություն: Բերվել և մանրամասն քննարկվել են (GlyH···Sar)BF₄, (GlyH···Sar)ClO₄ և (GlyH···Sar)NO₃ աղերի տատանողական սպեկտրները:



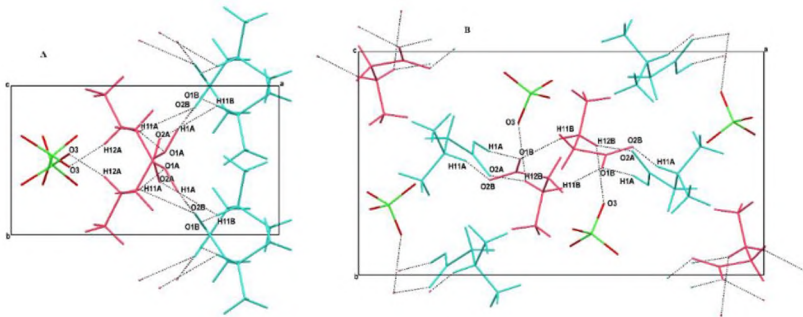
Գծապատկեր 1. (GlyH···Sar)BF₄, (GlyH···Sar)ClO₄, (GlyH···Sar)NO₃ և (GlyH···Sar)I աղերի դիմերային կատիոններում O···O հեռավորությունների համեմատությունը մինևույն ամինոթթվով դիմերային կատիոններում O···O հեռավորությունների հետ:

3.3.2 ենթազվխում քննարկվել է մի շատ հետաքրքիր երևույթ, ինչը անվանել ենք փոփոխական պրոտոնացում: Այն վերաբերում է $[A(1)^+\cdots A(2)]X^-$ տիպում փոփոխական պրոտոնացմամբ ամինոթթվային զույգերին:

Գլխին և β -սվանին ամինոթթունները տարբեր ամինոթթուններ պարունակող աղերի $[A(1)^+\cdots A(2)]X^-$ տիպում միշտ պրոտոնացված են: Մինչդեռ բետաին, սարկոզին և դիմեթիլգլիցին ամինոթթունները կարող են նույն զույգում լինել պրոտոնացված կամ ցվիտերինոն վիճակում (աղ.2): Սա պայմանականորեն անվանվել է ամինոթթվային զույգերում փոփոխական պրոտոնացում: Այս պրոտոնացումը դիմերային կատիոնում կախված է անիոններից կամ լուծիչներից: Այսպիսով, երբ լուծիչը ջուրն է, առկա է $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})$ դիմեր $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{BF}_4$ (*Pc*), $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{ClO}_4$ (*Pc*), $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{Br}$ (*P21/c*), $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{I}$ (*P21/c*) աղերում: Երբ լուծիչը սառցային քացախաթթուն է, առաջանում է մեկ այլ պերբորատ աղ $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})$ դիմերիային կատիոնով՝ $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})\text{ClO}_4$ (*Pna21*): Իրականում, $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})\text{ClO}_4$ (*Pna21*) և $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{ClO}_4$ (*Pc*) բյուրեղները պոլիմորֆներ են (սկ.4): Սա հիմնարար գիտական արդյունք է, քանի որ $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{ClO}_4$ -ի և $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})\text{ClO}_4$ -ի դեպքերում բացահայտվել է յուրահաստուկ պոլիմորֆիզմ:



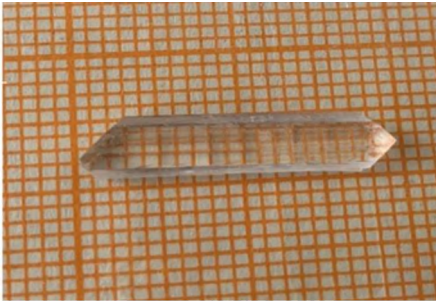
Նկար 4. Պոլիմորֆիզմի նոր տեսակ տարբեր ամինոթթուններ պարունակող աղերի $[A(1)^+\cdots A(2)]X^-$ տիպում. $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{ClO}_4$ (*Pc*) և $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})\text{ClO}_4$ (*Pna21*) մոլեկուլային կառուցվածքները:



Նկար 5. $(\text{SarH}\cdots\text{DMG})\text{ClO}_4$ (*Pc*) (A) և $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})\text{ClO}_4$ (*Pna21*) (B) պոլիմորֆների դարսվածքների պատկերները:

Պոլիմորֆիզմի այս տեսակը հնարավոր է միայն տարբեր ամինոթթունների առկայության դեպքում և դրա յուրահաստուկությունը կայանում է հետևյալում. էթն մենք

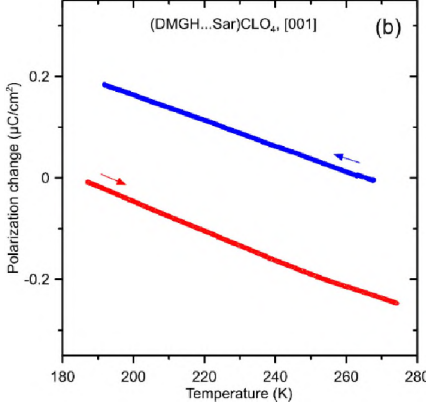
ունենաինք (SarH...DMG)ClO₄ աղը ցանկացած երկու տարբեր համաչափություններով, ապա սա կլինեք դասական պոլիմորֆիզմ: Մակայն մենք ունենք միաժամանակ և՛ տարբեր դիմերային կատիոններով և՛ տարբեր համաչափություններով (DMGH...Sar)ClO₄ (Pna2₁) և (SarH...DMG)ClO₄ (Pc) աղեր: Այսինքն, մենք ունենք մի դեպք, երբ միաժամանակ տարբեր են պրոտոնի դիրքը և համաչափությունը:



Նկար 6. (DMGH...Sar)ClO₄ աղի միաբյուրեղ: Ցանցի չափը 1 մմ է:

(DMGH...Sar)ClO₄ աղի համար հնարավոր եղավ աճեցնել միաբյուրեղներ (նկ.6) և չափել դրա դիէլեկտրիկ և պիրաէլեկտրիկ հատկությունները (նկ.7): Այս բյուրեղը և իր հատկությունը արտոնագրվել են: Ջերմաստիճանով պայմանավորված բևեռացման փոփոխությունները 190-270 K միջակայքում, չափված տաքացման և սառեցման ցիկլերում,

ցույց են տրված նկար 7-ում: Պիրաէլեկտրական գործակիցը որոշվել է փորձարարական տվյալներին համապատասխանող գծային ֆունկցիայի թեքությունից: Տաքացման և սառեցման չափումներից ստացված համապատասխանաբար 27,6 և 25,1 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ գործակիցների արժեքները ցույց են տալիս (DMGH...Sar)ClO₄-ի խոստումնալից պիրաէլեկտրական հատկությունները:



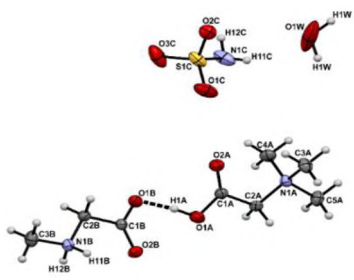
Նկար 7. Դիմերիզիզացիոն սարկոզին պերքորատ բյուրեղի ինքնաբոխ բևեռացման կախվածությունը ջերմաստիճանից:

Այս բյուրեղի պիրաէլեկտրական գործակիցը մոտավորապես 7 անգամ ավելի բարձր է տուրմալինի պիրաէլեկտրական գործակիցից (4 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 298 K-ում) և զգալիորեն գերազանցում է հայտնի պիրաէլեկտրիկ α -LiIO₃-ի պիրաէլեկտրական գործակիցին (22 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 253 K ջերմաստիճանում): Ինքնաբոխ բևեռացման ուղղության հետադարձելիության փորձերն անհաջող էին, և, հետևաբար, մենք եզրակացնում ենք, որ (DMGH...Sar)ClO₄ բյուրեղը

ֆերաէլեկտրիկ չէ, այլ գծային պիրաէլեկտրիկ: Փոփոխական պրոտոնացում առկա է նաև Sar+Bet և DMG+Bet զույգերի մոտ: Ի տարբերություն Sar+DMG զույգի, այստեղ պրոտոնացումը կախված է ոչ թե օգտագործված լուծիչից, այլ՝ անիոնից: Այս զույգերով մենք ունենք հետևյալ աղերը. (SarH...Bet)BF₄, (SarH...Bet)ClO₄, (SarH...Bet)Br, (SarH...Bet)I և (BetH...Sar)NH₂SO₃·0.5H₂O, (DMGH...Bet)BF₄·H₂O, (DMGH...Bet)ClO₄·H₂O և (BetH...DMG)NO₃, (BetH...DMG)I·H₂O: Այս բոլոր աղերը, բացի (BetH...DMG)I·H₂O աղից, բյուրեղանում են միաշեղ համակարգում.

(SarH...Bet)BF₄, (SarH...Bet)ClO₄, (SarH...Bet)Br, (SarH...Bet)I աղերը՝ *P*2₁/*c* և (BetH...Sar)NH₂SO₃·0.5H₂O աղը՝ *C*2/*c* տարածական խմբերով, (DMGH...Bet)BF₄·H₂O, (DMGH...Bet)ClO₄·H₂O և (BetH...DMG)NO₃ աղերը՝ *P*2₁/*c* տարածական խմբով, իսկ (BetH...DMG)I·H₂O աղը բյուրեղանում է եռաշեղ համակարգում *P*1̄: Փոփոխական պրոտոնացմամբ այս 14 աղերից 11-ը ունեն կենտրոնահամաձայի կառուցվածք, իսկ ընդհանուր առմամբ՝ տարբեր ամփոփություններ պարունակող 69 աղերից 32-ը ունեն կենտրոնահամաձայի կառուցվածք: Այս կենտրոնահամաձայի աղերը ունեն զիտական հետաքրքրություն, քանի որ առարկա են հանդիսանում իրենց պարզ նմանակների հետ համեմատության համար, սակայն չեն կարող ցուցաբերել հետաքրքիր ֆիզիկական հատկություններ՝ կապված իրենց կենտրոնահամաձայի կառուցվածքով:

Sar+Bet գույգից միակ աղը որտեղ բետահինն է պրոտոնացված դա բետահինիում սարկոզին սուլֆամատ հեմիիդրատն է՝ (BetH...Sar)NH₂SO₃·0.5H₂O: Աղը բյուրեղանում է միաշեղ համակարգում՝ *C*2/*c* տարածական խմբով: Անկախ մասը պարունակում է մեկ ֆորմուլային միավոր: Ջրի մոլեկուլի թթվածնի ատոմը գտնվում է մասնակի դիրքում՝ երկրորդ կարգի առանցքի վրա: Նկար 8-ում բերված է աղի մոլեկուլային կառուցվածքը: Բետահին-սարկոզին դիմերային գույգում պրոտոնացված բետահինը առաջացնում է ուժեղ O1A-H1A...O1B ջրածնական կապ սարկոզինի հետ, որտեղ O...O հեռավորությունը 2.4668(13) Å է: Այս ջրածնական կապի հետևանքով սարկոզինի հատվածում C1B-O1B-ը ավելի երկար է քան C1B-O2B-ը: O2A և O2B ատոմները գտնվում են ջրածնական կապի համեմատ տրանս դիրքում: Այնուամենայնիվ, կարբոքսիլային խմբերը մեկ հարթության մեջ չեն: Ոլորման անկյունը O2-O1A-O1B-O2B -151,01(5)° է:



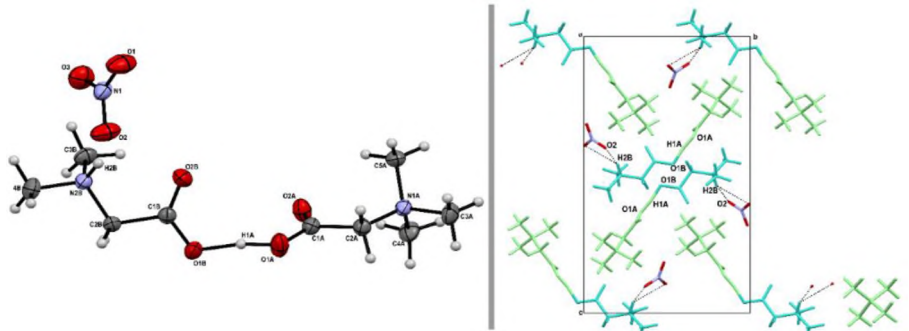
Նկար 8. (BetH...Sar)NH₂SO₃·0.5H₂O մոլեկուլային կառուցվածքը:

Այս բոլոր աղերը, բացի (BetH...DMG)I·H₂O աղից, բյուրեղանում են միաշեղ համակարգում. (SarH...Bet)BF₄, (SarH...Bet)ClO₄, (SarH...Bet)Br, (SarH...Bet)I աղերը՝ *P*2₁/*c* և (BetH...Sar)NH₂SO₃·0.5H₂O աղը՝ *C*2/*c* տարածական խմբերով, (DMGH...Bet)BF₄·H₂O, (DMGH...Bet)ClO₄·H₂O և (BetH...DMG)NO₃ աղերը՝ *P*2₁/*c* տարածական խմբով:

Իսկ (BetH...DMG)I·H₂O աղը բյուրեղանում է եռաշեղ համակարգում *P*1̄: (BetH...DMG)NO₃ աղի մոլեկուլային կառուցվածքը և դարսվածքի պատկերը բերված է նկար 9-ում: (BetH...DMG)NO₃ կառուցվածքում առկա է ուժեղ O1A-H1A...O1B ջրածնական կապ (H...O (1.36(2) Å), O...O (2.4548(11) Å), ∠DHA=169(2)°):

3.3.3 ենթազիլում բերված և մանրամասն քննարկված են (L-ProH...Sar) և (β-AlaH...L-Pro) դիմերային կատիոններով աղեր: (L-ProH...Sar) գույգով հայտնաբերվել է հինգ աղ՝ (L-ProH...Sar)BF₄, (L-ProH...Sar)ClO₄, (L-ProH...Sar)NO₃, (L-ProH...Sar)Br և (L-ProH...Sar)I, իսկ (β-

AlaH...L-Pro) զույգով վեց աղ՝ (β -AlaH...L-Pro)BF₄, (β -AlaH...L-Pro)ClO₄, (β -AlaH...L-Pro)NO₃, (β -AlaH...L-Pro)Cl, (β -AlaH...L-Pro)Br և (β -AlaH...L-Pro)I:



Նկար 9. (BetH...DMG)NO₃ մոլեկուլային կառուցվածքը և դարսվածքի պատկերը:

(L-ProH...Sar) զույգով աղերը նույնակառուցվածք են և բյուրեղանում են միաշեղ *C*₂ տարածական խմբում: (β -AlaH...L-Pro) զույգով աղերը նույնակառուցվածք են քլորիդը, բրոմիդը և յոդիդը, որոնք բյուրեղանում են միաշեղ *P*₂₁ տարածական խմբում: Քառաֆտորբորատը, պերքլորատը և նիտրատը և նույնակառուցվածք են և բյուրեղանում են ռոմբիկական *P*₂₁₂₁ տարածական խմբում: Այս աղերում օպտիկապես ակտիվ L-պրոլինի առկայությունը հանգեցրել է բյուրեղների ոչ կենտրոնահամաչափ կառուցվածքի: Բացի (β -AlaH...L-Pro)BF₄, (β -AlaH...L-Pro)ClO₄ և (β -AlaH...L-Pro)NO₃ աղերից մնացածի կառուցվածքը նաև բնեռային է:



Նկար 10. (β -AlaH...L-Pro)Br աղի աճեցված միաբյուրեղներ:

Պիրակլեկտրական չափումների համար աճեցվել են բյուրեղներ (β -AlaH...L-Pro)Br աղից (նկ.10): Պարզվել է, որ բյուրեղը ունի ձեղքման հարթություն, որը ուղղահայաց է *c* ուղղությանը: Սա բերում է նմուշապատրաստման զգալի դժվարացման, քանի որ բյուրեղը փշրվում է նմուշապատրաստման ժամանակ: Այնուամենայնիվ, հաջողվել է

պատրաստել փոքրիկ նմուշ և պարզվել է, որ նմուշը չունի ֆերակլեկտրական հատկություններ:

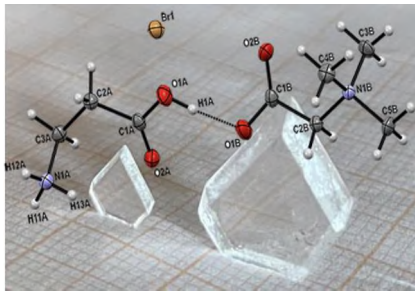
3.3.4 ենթաբաժնում բերված են β -ալանինիում կատիոնով ստացված այլ դիմերային աղեր: Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերում, ինչպես նշվել է, թվով ամենամեծ տիպը դա դիմերային կատիոնով տիպն է, իսկ ահա այս տիպում ամենաշատ աղերը ստացվել են β -ալանին ամինոթթյով: Նախորդ ենթաբաժնում նկարագրված վեց (β -AlaH...L-Pro)BF₄, (β -AlaH...L-Pro)ClO₄, (β -AlaH...L-Pro)NO₃, (β -AlaH...L-Pro)Cl, (β -AlaH...L-Pro)Br և (β -AlaH...L-Pro)I աղերից բացի հայտնաբերվել են ևս տասնհինգ աղ, որոնք պարունակում են β -ալանին ամինոթթյու: Այս բոլոր աղերում պրոտոնացված է β -ալանինը: Այս աղերում β -ալանինը զույգ է կազմում սարկոզին (β -AlaH...Sar)Cl, (β -AlaH... Sar)Br և (β -AlaH... Sar)I,

դիմերիզացիան՝ $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{BF}_4$ (նկ.11), $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{ClO}_4$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{NO}_3$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{NH}_2\text{SO}_3$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{Cl}$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{Br}$ և $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{I}$, բետաին՝ $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{BF}_4$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{ClO}_4$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{NH}_2\text{SO}_3$, $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{Br}$ և $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{I}$ ամիւնթթումների հետ:



Նկար 11. $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{BF}_4$ աղի աճեցված միաբյուրեղներ:

Համապատասխան չափումները ցույց են տվել, որ $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{Br}$ -ը ֆերալեկտրիկ հատկություններ չի ցուցաբերում, բայց ցուցաբերում է պիրալեկտրական հատկություններ: Նկար 12-ում բերված է $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{Br}$ -ի մոլեկուլային կառուցվածքը և աճեցված բյուրեղները:

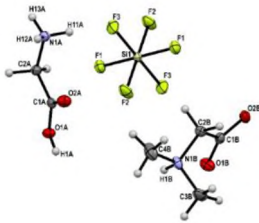


Նկար 12. $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{Br}$ աղի մոլեկուլային կառուցվածքը և աճեցված բյուրեղները:

Ամփոփելով $[\text{A}(1)^+\cdots\text{A}(2)]$ տիպի դիմերային կատիոնով աղերը, կարող ենք նշել, որ ամենաշատ թվով աղեր ստացվել են միաշեղ $P2_1/c$ տարածական խմբով (18 աղ), սա, ընդհանրապես, ամենատարածված տարածական խումբն է: Մեկ

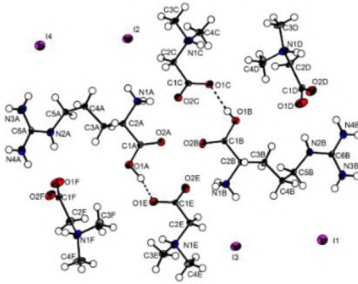
աղ ստացվել է $C2/c$ տարածական խմբով, երկուական աղ՝ $P2_1/n$, $Pbca$, Pc և $P\bar{1}$ տարածական խմբերով, երեք աղ $P2_1$, չորս $Pna2_1$, հինգ $C2$, վեց $P2_12_12_1$ տարածական խմբերով: Անիոնների առումով, ամենաշատը՝ 15 աղ ստացվել է I անիոնով, 11՝ ClO_4 անիոնով, 9՝ BF_4 անիոնով, 8՝ Br անիոնով, 7՝ SO_4 անիոնով, 6-ական՝ SiF_6 -ով և NO_3 -ով, 4՝ Cl անիոնով, 3՝ NH_2SO_3 -ով: Ամենակարճ $\text{O}\cdots\text{O}$ հեռավորությունը հայտնաբերվել է $(\text{DMGH}\cdots\text{Bet})\text{BF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ աղում՝ 2.434 Å, ամենաերկարը՝ $(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{Bet})\text{ClO}_4$ -ում՝ 2.6018(12) Å: Դիմերային կատիոնով $[\text{A}(1)^+\cdots\text{A}(2)]\text{X}^-$ տիպից հետո ամենանթաղրելի տիպը եղել է դիմերային կատիոնով և արդեն Y^{2-} անիոնով տիպը՝ $[\text{A}(1)^+\cdots\text{A}(2)]_2\text{Y}^{2-}$: Սակայն, ի տարբերություն $[\text{A}(1)^+\cdots\text{A}(2)]\text{X}^-$ տիպի, որտեղ ստացվել է 47 աղ, այս տիպում ստացվել է ընդամենը 2 աղ. $(\text{GlyH}\cdots\text{DMG})_2\text{SiF}_6$ (նկ.13) և $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})_2\text{SiF}_6$, երկուսն էլ հեքսաֆտորսիլիկատ անիոնով: $(\text{GlyH}\cdots\text{DMG})_2\text{SiF}_6$ և $(\text{DMGH}\cdots\text{Sar})_2\text{SiF}_6$ աղերը բյուրեղանում են համապատասխանաբար ռոմբիկական $Pbca$ և միաշեղ $P2_1/c$ տարածական խմբերում: Սուլֆատ և հեքսաֆտորսիլիկատ անիոններով աղեր ստացվել են մյուս երկու տիպերում. $\text{A}(1)^+[\text{A}(2)^+\cdots\text{A}(2)]\text{Y}^{2-}$ և $\text{A}(1)^+[\text{A}(1)^+\cdots\text{A}(2)]\text{Y}^{2-}$: Այս երկու տիպերը, փաստորեն, պարունակում են մեկ ամիւնթթվային կատիոն, մեկ դիմերային կատիոն և մեկ անիոն: Ընդ որում հետաքրքիրն այն է, որ առաջին դեպքում դիմերային կատիոնը բաղկացած է միննայն ամիւնթթվից, իսկ երկրորդ դեպքում՝ տարբեր ամիւնթթումներից: Երկու տիպերում էլ ստացվել են երկուական աղեր՝ $(\beta\text{-AlaH})(\text{l-ProH}\cdots\text{l-Pro})\text{SiF}_6$ և $(\beta\text{-AlaH})(\text{l-ProH}\cdots\text{l-Pro})\text{SO}_4$, $(\text{BetH})(\text{BetH}\cdots\text{Sar})\text{SiF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ և $(\beta\text{-AlaH})(\beta\text{-AlaH}\cdots\text{DMG})\text{SO}_4$:

Նկար 13. (GlyH...DMG)₂SiF₆ մոլեկուլային կառուցվածքը:



Դիմերային կատիոն պարունակող մյուս երեք տիպերը ավելի բարդ են և եղել են դժվարկանխատեսելի. $[A(1)^{2+}\dots A(2)]A(2)(X^-)_2$ (1 աղ), $[A(1)^+\dots A(2)](X^-)_3$ (2 աղ) և $[A(1)^+\dots A(2)]_2[A(1)^+\dots A(1)](X^-)_3$ (1 աղ): Այս չորս աղերն էլ յոդիդներ են՝ $(L\text{-ArgH}_2\dots\text{DMG})(\text{DMG})(\text{I})_2$, $(L\text{-ArgH})_2(\text{GlyH}\dots\text{Gly})(\text{I})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ և $(L\text{-ArgH})_2(\beta\text{-AlaH}\dots\beta\text{-Ala})(\text{I})_3$ [122], $(L\text{-ProH}\dots\text{DMG})_2(L\text{-ProH}\dots L\text{-Pro})(\text{I})_3$:

Նկար 14. $(L\text{-ArgH}_2\dots\text{DMG})(\text{DMG})(\text{I})_2$ աղի մոլեկուլային կառուցվածքը:



$(L\text{-ArgH}_2\dots\text{DMG})(\text{DMG})(\text{I})_2$ աղի կառուցվածքում հայտնաբերվել է նոր $[A(1)^{2+}\dots A(2)]$ տիպի դիմերային կատիոն, որը, հավանաբար, կարող է հանդիպել միայն տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի դեպքում:

3.3 Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի համակարգված որոնման ընթացքում

հայտնաբերված կողմնակի հետաքրքիր արդյունքներ

Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի համակարգված որոնման ընթացքում երբեմն չի հաջողվել ստանալ նպատակային տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղը, սակայն, ստացվել է ելային այս կամ այն ամինոթթյուի պարզ աղ, որը նախկինում չի հաջողվել ստանալ կամ արդեն հայտնի պարզ աղի մեկ այլ մոդիֆիկացիա: Առյուսակ 3-ում ներկայացված են այդ արդյունքները:

Առյուսակ 3. Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի համակարգված որոնման ընթացքում հայտնաբերված նոր պարզ աղեր:

#	Բյուրեղ	Տար. խումբ, Z	Որ համակարգից
1.	$(\beta\text{-AlaH})_2\text{SO}_4$	$P2_1/c$, 1	$2L\text{-Pro}+2\beta\text{-Ala}+\text{H}_2\text{SO}_4$
2.	$(\text{BetH})_2\text{SiF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$, 2	$L\text{-Pro}+\text{Bet}+\text{H}_2\text{SiF}_6$
3.	$(\text{SarH})_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$, 1	$2\text{Sar}+2\text{Bet}+\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Sar}+2\text{Bet}+\text{H}_2\text{SO}_4$
4.	$(\text{BetH}\dots\text{Bet})\text{NO}_3$	$P\bar{1}$, 2	$\text{Gly}+\text{Bet}+\text{HNO}_3$
5.	$(L\text{-His})\text{I}$	$P1$, 2	$L\text{-Pro}+L\text{-His}+\text{HI}$
6.	$(L\text{-LeuH})\text{BF}_4$	$P2_1$, 1	$L\text{-Pro}+L\text{-Leu}+2\text{HBF}_4$
7.	$(L\text{-ProH})_2(L\text{-Pro})\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_12_12_1$, 1	$2L\text{-Pro}+2\text{Gly}+\text{H}_2\text{SO}_4$ (երկրորդ ֆազ)
8.	$(L\text{-ArgH})\text{Br}$	$P1$, 2	$2L\text{-Arg}+\text{Sar}+2\text{HBr}$

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Փորձնական ճանապարհով հաստատվել է, որ գոյություն ունի ամինոթթյունների աղերի նոր դաս, որոնք պարունակում են երկու տարբեր ամինոթթյուններ:
2. Ցույց է տրվել, որ այդ դասի թվով 69 աղերը բաժանվում են 11 տիպի և թվով 47 աղեր հանդիսանում $[A(1)^+ \cdots A(2)]X^-$ տիպի:
3. Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող աղերի $[A(1)^+ \cdots A(2)]X^-$ հիմնական տիպում բացահայտվել է պոլիմորֆիզմի նոր տեսակ, որը հնարավոր է միայն տարբեր ամինոթթյունների առկայության դեպքում:
4. Հաստատվել է, որ $(L\text{-ArgH}_2 \cdots \text{DMG})(\text{DMG})(\text{I})_2$ աղի կառուցվածքում առկա է նոր տիպի դիմերային կատիոն $[A(1)^{2+} \cdots A(2)]$:
5. Փորձնական եղանակով հիմնավորվել է, որ ստացված աղերը կարող են կիրառություն ունենալ տեխնիկայում և բժշկության մեջ:

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ԹԵՄԱՑՈՎ ՀՐԱՊԱՐԱԿՈՒՄՆԵՐ

- [1] G. Giester, V.V. Ghazaryan, M. Fleck, G.S. Tonoyan, A.M. Petrosyan, L-histidine iodides. *J. Mol. Struct.* **2019**, 1182, 317-326. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.068>
- [2] A.M. Petrosyan, G. Giester, G.S. Tonoyan, V.V. Ghazaryan, M. Fleck, Salts containing different amino acids: Three types salts of L-arginine containing glycine, dimethylglycine or β -alanine. *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1228, 129717.
- [3] G.S. Tonoyan, G. Giester, A.M. Petrosyan, Salts containing different amino acids: Salts with β -alaninium L-proline dimeric cation. *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1252, 132171.
- [4] A.M. Petrosyan, G. Giester, G.S. Tonoyan, Salts containing different amino acids. Four types of salts with the hexafluorosilicate anion. *Struct. Chem.*, **2023**, 34, 491-504. [5] A.M. Petrosyan, G. Giester, G.S. Tonoyan, Salts containing different amino acids: four types of salts with the sulfate anion. *Struct. Chem.*, **2023**, 34, 2185-2200.
- [6] G.S. Tonoyan, G. Giester, M. Szafranski, A.M. Petrosyan, Salts of amino acids with polar symmetry exhibiting a dimeric cation of the $[A(1)^+ \cdots A(2)]$ type. New type of polymorphism. *J. Cryst. Growth*, **2024**, 626, 127472. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127472>
- [7] G.S. Tonoyan, G. Giester, A.M. Petrosyan, Salts containing different amino acids: L-argininium(+) sarcosine halogenides. *Struct. Chem.*, **2024**, 35, 943-952.
- [8] G.S. Tonoyan, Vibrational spectra of hexafluorosilicate salts containing different amino acids. *Spectroscopy*, **2025**, 40(1) M# 20240255.
- [9] G.S. Tonoyan, G. Giester and A.M. Petrosyan. New class of salts containing different amino acids - an overview. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2024**, 2924, 012007.
- [10] Ա. Պետրոսյան, Վ. Ղազարյան, Գ. Տնոյան, Ե. Աղաջանովա, Ջ. Գիստեր, Մ. Ֆլեկ, Տարբեր ամինոթթյուններ և յոդիդ անիոն պարունակող աղեր որպես թիրոքսինին սինթեզի կարգավորիչներ: ՀՀ արտոնագիր # 3354 A (2020):
- [11] Գ. Տնոյան, Մ. Շաֆրանսկի, Ջ. Գիստեր, Ա. Պետրոսյան, Տարբեր ամինոթթյուններ պարունակող $[(A(1)^+ \cdots A(2))]$ տիպի դիմերային կատիոնով դիմերիզացիոնում սարկոզին պերբրորատ բյուրեղի ստացման եղանակ և այդ եղանակով ստացված պիրալեկտրական հատկություններով բյուրեղ: ՀՀ արտոնագիր # 936 Y (2025):

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ РАЗНЫЕ
АМИНОКИСЛОТЫ

РЕЗЮМЕ

Для целенаправленного поиска, получения и систематического исследования солей, содержащих две разные аминокислоты, был составлен список возможных типов солей, содержащих разные аминокислоты, с учетом возможностей протонирования разных аминокислот, ранее известных типов солей. В результате систематических исследований были получены 11 различных типов 69 кристаллических солей. Соли исследованы методом колебательной спектроскопии и определены их кристаллические структуры. Полученные соли, содержат 8 аминокислот (Gly, Sar, DMG, Bet, β -Ala, L-Pro, L-Val, L-Arg) и 9 анионов (Cl, Br, I, BF₄, ClO₄, NO₃, NH₂SO₃, SiF₆, SO₄) в различных сочетаниях.

Наибольшее количество солей приходится на тип $[A(1)^+\cdots A(2)]X^-$. В типе $[A(1)^+\cdots A(2)]X^-$ обнаружены 13 димерных катионов: (Gly⁺...Sar), (Gly⁺...DMG), (Sar⁺...DMG), (DMG⁺...Sar), (Sar⁺...Bet), (Bet⁺...Sar), (DMG⁺...Bet), (Bet⁺...DMG), (L-Pro⁺...Sar), (β -Ala⁺...Sar), (β -Ala⁺...DMG), (β -Ala⁺...Bet) и (β -Ala⁺...L-Pro). Этот тип является наиболее интересным. Здесь наблюдались интересные явления, связанные с образованием димерных пар в зависимости от возможности протонирования в парах димерных катионов. Оказалось, что в ряде случаев протонирование зависит от выбранного аниона или растворителя. Удалось провести различные сравнения с димерными солями каждой из аминокислот, образующих связанную димерную пару.

Также у представителей этого класса обнаружен новый тип полиморфизма, который возможен только при наличии разных аминокислот. Открытие нового типа полиморфизма является хрестоматийным научным достижением. Среди этих солей пироэлектрический коэффициент кристалла (DMGH...Sar)ClO₄ (пространственная группа *Pna2*₁) составил 27,6 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$, что в семь раз выше чем у турмалина (4 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ при 298K) и значительно превосходит пироэлектрический коэффициент известного пироэлектрика α -LiIO₃ (22 $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$).

Среди солей с димерным катионом типа $[A(1)^+\cdots A(2)]$ наибольшее число (18) солей кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P2*₁/*c*, что являлось ожидаемым, поскольку эта группа является наиболее распространенной группой среди кристаллов. Получена одна соль с пространственной группой *C2*/*c*,

по две соли с $P2_1/n$, $Pbca$, Pc и $P\bar{1}$ группами, три соли с группой $P2_1$, четыре с группой $Pna2_1$, пять с $C2$ и шесть с $P2_12_12_1$ группами. По анионам больше всего солей (15) получено с I, 11 с ClO_4 , 9 с BF_4 , 8 с Br, 7 с SO_4 , по 6 с SiF_6 и NO_3 , 4 с Cl и 3 с NH_2SO_3 анионами. Самое короткое O...O расстояние (2.434 Å) обнаружено в структуре соли (DMGH...Bet) $BF_4 \cdot H_2O$, самое длинное (2.6018(12) Å) в структуре соли (β -AlaH...Bet) ClO_4 . В структуре соли (L-ArgH₂...DMG)(DMG)(I)₂ обнаружен новый тип $[A(1)^{2+} \cdots A(2)]$ димерного катиона.

Из 69 солей, содержащих разные аминокислоты, 37 кристаллизуются в нецентросимметричных пространственных группах с возможными нелинейно-оптическими свойствами, из них 29 обладают полярной симметрией. Кристалл (DMGH...Sar) ClO_4 , способ его получения и его пирозлектрические свойства запатентованы. Исследования некоторых солей, содержащих различные аминокислоты и йодид-анион, подтвердили, что они могут быть использованы в качестве регуляторов синтеза тироксина в организме.

TONOYAN GAYANE SASUN

DISCOVERY AND INVESTIGATION OF SALTS CONTAINING TWO DIFFERENT AMINO ACIDS

RESUME

For the purpose of targeted search, obtaining and systematic study of salts containing two different amino acids, a list of possible types of salts containing different amino acids was compiled, considering the protonation capabilities of different amino acids, previously known types of salts. As a result of systematic research, 11 different types of 69 crystalline salts were obtained. The salts were studied by vibrational spectroscopy and their crystal structures were determined. The obtained salts contain 8 amino acids (Gly, Sar, DMG, Bet, β -Ala, L-Pro, L-Val, L-Arg) and 9 anions (Cl, Br, I, BF_4 , ClO_4 , NO_3 , NH_2SO_3 , SiF_6 , SO_4) in various combinations.

The largest number of salts is of the $[A(1)^+ \cdots A(2)]X^-$ type. In the $[A(1)^+ \cdots A(2)]X^-$ type 13 dimeric cations were found: (Gly⁺...Sar), (Gly⁺...DMG), (Sar⁺...DMG), (DMG⁺...Sar), (Sar⁺...Bet), (Bet⁺...Sar), (DMG⁺...Bet), (Bet⁺...DMG), (L-Pro⁺...Sar), (β -Ala⁺...Sar), (β -Ala⁺...DMG), (β -Ala⁺...Bet) and (β -Ala⁺...L-Pro). This type is the most interesting. Interesting phenomena were observed here, related to the formation of dimeric pairs depending on the possibility of protonation in pairs of

dimeric cations. It turned out that in some cases protonation depends on the chosen anion or solvent. It was possible to conduct various comparisons with salts with dimeric cations of each of the amino acids that form a bonded dimeric pair. Also, a new type of polymorphism was discovered in representatives of this class, which is possible only in the presence of different amino acids. The discovery of a new type of polymorphism is a textbook scientific achievement.

Among these salts, the pyroelectric coefficient of the (DMGH...Sar)ClO₄ crystal (space group *Pna2₁*) was 27,6 μC m⁻² K⁻¹, which is seven times higher than that of tourmaline (4 μC m⁻² K⁻¹ at 298K) and significantly exceeds the pyroelectric coefficient of the well-known pyroelectric α-LiIO₃ ((22 μC m⁻² K⁻¹).

Among the salts with a dimeric cation of the [A(1)⁺...A(2)] type, the largest number (18) of salts crystallize in the monoclinic space group *P2₁/c*, which was expected since this group is the most common group among the crystals. One salt was obtained with the space group *C2/c*, two salts each with *P2₁/n*, *Pbca*, *Pc* и *P1̄* groups, three salts with the *P2₁* group, four with the *Pna2₁* group, five with *C2*, and six with the *P2₁2₁2₁* groups were obtained. In terms of anions, the largest number of salts (15) were obtained with I, 11 with ClO₄, 9 with BF₄, 8 with Br, 7 with SO₃, 6 each with SiF₆ and NO₃, 4 with Cl and 3 with NH₂SO₃ anions. The shortest O...O distance (2.434 Å) was found in the structure of the salt (DMGH...Bet)BF₄·H₂O, the longest (2.6018(12) Å) in the structure of the salt (β-AlaH...Bet)ClO₄. A new type of [A(1)²⁺...A(2)] dimeric cation was found in the structure of the salt (L-ArgH₂...DMG)(DMG)(I)₂.

Of the 69 salts containing different amino acids, 37 crystallize in non-centrosymmetric space groups with possible nonlinear optical properties, of which 29 have polar symmetry. The crystal (DMGH...Sar)ClO₄, the method for its preparation and its pyroelectric properties are patented. Studies of some salts containing different amino acids and iodide anion have confirmed that they can be used as regulators of thyroxine synthesis in the body.