

УДК 539.2+543.422+544.142.4+547.466

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИК СПЕКТРЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ, ДИПЕПТИДОВ И ПОЛИАМИНОКИСЛОТ.
III. α -ГЛИЦИЛГЛИЦИН**

© 2008 Ю.А. Чесалов^{1,2*}, Г.Б. Чернобай^{1,3}, Е.В. Болдырева^{1,3*}

¹НОЦ "МДЭБТ", Новосибирский государственный университет²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 26 октября 2007 г.

С доработки — 30 января 2008 г.

Исследованы ИК спектры α -глицилглицина ($\text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), записанные в интервале температур 93—413 К. Изменения в спектрах, наблюдаемые при варьировании температуры, соотнесены с ранее полученными дифракционными данными об анизотропном сжатии структуры и изменениях параметров водородных связей.

Проведено сравнение изменений частот колебаний групп NH_3^+ и COO^- в ИК спектре α -глицилглицина с изменениями частот колебаний этих же групп в ИК спектрах полиморфных модификаций глицина, L- и DL-серина.

Ключевые слова: пептидная связь, α -глицилглицин, ИК спектроскопия, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению структур кристаллов малых пептидов, в том числе при изменении внешних условий — температуры и давления. Результаты данных исследований могут быть использованы для моделирования структур и взаимодействий в природных белках, а также синтеза современных материалов на основе малых пептидов. Решающую роль в образовании структур кристаллов малых пептидов играют водородные связи, поэтому для изучения этих биомолекул широко применяется метод инфракрасной спектроскопии [1, 2]. В свою очередь, дифракционные методы позволяют определить искажения углов и длин связей при внешнем воздействии. Поэтому интересно изучение кристаллов малых пептидов параллельно дифракционными методами и методом ИК спектроскопии.

Одним из объектов исследования, широко используемых для моделирования биополимеров, является кристаллический глицилглицин. Для глицилглицина при нормальных условиях наблюдали образование трех полиморфных модификаций [3]. Из них наиболее легко кристаллизуется α -форма (пространственная группа $P2_1/c$ — C_{2h}^5), структура которой неоднократно уточнялась методами рентгенографии и нейтронографии [4—10]. Параметры водородных связей в структуре α -глицилглицина рассчитывали квантово-химически и сопоставляли с результатом экспериментов ЯКР [11]. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции проведено подробное исследование роли конформационных изменений и деформации водородных связей в α -глицилглицине в анизотропии сжатия кристаллической структуры при понижении температуры [8, 9] и увеличении давления [10]. Была определена и исследована в интервале температур 295—100 К структура его гидрата (пространственная группа $P2/c$ — C_{2h}^4) [8, 12].

* E-mail: chesalov@ngs.ru, boldyrev@nsu.ru

Недавно вышла работа, в которой проведено исследование изменения теплоемкости кристаллов α -глицилглицина в температурном диапазоне 6—440 К [13].

Ранее были опубликованы результаты теоретических расчетов колебательных спектров, а также экспериментальные ИК и КР спектры α -глицилглицина [14—17] и его гидрохлорида [18]. Совсем недавно были измерены КР спектры α -глицилглицина при высоком давлении [19]. Было проведено исследование кристаллов α -глицилглицина методом неупругого рассеяния нейтронов в области частот ниже 1000 см^{-1} , в которой находятся полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям водородных связей [14]. В работе [17] проведено сравнение ИК спектров образцов глицилглицина, полученных с использованием различных матриц галогенидов щелочных металлов. Заметного влияния на ИК спектры материала матрицы не обнаружено. Известна статья [20], в которой описаны колебательные спектры глицилглицина в растворах H_2O и D_2O , что позволило уточнить отнесение полос поглощения концевых amino- и карбоксильной групп в спектрах глицилглицина. Исследования ИК спектров при охлаждении ранее не проводились.

В настоящей статье описаны результаты исследования влияния температуры на ИК спектр кристаллического α -глицилглицина в интервале температур 93—413 К. Спектры образца были записаны без использования какой-либо матрицы во избежание ее влияния на систему водородных связей. Нами также был проведен сравнительный анализ ИК спектроскопических данных с данными монокристалльного рентгеноструктурного исследования при охлаждении от комнатной температуры до 100 К [8, 9]. На основе этих результатов были сделаны предположения об изменении свойств водородных связей в структуре α -глицилглицина при охлаждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы кристаллы α -глицилглицина промышленного производства (реактив фирмы ICN Biomedicals [556-50-3], 99 %), не подвергавшиеся дополнительной очистке.

ИК спектры порошка исследуемого вещества, спрессованного в тонкие пластинки, были измерены на ИК Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100 с просвечивающим ИК микроскопом UMA-400 (фирма Varian) в диапазоне частот $7800\text{—}600\text{ см}^{-1}$ (разрешение 4 см^{-1} и точность измерения частоты $0,1\text{ см}^{-1}$).

Для нагревания и охлаждения образцов использовали столик переменной температуры FTIR 600 фирмы Linkam с программатором температур (используемый в данной работе температурный интервал 93—413 К, шаг по температуре 20° , точность определения температуры $0,1\text{ К}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В более ранних работах данные о частотах фундаментальных колебаний α -глицилглицина заметно различаются даже при использовании одной и той же методики измерения спектра (табл. 1) [14—17]. По нашему мнению, это может быть связано либо с фазовой частотой исследуемых образцов, либо с проблемами пробоподготовки. ИК спектр, записанный в нашей лаборатории, наиболее близок к спектру, представленному в статье [16].

В ИК спектре α -глицилглицина присутствуют полосы поглощения (п.п.), относящиеся как к колебаниям ионизованных концевых групп, так и к колебаниям пептидной группы. Молекула глицилглицина, упаковка молекул в α -полиморфной модификации и межмолекулярные водородные связи приведены на рис. 1.

Общий вид ИК спектра, записанного при комнатной температуре, а также значения и отнесение частот колебаний представлены на рис. 2 и в табл. 2 соответственно. При охлаждении в спектре наблюдается смещение максимумов и уменьшение полуширины п.п., что приводит к некоторому усложнению спектрального контура.

Колебания пептидной группы. Максимум п.п. валентных колебаний N—H пептидной группы при комнатной температуре находится при 3287 см^{-1} . При охлаждении в интервале температур 413—93 К максимум данной п.п. смещается в область более низких частот на

Т а б л и ц а 1

Сравнение частот (см^{-1}) для полос поглощения в колебательных спектрах α -глицилглицина

$\nu, \text{см}^{-1}$ набл.	$\nu, \text{см}^{-1}$ [16]	Отнесение [16]	$\nu, \text{см}^{-1}$ [14]	Отнесение [14]	$\nu, \text{см}^{-1}$ [17]	$\nu, \text{см}^{-1}$ [15]	Отнесение [17]
3287	3288	Амид А	3294	$\nu(\text{NH})$	3286	3285	$\nu(\text{NH})$
3056	—	—	—	—	3067	3062	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
—	—	—	3020	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3033	—	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
—	—	—	3014	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	—	3013	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2958	—	—	2965	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2953	2960	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
—	—	—	2930	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2928	2927	$\nu(\text{CH}_2)$
—	—	—	—	—	—	2874	$\nu(\text{CH}_2)$
2055	—	—	—	—	—	—	—
1673, 1659	1674, 1661	Амид I	1645	Амид I	1681, 1657	1682	$\nu(\text{CO})$
1629	1629	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	—	—	1634	1647, 1629	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1600	1605	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1600	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1605, 1588	1611	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1580	1575	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$	—	—	—	—	—
1550, 1533	1532	Амид II	1548	Амид II	1552	1548, 1531	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1494, 1484	1482	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$	1492	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$	1477	1503	$\delta(\text{NH})$
1442	1441	$\delta(\text{CH}_2)$	1445	$\delta(\text{CH}_2)$	1477, 1443	1480, 1447	$\delta(\text{CH}_2)$
1409	1406	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1408	$\omega(\text{CH}_2)$	1410	1408, 1399	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1391	1388	$\omega(\text{CH}_2)_{\alpha}$, амид III	1392	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	—	—	—
—	—	—	1360	$\omega(\text{CH}_2)$	—	—	—
1338	1337	$\tau(\text{CH}_2)_{\alpha}$, $\rho_{\perp}(\text{NH}_3^+)$	1338	$\delta(\text{CH}_2)$	1343	1338	$\delta(\text{CH}_2)$
1311	1311	$\omega(\text{CH}_2)_{\beta}$	1310	$\tau(\text{CH}_2)$	1316	1315	$\delta(\text{CH}_2)$
1253	1252	$\tau(\text{CH}_2)_{\beta}$, Амид III,	1243	Амид III	1259	1242	$\delta(\text{CH}_2)$
1234	1233	$\omega(\text{CH}_2)_{\alpha}$					
1158	1157	$\rho_{\parallel}(\text{NH}_3^+)$	1170	$\nu(\text{N—C})_{\alpha}$	1158	1158	$\delta(\text{NH})$
1135	1134	$\rho_{\perp}(\text{NH}_3^+)$	1150	$\rho(\text{NH}_3^+)$	1131	1136	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{NH}_3^+)$
1096	1097	$\nu(\text{CN})_{\beta}$	1100	$\rho(\text{NH}_3^+)$	1096	1100	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1041	1040	$\nu(\text{CN})_{\alpha}$	1045	$\nu(\text{N—C})_{\alpha}$	1047	1046	$\nu(\text{CN})$
1002	1001	$\rho(\text{CH}_2)_{\beta}$	1003	$\nu(\text{C}_{\alpha}\text{—C})$	999	1007	$\delta(\text{CH}_2)$
965	964	$\nu(\text{CC})_{\beta}$	965	$\rho(\text{CH}_2)$	963	968	$\nu(\text{CN})$
920	918	$\rho(\text{CH}_2)_{\alpha}$	918	$\rho(\text{CH}_2)$, амид VI	920	—	$\nu(\text{CN})$
900	900	$\nu(\text{CC})_{\alpha}$	898	$\nu(\text{CC})_{\alpha}$	—	—	—
734	734	$\delta(\text{COO})$,	730	$\delta(\text{COO})$	—	—	—
713	710	амид V	708	Амид V	708	—	—
663	663	$\rho(\text{COO})$	658	$\omega(\text{COO})$	661	—	—

14 см^{-1} (рис. 3-1б), что свидетельствует об упрочнении водородных связей $\text{N—H}\dots\text{O}=\text{C}$ в условиях нашего эксперимента. Это согласуется с результатами ранее проведенных рентгеноструктур-

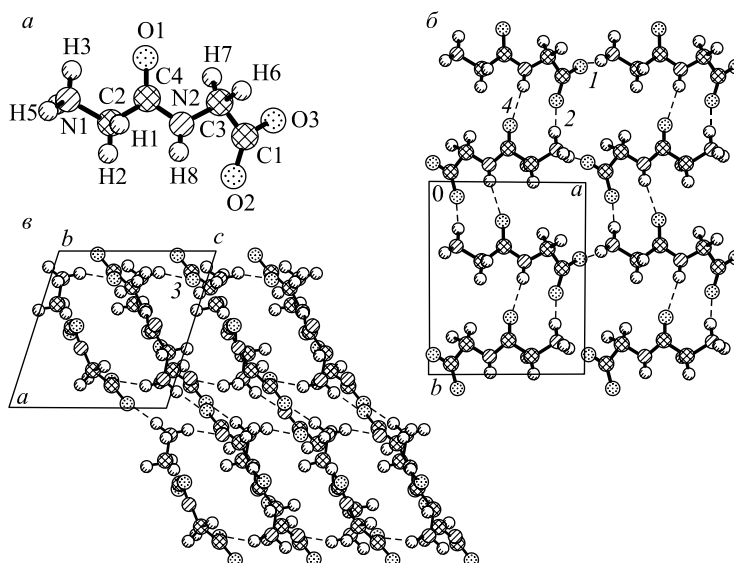


Рис. 1. Молекула глицилглицина, а также упаковка и межмолекулярные водородные связи в структуре α -полиморфной модификации: *a* — молекула цвиттер-иона, *б* — проекция *ab* и водородные связи в слое (1, 2, 4), *в* — проекция *ac* и водородные связи между слоями (3)

турных исследований монокристалла α -глицилглицина: при охлаждении от комнатной температуры до 100 К происходит сокращение соответствующего расстояния N...O (табл. 3). Согласно данным недавно проведенных исследований спектров КР α -глицилглицина, при повышении давления до 6 ГПа наблюдалось еще более значительное смещение частоты этого колебания в низкочастотную область — $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ [19]. Поскольку полоса поглощения $\nu(\text{NH})$ достаточно узкая, а колебание характеристичное, возможно проследить зависимость частоты данного колебания от расстояния между донором и акцептором протона для соответствующих водородных связей, используя данные структурных исследований [8, 9] (рис. 4).

Как и в случае ИК спектров полипептидов в β -конформации с антипараллельной укладкой цепей (как природных, так и синтетических) [1, 2], в ИК спектре α -глицилглицина при комнатной температуре наблюдается расщепление полосы поглощения амид I (преимущественно

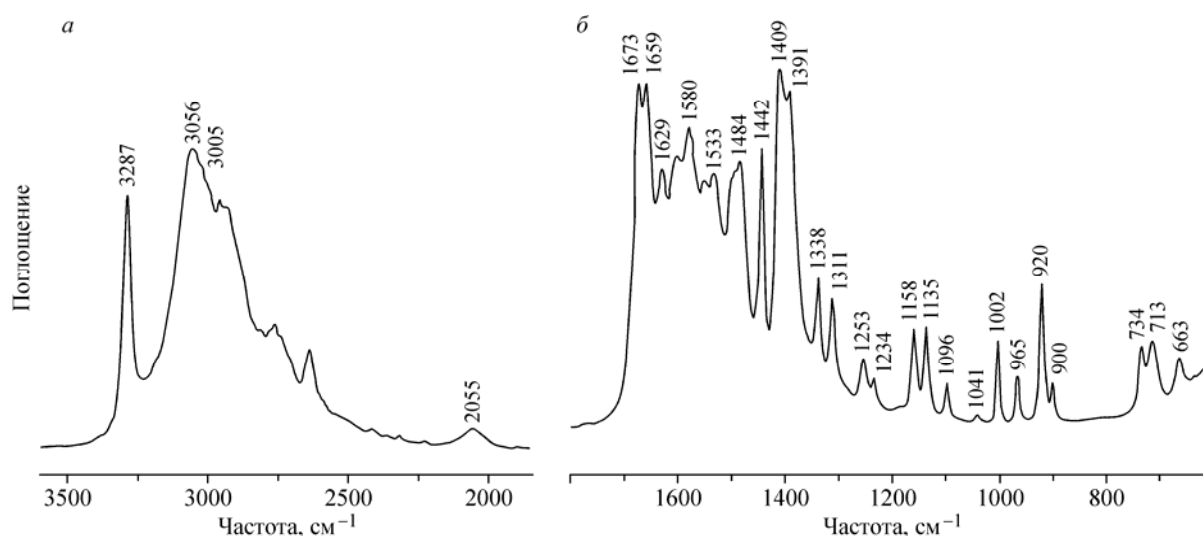


Рис. 2. ИК спектры α -глицилглицина при комнатной температуре: *a* — область $3500\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, *б* — область $1800\text{--}600 \text{ см}^{-1}$

Т а б л и ц а 2

Частоты и отнесение полос поглощения (см^{-1}) при комнатной температуре в ИК спектре α -глицилглицина, а также их смещение ($\Delta\nu$, см^{-1}) при охлаждении в интервале температур 413—93 К (п.п. отнесены по данным статьи [16])

Отнесение	$\nu(T_{\text{комн}})$	$\Delta\nu$, см^{-1}	Отнесение	$\nu(T_{\text{комн}})$	$\Delta\nu$, см^{-1}	Отнесение	$\nu(T_{\text{комн}})$	$\Delta\nu$, см^{-1}
$\nu(\text{NH})_{\text{пептд}}$	3287	-14	Амид II	1533	4	$\rho(\text{NH}_3)$	1158	8
$\nu(\text{NH}_3)^*$	3056	7		1494	1		1135	6
$\nu(\text{CH}_2)^*$	2958	5	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1484	1	$\rho(\text{CH}_2)$	1096	4
Обертон/составная частота	2055	19		$\delta(\text{CH}_2)$	1442		6	1041
Амид I	1673	3	$\nu_s(\text{COO})$	1409	5	$\nu(\text{CC})$	1002	2
	1659	1		$\gamma(\text{CH}_2)$	1391	1	$\nu(\text{CN})$	965
$\delta_{\text{ас}}(\text{NH}_3)$	1629	7	w(CH_2)	1338	4	920	5	
	1600	3		1311	2	900	5	
$\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$	1580	3	Амид III	1253	2	$\delta(\text{COO})$	734	6
$\delta_{\text{ас}}(\text{NH}_3)$	1550	3		1234	2	Амид V	713	16
						$\tau(\text{CCN})$		
						$\rho(\text{COO})$	663	2

* Полосы отнесены согласно таблице в статье [17].

Т а б л и ц а 3

Изменение расстояния между атомами азота и кислорода в водородных связях структуры α -глицилглицина при охлаждении от 295 до 100 К [8, 9]

N	D—(H)...A	$l(T=295 \text{ K}), \text{Å}$	$l(T=100 \text{ K}), \text{Å}$	$\Delta l, \text{Å}$
1	N(—H)...O(OC)—цепочка	2,727(2)	2,731(2)	+0,004(4)
2	N(—H)...O(OC)—слой	2,796(2)	2,783(3)	-0,013(5)
3	N(—H)...O(OC)—между слоями	2,758(2)	2,7435(19)	-0,014(4)
4	N(—H)...O(=C)	2,959(2)	2,935(3)	-0,024(5)

валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ пептидной группы) на две компоненты — 1673 и 1659 см^{-1} . В литературе данный факт объясняется взаимодействием между дипольными моментами перехода карбонильных групп, принадлежащих соседним цепям [21]. При охлаждении положение максимумов этих п.п. меняется мало, смещения в область более высоких частот составляют 3 и 1 см^{-1} соответственно. При этом величина расщепления несколько увеличивается, что, возможно, связано с увеличением взаимодействия между дипольными моментами перехода. Это согласуется с результатами изменения геометрических параметров структуры при охлаждении, согласно которым расстояние между атомами кислорода пептидных групп соседних цепочек сокращается примерно на 0,019(12) Å.

При комнатной температуре полоса поглощения амид II (плоскостные деформационные колебания N—H, смешанные с валентным колебанием CN) наблюдается в ИК спектре α -глицилглицина при 1533 см^{-1} и смещается в область больших частот на 4 см^{-1} при охлаждении в диапазоне температур 413—93 К.

Полоса поглощения амид III (смешанное колебание, включающее плоскостное $\delta(\text{N—H})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CC})$ и $\delta(\text{CO})$), как и п.п. амид I, при комнатной температуре состоит из двух компонент — 1253 и 1234 см^{-1} . Данное явление, согласно литературным данным, связано с взаимодействием колебаний пептидной группы с внеплоскостными деформационными колебаниями

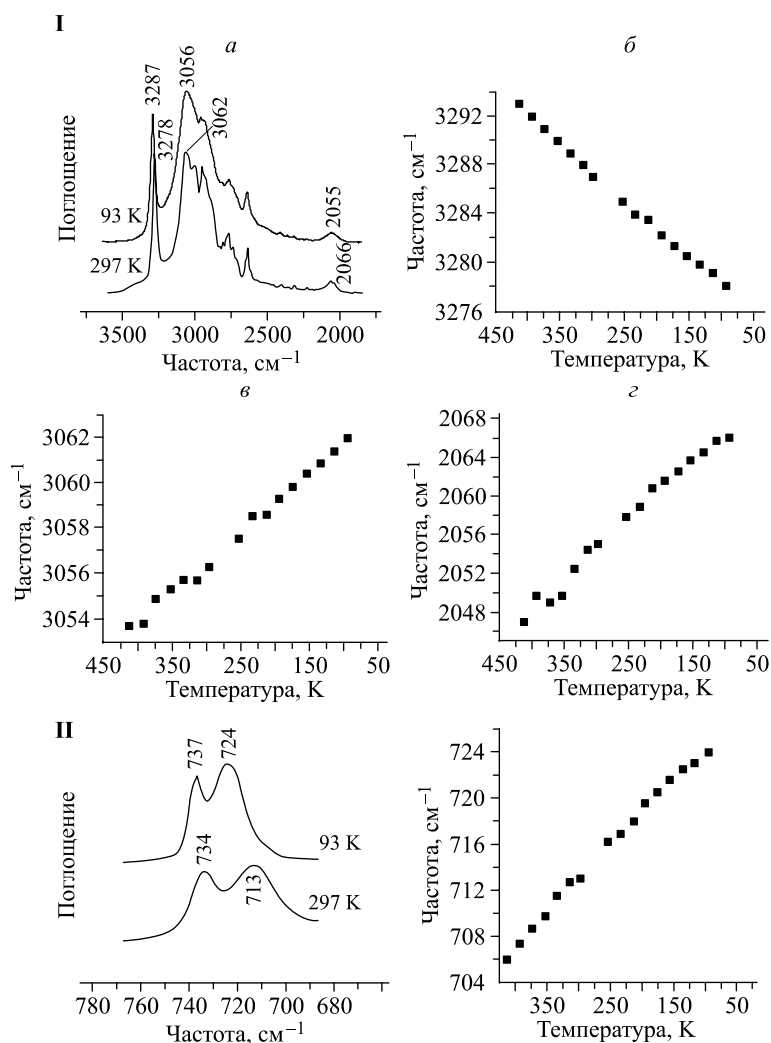


Рис. 3. Изменения в ИК спектре α -глицилглицина при охлаждении в интервале 413—93 К: I, а — в области 3500—2000 см^{-1} и температурная зависимость частот колебаний; б — $\nu(\text{NH})$, в — $\nu(\text{NH}_3^+)$, з — $\delta(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$; II — в области 780—680 см^{-1} и зависимость частоты колебания амид V от температуры

метиленовых групп [16, 20]. Изменение частоты колебаний при понижении температуры в диапазоне 93—413 К для обеих компонент незначительно: увеличение на 2 см^{-1} .

Полоса поглощения амид V (преимущественно внеплоскостное колебание N—H) при комнатной температуре наблюдается при 713 см^{-1} . При охлаждении во всем температурном диапазоне данная полоса смещается на 16 см^{-1} в область больших частот (рис. 3-II). Следовательно, при охлаждении происходит упрочнение водородных связей между пептидными группами в структуре α -глицилглицина.

Колебания группы NH_3^+ . Согласно данным структурных исследований, при охлаждении от комнатной

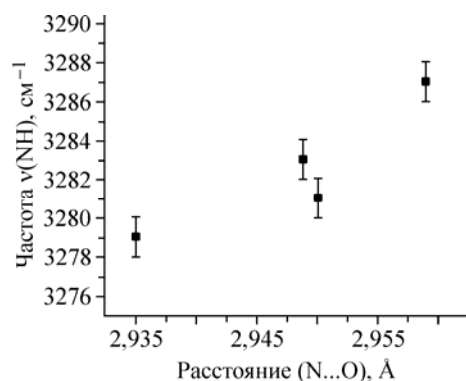


Рис. 4. Изменение частоты валентных колебаний N—H (см^{-1}) и расстояний N...O (Å) при охлаждении в интервале 297—93 К для водородных связей между пептидными группами 4 в структуре α -глицилглицина

температуры до 100 К водородные связи с участием ионизованной аминогруппы изменяются сложным образом. Так, в случае водородных связей между слоями в цепочке "голова к хвосту" (связь 1 в табл. 3), которые являются также самыми короткими водородными связями с участием группы NH_3^+ , происходит увеличение расстояния между донором и акцептором, в то время как длины водородных связей между цепочками в слое и между слоями (2 и 3 в табл. 3) уменьшаются. Поэтому интересно, насколько данные различия в деформации водородных связей в структурах проявляются в ИК спектрах.

В высокочастотной области ИК спектра находится сложная полоса поглощения с максимумом около 3056 см^{-1} , которую некоторые авторы относят к валентным колебаниям ионизованной аминогруппы [15, 17]. При охлаждении наблюдается усложнение контура и смещение одной из компонент данной полосы поглощения в область больших частот на $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3-1б). Направление ее смещения согласуется с тенденцией удлинения водородных связей между ионизованными амино- и карбоксильной группами в цепочках "голова к хвосту". Это связано с увеличением угла ϕ (угол вращения вокруг атома азота пептидной связи), вследствие чего линейные размеры молекулы несколько увеличиваются, хотя в целом геометрия цвиттер-ионов изменяется слабо, в пределах погрешности [8, 9]. При охлаждении увеличение частоты колебаний $\nu(\text{NH}_3^+)$ наблюдается также для ИК спектра β -формы глицина, в то время как в случае α - и γ -форм глицина и L- и DL-серина наблюдалось уменьшение частоты данного колебания [22, 23].

Положение полос поглощения, относящихся к плоскостным деформационным колебаниям ионизованной аминогруппы: $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) — 1629, 1580, 1550$ и $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+) — 1494, 1484 \text{ см}^{-1}$, при охлаждении меняется незначительно. Наиболее заметное смещение ($+7 \text{ см}^{-1}$) наблюдается для компоненты 1629 см^{-1} . Смещение остальных п.п. не превышает 3 см^{-1} .

Частоты маятниковых колебаний группы NH_3^+ (1158 и 1135 см^{-1} при комнатной температуре) смещаются в сторону больших частот на 8 и 6 см^{-1} соответственно. Заметные изменения в форме и положении полос поглощения при охлаждении наблюдаются также и в случае ИК спектров исследованных нами ранее аминокислот [22, 23].

В спектре α -глицилглицина при комнатной температуре наблюдается также малоинтенсивное поглощение $\sim 2055 \text{ см}^{-1}$, характерное для ИК спектров кристаллов аминокислот [24]. В недавно опубликованной работе [25] его относят к смешанному колебанию плоскостных деформационных и торсионных колебаний ионизованной аминогруппы. При этом следует отметить, что относительная интенсивность данного поглощения в ИК спектре α -глицилглицина заметно ниже, чем в спектрах полиморфных модификаций глицина и форм серина [22, 23]. При охлаждении во всем исследованном температурном диапазоне максимум данной п.п. смещается на 19 см^{-1} в область больших частот (см. рис. 3-1г), что свидетельствует об упрочнении водородных связей, в которых донором протона является атом азота ионизованной аминогруппы. Это также согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований: при охлаждении до 100 К происходит сокращение расстояний N...O между цепочками в слое и между слоями (см. табл. 3) [8, 9]. Интересно отметить, что в случае DL-серина и трех форм глицина данный сдвиг заметно больше, а величина сдвига для L-серина близка к Δ в случае α -глицилглицина. Также интересно отметить, что как в полиморфных модификациях глицина, так и в случае DL- и L-серина наибольшее изменение положения максимума данного поглощения наблюдается в ИК спектре формы, которая не претерпевает никаких фазовых переходов при варьировании температуры и давления в диапазонах, доступных для проведения эксперимента. Так, в случае форм глицина наибольшая величина смещения наблюдается в ИК спектре α -формы, для которой при варьировании давления (от атмосферного до $\sim 23 \text{ ГПа}$ [26]) и температуры (от комнатной до 100 К) наблюдается только сжатие структуры, в то время как две остальные формы претерпевают фазовый переход при повышении давления и изменении температуры. В случае серина частота данного поглощения при охлаждении увеличивается на 18 см^{-1} для

L-серина, который претерпевает два фазовых перехода при повышении давления до 8 ГПа, в то время как для DL-серина, структура которого только сжимается в тех же самых условиях, Δ составляет $\sim 30 \text{ см}^{-1}$.

Сравнение изменений формы и положения полосы поглощения ионизованной аминокислоты в ИК спектрах глицина и глицилглицина показывает, что в α -глицилглицине п.п. данных колебаний менее чувствительны к изменению температуры, чем в формах глицина [22]. Это, возможно, объясняется наличием в структуре α -глицилглицина дополнительных водородных связей между пептидными группами цвиттер-ионов.

Колебания группы COO^- . К колебаниям ионизованной карбоксильной группы относят п.п. 1600 см^{-1} — $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и 1409 см^{-1} — $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. При охлаждении в интервале температур 413—93 К наблюдается смещение данных п.п. в высокочастотную область на 6 и 5 см^{-1} соответственно. При охлаждении величина расщепления $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 191 \text{ см}^{-1}$ практически не меняется, что указывает на незначительное изменение прочности водородных связей с участием группы COO^- , так как известно, что значение разности $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ в спектрах соединений, содержащих карбоксильную группу, зависит как от способа координации, так и от прочности образующейся связи [27, 28]. При бидентатном способе координации, как в случае исследуемого в работе объекта, значение Δ уменьшается при увеличении прочности образующейся связи [28]. При этом для ИК спектров α - и γ -форм глицина, а также DL- и L-форм серина значение Δ уменьшается при понижении температуры, что свидетельствует об упрочнении водородных связей, в то время как в случае β -формы данная величина, наоборот, растет, что свидетельствует об ослаблении связей в условиях эксперимента [22] и согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований при охлаждении [29—31]. Таким образом, можно заключить, что величина расщепления валентных колебаний карбоксильной группы хорошо отражает относительную прочность водородных связей с участием группы COO^- для исследованных нами веществ.

Полосы поглощения 734 см^{-1} — $\delta(\text{COO})$ и 663 см^{-1} — $\rho(\text{COO})$ при охлаждении смещаются незначительно.

Колебания CH_2 и остова. В высокочастотной области ИК спектра наблюдается относительно узкая п.п. симметричных валентных колебаний CH_2 -группы 2958 см^{-1} . При охлаждении во всем температурном диапазоне частота данного колебания увеличивается на 3 см^{-1} . Достаточно заметный сдвиг на 6 см^{-1} в область больших частот в случае п.п. $\delta(\text{CH}_2)$ (при комнатной температуре — 1409 см^{-1}) объясняется, по-видимому, вкладом плоскостных колебаний ионизованной аминокислоты. Полосы поглощения 1391 , 1338 и 1311 см^{-1} относятся к внеплоскостным колебаниям группы CH_2 . При охлаждении положение первой полосы поглощения не меняется, а две другие незначительно смещаются в высокочастотную область — на 4 и 2 см^{-1} соответственно.

Полосы поглощения 1097 , 1041 , 1002 , 965 , 920 и 900 см^{-1} относятся к валентным колебаниям остова и маятниковым колебаниям группы CH_2 . При охлаждении данные частоты изменяются не более чем на 5 см^{-1} каждая.

Для некоторых природных пептидов доказано присутствие в структуре водородных связей типа $\text{C—H}\dots\text{O}$ [1, 2]. Однако при охлаждении в ИК спектрах α -глицилглицина п.п., относящиеся к валентным и деформационным колебаниям группы CH_2 , узкие и практически не чувствительны к температуре, что не подтверждает присутствие в данных структурах взаимодействий, которые можно было бы охарактеризовать как водородные связи $\text{C—H}\dots\text{O}$. Наличие данных взаимодействий также не подтвердилось в исследованных нами ИК спектрах форм глицина и серина [22, 23].

ВЫВОДЫ

1. Согласно результатам проведенных нами ИК-спектроскопических исследований, при охлаждении α -глицилглицина происходит упрочнение водородных связей между пептидными группами, что согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований.

2. При охлаждении наблюдается усложнение контура и смещение одной из компонент п.п. валентных колебаний группы NH_3^+ в область больших частот, что согласуется с тенденцией удлинения водородных связей между ионизованными амино- и карбоксильной группами в цепочках "голова к хвосту", связанному с увеличением угла вращения ϕ вокруг атома азота пептидной группы.

3. Величина расщепления валентных колебаний ионизованной карбоксильной группы достаточно хорошо отражает относительную прочность водородных связей с участием группы COO^- в случае ИК спектров исследованных нами аминокислот и малых пептидов.

4. Анализ изменений формы и положения п.п. ионизованной аминогруппы в ИК спектрах глицина и глицилглицина показывает, что для α -глицилглицина данные п.п. менее чувствительны к изменению температуры по сравнению со спектрами форм глицина. Это, возможно, объясняется наличием в случае α -глицилглицина дополнительных водородных связей между пептидными группами.

5. В ИК спектре α -глицилглицина при комнатной температуре наблюдается малоинтенсивное поглощение $\sim 2055 \text{ см}^{-1}$, характерное для ИК спектров кристаллов аминокислот. При этом относительная интенсивность данного поглощения в ИК спектре α -глицилглицина заметно ниже, чем в спектрах исследованных нами ранее аминокислот. Следует также отметить, что и для полиморфных модификаций глицина, и для DL- и L-серина наибольшее изменение положения максимума данного поглощения наблюдается в форме, которая не претерпевает никаких фазовых переходов при варьировании температуры и давления: в случае α -глицина и DL-серина соответственно.

6. Результаты проведенных нами ИК-спектроскопических исследований не подтверждают присутствие в структурах α -глицилглицина, полиморфных модификаций глицина и DL- и L-серина взаимодействий, которые можно было бы охарактеризовать как водородные связи $\text{CH}\dots\text{O}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF и Минобразования Российской Федерации (REC-008 NO-0008-X1 и BP2MD8), гранта Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32468, Интеграционных проектов СО РАН № 49 и № 110, а также программы РАН "Супрамолекулярная химия".

Авторы благодарят А.Ф. Ачкасова за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чиргадзе Ю.Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. – М.: Мир, 1965.
2. Anfinsen C.B., Edsall J.T., Richard F.M. // Adv. Protein Chem. – 1986. – **86**. – P. 370.
3. Bernal J.D. // Z. Kristallogr. – 1931. – **78**. – S. 363.
4. Biswas A.B., Hughes E.W., Sharma B.D., Wilson J.N. // Acta Crystallogr. – 1968. – **24B**. – P. 40.
5. Kvick A., Al-Karaghoulis A.R., Koetzle T.F. // Ibid. – 1977. – **33B**. – P. 3796.
6. Kvick A., Koetzle T.F., Stevens E.D. // J. Chem Phys. – 1979. – **71**. – P. 173.
7. Freeman H.C., Paul G.L., Sabine T.M. // Acta Crystallogr. – 1970. – **26B**. – P. 925.
8. Дребушчак Т.Н., Болдырева Е.В., Колесник Е.Н. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 108. (J. Struct. Chem. – 2006. – **47**, N 1. – P. 106.)
9. Drebuschak T.N., Kolesnik E.N., Boldyreva E.V. // Z. Kristallogr. – 2006. – **221**. – S. 128.
10. Moggach S.A., Allan D.R., Parsons S., Sawyer L. // Acta Crystallogr. – 2006. – **62B**. – P. 310.
11. Elmi F., Madipour N.L. // J. Phys. Chem. – 2005. – **109A**. – P. 1729.
12. Kameda T., Takeda N., Ando S. et al. // Biopolymers. – 1998. – **45**. – P. 333.
13. Drebuschak V.A., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V. // J. Therm. Anal. Cal. – 2006. – **85**. – P. 485.
14. Dwivedi A.M., Gupta V.D. // Biopolymers. – 1972. – **11**. – P. 2091.
15. Lagant P., Vertogen G., Loucheux-Lefebvre M.H., Fleury G. // Ibid. – 1983. – **22**. – P. 1267.
16. Destrade C., Dupart E., Jousset-Dubien M., Garrigou-Lagrange C. // Canad. J. Chem. – 1974. – **52**. – P. 2590.

17. Fisher G., Cao X., Cox N., Francis M. // J. Chem. Phys. – 2005. – **313**. – P. 39. (J. Struct. Chem. – 2007. – **48**, N 2. – P. 339.)
18. Chakraborty D., Manorgan S. // J. Phys. Chem. – 1997. – **101A**. – P. 6964.
19. Goryainov S.V., Boldyreva E.V., Smirnov M.B. et al. // Vibr. Spectr. – submitted
20. Sieler G., Schweitzer-Stenner R., Holtz J.S.W. et al. // J. Phys. Chem. – 1999. – **103B**. – P. 372.
21. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. – М.: Мир, 1986.
22. Чернобай Г.Б., Чесалов Ю.А., Бургина Е.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 339.
23. Чесалов Ю.А., Чернобай Г.Б., Болдырева Е.В. // Там же. – 2008. – **49**, № 4. – С. 655. (J. Struct. Chem. – 2008. – **49**, N 4. – P. 627.)
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
25. Jarmelo S., Reva I., Carey P.R., Fausto R. // Vibr. Spectr. – 2007. – **43**. – P. 395.
26. Murli C., Sharma S.M., Karmakar S., Sikka S.K. // Physica B. – 2003. – **339**, N 1. – P. 23.
27. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
28. Kakihana M., Nagumo T., Okamoto M., Kakihana H. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**, N 24. – P. 6128.
29. Дребушак Т.Н., Болдырева Е.В., Сереткин Ю.В., Шутова Е.С. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 5. – С. 899 – 907. (J. Struct. Chem. – 2002. – **43**, N 5. – P. 835.)
30. Boldyreva E.V., Kolesnik E.N., Drebuschak T.N. et al. // Z. Kristallogr. – 2005. – **220**. – S. 58.
31. Boldyreva E.V., Kolesnik E.N., Drebuschak T.N. et al. // Ibid. – 2006. – **221**. – S. 150.