

УДК 539.2:543.422:547.466:548.33:539.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИК СПЕКТРЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ, ДИПЕПТИДОВ И ПОЛИАМИНОКИСЛОТ.
VI. L-АЛАНИН И DL-АЛАНИН**© 2010 В.С. Миньков¹, Ю.А. Чесалов^{1,2}, Е.В. Болдырева^{1,3*}¹НОЦ МДЭБТ, Новосибирский государственный университет²Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск³Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 1 декабря 2009 г.

Приведены результаты исследования динамики молекулярных групп и структурных изменений в *L*-аланине и *DL*-аланине ($^+\text{NH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—COO}^-$) при изменении температуры методами ИК спектроскопии и монокристаллической рентгеновской дифракции. Анализ изменений ИК спектров в диапазоне частот 4000—600 см^{-1} при варьировании температуры показал наличие аномалии для полосы при $\sim 974 \text{ см}^{-1}$ в *DL*-аланине, аналогичной аномалии для полосы 955 см^{-1} , описанной для *L*-аланина ранее. Данные рентгеновской дифракции для *L*- и *DL*-аланина показали, что при изменении температуры не происходит резких изменений в параметрах элементарных ячеек, в конформациях самих молекул аминокислоты и в длинах водородных связей, которые свидетельствовали бы о структурном фазовом переходе. Изменения в ИК спектрах *L*-аланина и *DL*-аланина при варьировании температуры были сопоставлены с изменениями колебательных спектров при охлаждении для других аминокислот.

Ключевые слова: аланин, аминокислоты, оптические изомеры, ИК спектроскопия, рентгеновская дифракция, водородные связи.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к исследованию аминокислот объясняется возможностью их использования в качестве перспективных молекулярных материалов с различными физическими свойствами: сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими [1—3], нелинейными оптическими [4, 5], а также в качестве биоимитационных систем [6]. Для всех этих приложений важно знать поведение кристаллической структуры при изменениях температуры и давления. Наиболее распространенными методами для обнаружения фазовых переходов, а также для исследования изменений в межмолекулярных водородных связях являются колебательная спектроскопия и рентгеновская дифракция. Комплексное исследование фазовых переходов несколькими методами дает наиболее полную информацию об их природе, так как нередко выводы, сделанные на основании одного метода, могут отличаться от выводов, полученных при использовании другого. Так, далеко не все фазовые переходы, проявляющиеся в КР спектрах, отражаются на структурных данных, полученных дифракционными методами. Это было показано в недавно опубликованных работах, посвященных исследованию кристаллических серина [7, 8] и цистеина [9—12]. В кристаллических структурах серина и цистеина боковой радикал аминокислоты, участвующий в образовании межмолекулярных водородных связей, может изменять свою ориентацию, что влияет не только на конформацию молекулы, но и затрагивает всю сетку водородных

* E-mail: eboldyreva@yahoo.com

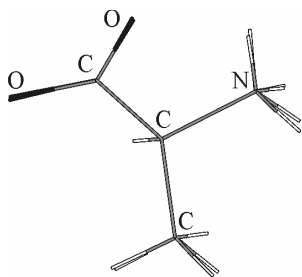


Рис. 1. Конформация цвиттер-иона аланина в *L*- и *DL*-аланине с обозначением атомов

связей в структуре. Это, как было показано, играет ключевую роль в фазовых переходах как при понижении температуры [8, 11—14], так и при повышении давления [10, 15—18]. Поэтому представляет интерес исследование других аминокислот, которые имеют гидрофобные заместители, не способные образовывать водородные связи.

Аланин — самая простая из подобного класса аминокислот, широко распространенная в живой природе, которая является родоначальником оптической изомерии (*L*- и *D*-изомеры) (рис. 1).

Интересно отметить, что оптически активный *L*-аланин изучен подробнее своего рацемического аналога *DL*-аланина. Так, за последние годы для *L*-аланина проведено много экспериментов, направленных на исследование колебательной динамики методами ИК [19, 20] и КР спектроскопии [21—23], CARS [24], когерентного и некогерентного неупругого рассеяния нейтронов [25, 26]. При охлаждении *L*-аланина наблюдали аномальное поведение двух полос КР при 42 и 48 см⁻¹ в низкочастотной области КР-сдвига. Были обнаружены и другие необычные свойства, например, увеличение параметра элементарной ячейки *c* при охлаждении образца [27, 28], что связано с направлением распространения звуковой волны [25], необычная зависимость от температуры полосы КР для торсионного колебания группы ⁺NH₃ при ~490 см⁻¹ [19—22], большое время жизни (>10 пс) низкочастотных либронов [24]. В работе [29] сообщалось о λ-фазовом переходе при 270 К для обоих энантиомеров аланина. Высокопрецизионные эксперименты по исследованию аланина методами монокристаллической рентгеновской и нейтронной дифракции при охлаждении до гелиевых температур не выявили никаких структурных изменений [27, 28], в то время как авторы [30] наблюдали аномальное уменьшение параметра элементарной ячейки с дискретными шагами при нагревании кристалла от 10 К до комнатной температуры.

Поведение рацемического кристалла *DL*-аланина при изменении температуры исследовано гораздо меньше. Лишь недавно появились две статьи, посвященные исследованию низкотемпературных КР спектров *DL*-аланина [23, 31]. В работе [23] в результате исследования поляризованных КР спектров от ориентированных монокристаллов *L*- и *DL*-аланина наблюдали возникновение автолокализованных состояний, что проявилось в спектрах как появление в области 2500—2800 см⁻¹ смещенных по частоте колебаний ν(⁺NH₃), интенсивность которых сильно возрастала при понижении температуры.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование *L*- и *DL*-аланина методами ИК спектроскопии и монокристаллической рентгеновской дифракции при охлаждении и сопоставление результатов с полученными ранее для *L*- и *DL*-форм серина, цистеина и полиморфных модификаций глицина. Эта работа является продолжением цикла работ по ИК спектроскопическому исследованию кристаллических аминокислот и пептидов при охлаждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы *L*-аланина (Fluka, химическая чистота ≥99,5 %) и *DL*-аланина (Fluka, химическая чистота ≥99,0 %). Кристаллы, подходящие для монокристаллических рентгеноструктурных экспериментов, были получены медленным испарением насыщенных водных растворов *DL*-аланина и *L*-аланина.

Для записи ИК спектров пропускания при варьировании температуры использовали смесь образца исследуемого вещества с инертным разбавителем BaF₂ в объемном соотношении 1:1, отпрессованную в тонкую пластинку. ИК спектры пропускания были записаны на ИК Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100 с просвечивающим ИК-микроскопом UMA-400 (Varian) в диапазоне частот 4000—600 см⁻¹ и разрешением 4 см⁻¹. Для нагревания и охлаждения образ-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и некоторые параметры сбора данных, расшифровки и уточнения структуры *L*- и *DL*-аланина при различных температурах

Параметр	<i>L</i> -аланин		<i>DL</i> -аланин		
Формула	C ₃ H ₇ NO ₂		C ₃ H ₇ NO ₂		
Молекулярный вес	89,10		89,10		
Размер кристалла, мм	0,21×0,24×0,68		0,09×0,13×0,75		
Сингония, пр. группа, <i>Z</i>	Ромбическая, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4		Ромбическая, <i>P</i> 2 ₁ <i>cn</i> , 4		
Температура, К	100	295	100	200	295
<i>a</i> , Å	5,7836(8)	5,7762(9)	5,8460(9)	5,8422(10)	5,8409(9)
<i>b</i> , Å	5,9453(8)	6,0345(10)	5,9702(15)	6,0000(18)	6,0428(15)
<i>c</i> , Å	12,284(2)	12,361(3)	11,934(2)	11,984(2)	12,028(2)
<i>V</i> , Å ³	422,4(1)	430,8(1)	416,5(1)	420,1(2)	424,6(1)
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,401	1,373	1,421	1,409	1,394
<i>N</i> _{изм}	3153	3183	2884	2880	2899
<i>N</i> _{незав}	871	883	809	810	810
<i>N</i> _{<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)}	813	791	768	753	758
<i>R</i> _{int}	0,0429	0,0427	0,0543	0,0753	0,0896
θ _{max}	26,37	26,37	26,37	26,37	26,31
<i>n</i> параметров	76	76	76	76	67
<i>R</i> 1 (<i>F</i> 2 > 2σ(<i>F</i> 2))	0,0270	0,0378	0,0266	0,0326	0,0541
<i>wR</i> (<i>F</i> 2)	0,0629	0,0736	0,0601	0,0780	0,1386
<i>S</i>	1,079	1,044	1,072	1,029	1,053

цов использовали столик переменной температуры FTIR 600 (Linkam) с программатором температур (используемый в данной работе температурный интервал 413—83 К и шаг по температуре 10 К, точность определения температуры 0,1 К). Изменение температуры осуществляли следующим образом: сначала образец охлаждали от комнатной температуры до 83 К, а затем нагревали до 413 К. Гистерезиса при этом не наблюдали.

ИК спектры пропускания образцов *L*- и *DL*-аланина при комнатной температуре были записаны также и по стандартной методике, т.е. от образцов, запрессованных в таблетки с KBr (объемное соотношение вещество : KBr = 1 : 200) на ИК Фурье-спектрометре Infracum FT-801 в диапазоне частот 4000—500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

ИК спектры НПВО оптически активной и рацемической форм аланина были получены на ИК Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100 с использованием приставки MIRacle ATR (Pike) в диапазоне частот 4000—600 см⁻¹ и разрешением 4 см⁻¹.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов *L*- и *DL*-аланина при охлаждении проводили на монокристалльном рентгеновском дифрактометре IPDS-II (излучение MoK_α, двукружный гониометр, детектор image plate, Stoe). Контроль температуры осуществляли с помощью криогенной приставки Cryostream Plus 700 (Oxford Cryostreams). Параметры элементарной ячейки для *L*- и *DL*-аланина были измерены в диапазоне температур 100—350 К (шаг по температуре 25 К, данные при 325 и 350 К получены после предшествующего охлаждения). Сбор данных для исследования изменений в кристаллической структуре был проведен для *DL*-аланина при температуре 295, 200 и 100 К, для *L*-аланина — при 295 и 100 К. Структурные данные депонированы в CCDC под кодами 756483—756487 и могут быть получены по запросу на следующем интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Параметры сбора данных, расшифровки и уточнения структуры приведены в табл. 1.

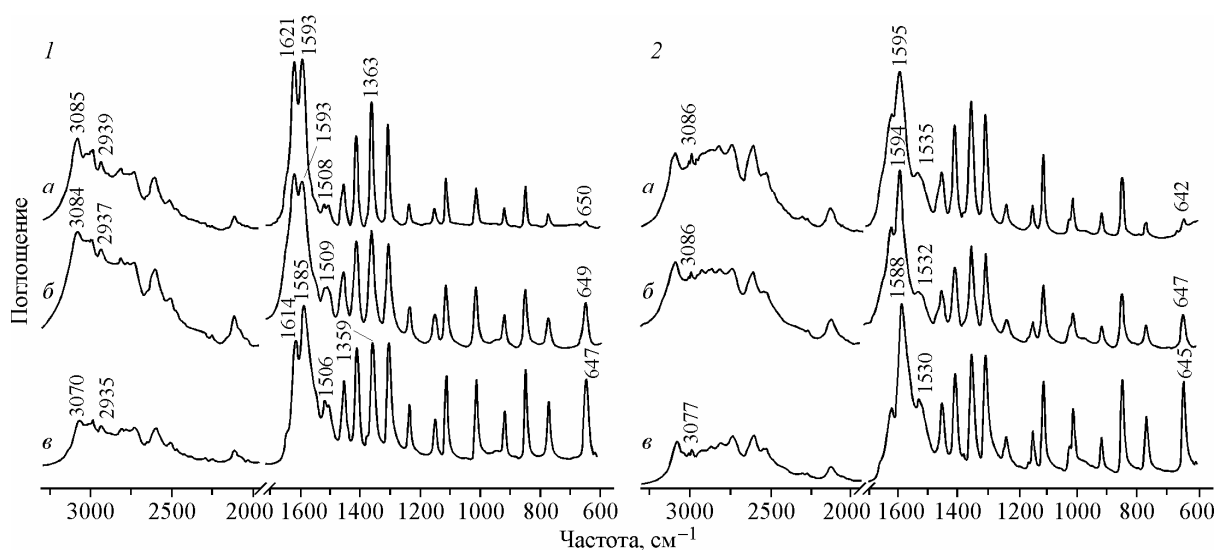


Рис. 2. ИК спектры *L*- и *DL*-аланина (1 и 2 соответственно): *a* — спектр поглощения, полученный с использованием инертного разбавителя BaF₂, *b* — спектр поглощения, полученный от образца в таблетке с KBr, *c* — спектр НПВО

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение инфракрасных спектров *L*- и *DL*-аланина, полученных при использовании различных методик подготовки образцов и регистрации сигнала. Полученные при использовании различных методик регистрации ИК спектры образцов *L*- и *DL*-аланина схожи, но не одинаковы (рис. 2). Наибольшие отличия обнаружены между спектрами НПВО и спектрами пропускания, записанными для образцов в матрице KBr и BaF₂. Различия наблюдаются в относительных интенсивностях полос поглощения (для спектров НПВО высокочастотная область менее интенсивная по сравнению со спектрами пропускания) и в положениях максимумов некоторых полос. Использование матрицы из KBr приводит к смещению максимумов полос поглощения, отвечающих колебаниям функциональных групп, которые образуют межмолекулярные водородные связи (⁺NH₃, COO⁻). Для исследования температурных изменений ИК спектров пропускания *L*- и *DL*-аланина с применением ИК-микроскопа мы использовали инертный разбавитель BaF₂.

Сравнение кристаллической структуры и ИК спектров *L*- и *DL*-аланина при комнатной температуре. *L*- и *DL*-аланин кристаллизуются в ромбической пространственной группе симметрии — $P2_12_12_1$ (D_2^4) и $P2_1cn$ (C_{2v}^9) соответственно, что согласуется с ранее опубликованными работами [27, 32]. Конформация цвиттер-ионов аланина практически одинакова как в *L*-, так и в *DL*-кристаллической структуре. Как и в случае самой простой аминокислоты, глицина, аланин является жесткой молекулой, наблюдается небольшой поворот группы COO⁻ вдоль связи CC на ~3°, а также отличия в ориентации атомов водорода в группах —CH₃ и —⁺NH₃ (см. рис. 1). *DL*-аланин кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе, что не характерно для *DL*-аминокислот. Различие в структурах между хиральным и рацемическим кристаллами аланина заключается в способе связывания цвиттер-ионов водородными связями. Геометрические параметры H-связей в *L*- и *DL*-аланине приведены в табл. 2. На рис. 3, *a* и *c* показано, что цвиттер-ионы аланина как в *L*-, так и в *DL*-структуре образуют кольчатые мотивы, подобные тем, что наблюдаются в структурах *L*-серина [33] и *L*-цистеина [34]. В кристаллической структуре *L*- и *DL*-аланина можно выделить общий структурообразующий элемент — цепочки "голова к хвосту" (см. рис. 3, *b* и *d*). Главное различие структур *L*- и *DL*-аланина заключается во взаимном расположении цепочек "голова к хвосту": так, для *L*-аланина они противоположно направлены, а в случае *DL*-аланина — сонаправлены. В структуре *DL*-

Т а б л и ц а 2

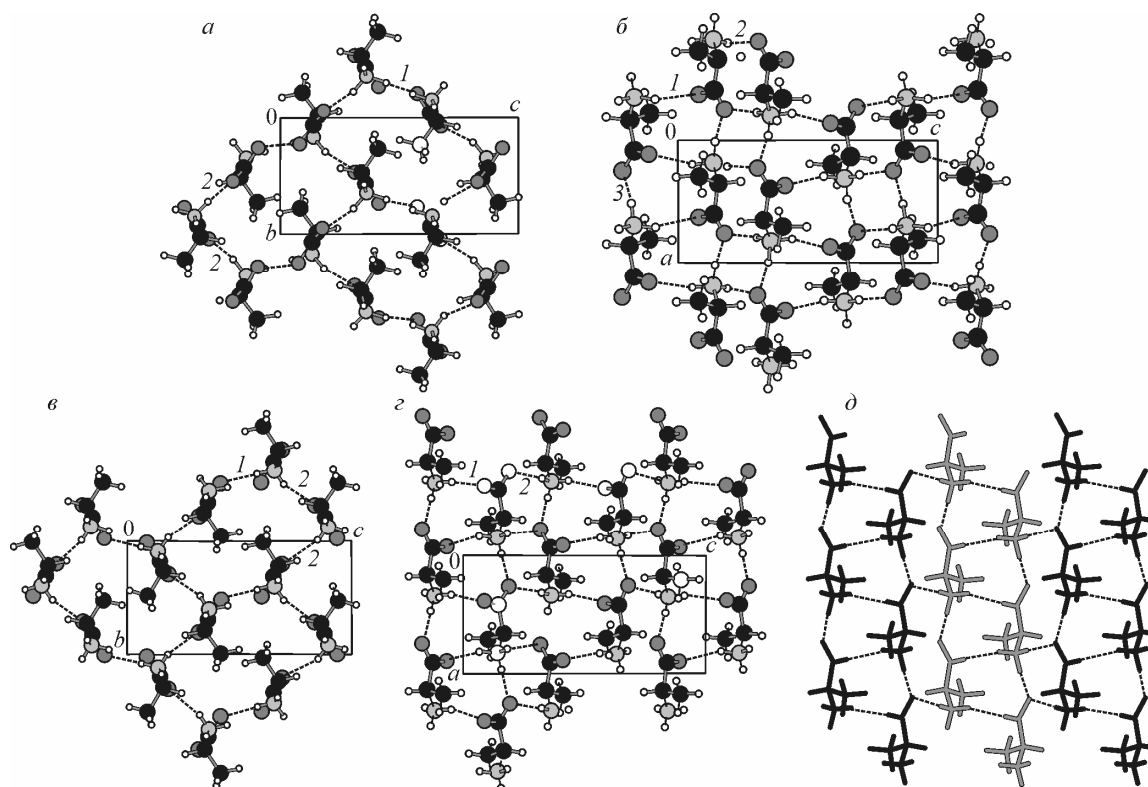
Геометрия водородных связей в *L*- и *DL*-аланине при различных температурах

<i>T</i> , К	1) N—H...O, Å (град.)	2) N—H...O, Å (град.)	3) N—H...O, Å (град.)	<i>T</i> , К	1) N—H...O, Å (град.)	2) N—H...O, Å (град.)	3) N—H...O, Å (град.)
<i>L</i> -аланин				<i>DL</i> -аланин			
295	2,858 (164,2)	2,833 (161,6)	2,809 (166,2)	295	2,863 (164)	2,821 (169)	2,811 (162)
293*	2,852 (163,7)	2,827 (166,9)	2,809 (167,7)	200	2,862 (163)	2,804 (161,8)	2,802 (173,2)
220*	2,842 (161,8)	2,825 (167,1)	2,799 (174,3)	100	2,8491 (165,4)	2,7965 (166,7)	2,7955 (171,3)
170*	2,836 (163,2)	2,821 (170,0)	2,797 (169,5)				
120*	2,832 (161,2)	2,817 (171,9)	2,792 (175,7)				
100	2,8373 (164,4)	2,8177 (161,4)	2,7945 (168,5)				

* Данные из работы [30].

аланина образуются домены одной хиральности — двойные слои, построенные с помощью винтовой оси второго порядка 2_1 и трансляцией вдоль b (см. рис. 3, d).

Для сравнительного анализа ИК спектров *L*- и *DL*-аланина при комнатной температуре были использованы спектры НПВО (рис. 4). Отнесение полос поглощения, основанное на работе [35], приведено в табл. 3. Спектры хирального и рацемического аланина похожи, но все же имеют различия в частотах колебаний групп атомов, участвующих в образовании водородных

Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры *L*- (a , b) и *DL*-аланина (c — d).

Проекция a и c отображают кольцевые мотивы структуры, проекции b и d отображают цепочки "голова к хвосту", проекция d показывает двойные слои одной хиральности (*L*- и *D*-слои). Пунктиром обозначены водородные связи (нумерация типов связей соответствует табл. 2)

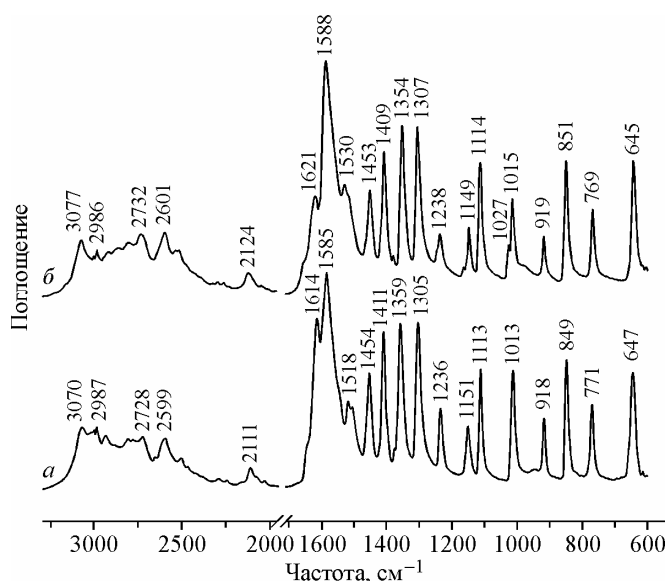


Рис. 4. Спектры НПВО *L*- (а) и *DL*-аланина (б), записанные при комнатной температуре

связей: $\text{—}^+\text{NH}_3$, —COO^- . Наибольшие отличия наблюдаются в частотах $\nu_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$ (3070 для *L*- и 3077 cm^{-1} для *DL*-аланина), $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3) + \tau(^+\text{NH}_3)$ (2111 для *L*- и 2124 cm^{-1} для *DL*-аланина), $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$ (1614 для *L*- и 1621 cm^{-1} для *DL*-аланина), $\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$ (1518 для *L*- и 1530 cm^{-1} для *DL*-аланина), а также в относительных интенсивностях полос поглощения в области 1700—1500 cm^{-1} , что позволяет достоверно различать кристаллические формы *L*- и *DL*-аланина по ИК спектрам.

В ИК спектрах *L*- и *DL*-аланина валентные колебания карбоксильной груп-

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные частоты, смещения полос поглощения при охлаждении в интервале 413—83 К и их отнесение в спектрах НПВО *L*- и *DL*-аланина при 293 К

<i>L</i> -аланин		<i>DL</i> -аланин		Отнесение
Частота, cm^{-1}	Δ , cm^{-1}	Частота, cm^{-1}	Δ , cm^{-1}	
3070	−10	3077	−4	$\nu_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$
2999	−4	3002	−2	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2987	−6	2986	−5	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2935	15	2920	10*	$\nu_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$
2111	36	2124	21 (43)**	$\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3) + \tau(^+\text{NH}_3)$
1614	3	1621	7	$\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$
1585	−3	1588	3	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1518	14	1530	14	$\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$
1506	11	—	—	$\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$
1454	5	1453	0**	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1411	4	1409	5	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1359	7	1354	6	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1305	6	1307	9	$\delta(\text{CH})$
1236	9	1238	10	$\rho(\text{CH})$
1151	14	1165, 1149	~8*, 14	$\delta(\text{CH})$
1113	6	1114	6	$\rho(^+\text{NH}_3)$
1013	5	1027, 1015	10, 7	$\rho(^+\text{NH}_3)$
918	2	919	2	$\tau(^+\text{NH}_3)$
849	4	851	3	$\tau(^+\text{NH}_3)$
771	−1	769	−2	$\omega(\text{COO}^-)$
647	2	645	2	$\delta(\text{COO}^-)$

* Смещение в диапазоне 293—83 К.

** Расщепление полос.

пы находятся в области $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. В *L*-аланине присутствуют две полосы поглощения при 1585 и 1411 см^{-1} , относящиеся к $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ соответственно. Для *DL*-аланина значения частот этих колебаний мало отличаются — 1588 и 1409 см^{-1} . Незначительные различия в спектрах данных соединений в области валентных колебаний группы —COO^- связаны, по-видимому, с близкой прочностью Н-связей, образованных карбоксильной группой в хиральном и рацемическом аланине. Значения частот валентных колебаний группы —COO^- в кристаллах *L*- и *DL*-аланина очень близки к значениям частот соответствующих колебаний в α - и β -полиморфных модификациях глицина [36], в которых Н-связи образуются так же, как и в аланине, только между концевыми группами $\text{—}^+\text{NH}_3$ и —COO^- .

В ранее исследованных ИК спектрах α -аминокислот с полярными боковыми радикалами разница в частотах асимметричных колебаний группы —COO^- между *L*- и *DL*-формами для цистеина составила 5 см^{-1} , а в случае серина — 10 см^{-1} . Разница в частотах симметричных колебаний данной группы между *L*- и *DL*-формами составила -10 см^{-1} для цистеина и -23 см^{-1} для серина. Большие различия в частотах валентных колебаний карбоксильной группы для серина и цистеина объясняются существенными различиями в кристаллической упаковке между *L*- и *DL*-формами по сравнению с аланином.

Частоты деформационных колебаний в ИК спектре *L*-аланина находятся при 771 и 647 см^{-1} . В спектрах *DL*-аланина частоты колебаний $\omega(\text{COO}^-)$ и $\delta(\text{COO}^-)$ незначительно отличаются от *L*-формы и составляют 769 и 645 см^{-1} .

Валентным колебаниям протонированной аминогруппы в ИК спектрах *L*- и *DL*-аланина отвечает интенсивное широкое поглощение со сложным контуром в области $3100\text{--}2600\text{ см}^{-1}$. В ИК спектре *L*-аланина частоты колебаний $\nu_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$ находятся при 3070 и 2935 см^{-1} соответственно. Значения частот данных колебаний для *DL*-аланина немного отличаются от значений в *L*-форме и составляют 3077 и 2920 см^{-1} . Такое небольшое отличие в значениях частот валентных колебаний говорит о близкой прочности Н-связей в кристаллах хирального и рацемического аланина, что находит подтверждение в структурных данных (см. рис. 3 и табл. 3). Несмотря на то, что при комнатной температуре самая короткая Н-связь в *L*- и *DL*-аланине (связь в цепочке типа "голова к хвосту", тип 3) значительно длиннее аналогичных Н-связей в α - ($2,7703(8)\text{ \AA}$) и в β - ($2,7626(11)\text{ \AA}$) полиморфных модификациях глицина и сопоставима с расстоянием в γ -модификации ($2,804(3)\text{ \AA}$), две другие Н-связи (тип 1 и 2) короче [36]. В результате этого частоты валентных колебаний группы $\text{—}^+\text{NH}_3$ в *L*- и *DL*-аланине смещены в область меньших частот по сравнению с α - (3165 см^{-1}), β - (3188 см^{-1}) и γ - (3100 см^{-1}) формами глицина. Поэтому на основании структурных и спектроскопических данных можно заключить, что Н-связи в кристаллах *L*- и *DL*-аланина прочнее, чем в кристаллах глицина. В ромбическом *L*-цистеине полоса поглощения, соответствующая колебаниям $\nu(^+\text{NH}_3)$, находится при 3162 см^{-1} , что свидетельствует о более слабых Н-связях N—H...O в структуре цистеина [9]. К сожалению, для *DL*-цистеина, а также *L*- и *DL*-серина нельзя однозначно определить положение данной полосы поглощения вследствие перекрывания с колебаниями $\nu(\text{CH})$ в области $3300\text{--}2300\text{ см}^{-1}$.

Характерной особенностью для аминокислот является наличие полосы поглощения около 2100 см^{-1} [37]. Данное поглощение было отнесено к составному колебанию $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3) + \tau(^+\text{NH}_3)$ [38]. В исследуемых ИК спектрах *L*- и *DL*-аланина наблюдается поглощение со сложным контуром при 2111 и 2124 см^{-1} соответственно, что очень близко к величине данного колебания в α - и β -полиморфных модификациях глицина. Частоты деформационных колебаний протонированной аминогруппы в спектре *DL*-аланина несколько выше, чем в *L*-аланине. Так, например, для *L*- и *DL*-аланина частоты колебаний $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$ составили 1614 и 1621 см^{-1} , $\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$ — 1518 см^{-1} и 1530 см^{-1} соответственно.

Частоты валентных колебаний групп —CH_3 и —CH , находящиеся в области частот $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, сильно перекрываются с частотами валентных колебаний аминогруппы. Однако можно выделить две полосы поглощения, относящиеся к асимметрическим и симметрическим валентным колебаниям группы CH_3 , которые как в *L*-аланине, так и в *DL*-аланине находятся

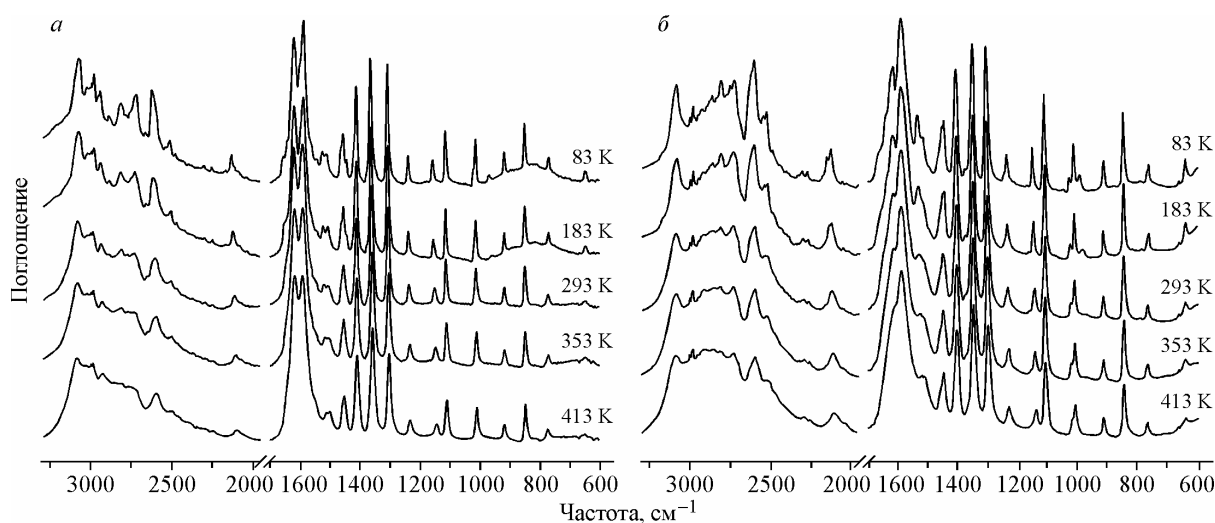


Рис. 5. ИК спектры поглощения *L*-аланина (а) и *DL*-аланина (б), записанные при разных температурах

около 3000 см^{-1} (см. табл. 3). Различия в частотах деформационных колебаний этих групп в *L*- и *DL*-аланине не превышают 5 см^{-1} .

Изменения в ИК спектрах *L*- и *DL*-аланина в интервале температур 413—83 К. При изменении температуры от 413 до 83 К в ИК спектрах образцов *L*- и *DL*-аланина наблюдается смещение и уменьшение полуширины полос поглощения, перераспределение интенсивности и усложнение спектра (рис. 5). Наибольшее смещение претерпевают полосы поглощения, которые относятся к колебаниям непосредственно участвующих в образовании Н-связей групп ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$). Полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп $-\text{CH}$ и $-\text{CH}_3$, изменяются мало. Значительное изменение частот деформационных колебаний группы $-\text{CH}$, по-видимому, связано с вкладом деформационных колебаний группы $-\text{NH}_3^+$. В области $1000\text{—}950\text{ см}^{-1}$ при охлаждении образца *L*-аланина, начиная с 253 К, появляется новая полоса поглощения, которой не было в ИК спектре при комнатной температуре и для которой проявляется anomальное поведение — резкое увеличение интенсивности и значительное смещение при охлаждении. В *DL*-аланине присутствует такая же полоса поглощения с anomальным поведением при охлаждении, только в отличие от *L*-аланина данная полоса поглощения наблюдалась в ИК спектре при комнатной температуре и исчезала при небольшом нагревании ($\sim 323\text{ К}$). Данное проявление аномалии в ИК спектрах *L*- и *DL*-аланина никак не проявилось в структурных изменениях, регистрируемых рентгеновской дифракцией. В температурном диапазоне $100\text{—}350\text{ К}$ наблюдается монотонное изменение параметров элементарной ячейки: сжатие структуры как *L*-, так и *DL*-формы вдоль осей *b* и *c* кристалла при незначительном расширении вдоль оси *a* (рис. 6), т.е. в направлении цепочек "голова к хвосту", связывающих цвиттер-ионы одной хиральности с помощью самой короткой Н-связи в структуре.

Описанное в работе [30] "ступенчатое" изменение самого короткого параметра ячейки *a* при охлаждении в наших экспериментах не наблюдали. В кристаллической структуре резких изменений во внутри- и межмолекулярной геометрии, свидетельствующих о структурном фазовом переходе, также обнаружено не было. Изменение Н-связей при охлаждении приведено в табл. 2. При понижении температуры все водородные связи в *L*- и *DL*-аланине в разной мере сокращаются. Конформация цвиттер-иона как в *L*-, так и *DL*-аланине не изменяется, что свидетельствует о высокой конформационной жесткости цвиттер-иона (рис. 7). Незначительные изменения наблюдаются для атомов водорода в группах $-\text{CH}_3$ и $-\text{NH}_3^+$, связанные с небольшим поворотом этих групп вдоль связей C—C и C—N соответственно.

Охлаждение *L*- и *DL*-аланина приводит к различному поведению асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы. В случае *L*-аланина смещение данной частоты происходит

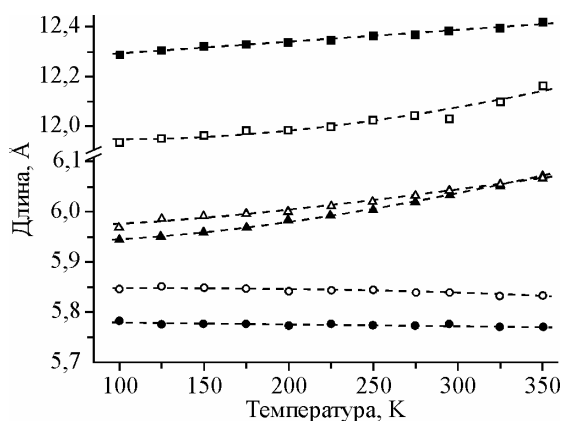


Рис. 6. Изменение параметров элементарной ячейки в *L*-аланине (закрашенные символы) и в *DL*-аланине (пустые символы). Кружки соответствуют параметру *a*, треугольники — *b*, квадраты — *c*. Пунктиром обозначена аппроксимационная кривая второй степени

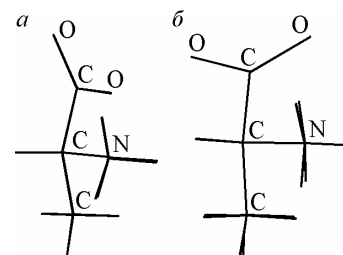


Рис. 7. Наложение двух конформаций цвиттер-ионов аланина при 295 и 100 К в *L*-аланине (а) и *DL*-аланине (б)

в область низких частот и составляет -3 см^{-1} . Для *DL*-аланина, наоборот, — в высокочастотную область на $+3 \text{ см}^{-1}$. Изменение частоты симметричных валентных колебаний при охлаждении для *L*- и *DL*-аланина составило 4 и 5 см^{-1} соответственно. Такое поведение валентных колебаний группы COO^- при охлаждении отличает аланин от глицина, в котором смещение данной полосы для трех полиморфных модификаций составило $6-7 \text{ см}^{-1}$ в область больших частот. Величина расщепления $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ в ИК спектрах *L*-аланина уменьшается на 7 см^{-1} , *DL*-аланина уменьшается на 2 см^{-1} при понижении температуры. Для координационных соединений авторы [39, 40] предлагают использовать величину Δ для характеристики прочности образуемой металлом и группой $-\text{COO}^-$ связи. Корреляцию структурных данных между величиной Δ в ИК спектрах и геометрическими параметрами Н-связей ранее наблюдали для многих соединений: полиморфных модификаций глицина [36], серина [7], глицилглицина [41], цистеина [9], и теперь она подтверждается также для аланина. Уменьшение Δ указывает на упрочнение Н-связей, в которых участвует группа $-\text{COO}^-$. Большее изменение расщепления Δ для *L*-аланина говорит о большем упрочнении Н-связей по сравнению с *DL*-аланином.

В ИК спектрах ранее исследованного *L*- и *DL*-серина также имело место уменьшение данного расщепления, причем для *L*-формы изменение Δ было в ~ 2 раза больше, чем для *DL*-формы. В случае *L*- и *DL*-цистеина уменьшение Δ при охлаждении составило $\sim 5 \text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания группы $-\text{COO}^-$ малочувствительны к охлаждению. Частота деформационных колебаний этой группы с понижением температуры как для *L*-, так и *DL*-аланина увеличивается на 2 см^{-1} , а частота веерных колебаний уменьшается на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

При охлаждении в *L*-аланине смещение частоты асимметрических валентных колебаний аминокислотной группы в область низких частот составляет 10 см^{-1} , что на 6 см^{-1} больше, чем в *DL*-аланине. Симметрические валентные колебания данной группы как в *L*-аланине, так и в *DL*-аланине смещаются в область высоких частот на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$, что сопоставимо со смещением данной полосы при охлаждении в ИК спектрах α - и γ -полиморфных модификаций глицина.

В ИК спектрах *L*-аланина и *DL*-аланина при охлаждении от 413 до 83 К наблюдается увеличение примерно на 36 и 21 (43 см^{-1}) соответственно частоты максимума сложного поглощения $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$ около 2120 см^{-1} . В случае *DL*-аланина данная полоса поглощения расщепляется на две. В ранее исследованных нами аминокислотах с гидрофильными боковыми радикалами (серин, цистеин) частота максимума этого поглощения смещается в большей степени в случае *L*-формы, что подтвердило предположение о том, что в кристаллах *DL*-аминокислот Н-связи прочнее, чем в *L*-аминокислотах. В случае аланина Н-связи в *L*- и *DL*-кристаллах близки по прочности.

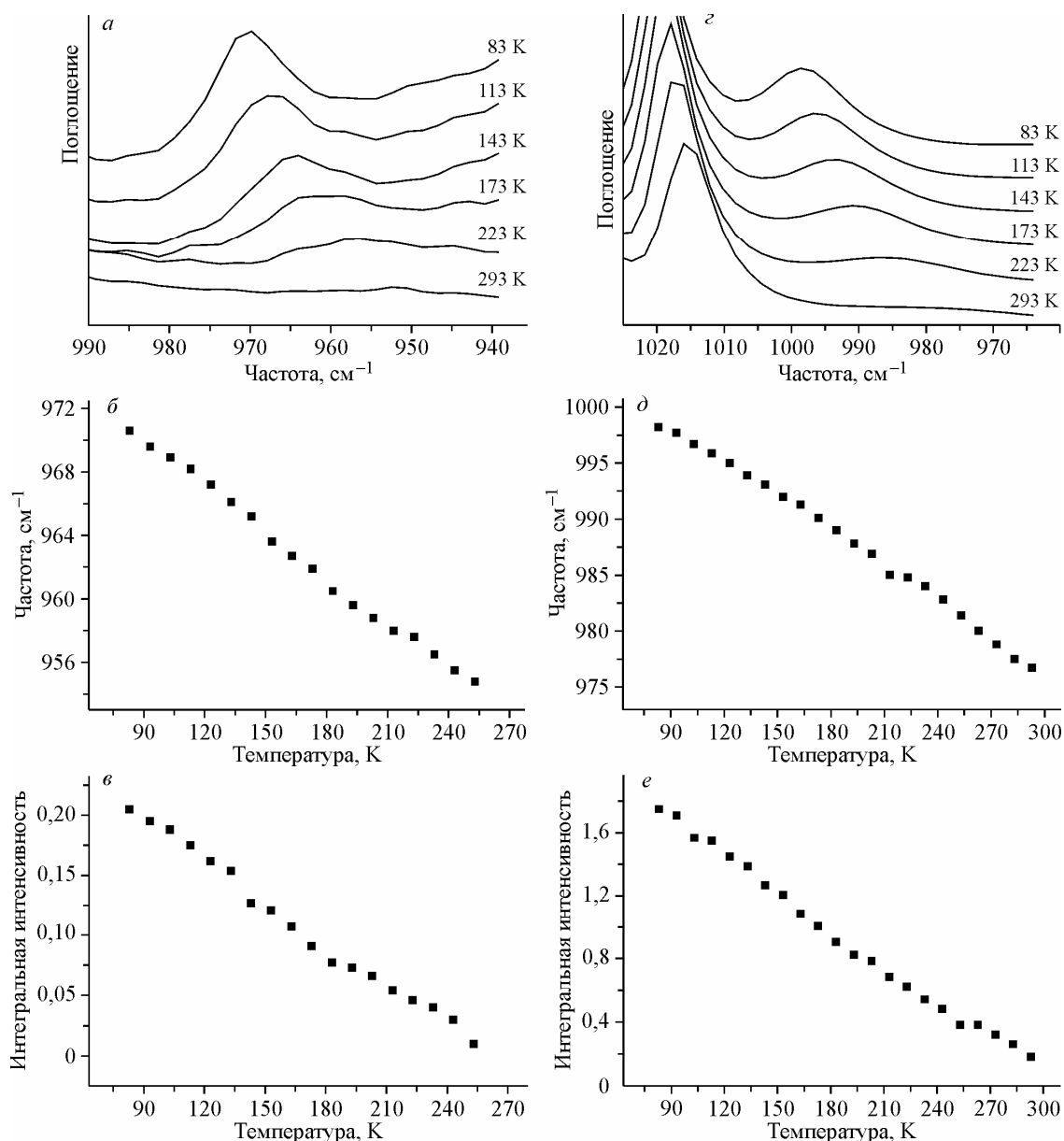


Рис. 8. Поведение полосы поглощения при $\sim 960 \text{ см}^{-1}$ в *L*-аланине (а–в) и $\sim 985 \text{ см}^{-1}$ в *DL*-аланине (з–е), относящейся к первому обертому $\tau(^+\text{NH}_3)$ при изменении температуры

Смещение в область высоких частот всех деформационных колебаний аминокруппы как в *L*-аланине, так и в *DL*-аланине (примерно на равные величины) говорит об упрочнении Н-связей, образованных данной группой, что подтверждается структурными данными (см. табл. 2).

В последнее время в литературе уделяется большое внимание исследованию торсионных колебаний группы $\text{—}^+\text{NH}_3$ в кристаллах аминокислот и других малых органических молекул методом КР спектроскопии при низких температурах [8, 42–44] и высоких давлениях [45–47]. До сих пор при изучении глицина, серина, глицилглицина, цистеина было невозможно исследовать влияние температуры на торсионные колебания аминокруппы, так как частоты этих колебаний находятся вне области поглощения температурной ячейки. При охлаждении образца *L*-аланина, начиная с $\sim 253 \text{ K}$, было замечено появление новой полосы поглощения около 955 см^{-1} , которой не было при комнатной температуре (рис. 8). Авторы [35] относят эту полосу поглощения к первому обертому торсионных колебаний аминокруппы, так как эта полоса по-

глощения оставалась в *L*-Ala-CD₄ и отсутствовала в *L*-Ala-ND₃. Нами было замечено, что и в случае *DL*-аланина, у которого кристаллическая структура очень схожа с его оптически активным изомером, наблюдается аналогичная ситуация: данная полоса поглощения присутствует при комнатной температуре в виде широкого и малоинтенсивного пика при ~ 974 см⁻¹, интенсивность которого также возрастает с понижением температуры. При небольшом нагревании до 323 К полоса поглощения пропадает. Интересно отметить резкое изменение частоты и интегральной интенсивности данной полосы поглощения с уменьшением температуры, имеющих линейный характер, в ИК спектрах как *L*-аланина, так и *DL*-аланина. В случае *L*-аланина смещение этой полосы поглощения при охлаждении в более высокочастотную область составило ~ 17 см⁻¹, а для *DL*-аланина — ~ 21 см⁻¹. Стоит отметить, что по рентгеноструктурным данным значимых изменений в геометрии аминокислотной группы или карбоксильной группы не наблюдалось. В работе [20] авторы сообщают о существовании подобного явления для полос поглощения неплоскостных деформационных колебаний в других молекулярных кристаллах с Н-связями, например, в кристаллических спиртах и углеводородах, для которых наблюдалось смещение максимума в область больших частот и уменьшение полуширины с охлаждением.

В области частот 3000—2500 см⁻¹ при охлаждении как в *L*-, так и в *DL*-аланине наблюдалось увеличение интенсивности и уменьшение полуширины полос, которые, согласно работе [23], относятся к автолокализованным состояниям. При 83 К в *L*-аланине присутствуют четыре наиболее интенсивные полосы поглощения при 2515, 2625, 2725 и 2819 см⁻¹, в *DL*-аланине при 2528, 2605, 2729 и 2811 см⁻¹. С увеличением температуры все эти полосы смещаются в область меньших частот на ~ 7 см⁻¹ в *L*-аланине и ~ 3 см⁻¹ в *DL*-аланине.

ВЫВОДЫ

1. Методика регистрации сигнала влияет на ИК спектры *L*- и *DL*-аланина. В основном отличия наблюдаются в относительных интенсивностях полос поглощения и в положениях их максимумов (смещения достигают 15 см⁻¹). Использование матрицы КВг для регистрации ИК спектров влияет на Н-связи в кристаллах *L*- и *DL*-аланина.

2. Спектры хирального и рацемического аланина имеют различия, особенно в области колебаний функциональных групп аминокислоты (3600—1200 см⁻¹) — в частотах колебаний групп атомов, участвующих в образовании водородных связей: —⁺NH₃, —COO⁻. Наибольшие отличия наблюдаются в частотах $\nu_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$, $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3) + \tau(^+\text{NH}_3)$, $\delta_{\text{as}}(^+\text{NH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(^+\text{NH}_3)$, а также в спектральном профиле в области 1700—1500 см⁻¹, что позволяет достоверно различать кристаллические формы *L*- и *DL*-аланина по ИК спектрам.

3. На основании изменений в геометрии Н-связей, полученных методом рентгеновской дифракции, и в ИК спектрах колебаний функциональных групп и скелета в интервале температур 413—83 К можно заключить, что при понижении температуры в структурах *L*- и *DL*-аланина происходит упрочнение Н-связей.

4. При охлаждении в ИК спектрах *L*- и *DL*-аланина появляется новая полоса поглощения около 970 см⁻¹, относящаяся к первому обертому $\tau(^+\text{NH}_3)$, для которой наблюдается резкое увеличение интенсивности, уменьшение полуширины и смещение в область больших частот. По данным монокристаллической рентгеновской дифракции структурного фазового перехода нет.

5. Замена бокового радикала аминокислоты с гидрофильного (серин —CH₂OH, цистеин —CH₂SH) на гидрофобный (—CH₃) приводит к упрочнению водородных связей N—H...O, а также делает цвиттер-ион конформационно жестким.

В области частот 3000—2500 см⁻¹ как в *L*-, так и в *DL*-аланине при охлаждении наблюдалось увеличение интенсивности и уменьшение полуширины полос, которые можно отнести к автолокализованным состояниям.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционных проектов СО РАН № 13 и № 109, грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-03-00143 и № 09-03-00451), программы Президиума РАН (проект 27.44), отделения химии и материаловедения РАН (проект 5.6.4), гранта BRHE от CRDF и Российского министерства науки и образования

и контракта ФАНИ № 02.740.11.5102. Использованный при работе дифрактометр был приобретен при финансовой поддержке Инновационного проекта "Образование" № 456 от Российского министерства науки и образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iitaka Y.* // Acta Crystallogr. – 1960. – **14**. – P. 1.
2. *Iitaka Y.* // Acta Crystallogr. – 1960. – **13**. – P. 35.
3. *Lemanov V.V., Popov S.N., Pankova G.A.* // Solid State Phys. – 2002. – **44**, N 10. – P. 1840.
4. *Riechhoff K.E., Peticolas W. L.* // Science. – 1965. – **147**. – P. 610.
5. *Misoguti L., Bagnato V.S., Zilio S.C. et al.* // Opt. Mater. – 1996. – **6**, N 3. – P. 147.
6. *Boldyreva E.V.* In: Models, Mysteries, and Magic of Molecules / Eds. J.C.A. Boeyens and J.F. Ogilvie. – Springer Verlag, 2007. – P. 169 – 194.
7. *Чесалов Ю.А., Чернобай Г.Б., Болдырева Е.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 655.
8. *Kolesov B.A., Boldyreva E.V.* // J. Phys. Chem. – 2007. – **111**. – P. 14387.
9. *Миньков В.С., Чесалов Ю.А., Болдырева Е.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1061.
10. *Minkov V.S., Krylov A.S., Boldyreva E.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 8851.
11. *Minkov V.S., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 12827.
12. *Minkov V.S., Tumanov N.A., Kolesov B.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**, N 15. – P. 5262.
13. *Paukov I.E., Kovalevskaya Yu.A., Boldyreva E.V.* // J. Therm. Analys. Calorim. – 2007. – **93**. – P. 423.
14. *Paukov I.E., Kovalevskaya Yu.A., Boldyreva E.V.* // J. Therm. Analys. Calorim. – 2010. – **100**. – P. 295.
15. *Kolesnik E.N., Goryainov S.V., Boldyreva E.V.* // Dokl. Akad. Nauk. Chem. – 2005. – **404**. – P. 169 – 172 (Engl.) or P. 61 – 64 (Rus.).
16. *Boldyreva E.V., Kolesnik E.N., Drebuschak T.N. et al.* // Z. Kristallogr. – 2005. – **220**. – P. 58.
17. *Drebuschak T.N., Sowa H., Seryotkin Yu.V. et al.* // Acta Cryst. E. – 2006. – **62**. – P. o4052.
18. *Minkov V.S., Goryainov S.V., Boldyreva E.V. et al.* // J. Raman Spectroscop. – 2009. – DOI: 10.1002/jrs.2624.
19. *Bandekar J., Genzel L., Kremer F. et al.* // Spectrochim. Acta A. – 1983. – **39**. – P. 357.
20. *Rozenberg M., Shoham S., Reva I. et al.* // Spectrochim. Acta A. – 2003. – **59**. – P. 3253.
21. *Wang C.H., Storms R.D.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **55**. – P. 3291.
22. *Vik A.F., Yuzyuk Yu.I., Barthes M. et al.* // J. Raman Spectroscop. – 2005. – **36**. – P. 749.
23. *Kolesov B.A., Boldyreva E.V.* // J. Raman Spectroscop. – 2009. – **41**, N 6. – P. 670.
24. *Kosic T., Cline R.J., Dlott D.D.* // J. Chem. Phys. – 1984. – **241**. – P. 1138.
25. *Micu A., Durand D., Quilichini M. et al.* // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 5645.
26. *Bordallo H.N., Barthes M., Eckert J.* // Physica B. – 1998. – **241**. – P. 1138.
27. *Lehman M.S., Koetzle T.F., Hamilton W.C.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – **94**. – P. 2657.
28. *Destro R., Marsh R.E., Bianchi R.* // J. Phys. Chem. – 1988. – **92**. – P. 966.
29. *Wang W., Yi F., Ni Y. et al.* // J. Biol. Phys. – 2000. – **26**. – P. 51.
30. *Barthes M., Bordallo H.N., Denoyer F. et al.* // Eur. Phys. J. B. – 2004. – **37**. – P. 375.
31. *Lima J.A., Freire P.T.C., Melo F.E.A. et al.* // J. Raman Spectroscop. – 2010. – **41**, N 7. – P. 808.
32. *Nandhini M.S., Krishnakumar R.V., Natarajan S.* // Acta Crystallogr. C. – 2001. – **57**. – P. 614.
33. *Kistenmacher T.J., Rand G.A., Marsh R.E.* // Acta Crystallogr. B. – 1974. – **30**. – P. 2573.
34. *Kerr K.A., Ashmore J.P.* // Acta Crystallogr. B. – 1973. – **29**. – P. 2124.
35. *Barthes M., Vik A.F., Spire A. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**. – P. 5230.
36. *Чернобай Г.Б., Чесалов Ю.А., Бургина Е.Б. et al.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 339.
37. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
38. *Jarmelo S., Reva I., Carey P.R. et al.* // Vibration. Spectr. – 2007. – **43**. – P. 395.
39. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
40. *Kakihana M., Nagumo T., Okamoto M., Kakihana H.* // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6128.
41. *Чесалов Ю.А., Чернобай Г.Б., Болдырева Е.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1051.
42. *Forss S.J.* // J. Raman Spectroscop. – 1982. – **12**, N 3. – P. 266.
43. *Moreno A.J.D., Freire P.T.C., Melo F.E.A. et al.* // J. Raman Spectroscop. – 2004. – **35**. – P. 236.
44. *Murli C., Thomas S., Venkateswaran S., Sharma S.M.* // Physica B. – 2005. – **364**. – P. 233.
45. *Murli C., Sharma S.M., Karmakar S. et al.* // Physica B. – 2003. – **339**. – P. 23.
46. *Murli C., Vasanthi R., Sharma S.M.* // Chem. Phys. – 2006. – **331**. – P. 77.
47. *Freire P.T.C., Melo F.E.A., Mendes Filho J. et al.* // Vibrat. Spectroscop. – 2007. – **45**, N2. – P. 99.