

УДК 539.2;543.422;547.466;548.33

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИК СПЕКТРЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ, ДИПЕПТИДОВ И ПОЛИАМИНОКИСЛОТ.
II. L-СЕРИН И DL-СЕРИН**

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

¹НОЦ МДЭБТ, Новосибирский государственный университет

²Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 17 июля 2007 г.

С доработки — 30 января 2008 г.

ИК спектры L-серина и DL-серина $^{\wedge}:H_3^+N-CH(CH_2OH)-COO^-$ (без использования каких-либо разбавителей) были исследованы в интервале температур 93—413 К; изменения в ИК спектрах при варьировании температуры соотнесены с полученными ранее дифракционными данными об анизотропном сжатии структуры и изменениях геометрических параметров водородных связей.

Ключевые слова: серин, оптические изомеры, ИК спектроскопия, водородные связи.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к влиянию изменений температуры на свойства кристаллических аминокислот обусловлен возможностью использовать данные системы как материалы (ферроэлектрики, пьезоэлектрики, нелинейные оптические материалы) и как биоимитационные системы [1]. Аминокислоты — "элементарные кирпичики", из которых строятся важнейшие биополимеры — пептиды и протеины. В кристаллах аминокислот выделяют структурообразующие фрагменты, сходные с теми, что присутствуют в биополимерах: цепочки "голова к хвосту", имитирующие пептидные цепи, хотя аминокислоты в них связаны не пептидными, а водородными связями; двумерные слои, сходные по строению с β -складками в белках [2, 3]. В то же время в кристаллах аминокислот отсутствует вода, что позволяет успешно использовать их для выделения того вклада в свойства биополимеров, который вносит собственно основной каркас структуры, а не взаимодействие биополимера с раствором.

Подвижность молекулярных фрагментов биополимеров играет огромную роль в осуществлении их функций. Все виды движений — от колебаний отдельных связей до коллективных движений больших групп атомов — характеризуются зависимостью от температуры, которая, как показали исследования, проводившиеся на протяжении свыше 20 лет, различна для разных групп атомов [4]. Движения разных групп активируются в разных температурных диапазонах и характеризуются различным временным масштабом, что имеет большое значение для функционирования биополимеров. Из-за различного временного масштаба и температурной зависимости движения разных молекулярных фрагментов различные экспериментальные методы — ИК, КР, ЯМР спектроскопия, спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов, измерения диэлектрических свойств — оказываются неэквивалентными для их обнаружения и изучения, но дополняют друг друга.

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

Интерпретация экспериментальных результатов, полученных непосредственно для биополимеров, часто неоднозначна ввиду сложности исследуемых систем. Поэтому в качестве дополнительных модельных объектов для изучения динамики отдельных молекулярных группировок, присутствующих в биополимерах, используют кристаллы аминокислот [1]. Для них возможно подробно изучить кристаллические структуры при переменных температурах и давлениях как дифракционными, так и спектральными методами и сопоставить изменения межатомных расстояний в структуре с изменением спектров. Результаты этой работы, проделанной для ряда аминокислот и простейших пептидов, мы излагаем в серии статей, первая из которых была посвящена сравнению колебательных спектров трех полиморфных модификаций глицина, измеренных в широком интервале температур [5].

В настоящей работе излагаются результаты сравнения влияния температуры на ИК спектры двух форм другой аминокислоты — L- и DL-серина, $\text{NH}_3^+ \text{—CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{—COO}^-$. Сравниваемые формы не являются двумя полиморфными модификациями в строгом смысле этого слова, так как в одной из них присутствуют молекулы только L-изомера, а в другой — L- и D-изомеров в равных отношениях. В то же время в кристалле DL-серина оптические изомеры не распределены по объему случайным образом, но молекулы одной хиральности образуют цепи и даже двумерные слои [6—14], что дает основание сопоставлять строение цепей и слоев L-изомеров в кристаллах L- и DL-серина во взаимосвязи с динамикой молекул.

Для хиральных и рацемических кристаллов серина недавно было обнаружено разительное различие многих свойств, таких как абсолютные значения теплоемкости и ее температурная зависимость [15], сжатие структуры при понижении температуры (коэффициенты объемного сжатия и анизотропия сжатия) [12, 13], устойчивость структуры к действию высокого давления [12, 13, 16—20]. Одной из интересных особенностей является то, что структура хирального L-серина имеет более высокую плотность, чем структура рацемического DL-серина [6—14], что противоречит так называемому "правилу Валлаха" [21, 22]. При этом для более плотной структуры L-серина уменьшение объема элементарной ячейки при охлаждении от комнатной температуры до 100 К примерно в 4 раза больше, чем в случае структуры DL-серина [13]. Изменение объема при изотермическом сжатии L- и DL-серина при повышении давления до 5 ГПа одинаково, однако при дальнейшем повышении давления структура DL-серина сохраняется, а структура L-серина претерпевает несколько обратимых фазовых переходов с сохранением пространственной симметрии структуры, сопровождающихся кооперативным изменением конформации молекул и типом образуемых ими межмолекулярных водородных связей [12, 13, 16—20]. Исследование динамики группы NH_3^+ в кристаллах L- и DL-серина методом ЯМР показало, что энергия активации реориентации NH_3^+ значительно (в 1,7 раза) ниже в кристаллах L-серина (несмотря на то, что это — более плотная форма) в сравнении с рацемическим кристаллом [23].

Структура кристаллов L- и DL-серина была подробно исследована дифракционными методами как при понижении температуры до 100 К, так и при повышении давления до 9—10 ГПа [12—14, 16—20]. Сопоставление этих данных с результатами спектроскопических исследований при переменных температуре и давлении представляется важным для понимания динамики молекулярных фрагментов в серине во взаимосвязи с образуемыми молекулами серина водородными связями. Такое исследование имеет значение не только с точки зрения выявления взаимосвязи структура—свойство применительно к молекулярным кристаллам, но и для ряда биологических приложений. Динамика сериновых фрагментов и взаимодействие между ними играют важную роль во многих биохимических процессах — например, в работе "сериновых молний" в мембранных протеинах [24]. Возможно, именно поэтому исследования L- и DL-серина привлекают в последнее время такое большое внимание. Упомянутые выше работы, посвященные сравнению структуры и свойств L- и DL-серина, опубликованы в 2005—2007 гг. Кроме того, в последние годы были изучены ИК спектры серина и дейтеро-серина в нейтральной форме в низкотемпературных инертных матрицах [25—27], ИК спектры DL- и L-серина и их дейтерированных производных в водных растворах [28], в таблетках KBr [29, 30], позво-

лившие уточнить отнесения полос, сделанные в более ранних работах [31—37], поляризованные КР спектры монокристаллов L- и DL-серина в широком интервале температур от 3 до 300 К [38], а также спектры неупругого рассеяния нейтронов при 10 К [39] и во многих точках в интервале температур от 35 до 300 К [40].

Среди опубликованных работ есть совсем недавнее исследование ИК спектров обычных и частично дейтерозамещенных кристаллических порошков L- и DL-серина в матрице KBr в интервале температур 300—10 К. Однако в данной работе охлаждение, совместно с частичным дейтерированием, использовалось главным образом для отнесения полос поглощения в колебательных спектрах. Авторы ограничились рисунком, на котором изображены два обзорных спектра при 300 и 10 К, не приводя и не анализируя смещения отдельных полос при изменении температуры.

Цель нашей работы — сравнительное исследование ИК спектров кристаллических форм L- и DL-серина в интервале температур 93—413 К во многих точках и детальный анализ температурной зависимости положения максимумов и интенсивности различных колебательных полос без использования какого-либо разбавителя/матрицы, чтобы избежать их возможного влияния на наблюдаемую картину.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реактивы производства фирмы ICN Biomedicals L-серина [56-45-1] и DL-серина [302-84-1] (химическая чистота 99 %). Фазовую чистоту всех образцов контролировали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре с двухкоординатным детектором GADDS D8 Bruker, $\text{CuK}\alpha$, 2θ 10—40°.

ИК спектры пропускания порошков исследуемых веществ, отпрессованных в тонкие пластинки, были измерены на ИК Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100 с просвечивающим ИК микроскопом UMA-400 (фирма Varian) в диапазоне частот 7800—600 cm^{-1} и разрешением 4 cm^{-1} . Для нагревания и охлаждения образцов использовали столик переменной температуры FTIR 600 фирмы Linkam с программатором температур (используемые в данной работе температурный интервал 93—413 К и шаг по температуре 20 К, точность определения температуры 0,1 К). Точность измерения частоты 0,1 cm^{-1} .

ИК спектры пропускания образцов L- и DL-серина при комнатной температуре были записаны также и по стандартной методике, т.е. от образцов, запрессованных в таблетки KBr (соотношение вещество: KBr = 1:200) на ИК Фурье-спектрометре Инфралюм-ФТ801 в диапазоне частот 4000—500 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

ИК спектры НПВО L- и DL-форм серина были получены на ИК Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100, с использованием приставки MIRacle ATR фирмы Pike.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Сравнение инфракрасных спектров DL-серина и L-серина, полученных при использовании различных методик регистрации. Записанные при использовании различных методик регистрации спектры одних и тех же образцов сходны, но не идентичны (рис. 1). Они различаются, в основном, относительными интенсивностями полос поглощения (ПП), а также небольшими смещениями максимумов некоторых полос (до 10 cm^{-1}). При использовании матрицы KBr наиболее сильно смещаются полосы поглощения, отвечающие колебаниям функциональных групп серина, непосредственно участвующих в образовании водородных связей — NH_3^+ , COO^- и OH . Следовательно, использование для регистрации ИК спектров в качестве разбавителя KBr влияет на водородные связи кристаллов L- и DL-серина. Для последующих температурных исследований мы применяли методики без использования разбавителя. Следует отметить, что зарегистрированные нами спектры пропускания двух форм серина в присутствии матрицы KBr совпадают со спектрами L- и DL-серина при комнатной температуре, приведенными в работах [29, 30].

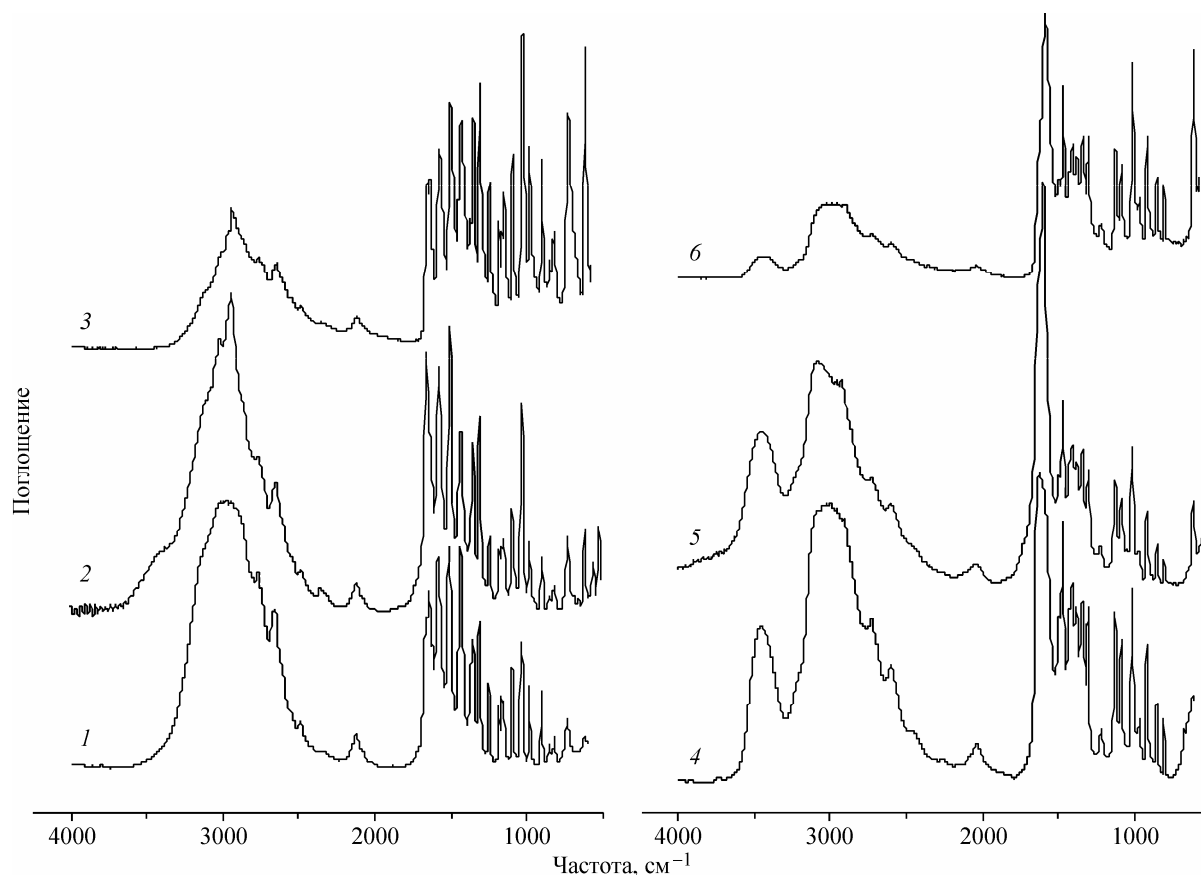


Рис. 1. ИК спектры DL- и L-серина: 1 — спектр пропускания DL-серина, полученный без использования матрицы, 2 — спектр пропускания DL-серина, полученный в виде таблетки с KBr, 3 — спектр НПВО DL-серина, 4 — спектр пропускания L-серина, полученный без использования матрицы, 5 — спектр пропускания L-серина, полученный в виде таблетки с KBr и 6 — спектр НПВО L-серина

2. Сравнение ИК спектров DL-серина и L-серина при комнатной температуре. Следующей задачей было сравнение ИК спектров DL-серина и L-серина, записанных при комнатной температуре без использования разбавителей, и сопоставление спектральных данных с результатами рентгеноструктурных исследований этих объектов. ИК спектры пропускания DL-серина и L-серина, полученные при комнатной температуре, приведены на рис. 2. Отнесение полос поглощения, основанное на работах [29, 30], приведено в табл. 1.

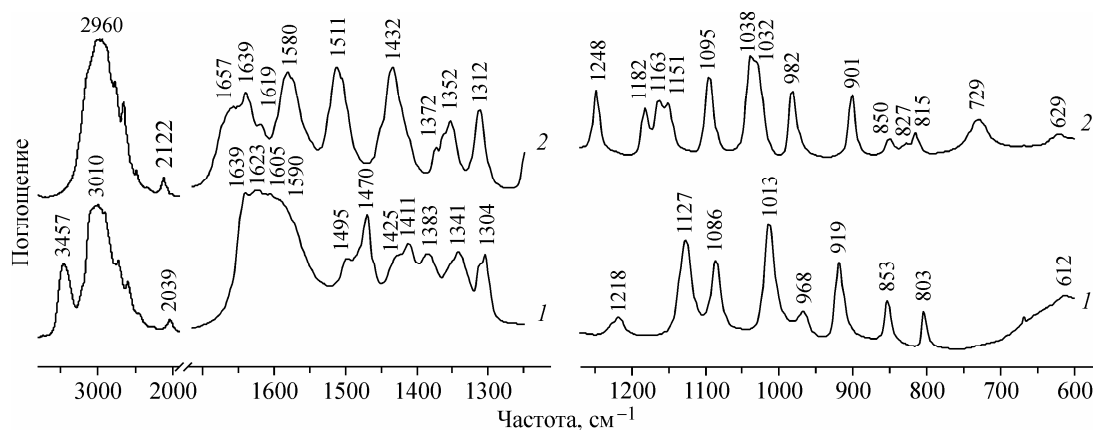


Рис. 2. ИК спектры 1 — L-серина и 2 — DL-серина при комнатной температуре

Т а б л и ц а 1

Частоты ν , см^{-1} и отношение полос поглощения в ИК спектрах L- и DL-форм серина при комнатной температуре, а также их смещение Δ , см^{-1} при охлаждении в интервале температур 413—93 К

Отнесение	L-серин		DL-серин	
	$\nu(T_{\text{комн}})$	Δ	$\nu(T_{\text{комн}})$	Δ
$\nu(\text{OH})$	3456	***	*	—
$\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_3^+)$, $\nu_{\text{с}}(\text{NH}_3^+)$	~3010	~60	~2960	~30
$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$	2997	3	2976	3
$\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$	2956	1	2945	1
$\nu(\text{CH})$	2906	1	—	—
$\delta_{\text{ас}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$	2039	18	2122	30
$\delta_{\text{ас}}(\text{NH}_3^+)$	1638, 1623, 1605	***	1657, 1650, 1639, 1619	***
$\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$	1590	2	1580	2
$\delta_{\text{с}}(\text{NH}_3^+)$	1495, 1480	1	1511	8
$\delta(\text{CH}_2)$	1470, 1425	***, ***		
$\nu_{\text{с}}(\text{COO})$	1411	***	1434	***
$\omega(\text{CH}_2)$	1383	3	1373	***
$\delta(\text{CH})$	1341	***	1363, 1352	4, 3
$\gamma(\text{CH})$	1310, 1304	***, 1	1312	6
$\delta(\text{COH})$	1218	***	1248	3
$\gamma(\text{NH}_3^+)$	1127	1	1182, 1163, 1151	12, 8, 10
$\nu(\text{CO})$	1086	7	1095	5
$\gamma(\text{CH}_2)$	1013	4	1038, 1032	***
$\nu(\text{CN})$	968	7	982	4
$\nu(\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta)$	919	4	901	4
$\nu(\text{C}_\alpha\text{—C})$	853	5	850	5
$\gamma(\text{COO})$	803	3	827, 815	***, 7
$\tau(\text{COH})$	**	—	729	24
$\delta(\text{COO})$	612	***	620	4

* Не наблюдается из-за перекрытия с полосами поглощения валентных колебаний NH_3^+ .

** Находится в спектральной области, недоступной для наблюдения (см. текст).

*** Невозможно определить из-за усложнения контура полосы при изменении температуры.

Спектры существенно различаются как в области колебаний функциональных групп молекулы серина ($3600\text{—}1200\text{ см}^{-1}$), так и в диапазоне "отпечатков пальцев" ($1200\text{—}600\text{ см}^{-1}$) и являются однозначной характеристикой каждой из кристаллических форм серина. Наибольшие отличия наблюдаются в частотах колебаний групп атомов, участвующих в образовании водородных связей: OH , COO^- и NH_3^+ . Сопоставление спектров удобно проводить не по спектральным диапазонам, а по характеристическим полосам поглощения функциональных групп молекулы серина.

Колебания гидроксильной группы. Как и следовало ожидать, различие в типе водородных связей ($\text{OH}\dots\text{OH}$ в L-серине и $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$ в DL-серине) и, как предполагалось на основании дифракционных исследований, их относительной прочности существенно влияет на частоты

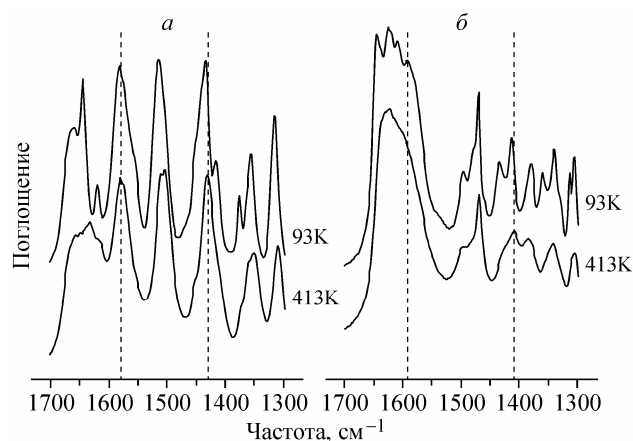
колебаний группы ОН в ИК спектрах кристаллических L- и DL-серина. Известно, что наиболее чувствительными к образованию водородных связей являются валентные колебания $\nu(\text{OH})$ и внеплоскостные колебания $\tau(\text{OH})$ [41, 42]. При этом, относительно частот колебаний молекул, невозмущенных водородной связью, полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ смещаются в низкочастотную область, тогда как $\tau(\text{OH})$ — в высокочастотную. Чем прочнее Н-связь, тем больше сдвиг. Данная закономерность наблюдается в ИК спектрах L- и DL-форм серина. В случае L-серина частота полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ равна 3456 см^{-1} , в то время как в спектре DL-серина данная полоса перекрывается с полосами поглощения $\nu(\text{NH})$ и находится ниже 3150 см^{-1} . В работе [29] на основе эмпирической корреляции между частотами колебаний $\nu(\text{OH})$ и $\tau(\text{OH})$, а также данных об изотопном сдвиге проведена оценка частоты колебания $\nu(\text{OH})$ в ИК спектре DL-серина. Согласно этим данным, частота этого колебания составляет около 2905 см^{-1} . В ИК спектре DL-серина частота $\tau(\text{OH})$ равна 729 см^{-1} , тогда как для L-серина эта полоса поглощения не попадает в область частот, доступных для исследований с низкотемпературной приставкой (до 600 см^{-1}). Авторы [30] отнесли к колебаниям $\tau(\text{OH})$ полосы поглощения $476, 444$ и 437 см^{-1} . Кроме того, по сравнению со спектром L-серина, в ИК спектре DL-серина наблюдаемая частота максимума полосы поглощения, отвечающей колебанию $\delta(\text{COH})$, выше на 30 см^{-1} , что также свидетельствует о более прочной водородной связи, которую образует гидроксильная группа в кристалле DL-серина. Это подтверждается также различием частот валентных колебаний С—О (см. табл. 1).

Колебания карбоксильной группы. В ИК спектрах L-серина и DL-серина наблюдаются по четыре полосы поглощения, относящиеся к колебаниям группы COO^- : 1590 и 1580 см^{-1} — $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1411 и 1434 — $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 612 и 620 см^{-1} — $\delta(\text{COO})$, 803 и $827, 815$ — $\gamma(\text{COO})$ соответственно. В случае DL-серина полоса поглощения $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ перекрывается с ПП $\delta(\text{CH}_2)$. Различия в частотах колебаний карбоксильной группы, по-видимому, связаны с участием данной группы в образовании водородных связей разной прочности.

Колебания аминогруппы. Валентные колебания протонированной аминогруппы в ИК спектрах DL-серина и L-серина дают интенсивное широкое поглощение в области 3300 — 2500 см^{-1} . При этом центр тяжести этого поглощения для DL-серина сдвинут в область низких частот на $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ относительно его положения в ИК спектре L-серина. Частоты же различных деформационных колебаний этой группы в спектре DL-серина несколько выше. Такое различие в частотах валентных и деформационных колебаний в спектрах исследуемых кристаллов серина свидетельствует о том, что по сравнению с кристаллическим L-серином в структуре кристалла DL-серина группа NH_3^+ образует более прочные водородные связи, что согласуется со структурными данными [12, 13], а также с результатами исследования динамики группы NH_3^+ методом ЯМР [23].

В ИК спектрах DL-серина и L-серина, как и в спектрах кристаллов большинства аминокислот [45], наблюдается поглощение со сложным контуром в диапазоне частот 2150 — 2000 см^{-1} (см. рис. 2): 2122 и 2039 см^{-1} для DL- и L-серина соответственно. В литературе нет единого мнения об отнесении этого поглощения. Ряд исследователей относят его к обертонам или составным частотам [46], другие авторы — к валентным колебаниям $\text{N—H}\dots\text{O}$ [47]. Авторы [30] относят данное поглощение к составному колебанию $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$. Если следовать этому отнесению, то большее значение частоты этого поглощения для DL-серина также объясняется более прочными водородными связями в его кристалле. В ИК спектрах ранее исследованных нами форм глицина данные ПП расположены при 2128 (α -глицин), 2136 (β -глицин) и 2172 см^{-1} (γ -глицин). Таким образом, значения данной частоты в спектрах DL-серина и α -, β -форм глицина очень близки. Частота данной ПП в спектре γ -глицина несколько выше, а в спектре L-серина существенно ниже, что можно связать с тем, что группа NH_3^+ образует наиболее слабые водородные связи в кристаллах L-серина.

Рис. 3. ИК спектры *a* — DL-серина и *б* — L-серина при 93 и 413 К



В ИК спектрах кристаллических L- и DL-серина различаются также частоты скелетных колебаний, что можно объяснить различием в конформации цвиттер-иона серина в структуре этих кристаллов.

Таким образом, сопоставление ИК спектров L- и DL-серина, записанных для образцов, не содержащих разбавителя, подтверждает выводы, сделанные в [30] на основании сравнения спектров для образцов

в таблетках KBr, о различии частот колебаний OH-группы цвиттер-иона (валентного и двух деформационных) и о причинах, обуславливающих это. В цитируемой работе также наблюдали проявление многокомпонентности полос поглощения, относящихся к колебаниям группы OH в ИК спектрах L-серина. В работе [30] указано, что частоты валентных колебаний группы NH_2D^+ в спектрах частично дейтерированных образцов L- и DL-серина близки, на основании чего сделан вывод о сходной прочности водородных связей, которые образует аминокгруппа в кристаллах L- и DL-серина. Различие же частот валентных и деформационных колебаний в спектрах недейтерированных образцов L- и DL-серина в цитируемой работе не обсуждается. Также в этой работе не обсуждается различие частот колебаний карбоксильной группы в ИК спектрах L- и DL-серина.

3. Изменения в ИК спектрах DL-серина и L-серина в интервале температур 413—93 К.

При изменении температуры образцов L- и DL-серина в интервале 413—93 К наблюдается смещение и уменьшение полуширины полос поглощения в их ИК спектрах. Наибольшее смещение претерпевают ПП, относящиеся к колебаниям групп, непосредственно участвующих в образовании водородных связей (NH_3^+ , COO^- и OH) (рис. 3).

Колебания гидроксильной группы. В случае L-серина при понижении температуры максимум ПП $\nu(\text{OH})$ в его ИК спектре смещается в область более высоких частот (рис. 4, *a*). Увеличение частоты данного колебания при охлаждении является неожиданным, поскольку по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа расстояния O...O в водородных связях OH...O гидроксильных групп сокращаются (на 0,012(9) Å, 0,39 % при понижении температуры от комнатной до 100 К), а следовательно, согласно принятым представлениям о водородной связи, частота $\nu(\text{OH})$ должна уменьшаться [41]. Авторы работы [30], в свою очередь, наблюдали высокочастотный сдвиг данной полосы при охлаждении образца от 300 до 10 К. Более того, при частичном дейтерировании образца L-серина полоса поглощения $\nu(\text{OD})$ в ИК спектре также сдвигается в высокочастотную область при охлаждении образца от 300 до 10 К.

Ранее в низкотемпературных спектрах β -полиморфной модификации глицина мы уже наблюдали высокочастотный сдвиг полосы поглощения $\nu(\text{N—H})$ аминокгруппы, участвующей в образовании водородных связей $\text{NH}\dots\text{O}$, при уменьшении расстояний между донором и акцептором протона [5]. Возможно, данные факты связаны с изменением углов X—H...A (X — донор протона, A — акцептор протона). Для лучшего понимания такого не вполне обычного явления требуются дальнейшие исследования. При охлаждении кристаллического образца L-серина ниже 150 К становится очевидным, что полоса поглощения $\nu(\text{OH})$ в его ИК спектре состоит из нескольких компонент. Авторы [30] полагают, что сложный характер контура ПП $\nu(\text{OH})$, наблюдаемого при охлаждении L-серина, является следствием неэквивалентности нескольких молекул в элементарной ячейке кристалла и межмолекулярного взаимодействия. В спектрах КР L-серина расщепление полосы колебаний $\nu(\text{OH})$ при температуре ниже 150 К наблюдалось еще более отчетливо. Оно было интерпретировано как динамический переход, связанный с упорядочением ориентаций групп OH в структуре (при сохранении типа водород-

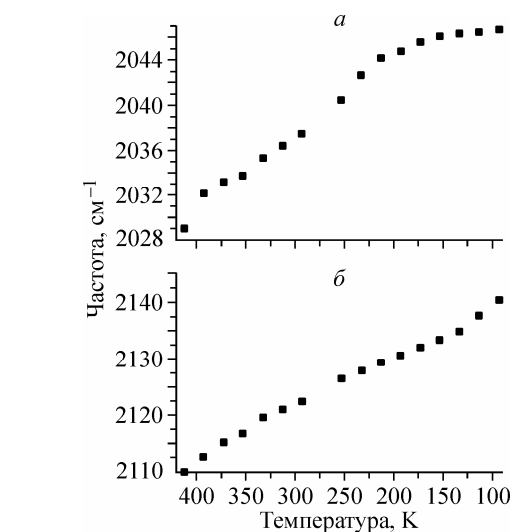
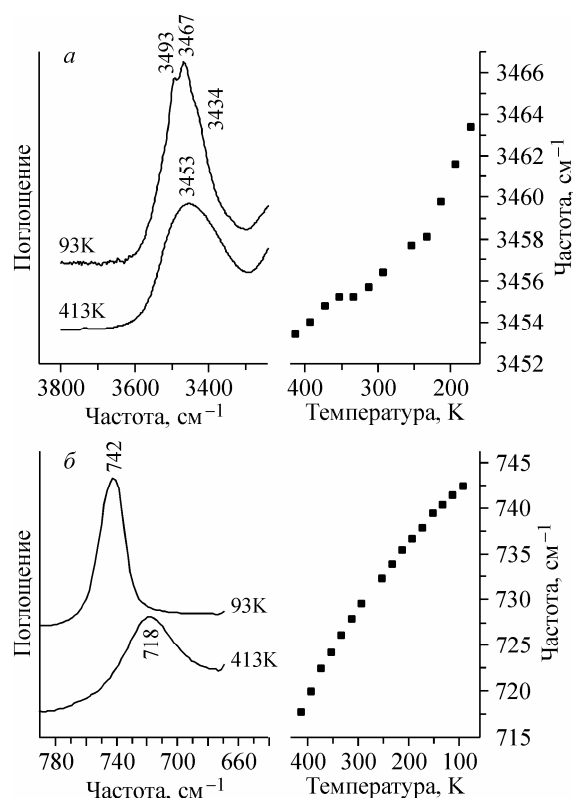


Рис. 4 (слева). Вид полосы поглощения при 413 и 93 К, а также температурная зависимость положения ее центра масс от температуры для а) $\nu(\text{OH})$ — L-серин, б) $\tau(\text{OH})$ — DL-серин

Рис. 5 (справа). Температурные зависимости частоты $\delta_{as}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$ в ИК спектрах: а — L-серина, б — DL-серина

ных связей как $\text{OH}\dots\text{O}$) [38], что согласуется с результатами исследования L-серина методом неупругого рассеяния нейтронов [40], а также с результатами сравнения температурной зависимости теплоемкости кристаллов хиральной и рацемической форм серина [15].

Полоса поглощения, отвечающая колебанию $\delta(\text{COH})$ — 1218 см^{-1} , в спектре L-серина при охлаждении смещается в область меньших частот. При температурах ниже 150 К, как и в случае валентных колебаний гидроксильной группы, проявляется многокомпонентность полосы $\delta(\text{COH})$, что, по-видимому, объясняется теми же причинами, что и для $\nu(\text{OH})$. Смещение полосы поглощения $\delta(\text{COH})$ в область более низких частот свидетельствует об ослаблении водородных связей $\text{O}\text{---}\text{H}\dots\text{O}$ в этих условиях, что согласуется с ранее описанными нами результатами исследования изменения положения ПП валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, хотя и несколько неожиданно с точки зрения изменения расстояний между неводородными атомами. Данное необычное явление может быть связано с тем фактом, что при гидростатическом сжатии кристаллической структуры L-серина происходит серия фазовых переходов, в ходе которых сначала разрываются водородные связи $\text{OH}\dots\text{OH}$ и вместо них образуются более прочные связи $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$, а затем при сохранении данного типа водородной связи скачком изменяется ориентация гидроксильной группы и конформация молекулы [12, 13, 16—20]. К сожалению, прямо проверить предположение о такой взаимосвязи сложно, так как ПП валентных колебаний гидроксильной группы в спектрах КР L-серина, снятых при повышении гидростатического давления, была слишком слабой и широкой, чтобы было возможно достоверно проследить ее смещение при повышении давления [17], а полосы деформационных колебаний $\tau(\text{OH})$ не удалось достоверно наблюдать в спектрах КР ни в условиях повышенных давлений [17], ни при низких температурах [38].

Как отмечалось выше, в ИК спектрах DL-серина во всей области исследуемых температур ПП валентных колебаний группы OH сильно перекрывается с другими полосами поглощения. В данном случае, критерием изменения прочности водородной связи $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$, образуемой гидроксильной группой с соседней карбоксильной группой, может служить величина и направление смещения полосы поглощения $\tau(\text{OH})$ (см. рис. 4, б). При охлаждении от 413 до 93 К вы-

сокочастотное смещение данной ПП составляет около 24 см^{-1} , что указывает на упрочнение водородных связей, в которых задействована гидроксильная группа. Это подтверждает и высокочастотный сдвиг полосы поглощения $\delta(\text{COH})$ при охлаждении. Эти результаты коррелируют с рентгеноструктурными данными, согласно которым в этих условиях расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ в водородной связи уменьшается на $0,011(3) \text{ \AA}$, $0,42 \%$ при охлаждении от комнатной температуры до 100 K . Показательно, что в кристаллах DL-серина и L-серина при охлаждении расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ сокращается практически одинаково [12, 13], однако спектральные проявления этого сокращения качественно различны (максимум полосы смещается в одном случае в область больших частот, в другом — меньших).

Колебания аминогруппы. В отличие от ИК спектров полиморфных модификаций глицина, в которых можно выделить полосу поглощения $\nu(\text{NH})$ в области $3200\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$, в ИК спектрах L-серина и DL-серина ПП валентных колебаний аминогруппы сильно перекрываются между собой и другими ПП в области частот $3200\text{—}2500 \text{ см}^{-1}$. При охлаждении от 295 до 93 K образцов L- и DL-серина в их ИК спектрах наблюдается смещение в область меньших частот центра тяжести сложного поглощения в области $3200\text{—}2500 \text{ см}^{-1}$. Для L-серина данный сдвиг составляет $\sim 60 \text{ см}^{-1}$, а в случае DL-серина — $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Данный факт может отражать структурные изменения, происходящие при охлаждении L- и DL-серина: известно, что объемная сжимаемость L-серина больше, чем сжимаемость DL-серина [12, 13]. Для водородных связей с участием аминогруппы в структурах обеих форм серина наблюдается уменьшение расстояния $\text{N}\dots\text{O}$ при охлаждении, причем относительное уменьшение расстояний $\text{N}\dots\text{O}$ в цепочке "голова к хвосту" для L-серина примерно в 2 раза больше ($0,040(3) \text{ \AA}$, или $1,4 \%$ при понижении температуры от комнатной до 100 K), чем в случае DL-серина ($0,022(3) \text{ \AA}$, или $0,77 \%$ в том же интервале температур) [12, 13].

При уменьшении температуры частоты всех деформационных колебаний группы NH_3^+ в ИК спектрах L- и DL-серина в разной степени смещаются в область более высоких частот, что также свидетельствует об увеличении прочности Н-связей. Однако, в отличие от валентных, деформационные колебания в спектре DL-серина смещаются в большей или равной степени по сравнению со спектром L-серина. Например, частоты трех полос поглощения, отвечающих колебаниям $\gamma(\text{NH}_3^+)$ в спектре DL-серина, увеличиваются при охлаждении на $8\text{—}12 \text{ см}^{-1}$, тогда как сдвиг полосы этого колебания в спектре L-серина не превышает 2 см^{-1} . В ИК спектрах DL-серина при охлаждении от комнатной температуры до 93 K наблюдается увеличение на 30 см^{-1} частоты максимума сложного поглощения около 2122 см^{-1} (рис. 5), согласно работе [30] отвечающего составному колебанию $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$. Сдвиг аналогичного поглощения в спектре L-серина не превышает 15 см^{-1} . Эти результаты согласуются с тем, что по данным ЯМР исследования для DL-серина наблюдаются более высокие активационные барьеры изменения ориентации группы NH_3^+ , чем для L-серина [23]. В свою очередь, сдвиг ПП $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$ в ранее исследованных нами ИК спектрах форм глицина составил 55 (α -глицин), 44 (β -глицин) и 26 см^{-1} (γ -глицин) при величинах активационных барьеров вращения групп NH_3^+ соответственно 23 , 43 и 29 кДж/моль [48, 49], т.е. для полиморфных модификаций глицина величина сдвига данной полосы поглощения не коррелирует с величиной барьера поворота групп NH_3^+ . Заметим, что в настоящее время интерес к торсионным колебаниям группы NH_3^+ в кристаллах аминокислот и малых органических молекул очень велик, и они активно исследуются методом КР в условиях низких температур [50—56] и высоких давлений [54, 55]. К сожалению, в наших экспериментах исследовать влияние температуры на торсионные колебания группы NH_3^+ по ИК спектрам не было возможно, так как частоты этих колебаний находятся вне области пропускания температурной ячейки.

Колебания карбоксильной группы. Снижение температуры приводит к увеличению частот асимметричного и симметричного валентных колебаний группы COO^- в ИК спектрах L-

Изменения торсионных углов, град. в L- и DL-формах серина при охлаждении от комнатной температуры до 100 К (данные [12, 13])

Торсионный угол	$\Delta(\text{DL})$	$\Delta(\text{L})$	Торсионный угол	$\Delta(\text{DL})$	$\Delta(\text{L})$
N1—C2—C1—O1	0,87(28)	0,35(30)	C3—C2—C1—O2	0,31(27)	1,15(29)
C3—C2—C1—O1	0,4(22)	1,02(24)	N1—C2—C3—O3	1,35(25)	0,05(26)
N1—C2—C1—O2	0,77(19)	0,87(18)	C1—C2—C3—O3	0,83(27)	0,39(27)

и DL-серина. Интересно отметить, что при этом величина расщепления $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ в ИК спектрах L- и DL-серина уменьшается при понижении температуры, при этом, согласно структурным данным [12, 13], происходит упрочнение водородных связей, в которых участвует группа COO^- . Аналогичное явление наблюдалось и в ИК спектрах α - и γ -полиморфных модификаций глицина. В случае β -глицина наблюдалось увеличение расщепления примерно на 5 см^{-1} при ослаблении водородных связей [5]. Для комплексных соединений теоретический расчет частот валентных колебаний карбоксильных групп с бидентатным способом координации [56, 57] показывает, что чем прочнее связь между ионом металла и атомами кислорода карбоксильной группы, тем меньше величина Δ . В случае исследованных нами объектов оба атома кислорода карбоксильной группы участвуют в образовании водородных связей, подобно тому как в комплексных соединениях с бидентатным способом координации группы COO^- оба атома кислорода образуют связи с ионом металла. Таким образом, несмотря на различия в природе связей в координационных соединениях и кристаллических аминокислотах, существует аналогичная корреляция между величиной Δ и прочностью связей.

Скелетные колебания и колебания групп CH_2 и CH . Частоты валентных колебаний групп CH_2 и CH практически не изменяются с температурой. При этом частоты деформационных колебаний этих групп изменяются не более чем на 5 см^{-1} . Следует отметить, что в случае DL-серина диапазон изменения частот деформационных колебаний заметно выше. При этом также более заметно изменяются частоты и скелетных колебаний. Эти факты можно объяснить более существенным изменением конформации цвиттер-иона серина при охлаждении кристалла DL-серина (см. табл. 2), а также влиянием на гибкость цвиттер-ионов прочности водородных связей, образованных их концевыми и боковой группами.

В настоящее время в литературе наблюдается большой интерес к водородным связям $\text{CH}\dots\text{O}$, которые, как полагают, могут образовываться в кристаллах некоторых аминокислот [58, 59]. Водородные связи этого типа играют важную роль в формировании структур ряда молекулярных кристаллов, биополимеров и супрамолекулярных ансамблей [60, 62]. При образовании водородных связей $\text{CH}\dots\text{O}$ в ИК спектрах должно наблюдаться заметное уширение и сдвиг полос поглощения, соответствующих колебаниям связей C—H . В исследованных нами ИК спектрах L- и DL-серина в интервале температур 413—93 К полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям групп CH_2 и CH , узкие и малочувствительны к температуре, что не позволяет говорить о присутствии в данных структурах взаимодействий, которые можно было бы охарактеризовать как водородные связи $\text{CH}\dots\text{O}$.

В ранее исследованных ИК спектрах полиморфных модификаций глицина водородные связи $\text{CH}\dots\text{O}$ также не наблюдали. Единственный значительный сдвиг в область больших частот полосы поглощения $\rho(\text{CH}_2)$ в ИК спектрах α -глицина можно связать с изменением расстояний между слоями в структуре [5].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что методика приготовления образцов влияет на ИК спектры L- и DL-серина: в основном, изменяются относительные интенсивности полос поглощения, положения их максимумов отличаются до 10 см^{-1} . Использование для регистрации ИК спектров в качестве разбавителя KBr влияет на водородные связи в кристаллах L- и DL-серина.

2. Сравнение полученных при комнатной температуре ИК спектров L- и DL-серина показывает, что эти спектры существенно различаются как в области колебаний функциональных групп молекулы серина ($3600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), так и в диапазоне "отпечатков пальцев" ($1200\text{--}600\text{ см}^{-1}$) и являются однозначной характеристикой каждой из кристаллических форм серина. Наибольшие отличия наблюдаются в частотах колебаний групп атомов, участвующих в образовании водородных связей: OH, COO^- и NH_3^+ . При этом существует удовлетворительная корреляция между спектральными и структурными данными.

3. Исследовано изменение колебаний функциональных групп и скелета в ИК спектрах при вариации температуры в интервале $413\text{--}93\text{ К}$. Обнаружено, что при понижении температуры в структуре L-серина, несмотря на сокращение расстояния между атомами кислорода соседних гидроксильных групп [12, 13], происходит ослабление водородных связей OH...OH. При охлаждении ниже 150 К усложняется контур полосы поглощения $\nu(\text{OH})$. Прочность остальных водородных связей при охлаждении увеличивается как в L-, так и в DL-серине, причем в кристалле DL-серина этот эффект сильнее. По сравнению с L-серином при сжатии структуры DL-серина происходит более сильное смещение частот деформационных колебаний, что можно связать как с разными активационными барьерами реориентации NH_3^+ , так и с более значительным изменением конформации цвиттер-ионов.

4. Проведено сравнение частот некоторых колебаний концевых групп COO^- и NH_3^+ в ИК спектрах форм серина при комнатной температуре и их изменений при охлаждении до 93 К с результатами исследования ИК спектров форм глицина, записанных в аналогичных условиях.

Величина $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ в ИК спектре L-серина близка к данной характеристике в спектрах α - и β -глицина, тогда как значение Δ в ИК спектрах DL-серина и γ -глицина практически совпадают. Это согласуется со структурными данными: в γ -глицине водородные связи короче, чем в других двух формах, а в DL-серине короче, чем в L-серине. При охлаждении до 93 К наблюдалось уменьшение расщепления $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ для α - и γ -форм глицина и L-, DL-серина. В случае β -глицина, наоборот, наблюдалось увеличение расщепления Δ примерно на 5 см^{-1} , что указывает на ослабление соответствующих водородных связей.

Значения частоты ПП $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+) + \tau(\text{NH}_3^+)$ в спектрах DL-серина и α -, β -форм глицина очень близки. Частота данной ПП в спектре γ -глицина несколько выше, а в спектре L-серина существенно ниже, что можно связать с тем, что группа NH_3^+ образует наиболее слабые водородные связи в кристаллах L-серина. При охлаждении для всех вышеупомянутых веществ ПП смещается в сторону больших частот. Наибольший сдвиг наблюдается в спектре α -глицина (55 см^{-1}), наименьший — в спектре L-серина (15 см^{-1}).

5. В условиях проведенных нами экспериментов как в ИК спектрах форм серина, так и в ИК спектрах форм глицина не наблюдается изменений, которые свидетельствовали бы в пользу существования связей C—H...O.

Работа выполнена при поддержке Интеграционных проектов СО РАН № 49 и № 110, грантов Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32468 и BRNE (NO-008-XI/BG6108).

Авторы благодарят к.х.н. Т.Н. Дребушак за проведение дифрактометрического контроля фазового состава образцов и А.Ф. Ачкасова за помощь в проведении ИК-спектроскопических экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boldyreva E.V. In: Models, Mysteries, and Magic of Molecules / Eds. J.C.A. Boeyens, J.F. Ogilvie. – Dordrecht: Springer, 2008. – P. 167 – 192.
2. Vinogradov S.N. // Int. J. Peptide Protein Res. – 1979. – **14**, N 4. – P. 281.
3. Suresh C.G., Vijayan M. // Ibid. – 1983. – **22**, N 2. – P. 129.
4. Ringe D., Petsko G.A. // Biophys. Chem. – 2003. – **105**. – P. 667.
5. Чернобай Г.Б., Чесалов Ю.А., Бургина Е.Б. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 339.

6. *Kistenmacher T.J., Rand G.A., Marsh R.E.* // *Acta Crystallogr.* – 1974. – **B30**. – P. 2573.
7. *Khawas B.* // *Indian J. Phys.* – 1973. – **47**. – P. 567.
8. *Benedetti E., Pedone C., Sirigu A.* // *Gazz. Chim. Ital.* – 1973. – **47**. – P. 555.
9. *Albrecht G., Schanakenberg G.W., Dunn M.S., Mc.Cullough* // *Phys. Chem.* – 1943. – **47**. – P. 24.
10. *Frey M.W., Lehman M.S., Koetzle T.F., Hamilton W.C.* // *Acta Crystallogr.* – 1973. – **B29**. – P. 876.
11. *Flaig R., Koritsansky T., Dittrich B. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – **124**. – P. 3407.
12. *Boldyreva E.V., Kolesnik E.N., Drebuschak T.N. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2005. – **220**. – S. 55.
13. *Boldyreva E.V., Kolesnik E.N., Drebuschak T.N. et al.* // *Ibid.* – 2006. – **221**. – S. 150.
14. *Dittrich B., Huebsche C.B., Messerschmidt M. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 2005. – **A61**. – P. 314.
15. *Drebushchak V.A., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V.J.* // *Therm. Analys. Calorim.* – 2007. – **89**, N 2. – P. 649.
16. *Moggach S.A., Allan D.R., Morrison S.A. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 2005. – **B61**. – P. 58.
17. *Колесник Е.Н., Горяинов С.В., Болдырева Е.В.* // Докл. РАН. – 2005. – **404**. – P. 61.
18. *Drebuschak T.N., Sowa H., Seryotkin Yu.V. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 2006. – **E62**. – P. o4052.
19. *Boldyreva E.V., Sowa H., Seryotkin Yu.V. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – **474**. – P. 429.
20. *Moggach S.A., Marshall W.G., Parsons S.* // *Acta Crystallogr.* – 2006. – **B62**. – P. 815.
21. *Wallach O., Liebig J.* // *Ann. Chem.* – 1895. – **286**. – P. 90.
22. *Brock C.P., Schweizer W.B., Dunitz J.D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – **113**. – P. 9811.
23. *Kitchin S.J., Tutoveanu G., Steele M.R. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 2005. – **B109**. – P. 22808.
24. *Adamian L., Liang J.* // *Proteins.* – 2002. – **47**. – P. 209.
25. *Lambie B., Ramaekers R., Maes G.* // *Phys. Chem.* – 2004. – **A108**. – P. 10426.
26. *Jarmelo S., Lapinski L., Nowak M.J. et al.* // *Ibid.* – 2005. – **A109**. – P. 5689.
27. *Jarmelo S., Fausto R.* // *J. Mol. Struct.* – 2005. – **786**, N 2-3. – P. 175.
28. *Jarmelo S., Carey P.R., Fausto R.* // *Vibration. Spectr.* – 2007. – **43**. – P. 104.
29. *Jarmelo S., Reva I., Rozenberg M. et al.* // *Ibid.* – 2006. – **41**. – P. 73.
30. *Jarmelo S., Reva I., Carey P.R., Fausto R.* // *Ibid.* – 2007. – **43**. – P. 395.
31. *Lakard B.* // *Mol. Struct. (Theochem.)*. – 1994. – **305**. – P. 205.
32. *Madec C., Lauranan J., Garrigou-Lagrange C.* // *Canad. Spectroscop.* – 1978. – **23**. – P. 166.
33. *Machida K., Izumi M., Kagayama A.* // *Spectrochim. Acta.* – 1979. – **A35**. – P. 1333.
34. *Susi H., Byler D.M., Gerasimowicz W.V.* // *Mol. Struct.* – 1983. – **102**. – P. 63.
35. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // *Mol. Struct. (Theochem.)*. – 1994. – **305**. – P. 205.
36. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // *Spectrochim. Acta.* – 1995. – **A51**. – P. 925.
37. *Chakraborty S., Manogaran S.* // *Mol. Struct. (Theochem.)*. – 1998. – **429**. – P. 31.
38. *Kolesov B.A., Boldyreva E.V.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – **111**, N 51. – P. 1438.
39. *Pawlukojc A., Leciejewicz J., Tomkinson J., Parker S.F.* // *Spectrochim. Acta.* – 2002. – **A58**. – P. 2897.
40. *Bordallo H., Kolesov B.A., Boldyreva E.V., Juranyi F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**, N 36. – P. 10984.
41. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
42. *Kakihana M., Nagumo T., Okamoto M., Kakihana H.* // *J. Phys. Chem.* – 1987. – **91**. – P. 6128.
43. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1963.
44. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. – М.: Мир, 1972.
45. *Drebuschak I.V., Kozlova S.G., Semenov A.R., Boldyreva E.V.* // *J. Mol. Struct.* – 2008. – in press.
46. *Zhengtian Gu, Kazuyoshi Ebisawa, Ahh McDermott* // *Solid State Nucl. Magn. Res.* – 1996. – **7**. – P. 161.
47. *Murli C., Thomas S., Venkateswaran S., Sharma S.M.* // *Physica B.* – 2005. – **364**. – P. 233.
48. *Moreno A.J.D., Freire P.T.C., Melo F.E.A. et al.* // *J. Raman Spectroscop.* – 2004. – **35**. – P. 236.
49. *Wang C.H., Storms R.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1971. – **55**. – P. 3291.
50. *Wang R.D., Storms R.D.* // *Ibid.* – P. 5110.
51. *Barthes M., Vik A.F., Spire A. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 2002. – **A106**. – P. 5230.
52. *Forss S.* // *J. Raman Spectroscop.* – 1982. – **12**, N 3. – P. 266.
53. *Barthes M., Bordallo H.N., Denoyer F. et al.* // *Eur. J. Phys. B.* – 2004. – **37**. – P. 375.
54. *Murli C., Sharma S.M., Karmakar S., Sikka S.K.* // *Physica B.* – 2003. – **339**. – P. 23.
55. *Murli C., Vasanthi R., Sharma S.M.* // *Chem. Phys.* – 2006. – **331**. – P. 77.
56. *Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. Андерсона.* – М.: Мир, 1977.
57. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
58. *Dawson A., Allan D.R., Belmonte S.A. et al.* // *Cryst. Growth Design.* – 2005. – **5**, N 4. – P. 1415.
59. *Weissbuch I., Popovitz-Biro R., Lahav M., Leiserowitz L.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – **11**, N 10. – P. 3039.
60. *Jeffrey G.A.* An Introduction to Hydrogen Bonding. – UK : Oxford University Press, 1997.
61. *Derewenda Z.S., Lee L., Derewenda U.J.* // *Mol. Biol.* – 1995. – **252**. – P. 248.
62. *Anfinsen C.B., Edsall J.T., Richard F.M.* // *Adv. Protein Chem.* – 1986. – **86**. – P. 370.