

ОТНЕСЕНИЕ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛАНИНА НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева, В. А. Шапошник, В. Ф. Селеменев

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 09.09.2013 г.

Аннотация. С использованием программы Gaussian03 методом MP2/6-31G+(d) выполнен квантово-химический расчет ИК спектров водных растворов аланина в формах цвиттериона, катиона и аниона. Учет среды проведен с использованием модели сольватации поляризованного континуума Томаси. На основании исследования формы колебания, соответствующего определенной частоте программы GaussView, и рассчитанных амплитуд колебаний атомов проведено детальное отнесение ИК полос.

Ключевые слова: ИК спектр, аминокислота, аланин, безэталонный структурно-групповой анализ, квантово-химическое моделирование, Gaussian03.

Abstract. Quantum-chemical calculations of IR spectra of aqueous solutions of alanine in the zwitterionic, cation and anion forms is made by using the program Gaussian03 method MP2/6-31G+(d). Account of the environment carried out by using the model solvation of polarization continuum Tomasi. Detailed assignment of IR bands carried out on the basis of research waveform corresponding to a certain frequency the program GaussView and calculated amplitudes of atomic vibrations.

Keywords: IR spectrum, amino acid, alanine, standardless structural-group analysis, quantum-chemical simulation, Gaussian03.

L- α аминокислоты, являясь строительным материалом белков, играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов. Они широко используются в фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности, сельском хозяйстве и др. Несмотря на важную роль аминокислот и большое число их спектральных исследований, проблема отнесения полос в ИК спектрах аминокислот не решена окончательно и широко обсуждается в литературе [1 – 12]. В последние годы мощным инструментом анализа ИК-спектров становится компьютерное моделирование. Значительное внимание получил анализ геометрии, гидратации и ИК спектров цвиттерионов алифатических α -аминокислот методами квантовой химии при явном учете гидратных молекул воды аминокислоты. В работе [9] проведен учет анграмонических эффектов в ИК, КР и оптически активном КР спектрах цвиттерионов аланина и пролина с использованием 25 квантово-химиче-

ских методов в базисе 6-31G(d,p). Однако авторы не получили хорошего согласия теоретических и экспериментальных спектров. В [10] проведен колебательный анализ водных растворов цвиттерионов глицина и аланина методами HF, DFT и MP2 в базисе 6-31G(d,p), растворитель учитывался эллипсоидальной полостью с помощью мультипольного разложения до шестого порядка. Авторы также не получили достаточно хорошего согласования теории и эксперимента. В [12] в модели B3LYP/6-31++G(d) выполнен квантово-химический расчет ИК-спектров четырех аминокислот с гидрофобной боковой цепью: L-аланина, L-валина, L-лейцина и L-изолейцина. Гидратация данных аминокислот учитывалась явным введением молекул воды к центрам аминокислот, способных образовывать водородные связи с молекулами воды. На основании сопоставления результатов расчета для систем с пятью и двенадцатью молекулами воды, авторы сделали вывод, что результаты расчета для этих систем различаются несущественно, поэтому модель с пятью молекулами воды признана достаточной для проведения

анализа. В подавляющем большинстве исследований аминокислот методами квантовой химии изучаются цвиттерионные формы аминокислот.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Компьютерный эксперимент

Расчет ИК-спектров катиона, цвиттериона и аниона аланина проведен с использованием программы Gaussian03 [13, 14] по теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка MP2 в базисе 6-31G+(d) с использованием модели сольватации поляризационного континуума Томаси (PCM) без явного учета молекул воды. Моделирование без явного учета молекул воды позволяет вычленивать из набора колебательных частот водного раствора аминокислоты частоты колебаний атомов только аминокислоты. В общем случае ИК-спектр водного раствора аминокислоты включает помимо указанных, частоты, обусловленные колебаниями воды и комбинированными колебаниями аминокислота + вода. Таким образом, компьютерное моделирование структуры и свойств веществ не только позволяет проинтерпретировать экспериментальные методы исследования, но и дает принципиально новую информацию, позволяющую более глубоко проанализировать экспериментальный спектр, выявив полосы, относящиеся только к аминокислоте. Модель MP2/6-31G+(d) + PCM показала наилучшее согласие рассчитанных частот ИК-спектров с экспериментальными среди опробованных моделей, согласование теоретических и экспериментальных ИК-полос оказалось лучше, чем при использовании базиса 6-31G+(d,p). Помимо данной модели были проведены расчеты в рамках MP2/6-31G+(d,p) + PCM; MP2/6-31G+(d) + IEF + PCM; B3LYP/6-31G+(d,p) + PCM; B3LYP/6-31G+(d) + PCM; B3LYP/6-31++G(d,p) + PCM; B3LYP/AUG-CC-PVDZ + PCM, показавшие менее удовлетворительное согласие рассчитанных ИК-спектров с экспериментом. Кроме того, известно, что рассчитанная в модели DFT геометрия аминокислот дает заниженное значение расстояния между аммиачным протоном и кислородным атомом карбоксилатной группы цвиттериона. Например, Gontrani с соавторами [15] и Tortonda и др. [16] выполнили вычисления цвиттерионных форм глицина и L-аланина с использованием модели DFT + PCM. В их оптимизированных структурах самое короткое значение данного расстояния находилось в диапазоне 1.8-2 Å, что указывало на наличие водородной связи между этими группами. Однако

данные результаты плохо согласуются с данными по кристаллическим структурам L-аланина [17], где значение самого короткого расстояния Н и О составляет около 2.5 Å, что слишком велико для образования водородной связи. В нашей модели значение расстояния r_{HO} составило 2.36 Å.

Известно, что квантово-химические расчеты предсказывают ИК-спектры с систематической ошибкой, для устранения которой используются масштабирующие множители [18]. В настоящей работе для частот колебаний в области, меньшей 1800 см⁻¹, был использован масштабирующий множитель 0.985. В области, большей указанной частоты мы приводим результаты расчета с двумя масштабирующими множителями 0.9065 и 0.985. Это обусловлено тем, что в области валентных NH-колебаний, расположенных для большинства веществ в диапазоне 3300–3500 см⁻¹, у аминокислот колебаний нет. Вместо этого появляется полоса вблизи 3070 см⁻¹ [1, 2, 19], которая предположительно обусловлена группой NH₃⁺ и множитель 0.9065 обеспечивает согласование теории и эксперимента. Кроме того, с данным масштабирующим множителем рассчитанные частоты валентных CH-колебаний аминокислоты хорошо согласуются с таковыми для алканов, а при использовании множителя 0.985 – плохо.

Безэталонный структурно-групповой анализ ионных форм аланина

Рассчитанные частоты колебаний цвиттериона, катиона и аниона аланина и отнесение полос в области частот, больших 820 см⁻¹ представлены в таблице. Отнесение полос в ИК-спектрах проводилось на основании анализа формы колебания, соответствующего определенной частоте и рассчитанных амплитуд колебаний атомов. Исследование формы колебания проведено с помощью программы GaussView, позволяющей анимировать движение атомов для каждого нормального колебания. Используются следующие обозначения: ν - валентное колебание, δ , ρ , ω , τ - деформационные колебания (ножничное, маятниковое, веерное, крутильное, соответственно). В столбце 7 представлено отнесение полос. Частоты колебаний цвиттериона, катиона и аниона с одинаковыми формами колебаний, приведены в одной и той же строке, что позволяет проанализировать теоретические изменения полосы в ИК-спектре водного раствора аминокислоты при изменении кислотности среды. При этом если форма колебания при переходе от одной формы к другой изменяется только вследствие протонирования (депротони-

рования) аминогруппы или карбоксильной группы, соответствующее изменение записывается в скобках. Например, запись $\rho_{\text{NH}_3}(\tau_{\text{NH}_2})$ в столбце 7 таблицы означает, что для катиона и цвиттериона колебания NH_3 -групп являются маятниковыми, для аниона колебание NH_2 -группы является кру-

тильным. Если какая-либо форма аминокислоты имеет особенности, это отмечено в соответствующем столбце под численным значением частоты. Например, полоса 7 для катиона аланина, кроме колебаний, указанных в столбце 7 включает деформационное ножничное колебание δ_{OH} и т.п.

Таблица 1

Рассчитанные в модели MP2/6-31+(d) + PCM частоты колебаний цвиттериона, катиона и аниона аланина и экспериментальные частоты цвиттериона аланина, см⁻¹

№	Цвиттерион			Катион	Анион	Отнесение полос
	расчет	эксперимент [12]	относит. ошибка, %	расчет	расчет	
1	832 ₍₃₆₎	-	-	814 ₍₁₄₎	844 ₍₆₂₎	$\delta_{\text{CO}_2(\text{COOH})}, \rho_{\text{NH}_3}(\omega_{\text{NH}_2}), \rho_{\text{CH}_3}$ синфазные вал. кол. скелета
2	919 ₍₁₉₎	-	-	929 ₍₆₎	942 ₍₅₎	$\delta_{\text{CO}_2(\text{COOH})}, \rho_{\text{NH}_3}(\omega_{\text{NH}_2}), \rho_{\text{CH}_3}$ противофазные вал. кол. скелета
3	964 ₍₂₃₎	-	-	976 ₍₂₇₎	957 ₍₂₃₀₎	$\rho_{\text{NH}_3}(\omega_{\text{NH}_2}), \rho_{\text{CH}_3}, \delta_{\text{CH}}$
4	987 ₍₁₅₎	-	-	998 ₍₇₎	1021 ₍₆₎	$\rho_{\text{NH}_3}(\tau_{\text{NH}_2}), \rho_{\text{CH}_3}, \delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{C}_\alpha\text{-N}}, \nu_{\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta}$
5	1106 ₍₆₀₎	1113	0.6	1118 ₍₆₇₎	1090 ₍₈₀₎	$\rho_{\text{NH}_3}(\omega_{\text{NH}_2}), \rho_{\text{CH}_3}, \delta_{\text{CH}}$
6	1131 ₍₂₅₎	1136	0.4	1134 ₍₂₈₎	1162 ₍₁₆₎	$\nu_{\text{C}_\alpha\text{-N}}, \nu_{\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta}, \rho_{\text{CH}_3}, \rho_{\text{NH}_3}(\tau_{\text{NH}_2}), \delta_{\text{CH}}$
7	1213 ₍₃₂₎	1215	0.2	1209 ₍₁₀₁₎ + δ_{OH}	1262 ₍₄₆₎	$\delta_{\text{N-C}_\alpha\text{-C}_\beta}, \rho_{\text{CH}_3}, \rho_{\text{NH}_3}(\tau_{\text{NH}_2}), \delta_{\text{CH}}$
8	-	-	-	1218 ₍₁₃₎	-	$\delta_{\text{OH}} + \delta_{\text{C-O}}, \rho_{\text{NH}_3}, \rho_{\text{CH}_3}$
9	1317 ₍₁₀₀₎	1303	1.1	1286 ₍₄₈₃₎	1305 ₍₈₄₎	$\delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{CO}_2}^s(\delta_{\text{OH}} + \delta_{\text{C-O}}), \rho_{\text{NH}_3}(\delta_{\text{NH}_2}), \rho_{\text{CH}_3}$
10	1376 ₍₇₃₎	1354	1.6	1364 ₍₈₉₎	1388 ₍₁₀₁₎	$\delta_{\text{CH}}, \nu_{\text{CO}_2}^s(\delta_{\text{OH}} + \delta_{\text{C-O}}), \rho_{\text{CH}_3}, \rho_{\text{NH}_3}(\tau_{\text{NH}_2})$ противофазные вал. кол. атомов $\text{C-C}_\alpha\text{-C}_\beta$
11	1402 ₍₈₆₎	1413	0.8	1422 ₍₆₀₎	1399 ₍₆₅₎	$\delta_{\text{CH}_3}^s, \nu_{\text{CO}_2}^s, \delta_{\text{CH}}$ синфазные вал. кол. атомов $\text{C-C}_\alpha\text{-C}_\beta$
12	1437 ₍₆₅₎	1465	1.9	1443 ₍₃₀₎	1427 ₍₇₆₎	$\delta_{\text{CH}_3}^s$
13	1499 ₍₃₄₈₎	1519	1.3	1519 ₍₂₅₄₎	-	$\delta_{\text{NH}_3}^s$
14	1510 ₍₄₂₎	-	-	1508 ₍₇₎	1507 ₍₄₁₎	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
15	1512 ₍₂₅₎	-	-	1508 ₍₂₆₎	1512 ₍₂₈₎	$\delta_{\text{CH}_3}^{\prime\text{as}}$
16	1591 ₍₄₇₂₎ + $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$	1595	0.0	-	1533 ₍₁₂₃₄₎ + $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}, \delta_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$
17	1609 ₍₅₉₉₎	1595	0.9	-	-	$\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}, \delta_{\text{NH}_3}^{\prime\text{as}}$
18, 19	1631 ₍₁₉₆₎	1630	0.1	1603 ₍₇₄₎ 1622 ₍₈₀₎	1655 ₍₈₃₎	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}, \delta_{\text{NH}_2}$
20	-	-	-	1758 ₍₄₅₆₎	-	$\nu_{\text{C=O}} + \delta_{\text{CH}}$
21	2800/ 3043 ₍₆₎	-	-	2740/ 2977 ₍₃₅₎	2793/ 3035 ₍₁₂₎	$\nu_{\text{CH}_3}^s, \delta_{\text{CH}}$
22	-	-	-	2762/ 3001 ₍₅₆₇₎	-	δ_{OH}

Таблица 1 (Продолжение)

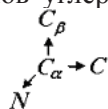
Рассчитанные в модели MP2/6-31+(d) + РСМ частоты колебаний цвиттериона, катиона и аниона аланина и экспериментальные частоты цвиттериона аланина, см⁻¹

№	Цвиттерион			Катион	Анион	Отнесение полос
	расчет	эксперимент [12]	относит. ошибка, %	расчет	расчет	
23	2805/ 3049 ₍₈₎	-	-	2807/ 3051 ₍₂₎	2798/ 3040 ₍₃₅₎	$\nu_{\text{CH}_3}^s, \nu_{\text{CH}}$
24	2879/ 3128 ₍₁₂₎	-	-	2891/ 3141 ₍₁₎	2875/ 3123 ₍₃₈₎	$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$
25	2908/ 3160 ₍₄₎	-	-	2903/ 3154 ₍₁₎	2888/ 3138 ₍₃₂₎	$\delta_{\text{CH}_3}^{\prime \text{as}}$
26	2979/ 3238 ₍₁₂₄₎	-	-	2944/ 3198 ₍₁₅₅₎	3079/ 3345 ₍₁₅₎	$\nu_{\text{NH}_3(\text{NH}_2)}^s$
27	3051/ 3316 ₍₂₂₃₎	-	-	3002/ 3262 ₍₂₇₂₎	3160/ 3434 ₍₃₅₎	$\nu_{\text{NH}_3(\text{NH}_2)}^{\text{as}}$
28	3056/ 3321 ₍₂₃₈₎	3064 [19]	-	3010/ 3271 ₍₂₇₇₎	-	$\nu_{\text{NH}_3(\text{NH}_2)}^{\text{as}}$

Примечания: В скобках (нижний индекс) представлены теоретические интенсивности ИК полос, km/mole. Значение после дробной черты (№№ 18-23) получено при использовании масштабирующего множителя 0.985, до дробной черты – с множителем 0.9065. Экспериментальные значения (3 столбец) взяты из работы [12], кроме последней строки, № 23, взятого из работы [19].

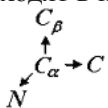
По данным расчета в теоретических ИК спектрах цвиттериона, катиона и аниона аланина имеют место следующие полосы:

1. Область 820-848 см⁻¹. В данном колебании принимают участие все атомы всех форм аланина. В него вносят вклад синфазные валентные колебания атомов углерода и азота скелета



деформационные маятниковые колебания метильной и NH₃ групп, ножничные колебания СН и карбоксильной COOH (карбоксилатной COO) групп. Для аниона деформационные колебания NH₂ группы являются веерными.

2. Область 919-942 см⁻¹. В колебании участвуют все атомы аминокислоты, как и в области 1. Отличие в отнесении данной полосы от полосы 1 состоит в том, что валентные колебания скелета для всех форм происходят в противофазе



3, 4, 5. Область 957-1116 см⁻¹ является для всех форм, в основном, областью деформационных колебаний метильной, СН и аминокрупп. Указанные колебания дают вклад во все полосы с частотой

менее 1430 см⁻¹, что обусловлено малой массой атома водорода. Отличие между формами колебаний полос 3, 4, 5 состоит в различиях проекций амплитуд A_x, A_y, A_z колебаний атомов водорода CH₃ и NH₃ групп (для катиона и цвиттериона) и типах деформационных колебаний NH₂ группы аниона. Для полос 3 и 5 последнее колебание является веерным, а для полосы 4 крутильным. Кроме этого в полосу 4 всех форм незначительный вклад дают валентные колебания $\nu_{\text{C}_\alpha\text{-N}}$ и $\nu_{\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta}$ связей. В ряду цвиттерион – катион - анион для каждой из полос 3, 4, 5 частота колебаний меняется несущественно (< 20 см⁻¹). Особенностью полосы 3 является сильный рост ее интенсивности при переходе от цвиттериона и катиона к аниону.

6. Область 1131-1162 см⁻¹ - область деформационных колебаний метильной, СН и аминокрупп и валентных колебаний $\nu_{\text{C}_\alpha\text{-N}}$ и $\nu_{\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta}$ связей всех форм аланина. Частоты колебаний цвиттериона и катиона близки между собой, колебание аниона сдвинуто от них в высокочастотную область. Однако интенсивности полос малы, что не позволяет использовать данную полосу для идентификации.

7. В области 1213-1262 см⁻¹ к деформационным колебаниям метильной, СН и аминокрупп добавляется ножничное деформационное колебание угла N-C_α-C_β. Для катиона дополнительно имеет

место ножничное деформационное колебание δ_{OH} . Частоты колебаний цвиттериона и катиона близки между собой, колебание аниона существенно сдвинуто от них в высокочастотную область, однако интенсивности данных полос малы.

8. В полосу 1218 см^{-1} , имеющую место только для катиона аланина, основной вклад вносит ножничное деформационное колебание ОН-группы. Помимо данного в него дают вклад деформационные колебания метильной, СН и аминогрупп.

9, 10. В колебания в области $1300\text{-}1388 \text{ см}^{-1}$ вносят вклад все атомы всех форм аланина. Наибольший вклад в данные полосы всех форм аланина дает ножничное деформационное колебание СН группы. При этом полосы 9 и 10 различаются плоскостями, в которых колеблется связь СН (без изменения длины). Если в полосы 3–7 колебания карбоксильной (карбоксилатной) группы вклада не давали, то в формировании полос 9 и 10 данная группа принимает участие ($\nu_{\text{CO}_2}^s$ - для цвиттериона и аниона и $\delta_{\text{OH}} + \nu_{\text{C-O}}$ карбоксильной группы для катиона). Кроме указанных в полосы 9 и 10 дают незначительный вклад валентные противофазные колебания группы $\text{C}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, деформационные маятниковые колебания метильной (все формы) и NH_3 групп (цвиттерион, катион). Для аниона колебания аминогруппы являются ножничными - полоса 9 и маятниковыми - полоса 10. При переходе от одной формы к другой частоты колебаний изменяются незначительно. Особенностью является высокая интенсивность катионной формы полосы 9 (1286 см^{-1}).

11. Область $1399 - 1422 \text{ см}^{-1}$. В полосы этой области для всех форм основной вклад вносит валентное симметричное ножничное деформационное колебание метильной группы. В меньшей степени в данном колебании принимает участие карбоксильная группа ($\nu_{\text{CO}_2}^s$ - для цвиттериона и аниона и $\delta_{\text{OH}} + \nu_{\text{C-O}}$ карбоксильной группы для катиона), имеют место валентные синфазные колебания скелета $\text{C}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$. Очень незначительны деформационные колебания аминной группы.

Последующие полосы в большей степени соответствуют локальным колебаниям.

12. Область $1427 - 1450 \text{ см}^{-1}$. Основной вклад в полосы этой области вносит деформационное симметричное ножничное колебание метильной группы. Полосы не очень интенсивны и незначительно отличаются по значениям частот.

13. В интенсивные полосы цвиттериона и катиона в области $1499 - 1517 \text{ см}^{-1}$ основной вклад вносит деформационное симметричное ножнич-

ное колебание аминогруппы NH_3 . Теоретическая частота колебаний катиона сдвинута в более высокочастотную область по сравнению с цвиттерионом на 18 см^{-1} и в полтора раза менее интенсивна. Анион в этой области колебаний не имеет, поскольку имеет не NH_3 , а NH_2 группу, деформационное ножничное колебание которой лежит в более высокочастотной области (см. ниже).

14, 15. Область $1507 - 1527 \text{ см}^{-1}$ - область близких по частоте и слабоинтенсивных деформационных асимметричных ножничных колебаний метильной группы.

16, 17. В полосы области $1533 - 1609 \text{ см}^{-1}$, являющиеся наиболее интенсивными в спектрах цвиттериона и аниона и отсутствующее для катионной формы, наибольший вклад дает валентное асимметричное колебание карбоксилатной группы. Кроме него достаточное большой вклад в данные полосы дает деформационное асимметричное ножничное колебание аминогруппы δ_{NH_3} (цвиттерион), CH_3 и СН групп (анион). По данным используемой расчетной модели, полоса валентного асимметричного колебания COO^- в спектре цвиттериона является дублетом: $1591_{(473)}$ и $1609_{(599)} \text{ см}^{-1}$, в которое подмешиваются колебания δ_{NH_3} (δ'_{NH_3}). Данные значения частот в спектре цвиттериона значимо отличаются от $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}} = 1533 \text{ см}^{-1}$ в спектре аниона.

18, 19. Область $1603 - 1655 \text{ см}^{-1}$. В этой области лежат деформационные асимметричные ножничные колебания аминогруппы δ_{NH_3} (цвиттерион, катион) и деформационное δ_{NH_2} (анион). Колебание наиболее интенсивно в спектре цвиттериона, почти в два раза менее интенсивными по сравнению с ним являются данные полосы в спектрах катиона и аниона. Колебания разделены по частотам.

20. Интенсивное колебание 1758 см^{-1} в спектре катиона в основном обусловлено колебаниями карбоксильной группы - $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{OH}}$. Данная полоса традиционно используется для идентификации катионной формы.

21–28. Область со значениями частот выше 2700 см^{-1} - область валентных ОН, СН и NH колебаний. В данной области приведены рассчитанные частоты ИК-спектра с двумя масштабирующими множителями (0.9065 и 0.985). Частоты записаны в таблице через дробную черту, соответственно. Положение максимума интенсивной полосы валентных NH колебаний цвиттериона близко к экспериментальному [1, 2, 19] при применении масштабирующего множителя 0.9065. Положения максимумов полос $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{as,s}}$ для цвиттерионной и кати-

онной форм значительно различаются. Интенсивность полос уменьшаются в ряду цвиттерион – катион – анион, для анионной формы данные полосы имеют значительно меньшую интенсивность. Полосы 23-25, обусловленные валентными СН колебаниями, существенно отличаются по величине для разных ионных форм. Их интенсивность возрастает в ряду цвиттерион – катион – анион, для анионной формы интенсивность существенно выше, чем для цвиттериона и катиона. Для цвиттериона величина интенсивности близка к 0, что подтверждается экспериментально: полосы не наблюдаются в экспериментальном спектре его водного раствора [19]. Использование масштабирующего множителя 0.9065 дает значения частот валентных СН колебаний в интервале 2740 – 2908 см⁻¹. При этом значения для симметричных валентных колебаний СН₃ группы меньше их экспериментальных значений для алканов, а для асимметричных валентных колебаний СН₃ группы близки к ним [1]. Для полосы 22 валентных ОН колебаний катиона значение частоты $\nu_{\text{ОН}}=2762$ см⁻¹ (масштабирующий множитель 0.9065) и $\nu_{\text{ОН}}=3001$ см⁻¹ (множитель 0.985). Можно сказать, что данная интенсивная полоса существенно смещена в область низких частот по сравнению с валентными ОН колебаниями жидкой воды.

На наш взгляд, масштабирующий множитель 0.9065 в области валентных ОН, СН и NH колебаний является более правильным, чем 0.985. Однако для окончательных выводов в этой области необходимо проведение дополнительных исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В третьем столбце таблицы приведены частоты, наблюдаемые в экспериментальном FT-IR ATR спектрах цвиттериона аланина [12]. Экспериментальные ATR спектры [12] аминокислоты концентрации 100 мМ получены в области 850-1650 см⁻¹ на спектрометре FT-IR Perkin-Elmer 2000 с ATR приставкой при комнатной температуре. Для получения ATR спектра [12] 18 мкл водного раствора аминокислоты наносилось на кристалл ZnSe ATR приставки, покрывая всю его поверхность. Мы не нашли в литературе ИК-спектров катиона и аниона аланина, полученных при тех же условиях, поэтому приводим экспериментальные частоты только для цвиттериона аланина. Сравнение с экспериментальными данными в исследованной области показало хорошее согласие с экспериментом для полос средней и высокой интенсивности.

Максимальное значение относительной ошибки составляет 1.9% , что является удовлетворительным результатом.

Известно, что компьютерное моделирование однотипных систем методами квантовой химии в рамках одного и того же метода и базиса часто дает относительные характеристики систем, хорошо согласующиеся с экспериментом. На основании анализа теоретических ИК спектров разных ионных форм можно сделать следующие выводы.

Второй по интенсивности полосой в спектре аниона аланина по данным расчета является полоса 957₍₂₃₀₎ см⁻¹ (№ 3, после полосы $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$, № 16), что может быть использовано для идентификации аниона, поскольку близкие к ним полосы других ионных форм слабоинтенсивны.

Область колебаний карбоксильной (карбонильной) групп позволяет надежно идентифицировать все формы. Значимое различие максимумов полос валентных асимметричных колебаний карбонильной группы СОО⁻ - 1591₍₃₄₈₎, 1609₍₅₉₉₎ см⁻¹ – (дублет циттерион) и 1533₍₁₂₃₄₎ см⁻¹ (анион) позволяет идентифицировать катион и анион. Колебания карбоксильной группы катиона 1286₍₄₈₃₎ и 1758₍₄₅₆₎ см⁻¹ позволяют надежно идентифицировать катион.

Деформационные симметричные колебания аминогруппы NH₃ - 1499₍₃₄₈₎ см⁻¹ (цвиттерион) и 1519₍₂₅₄₎ см⁻¹ (катион) интенсивны и по частоте достаточно удалены от $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, поэтому отсутствие достаточно интенсивных полос в области вблизи 1500 см⁻¹ при наличии аминокислоты в растворе свидетельствует о ее существовании в форме аниона. Частота деформационного колебания δ_{NH_2} аниона по данным расчета равна 1655 см⁻¹, достаточно удалена от указанных выше двух полос цвиттериона и аниона и перекрывается полосой $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, что не позволяет использовать данную область для подтверждения анионной формы аланина. Частоты деформационных асимметричных колебаний аминогруппы NH₃ (полосы 18, 19) близки к частотам $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (полуширина 75 см⁻¹) поэтому не удобны для идентификации форм аминокислот в водных растворах. Кроме того, различие частот максимумов полосы 19 цвиттериона и катиона незначительно.

Полосы валентных С-Н колебаний (№ 21, 23 – 25, таблицы 1) по данным расчета слабоинтенсивны. Для водного раствора цвиттериона они не наблюдаются в экспериментальном спектре [19]. Несколько выше интенсивность полосы $\nu_{\text{СН}}$ (№ 21) катионной и полос (№ 23-25) анион-

ной форм, лежащих в интервале 2798–2890 см⁻¹ (масштабирование 0.9065). Полосы валентных NH цвиттериона и катиона аланина и OH колебаний катиона достаточно интенсивны. Частоты максимумов валентных NH колебаний аминокруппы ионных форм аланина значимо различаются (№ 26-28). Для цвиттериона в этой области имеются три достаточно интенсивных валентных колебания аминокруппы NH₃⁺: 2978, 3051 и 3056 см⁻¹, причем последние два колебания сливаются в одну полосу, что увеличивает ее интенсивность. Для катиона данные полосы существенно (~ на 35-45 см⁻¹) сдвинуты в область низких частот и наблюдаются при 2944, 3002 и 3010 см⁻¹ соответственно (масштабирование 0.9065), причем последние две также сливаются в одну полосу. Для аниона интенсивность валентных колебаний аминокруппы NH₂⁻ достаточно мала по сравнению с катионом и анионом. Таким образом, для ионных форм аланина в области валентных колебаний аминокруппы имеются значимые различия. Интенсивная полоса валентных OH колебаний катиона аланина также может быть использована для идентификации, поскольку отсутствует для других ионных форм, и сдвинута в область низких частот по сравнению с полосой OH валентных колебаний воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беллами Л. ИК спектры сложных молекул. / Л. Беллами. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — 590 с.
2. Якубке Х.-Д. Аминокислоты, пептиды, белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт. — М.: Мир, 1985. — 82 с.
3. Baran J. Polarised vibrational studies of the α -glycine single crystal. Part I. Polarised Raman spectra—the problem of effective local Raman tensors for the glycine zwitterions / J. Baran, H. Ratajczak // *Vibrational Spectroscopy*. — 2007. — V. 43, № 1. — P. 125-139.
4. Raman spectroscopic investigation of α -glycine at different temperatures / C. Murli [et al.] // *Physica B*. — 2005. — V. 357, № 3–4. — P. 340-347.
5. Исследование влияния температуры на ИК спектры кристаллических аминокислот, дипептидов и полиаминокислот / Г.Б. Чернобай [и др.] // *Журн. структур. химии*. — 2007. — Т. 48, № 2. — С. 339-347.
6. Qin Zhou Two-dimensional correlation analysis of the infrared spectrum of alanine at different temperatures / Zhou Qin, Tao Qun, Jia-xun // *Spectroscopy and Spectral Analysis*. — 2003. — № 4. — P. 685-688.
7. Гидратация нейтральных аминокислот в разных ионных формах / А.Н. Зяблов // *Журн. физ. химии*. — 2001. — Т. 75, № 2. — С. 329-332.
8. Some theoretical observations on the 1:1 glycine-zwitterion water complex / W. Wang [et al.] // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. — 2003. — V. 626. — № 1-3. — P. 127-132.
9. Anharmonic effects in IR, Raman, and Raman optical activity spectra of alanine and proline zwitterions / P. Danecek [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2007. — V. 126, № 22. — P. 224513 (1-13).
10. Aminoacid zwitterions in solution: Geometric, energetic, and vibrational analysis using density functional theory-continuum model calculations / F.R. Tortonda [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1998. — V. 109, № 2. — P. 592-602.
11. Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. I. L-glycine and L-leucine / N. Derbel [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2007. — V. 111, № 6. — P. 1470-1477.
12. Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. IV. Amino Acids with Hydrophobic Side Chains: L-Alanine, L-Valine, and L-Isoleucine / B. Hernandez [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2009. — V. 113. — P. 3169-3178.
13. Gaussian 03. Revision C.02 / M.J. Frish [et al.]. — Gaussian, Inc. Pittsburg, PA, 2003.
14. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е.В. Бутырская. — М.: Солон-пресс, 2011. — 224 с.
15. Gontrani L. Glycine and alanine: a theoretical study of solvent effects upon energetics and molecular response properties / L. Gontrani, B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. — 2000. — V. 500, № 1-3. — P. 113-127.
16. Proton Transfer between Water Molecules. Geometric, Energetic and Vibrational Analysis Using Density Functional Theory-Continuum Model Calculations / F.R. Tortonda // *J. Chem. Phys.* — 1998. — V. 109, № 2. — P. 592-602.
17. Lehmann M.S. Precision neutron diffraction structure of aqueous glycine solutions / M.S. Lehmann, T.F. Koetzle, W.C. Hamilton // *J. Am. Chem Soc.* — 1972. — V. 94, № 8. — P. 2657-2662.
18. Scott A.P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and

Semiempirical Scale Factors / A.P. Scott, L. Radom // J. Phys.Chem. — 1996. — V. 100, № 41. — P. 16502-16513.

19. Fischer W.F. Raman and FTIR spectroscopic

study on water structural changes in aqueous solution of aminoacids and related compounds / W.F. Fischer, H.H. Eysel // J. Mol. Struc. — 1997. — V. 415, № 3. — P. 249-257.

Бутырская Елена Васильевна — д.х.н., проф. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208932; e-mail: bev5105@yandex.ru

Butyrskaya Elena V. — doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty of Voronezh State University; tel.: (473) 2208-932, e-mail: bev5105@yandex.ru

Нечаева Людмила Станиславовна — к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (473)2208932, e-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Nechaeva Ludmila S. — candidate of chemical sciences, research associate of department of analytical chemistry chemical faculty of Voronezh State University; tel.: (473) 2208-932, e-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Шапошник Владимир Алексеевич — д.х.н., проф. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208-932; e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Shaposhnik Vladimir A. — doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty of Voronezh State University; tel.: (473) 2208-932, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

Селеменев Владимир Федорович — д.х.н., проф. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208- 362; e-mail: common@chem.vsu.ru

Selemenov Vladimir F. — doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty of Voronezh State University; tel.: (473) 2208-362, e-mail: common@chem.vsu.ru