

УДК 535.33

РАСЧЕТ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ДИПЕПТИДОВ

С. А. СТЕПАНЯН, Л. А. ГРИБОВ, Е. М. ПОПОВ
(Кафедра физики)

ИК-спектроскопия является эффективным методом изучения сложных органических молекул и полимеров, в том числе и биополимеров. Она позволяет получать большую информацию о структуре полимеров, их конформации. Однако для успешного применения этого метода необходимо располагать надежной интерпретацией спектров, что, в свою очередь, требует детального расчета. Подробное изложение техники такого расчета дано в монографии [1]. Базируется он на знании эмпирических параметров (силовых постоянных и электрооптических параметров), которые должны быть предварительно найдены с помощью исследования малых молекул со структурными элементами, входящими в состав полимера.

Конечная наша задача заключается в изучении спектров гомополипептидов в различных конформациях и выявлении возможностей ИК-спектроскопии в теоретическом предсказании поворотных изомеров на примере полиаланина и полиглицина.

Предварительно нами были рассчитаны димеры с наиболее простыми аминокислотными остатками с целью получения параметров, необходимых для теоретического анализа спектров полимеров и определения чувствительности ИК-спектроскопии к изомерии в случае полимеров и малых молекул. Сравнение димеров с различными аминокислотными остатками позволяет сделать вывод о влиянии бокового радикала на скелетные колебания пептидной цепи.

Нами были выбраны четыре модели со следующими аминокислотными остатками: глицин, аланин, лейцин и валин. В последних двух соединениях боковые радикалы вводили неполностью, путем замены одного или двух атомов водорода на углерод.

У данных соединений имеются одни и те же геометрические параметры и очень близкие значения углов внутреннего вращения φ и ψ пептидных групп в соответствующих конформационных областях [3].

Конформация дипептидов, их стабильность, формы потенциальных ям сохраняют свое значение при перехо-

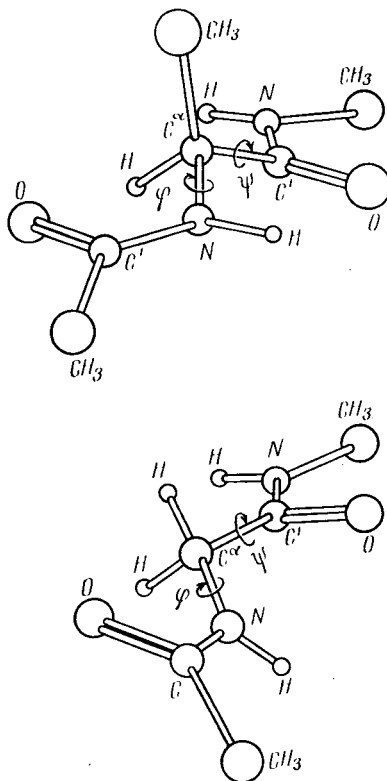


Рис. 1. Пространственные модели дипептидов аланина (вверху) и глицина (внизу).

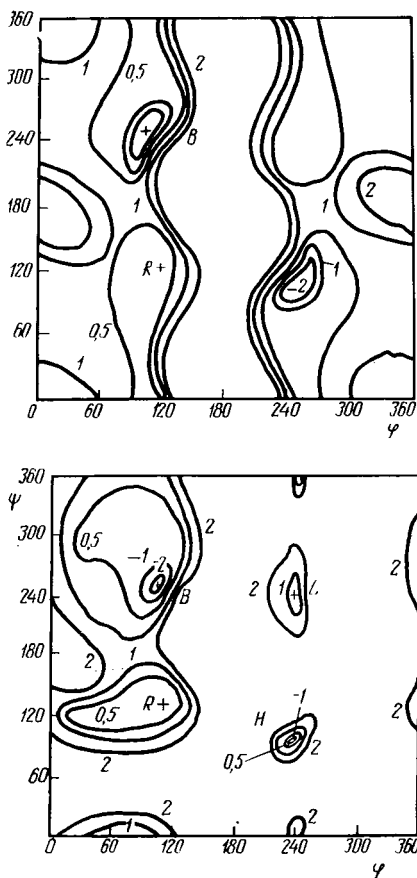


Рис. 2. Конформационные карты дипептида аланина (внизу) и глицина (вверху).

спирали. В большое пространство, занимаемое областью В, входит β-структура, характерная для многих белков. Частично разрешенной оказывается и область левой α-спирали — L. Для левых асимметричных аминокислотных остатков оказывается выгодной правая α-спираль. Конформационная свобода валина и лейцина еще меньше, чем у аланина, но карта принципиально не отличается от аланиновой.

Геометрические параметры для последующих расчетов были заимствованы из работы [10], где приводятся результаты рентгеноструктурного анализа лейцина (метиламида N-ацетил-L-лейцина). Сравнение с рентгеновскими данными, полученными для полиаланина [9], показало, что различие в длинах связей не превышает 0,02 Å, а в валентных углах — 2—3°. Это позволило перенести результаты работы Т. Ишикавы [10] на остальные дипептиды.

В литературе отмечается [3], что размеры боковых цепей аминокислот и конформация основной цепи практически не влияют на геометрию амидной группы. Изменение углов не превышает 1°. Лишь угол $\text{NC}\alpha\text{C}_{(O)}$ меняется в пределах 5°, но это не может заметным образом отразиться на теоретическом спектре.

В табл. 1 приведены значения длины связей и валентных углов дипептидов. В скобках указаны номера атомов в соответствии с рис. 3.

Силовые постоянные заимствованы из работ [4—6], посвященных расчету колебательных спектров простейших амидов и прежде всего

де к большим молекулам, поэтому закономерности, найденные для дипептидов, будут общими и для таких молекул.

Конформации дипептидов определяются двумя углами вращения пептидных групп вокруг связей $\text{N}-\text{C}\alpha$ и $\text{C}\alpha-\text{C}'$ (рис. 1). Значения этих углов зависят от природы бокового радикала.

Конформационные карты, на осях которых отложены углы ϕ и ψ , отображают области с минимумами потенциальной энергии. На картах (рис. 2) приведены контуры эквипотенциальных сечений при значениях энергий —2; —1; 0,5; 1 и 2 ккал/моль. Нулевой точкой отсчета в глициновом и аланиновом дипептидах принята энергия в точках $\phi=120^\circ$ и $\psi=120^\circ$. Конформационная карта метиламида N-ацетилглицина симметрична. Область разрешенных конформаций занимает 60% всей площади. Области В и R равновероятны. Конформационная свобода аланинового дипептида по сравнению с глицином существенно ограничена вследствие увеличения объема бокового радикала. Полностью разрешенная область составляет 8% всей площади. Имеются три разрешенные области: В, R и L. Область R соответствует правой α-спирали, часто встречающейся в полипептидах и белках, а также некоторым другим типам

Длины связей и валентные углы, примененные при расчете дипептидов

Длины связей

$C(13)-N(11)-1,44 \text{ \AA}$	$C(6)-N(4)-1,43 \text{ \AA}$
$N(11)-C(9)-1,32 \text{ \AA}$	$N(4)-C(2)-1,298 \text{ \AA}$
$C(9)-O(10)-1,24 \text{ \AA}$	$C(2)-C(1)-1,558 \text{ \AA}$
$C(9)-C(6)-1,54 \text{ \AA}$	$N(4)-H(5)-1,0 \text{ \AA}$
$C(6)-C(7)-1,52 \text{ \AA}$	$N(11)-H(12)-1,0 \text{ \AA}$

Все C—H связи — $1,09 \text{ \AA}$

Углы

$C(13)-N(11)-H(12)-119,7^\circ$	$H(5)-N(4)-C(2)-119,7^\circ$
$H(12)-N(11)-C(9)-119,7^\circ$	$N(4)-C(2)-O(3)-122,7^\circ$
$C(13)-N(11)-C(9)-120,6^\circ$	$N(4)-C(2)-C(1)-115,8^\circ$
$N(11)-C(9)-O(10)-122,8^\circ$	$O(3)-C(2)-C(1)-121,4^\circ$
$N(11)-C(9)-C(6)-116,7^\circ$	$C(2)-C(1)-H(15)-111,1^\circ$
$O(10)-C(9)-C(6)-120,5^\circ$	$H(14)-C(13)-N(11)-111,1^\circ$
$C(9)-C(6)-N(4)-112,0^\circ$	$C(6)-C(7)-H(18)-111,1^\circ$
$C(6)-N(4)-H(5)-119,7^\circ$	$H(8)-C(6)-C(7)-106,6^\circ$
$C(6)-N(4)-C(2)-120,8^\circ$	Все H—C—H — $107,8^\circ$

Остальные углы при C^α равны $109,7^\circ$

N-метиламида, содержащего пептидную группу. Данное соединение было рассчитано как в газообразном, так и в кристаллическом состоянии. Поскольку рассчитываемые спектры дипептидов сопоставлялись со спектрами соответствующих соединений в ассоциированном состоянии,

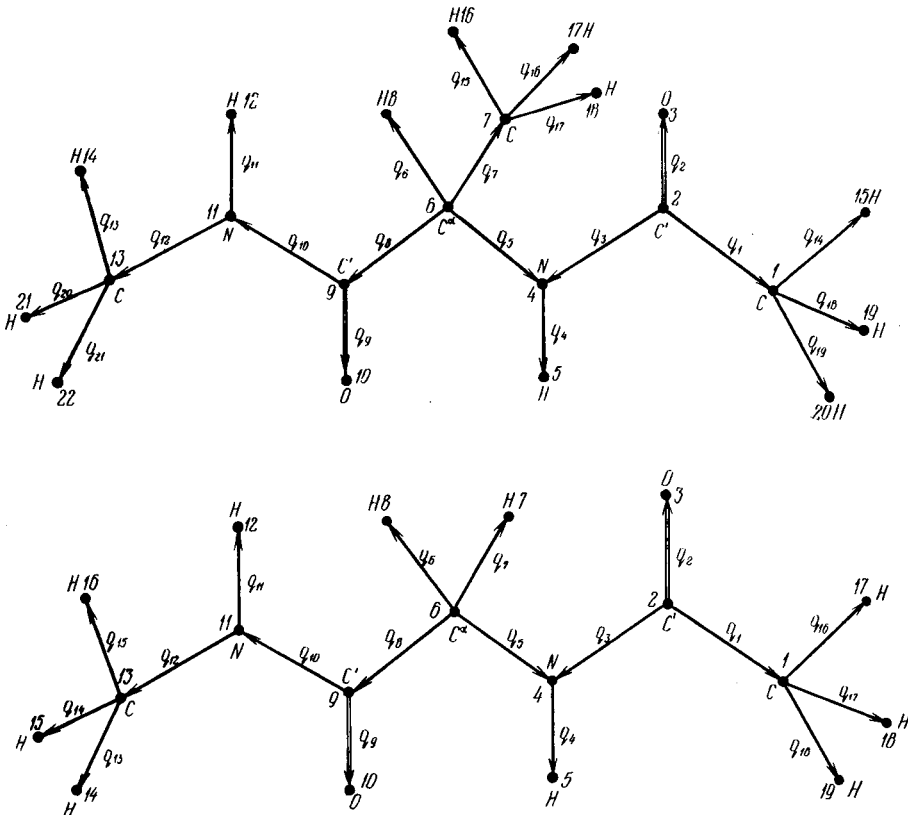


Рис. 3. Рассчитываемые модели аланина (вверху) и глицина (внизу).

Силловые постоянные (10^6 см^{-2}) и электрооптические параметры (D и $D/\text{Å}$)

$$\begin{aligned}
& K_1 = K_8 = 7,0; K_2 = K_9 = 16,0; K_3 = K_{10} = 13,5; K_4 = K_{11} = 9,95; K_5 = K_{12} = 8,0; \\
& K_6 = 7,5; K_7 = 7,22; K_{13} = K_{20} = K_{21} = 7,88; K_{14} = K_{18} = K_{19} = 7,84; K_{15} = K_{16} = \\
& = K_{17} = 7,9; K_{12,13} = 1,6; K_{12,20} = K_{21,12} = 1,7; K_{13,20} = K_{12,21} = 1,45; K_{1,3} = \\
& = K_{8,10} = 2,5; K_{2,3} = K_{9,10} = 2,1; K_{3,4} = K_{10,11} = 1,7; K_{3,5} = K_{10,12} = 2,45; \\
& K_{1,14} = 1,66; K_{1,18} = K_{1,19} = 1,73; K_{14,19} = 1,45; K_{5,6} = 1,8; K_{5,7} = 1,9; K_{5,8} = \\
& = 1,8; K_{7,17} = 1,66; K_{7,15} = K_{7,16} = 1,7; K_{17,16} = K_{17,15} = 1,48; K_{6,7} = K_{7,8} = \\
& = 1,6; H_1^2 = H_8^9 = 1,0; H_1^3 = H_8^{10} = 1,0; H_1^{14} = H_1^{18} = H_1^{19} = 0,03; H_2^3 = H_9^{10} = 2,3; \\
& H_3^4 = H_{10}^{11} = 0,05; H_3^5 = H_{10}^{12} = 0,4; H_4^5 = H_{11}^{12} = 0,05; H_5^6 = H_{12}^{13} = 0,05; H_5^7 = 0,3; \\
& H_6^7 = H_8^9 = 0,05; H_7^8 = 0,1; H_1^{15} = H_7^{16} = H_7^{17} = 0,05; H_{14}^{18} = H_{14}^{19} = H_{18}^{19} = 0,05; H_{15}^{16} = \\
& = H_{15}^{17} = H_{16}^{17} = 0,05; A_1^{1,3} = A_8^{8,10} = 0,27; A_2^{1,3} = A_9^{9,10} = -1,1; A_1^{1,14} = A_1^{1,19} = \\
& = A_1^{1,18} = 0,4; A_2^{1,3} = A_9^{8,10} = -1,3; A_2^{2,3} = A_9^{9,10} = 0,3; A_3^{1,3} = A_{10}^{8,10} = 0,5; \\
& A_3^{3,2} = A_{10}^{9,10} = 1,3; A_3^{3,4} = A_3^{3,5} = A_{10}^{10,12} = A_{10}^{10,11} = 0,4; A_4^{3,4} = A_{11}^{10,11} = 0,08; \\
& A_4^{3,5} = A_{11}^{10,12} = -0,4; A_5^{3,4} = A_{12}^{10,11} = -0,7; A_5^{3,5} = A_{12}^{10,12} = -0,2; A_5^{5,6} = \\
& = A_5^{5,7} = 0,5; A_5^{5,8} = 0,6; A_6^{5,6} = A_6^{6,7} = 0,05; A_6^{5,7} = A_6^{5,8} = A_6^{7,8} = -0,35; A_7^{5,7} = \\
& = 0,5; A_7^{7,17} = A_7^{7,16} = A_7^{7,15} = 0,43; A_7^{6,7} = 0,4; A_7^{7,8} = 0,5; A_8^{5,6} = A_8^{5,7} = A_8^{6,7} = \\
& = -0,4; A_8^{5,8} = 0,2; A_8^{7,8} = 0,1; A_{14}^{1,14} = A_{14}^{14,19} = A_{14}^{14,18} = 0,35; A_{15}^{17} = A_{15}^{17,16} = \\
& = A_{15}^{17,16} = -0,35; A_{16}^{7,17} = A_{16}^{7,15} = A_{16}^{17,15} = -0,35; A_{17}^{17,17} = A_{17}^{17,16} = A_{17}^{17,15} = \\
& = 0,35; A_{18}^{1,14} = A_{18}^{1,19} = A_{18}^{14,19} = -0,35; A_{19}^{1,14} = A_{19}^{1,18} = A_{19}^{14,18} = -0,35; \\
& A_{12}^{12,13} = A_{12}^{12,21} = A_{12}^{12,20} = 0,57; A_{13}^{12,13} = A_{13}^{13,20} = A_{13}^{13,21} = 0,4; A_{20}^{12,13} = A_{20}^{12,21} = \\
& = A_{20}^{13,21} = -0,4; A_{21}^{12,13} = A_{21}^{12,20} = A_{21}^{13,20} = -0,4; I_{12,13}^{12,20} = I_{12,13}^{12,21} = 0,71; \\
& I_{12,20}^{13,21} = I_{12,13}^{13,21} = 0,77; I_{12,21}^{13,20} = 0,74; I_{12,20}^{13,21} = I_{12,21}^{13,20} = 0,77; I_{12,20}^{13,21} = I_{12,21}^{13,20} = \\
& = 0,77; I_{13,20}^{13,21} = 0,74; I_{1,3}^{2,3} = 0,9; I_{9,10}^{10,11} = 0,9; I_{1,3}^{3,4} = I_{10,11}^{10,12} = -0,05; I_{1,3}^{3,5} = \\
& = I_{8,10}^{10,12} = 0,1; I_{2,3}^{3,4} = I_{9,10}^{10,11} = 0,07; I_{2,3}^{3,5} = I_{9,10}^{10,12} = -0,3; I_{3,4}^{3,5} = I_{10,11}^{10,12} = \\
& = 0,44; I_{1,14}^{1,19} = I_{1,14}^{14,19} = I_{1,14}^{14,18} = 0,7; I_{1,19}^{1,18} = I_{1,19}^{14,18} = 0,74; I_{1,19}^{14,19} = \\
& = 0,77; I_{1,18}^{14,19} = 0,74; I_{1,18}^{14,18} = 0,77; I_{14,19}^{14,18} = 0,74; I_{5,6}^{5,7} = 0,96; I_{5,6}^{5,8} = 0,99; \\
& I_{5,6}^{6,7} = 0,8; I_{5,6}^{7,8} = 1,02; I_{5,7}^{5,8} = I_{5,7}^{6,7} = I_{5,7}^{7,8} = 0,96; I_{5,7}^{6,8} = 1,02; I_{5,8}^{7,8} = 0,99; I_{7,17}^{17,16} = \\
& = I_{7,17}^{17,15} = I_{7,17}^{17,16} = 0,71; I_{7,16}^{17,15} = I_{7,16}^{17,16} = 0,74; I_{7,16}^{17,16} = I_{7,15}^{17,15} = I_{7,16}^{17,16} = \\
& = 0,77; I_{7,15}^{17,16} = 0,74; I_{6,7}^{7,8} = 0,75; \rho_3^{4,5} = \rho_{10}^{11,12} = 0,11; \rho_3^{1,2} = \rho_{10}^{9,8} = 0,5; \chi_{6,8}^{8,10} = \\
& = 0,03; \rho_{9,8}^{11,12} = \rho_{1,2}^{4,5} = 0,4; \chi_{5,6}^{3,5} = 0,03; \chi_{14,1}^{1,14} = 0,05; \chi_{8,7}^{7,17} = 0,05; I_{4,5}^2 \Phi_{3,5}^4 = \\
& = I_{11,12}^9 \Phi_{10}^{11,12} = 0,1; I_{4,5}^2 \Phi_{3,5}^{1,2} = I_{10,12}^9 \Phi_{10}^{9,8} = -0,1; \mu_1 = -0,66; \mu_2 = 2,7; \mu_3 = \\
& = -0,9; \mu_4 = -0,8; \mu_5 = 0,3; \mu_6 = -0,3; \mu_7 = -0,2; \mu_8 = 0,66; \mu_9 = 2,7 \\
& \mu_{10} = -0,9; \mu_{11} = -0,8; \mu_{12} = -0,3; \mu_{13,20,21} = -0,3; \mu_{14,18,19} = -0,25; \\
& \mu_{15,16,17} = -0,28; \frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} = 1,5; \frac{\partial \mu_1}{\partial q_2} = 2,7; \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2} = 8,05; \frac{\partial \mu_2}{\partial q_3} = -0,6; \frac{\partial \mu_3}{\partial q_2} = - \\
& -1,5; \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3} = -1,06; \frac{\partial \mu_3}{\partial \alpha_3^4} = 0,31; \frac{\partial \mu_4}{\partial q_4} = -2,38; \frac{\partial \mu_4}{\partial q_4} = -2,0; \frac{\partial \mu_4}{\partial \alpha_4^3} = -0,5; \frac{\partial \mu_5}{\partial q_5} = \\
& = 0,7; \frac{\partial \mu_5}{\partial \alpha_5^3} = -0,11; \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6} = -0,60; \frac{\partial \mu_7}{\partial q_7} = 0,15; \frac{\partial \mu_{13}}{\partial q_{13}} = -0,6; \frac{\partial \mu_{13}}{\partial q_{20}, \partial q_{21}} = \\
& = -0,2; \frac{\partial \mu_{13}}{\partial \alpha_{13}^{12}} = -0,7; \frac{\partial \mu_{13}}{\partial \alpha_{20}^{13}, \partial \alpha_{21}^{13}} = -0,1; \frac{\partial \mu_{14}}{\partial q_{14}} = -0,52; \frac{\partial \mu_{14}}{\partial q_{18}, \partial q_{19}} = -0,21;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \mu_{14}}{\partial \alpha_{14}^1} = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{14}}{\partial \alpha_{18}^{14}, \partial \alpha_{19}^{14}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{15}}{\partial q_{15}} = -0,94; \quad \frac{\partial \mu_{15}}{\partial q_{16}, \partial q_{17}} = -0,31; \\
& \frac{\partial \mu_{15}}{\partial \alpha_{15}^7} = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{15}}{\partial \alpha_{15}^{17}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{16}}{\partial q_{16}} = -0,94; \quad \frac{\partial \mu_{16}}{\partial q_{15}, \partial q_{17}} = -0,31; \quad \frac{\partial \mu_{16}}{\partial \alpha_{16}^7} = \\
& = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{16}}{\partial \alpha_{16}^{17}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{17}}{\partial q_{17}} = -0,94; \quad \frac{\partial \mu_{17}}{\partial q_{15}, \partial q_{16}} = -0,31; \quad \frac{\partial \mu_{17}}{\partial \alpha_{17}^7} = \\
& = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{17}}{\partial \alpha_{16}^{17}, \partial \alpha_{15}^{17}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{18}}{\partial q_{18}} = -0,52; \quad \frac{\partial \mu_{18}}{\partial q_{14}, \partial q_{19}} = -0,21; \quad \frac{\partial \mu_{18}}{\partial \alpha_{18}^1} = \\
& = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{18}}{\partial \alpha_{18}^{14}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{19}}{\partial q_{19}} = -0,52; \quad \frac{\partial \mu_{19}}{\partial q_{14}, \partial q_{18}} = -0,21; \quad \frac{\partial \mu_{19}}{\partial \alpha_{19}^1} = \\
& = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{19}}{\partial \alpha_{19}^{14}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{20}}{\partial q_{20}} = -0,6; \quad \frac{\partial \mu_{20}}{\partial q_{13}, \partial q_{21}} = -0,2; \quad \frac{\partial \mu_{20}}{\partial \alpha_{20}^{12}} = -0,7; \\
& \frac{\partial \mu_{20}}{\partial \alpha_{20}^{13}} = -0,1; \quad \frac{\partial \mu_{21}}{\partial q_{21}} = -0,6; \quad \frac{\partial \mu_{21}}{\partial q_{13}, \partial q_{20}} = -0,2; \quad \frac{\partial \mu_{21}}{\partial \alpha_{21}^{12}} = -0,7; \quad \frac{\partial \mu_{21}}{\partial \alpha_{21}^{13}} = \\
& = -0,1
\end{aligned}$$

то силовые постоянные, найденные для N-метиламида, наилучшим образом могли быть перенесены на молекулы дипептидов. В процессе расчета силовые постоянные были откорректированы.

При расчете интенсивностей [7, 8, 12] за основу взяты электрооптические параметры, полученные для простейших соединений (метиламина, ацетона и др.). Правда, большинство параметров в этих работах дано в линейных комбинациях, поэтому электрическое поле оказалось сильно обедненным. Часть производных от дипольного момента по соответствующей координате вводили в процессе расчета. Дипольные моменты связей введены без изменений (табл. 2).

Следует отметить, что ранее расчет интегральных интенсивностей указанных выше соединений приводили для изолированных молекул. Нами же исследовались спектры ассоциированных молекул. В связи с этим часть параметров претерпела значительные изменения. В табл. 2 представлены силовые постоянные и электрооптические параметры, полученные для дипептидов. Знак минус перед дипольным моментом означает, что его направление и направление вектора вдоль данной связи противоположны. В соответствии с этим определяется знак перед производной от дипольного момента по координате.

Спектр метиламида N-ацетил-L-аланина был записан на спектрофотометре UR-20 в виде таблетки, запрессованной в KBr. Спектры двух кристаллических модификаций метиламида N-ацетилглицина и его дегидропроизводных заимствованы из работы [11]. В ней подробно изложен способ получения указанных выше соединений.

Расчет проводили на ЭВМ БЭСМ-6 по программам, опубликованным в [2]. Полуширины оценивались приближенно из экспериментальных кривых.

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты и отнесения для дипептида аланина в его основной конформации (форма В), а также интегральные интенсивности и вводимые полуширины.

Полоса 3271 см^{-1} относится к валентным NH-колебаниям. Ближайшая к ней полоса, наблюдаемая у 3100 см^{-1} , появляется в результате резонансного расщепления NH-валентных и обертона $C=O$ валентных колебаний у 1650 см^{-1} , поэтому в теоретическом спектре она отсутствует. В области валентных CH-колебаний расположение частот таково,

Экспериментальные и вычисленные частоты диметил-N-ацетил-L-аланина

Экспериментальные частоты, см ⁻¹	Расчитанные частоты, см ⁻¹	Отнесения	Интенсивности, (D/Å) ²	Полширины, см ⁻¹
3270	3271	q ₁₁	5,10	70
	3271	q ₄	6,10	70
2980	2980	q ₁₅ , q ₁₇	0,34	10
	2947	q ₁₄ , q ₁₈ , q ₁₉	0,06	10
	2946	q ₁₈ , q ₁₉	0,07	10
2940	2942	q ₁₃ , q ₂₀ , q ₂₁	0,12	10
	2940	q ₂₀ , q ₂₁	0,15	10
	2939	q ₁₅ , q ₁₆ , q ₁₇	0,49	10
2880	2872	q ₁₅ , q ₁₆ , q ₁₇	1,03	10
2850	2849	q ₁₃ , q ₂₀ , q ₂₁	0,47	10
	2842	q ₆	0,43	10
2830	2825	q ₁₄ , q ₁₈ , q ₁₉	0,51	10
1650	1678	q ₉ , q ₂ , α ₁₁ ¹⁰ , α ₄ ³ , α ₁₀ ⁸ , α ₁₂ ¹⁰ , α ₁₀ ⁹	6,37	40
	1676	q ₂ , q ₉ , α ₄ ³ , α ₁₁ ¹⁰ , α ₃ ¹ , α ₅ ³	0,83	40
1560	1546	q ₁₀ , q ₃ , q ₉ , α ₁₁ ¹⁰ , α ₄ ³	1,80	30
	1541	q ₃ , q ₁₀ , q ₅ , α ₄ ³ , α ₁₁ ¹⁰	3,03	30
	1458	α ₁₆ ¹⁷ , α ₁₅ ¹⁷ , α ₁₇ ⁷ , α ₁₆ ⁷ , α ₁₅ ⁷	0,48	20
1450	1449	α ₁₈ ¹⁴ , α ₁₉ ¹⁴ , α ₁₄ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₉ ¹ , α ₄ ³	1,24	20
	1418	α ₂₀ ¹³ , α ₂₁ ¹³ , α ₁₃ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₁ ¹²	0,03	10
1415	1411	α ₂₀ ¹³ , α ₂₁ ¹³ , α ₁₃ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₁ ¹²	0,23	9
	1404	α ₁₆ ¹⁷ , α ₁₅ ¹⁷ , α ₁₅ ⁷ , α ₁₅ ⁷ , δ _{8,17} ⁷	0,40	9
	1401	α ₁₈ ¹⁴ , α ₁₉ ¹⁴ , α ₁₄ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₉ ¹	0,13	10
1380	1378	α ₁₉ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₄ ¹ , α ₁₈ ¹⁴ , α ₁₉ ¹⁴	1,02	10
	1362	q ₇ , α ₁₇ ⁷ , α ₁₆ ⁷ , α ₁₅ ⁷ , α ₁₆ ¹⁷ , α ₁₅ ¹⁷ , δ _{8,17} ⁷	0,82	10
1315	1315	q ₅ , q ₈ , q ₁ , q ₃ , α ₄ ³ , α ₆ ⁵ , α ₇ ⁵ , α ₃ ² , δ _{5,6} ^{3,5}	1,70	12
1282	1287	q ₁₀ , q ₁₂ , q ₈ , α ₁₃ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₁ ¹² , α ₂₀ ¹³ , α ₂₁ ¹³ , α ₆ ⁵ , α ₁₁ ¹⁰	0,34	5
	1276	α ₂₀ ¹³ , α ₂₁ ¹² , α ₁₃ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₁ ¹² , α ₁₁ ¹⁰	1,24	8
1260	1261	q ₇ , q ₂ , α ₇ ⁵ , α ₆ ⁵ , α ₇ ⁵ , α ₄ ³ , α ₅ ³ , δ _{8,10} ^{6,8} , δ _{5,6} ^{3,5}	2,50	8
	1234	q ₁ , q ₃ , α ₆ ⁵ , α ₇ ⁶ , α ₄ ³	0,70	30
1180	1175	q ₁₂ , q ₅ , α ₁₃ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₁ ¹² , α ₇ ⁶ , α ₁₂ ¹⁰ , α ₁₀ ⁹ , α ₁₀ ⁸	0,05	5
1160	1158	q ₅ , q ₁₂ , q ₇ , α ₇ ⁶ , α ₁₃ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₁ ¹² , δ _{5,6} ^{3,5} , δ _{8,10} ^{6,8}	2,40	25
1102	1088	q ₇ , α ₇ ⁶ , α ₈ ⁷ , α ₁₇ ⁷ , α ₁₆ ⁷	0,16	5
1060	1073	α ₁₉ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₉ ¹⁴ , α ₁₈ ¹⁴ , δ _{14,2} ¹	0,29	5
	1052	q ₈ , α ₁₅ ⁷ , α ₁₆ ⁷ , α ₁₇ ⁷ , α ₁₆ ¹⁷ , α ₁₅ ¹⁷ , α ₇ ⁶ , δ _{8,10} ^{6,8}	0,44	7
1045	1036	α ₂₁ ¹² , α ₂₀ ¹² , α ₂₀ ¹³ , α ₂₁ ¹³ , δ _{10,13} ¹²	0,38	8
1012	1011	α ₁₄ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₉ ¹ , α ₁₉ ¹⁴ , α ₁₈ ¹⁴ , α ₁₅ ⁷ , α ₁₆ ⁷ , α ₁₇ ⁷	0,22	5

Экспериментальные частоты, см ⁻¹	Расчитанные частоты, см ⁻¹	Отнесения	Интенсивности, (D/Å) ²	Полуширины, см ⁻¹
965	992	$\rho_{12}, \rho_8, \alpha_{13}^{12}, \alpha_{21}^{12}, \alpha_{20}^{12}, \alpha_{18}^1, \alpha_{19}^{14}$	0,65	10
	978	$\alpha_{17}^7, \alpha_{15}^7, \alpha_{16}^{17}, \delta_{8,10}^{6,8}, \delta_{8,17}^7, \delta_{5,6}^{3,5}$	0,12	8
920	938	$\rho_1, \alpha_{13}^{12}, \alpha_{20}^{12}, \alpha_{21}^{12}, \alpha_{16}^7, \alpha_{15}^7$	0,51	12
865	865	$\rho_8, \rho_1, \alpha_{13}^{12}, \alpha_{20}^{12}, \alpha_{21}^{12}$	0,27	20
848	—	—	—	—
	703	$\rho_{11,12}^{10}, \chi_{9,8}^{11,12}$	0,38	20
688	685	$\rho_{11,12}^{10}, \chi_{9,8}^{11,12}, \alpha_8^7, \alpha_{10}^9, \alpha_{12}^{10}$	0,24	10
632	608	$\alpha_8^5, \alpha_3^2, \rho_{9,8}^{10}, \rho_{1,2}^3$	0,04	10
598	583	$\rho_{1,2}^3, \rho_{4,5}^3, \chi_{4,5}^{1,2}, \delta_{14,2}^1$	0,0	10
	567	$\alpha_8^7, \alpha_3^2, \rho_{9,8}^{10}, \delta_{10,13}^{12}, \delta_{8,10}^{6,8}$	0,04	10
520	487	$\alpha_7^5, \alpha_{10}^8, \alpha_7^6, \alpha_6^5, \delta_{8,17}^7$	0,07	10
415	—	—	—	—
406	—	—	—	—
371	362	$\alpha_3^1, \rho_{9,8}^{10}, \rho_{11,12}^{10}$	0,28	20
347	353	$\rho_{4,5}^3, \chi_{4,5}^{1,2}, \rho_{1,2}^3, \delta_{5,6}^{3,5}, \alpha_7^5, \alpha_8^5$	0,37	20
293	296	$\rho_{4,5}^3, \chi_{4,5}^{1,2}, \rho_{1,2}^3, \delta_{14,2}^1$	0,10	10
254	264	$\rho_{4,5}^3, \chi_{4,5}^{1,2}, \rho_{1,2}^3, \delta_{14,2}^1$	0,59	10
	242	$\chi_{4,5}^{1,2}, \delta_{5,6}^{3,5}$	0,15	10
	193	$\delta_{10,13}^{12}, \rho_{11,12}^{10}, \alpha_8^7$	0,02	10
152	158	$\delta_{10,13}^{12}, \rho_{11,12}^{10}, \delta_{8,10}^{6,8}$	0,10	10
	147	$\delta_{10,13}^{12}, \delta_{14,2}^1, \delta_{8,17}^7$	0,06	10
	136	$\delta_{8,17}^7$	0,01	10
	134	$\delta_{14,2}^1, \delta_{8,17}^7$	0,01	10
93	87	$\rho_{11,12}^{10}, \rho_{4,5}^3, \chi_{9,8}^{11,12}$	0,12	15
77	70	$\rho_{11,12}^{10}$	0,10	20
29	29	$\delta_{8,10}^{6,8}$	0,12	50
	24	$\delta_{5,6}^{3,5}, \delta_{8,10}^{6,8}$	0,39	50

что в наиболее высокочастотной области лежат полосы группы C—CH₃, затем групп C(O)—CH₃ и N—CH₃; то несколько не совпадает с данными, полученными для метиламина.

Сложными по форме являются основные частоты в области 1500—1700 см⁻¹ (так называемые полосы амид I и амид II). Помимо валентных C=O, O—N, деформационных NH-колебаний, определенный вклад вносят деформационные скелетные колебания пептидной группы. Область 1460—1300 см⁻¹ является областью деформационных колебаний различных метильных групп, 1300—1200 см⁻¹ — областью C^αH и NH деформационных колебаний, а также валентных колебаний связей, образующих скелет молекулы (так называемая амид III полоса). Деформа-

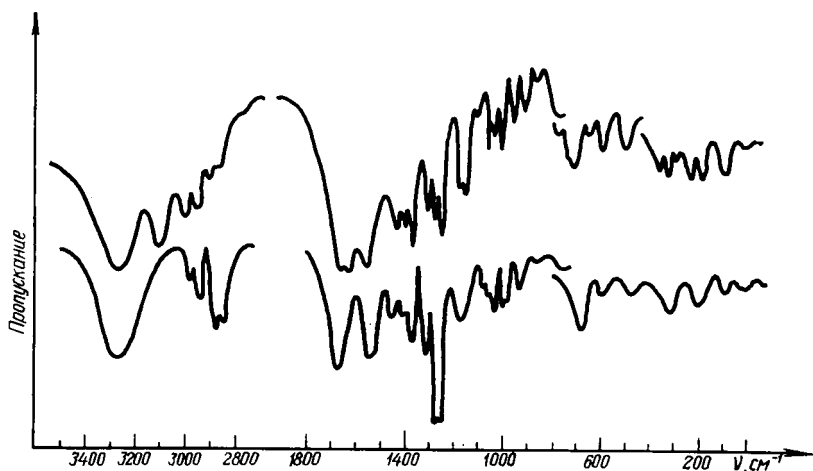


Рис. 4. Экспериментальный (вверху) и рассчитанный (внизу) спектр метиламида N-ацетил-L-аланина.

сионные колебания метильной группы при азоте лежат ниже 1200 см^{-1} . Ниже 1100 см^{-1} расположены полосы, связанные с колебаниями различных метильных групп, а ниже 700 см^{-1} — неплоские и деформационные скелетные колебания.

На рис. 4 представлены экспериментальная и теоретическая кривые димера аланина, а на рис. 5 — теоретические спектры трех конформаций его, соответствующие минимумам потенциальной энергии в областях В, R, L. Углы внутреннего вращения ϕ и ψ заимствованы из работы [3].

Как видно из рис. 4, наибольшее различие в спектре наблюдается в областях $1100\text{—}900 \text{ см}^{-1}$ и $500\text{—}200 \text{ см}^{-1}$, то есть в конформационно-чувствительных областях. Если сопоставить эти спектры с экспериментальным, в котором проявляется преимущественно форма В, то можно предположить присутствие в образце других конформеров. Следует, однако, отметить, что изолированных полос, характеризующих каждую конформацию, в спектрах нет. Поэтому определение той или иной конформации по экспериментальному спектру в смеси изомеров затруднительно.

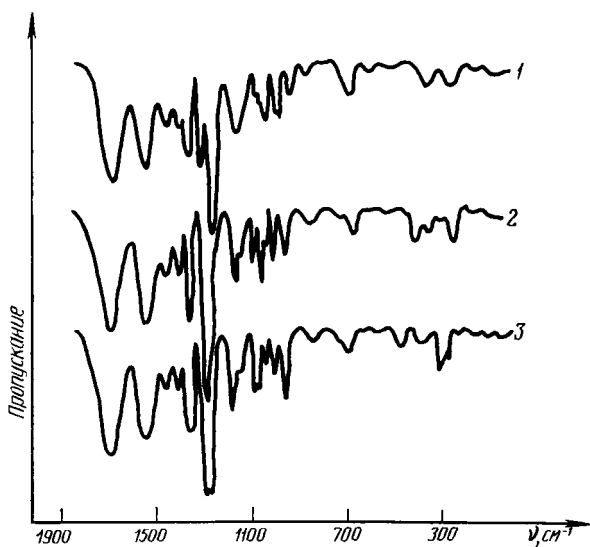


Рис. 5. Теоретические кривые спектров поглощения трех конформаций дипептида аланина.

1 — В; 2 — R; 3 — L.

В табл. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты метиламида- N -ацетиглицина, а также значения интенсивностей и вводимых полуширин.

Полоса 3295 см^{-1} относится к валентным NH-колебаниям. Область $3000\text{—}2800 \text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным CH-колебаниям, причем наиболее высокочастотные полосы относятся к колебаниям группы N—CH₃, затем C(O)—CH₃ и, наконец, к CH₂. Частоты 1669 и 1659 см^{-1} являются преимущественно валентными C=O колебаниями, но в них принимают участие валентные C—N и деформа-

Экспериментальные и вычисленные частоты диметил-N-ацетилглицина

Экспериментальные частоты, см ⁻¹	Расчитанные частоты, см ⁻¹	Отнесения	Интенсивности, (D/Å) ²	Полуширины, см ⁻¹
3295	3296	q ₄	4,17	60
	3295	q ₁₁	7,62	60
2990	3019	q ₁₄ , q ₁₅	0,13	10
2969	2971	q ₁₃ , q ₁₄ , q ₁₅	0,15	10
	2966	q ₁₆ , q ₁₇ , q ₁₈	0,06	10
	2965	q ₁₇ , q ₁₈	0,07	10
2941	2932	q ₁₃ , q ₁₄ , q ₁₅	0,67	10
2905	2896	q ₆ , q ₇	0,08	12
2851	2843	q ₁₆ , q ₁₇ , q ₁₈	0,51	10
2805	2820	q ₆ , q ₇	0,89	12
1651	1669	q ₂ , q ₃ , q ₁ , α ₄ ³ , α ₃ ¹ , α ₃ ² , α ₅ ³	4,64	35
1641	1659	q ₉ , q ₁₀ , q ₈ , α ₁₁ ¹⁰ , α ₁₀ ⁸ , α ₁₂ ¹⁰ , α ₁₀ ⁹	3,25	35
1561	1557	q ₃ , q ₅ , q ₂ , α ₄ ³ , α ₁₆ ¹ , α ₇ ⁵	3,04	30
	1549	q ₁₀ , q ₉ , q ₁₂ , α ₁₁ ¹⁰	3,63	30
1439	1442	α ₁₈ ¹⁶ , α ₁₇ ¹⁶ , α ₁₆ ¹	0,91	10
1424	1429	α ₇ ⁶ , α ₆ ⁵ , α ₇ ⁵ , δ _{8,10} ^{6,8} , δ _{5,6} ^{3,5}	0,30	4
	1422	α ₁₄ ¹³ , α ₁₅ ¹³ , α ₁₃ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₇ ⁶	0,03	4
1414	1414	α ₁₅ ¹³ , α ₁₄ ¹³ , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , δ _{10,13} ¹²	1,06	5
	1376	α ₁₈ ¹⁶ , α ₁₇ ¹⁶ , α ₁₈ ¹ , α ₁₇ ¹ , δ _{16,2} ¹	0,18	9
	1365	α ₁₈ ¹ , α ₁₇ ¹ , α ₁₈ ¹⁶ , α ₁₇ ¹⁶ , α ₁₆ ¹ , α ₇ ⁶ , α ₇ ⁸	0,56	15
1376	1357	q ₅ , α ₇ ⁵ , α ₁₆ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₉ ¹ , α ₁₈ ¹⁶ , α ₁₇ ¹⁶	1,77	16
1304	1306	q ₅ , q ₁₀ , q ₁ , q ₂ , α ₆ ⁵ , α ₇ ⁶ , α ₇ ⁸ , α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹²	0,37	8
	1300	α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₁₄ ¹³ , α ₁₅ ¹³	0,67	13
1286	1281	q ₈ , q ₉ , q ₁₀ , α ₁₄ ¹³ , α ₁₅ ¹³ , α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₁₁ ¹⁰	3,37	20
1258	1243	q ₈ , q ₁ , q ₃ , α ₆ ⁵ , α ₇ ⁵ , α ₈ ⁵ , α ₇ ⁶ , α ₈ ⁷ , δ _{5,6} ^{3,5} , δ _{8,10} ^{6,8}	0,84	5
	1170	q ₁₂ , q ₁₅ , α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₈ ⁷ , α ₁₀ ⁹ , α ₁₀ ⁸ , α ₁₂ ¹⁰	0,21	10
1163	1150	q ₅ , α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₁₄ ¹³ , α ₁₅ ¹³ , α ₃ ¹ , α ₈ ⁷ , α ₁₂ ¹⁰	1,50	20
1127	—	—	—	—
	1062	α ₁₈ ¹ , α ₁₇ ¹ , α ₁₈ ¹⁶ , α ₁₇ ¹⁶ , δ _{16,2} ¹ , ρ _{1,2} ³	0,15	8
1044	1044	q ₁ , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₁₆ ¹ , α ₈ ⁷ , δ _{5,6} ^{3,5} , δ _{10,13} ¹² , ρ _{11,12} ¹⁰ , ρ _{9,8} ¹⁰	0,43	10
1029	1026	α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₁₄ ¹³ , α ₁₅ ¹³ , ρ _{9,8} ¹⁰ , δ _{10,13} ¹²	0,48	5
	1009	q ₈ , q ₁₂ , α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₅ ³ , α ₁₆ ¹	0,92	12
994	977	q ₁ , q ₅ , α ₁₆ ¹ , α ₁₈ ¹ , α ₁₇ ¹ , α ₁₃ ¹² , α ₁₅ ¹²	0,28	10
910	897	q ₈ , α ₁₃ ¹² , α ₁₄ ¹² , α ₁₅ ¹² , ρ _{11,12} ¹⁰ , ρ _{9,8} ¹⁰	0,18	4
877	883	q ₁ , q ₈ , α ₁₃ ¹² , α ₁₅ ¹² , α ₈ ⁷ , δ _{5,6} ^{3,5} , ρ _{11,12} ¹⁰ , ρ _{9,8} ¹⁰	0,30	4
750	758	ρ _{11,12} ¹⁰ , δ _{5,6} ^{3,5} , χ _{9,8} ^{11,12} , δ _{8,10} ^{6,8} , α ₆ ⁵ , α ₈ ⁵	0,54	15

Экспериментальные частоты, см ⁻¹	Расчетанные частоты, см ⁻¹	Отнесения	Интенсивности, (D/Å) ²	Полуширины, см ⁻¹
720	724	$\rho_{4,5}^3, \rho_{11,12}^{10}, \chi_{4,5}^{1,2}$	0,85	15
	687	$\rho_{11,12}^{10}, \chi_{9,8}^{11,12}, \chi_{4,5}^{1,2}, \alpha_{10}^9, \alpha_{12}^{10}, \alpha_8^5, \rho_{4,5}^3$	0,13	12
641	656	$\alpha_3^1, \alpha_4^3, \rho_{11,12}^{10}, \delta_{5,6}^{3,5}$	0,02	5
602	599	$\rho_{1,2}^3, \delta_{16,2}^1, \delta_{5,6}^{3,5}$	0,10	5
570	556	$\rho_{9,8}^{10}, \delta_{8,10}^{6,8}, \chi_{9,8}^{11,12}, \delta_{10,13}^{12}$	0,05	5
481	455	$\delta_{8,10}^{6,8}, \rho_{9,8}^{10}, \alpha_3^1, \chi_{4,5}^{1,2}$	0,21	5
382	381	$\delta_{5,6}^{3,5}, \delta_{8,10}^{6,8}, \alpha_{10}^8$	0,33	8
333	289	$\alpha_8^5, \rho_{4,5}^3, \delta_{16,2}^1$	0,17	10
289	259	$\delta_{5,6}^{3,5}, \delta_{8,10}^{6,8}, \alpha_{12}^{10}$	0,23	15
187	221	$\rho_{4,5}^3, \delta_{8,10}^{6,8}$	0,15	15
130	158	$\delta_{10,13}^{12}$	0,03	5
	108	$\delta_{16,2}^1, \rho_{11,12}^{10}, \delta_{10,13}^{12}$	0,02	10
	99	$\delta_{16,2}^1, \delta_{10,13}^{12}$	0,00	10
	61	$\rho_{4,5}^3, \delta_{5,6}^{3,5}$	0,14	10
	43	$\delta_{8,10}^{6,8}$	0,10	10
	30	$\delta_{5,6}^{3,5}, \delta_{8,10}^{6,8}$	0,43	50

ционные NH-колебания. Указанные частоты относятся к разным пептидным группам, их колебания независимы друг от друга и не перемешиваются. То же самое можно сказать о полосах 1557 и 1549 см⁻¹, принадлежащих к C'—N и C^α—N валентным и NH деформационным колебаниям.

Область 1500—1200 см⁻¹ характеризуется не только деформационными колебаниями метильных и метиленовой групп, но и так называемой полосой амид III. К ней относятся не только валентные C'—N, но и C^α—N, C=O, C—C. У 1350 см⁻¹ накладываются и другие частоты, то есть имеет место случайное вырождение. Мы отнесли полосы 1376, 1365, 1357 см⁻¹ к деформационным колебаниям метильных и метиленовой групп, а полосы 1306, 1281, 1243 см⁻¹ — к амид III. Последние являются смешанными с деформационными C—C—N и N—C—N колебаниями. Область 1200—800 см⁻¹ является областью деформационных колебаний концевых групп, а также валентных скелетных и деформационных скелетных колебаний. Ниже 800 см⁻¹ лежат всевозможные неплоские колебания и скелетные деформационные. Так, 758, 724 и 687 см⁻¹ — выход из плоскости NH-связей, 599 и 556 см⁻¹ — выход из плоскости C—O связей. Здесь наблюдается поглощение крутильных колебаний пептидной группы, сюда относятся изгибы и кручения скелета и др.

Сравнивая экспериментальные спектры двух конформаций дипептида глицина (рис. 6), можно заметить, что сильные изменения претерпевают полосы в области 1700—1500 см⁻¹, связанные с валентными C—O, C—N и деформационными NH-колебаниями. Уменьшена интенсивность у 1650 см⁻¹, проявилось несколько максимумов, а полоса 1550 см⁻¹ увеличилась по ширине и интенсивности. Очевидно, эти изменения вызваны

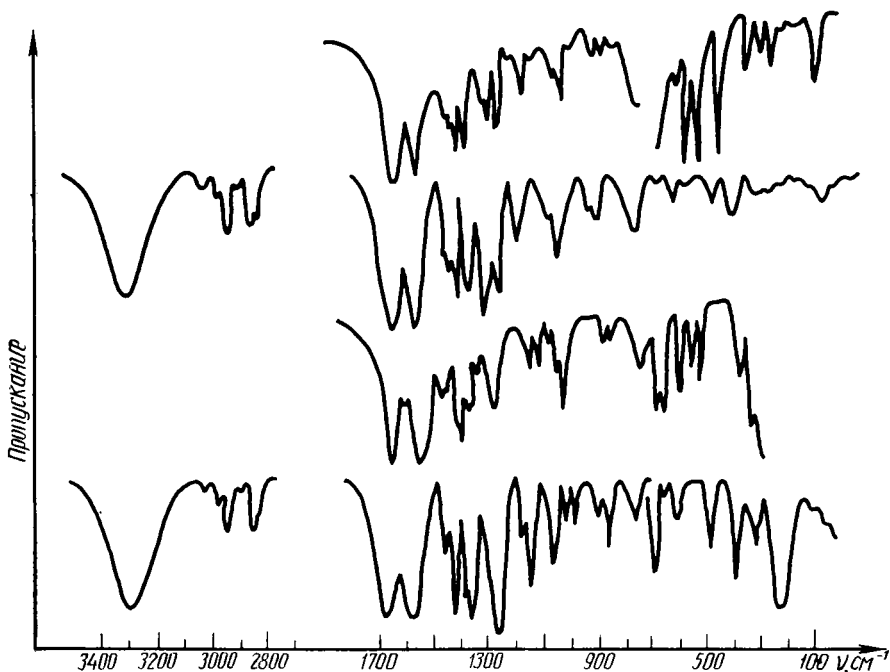


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные спектры дипептида глицина двух конформаций.
B — вверху; R — внизу.

разным характером водородной связи в двух конформациях, в двух кристаллических модификациях. Поскольку нами эти конформации рассчитывались с неизменными силовыми постоянными и электрооптическими параметрами, то в теоретическом спектре изменения, вызванные лишь кинематикой, невелики.

Деформационные колебания CH_2 -группы в глицине (R) — 1429 см^{-1} несколько выше, чем в глицине (B), а $\text{N}-\text{CH}_3$ — ниже (1403 вместо 1414 см^{-1}). Полоса амид III (1306 и 1281 см^{-1}) в глицине (R) смещается в сторону более низких частот (1276 и 1251 см^{-1}).

Легко заметить, что в основной области частоты двух изомеров близки и сдвиги незначительны. В большей степени меняются их интенсивности. Максимальные различия наблюдаются в области ниже 700 см^{-1} . В глицине (B) имеются три полосы — 602 , 570 и 481 см^{-1} , а в глицине (R) им соответствуют частоты 597 , 550 и 520 см^{-1} . В рассчитанном спектре глицина (B) полоса 455 см^{-1} (ей соответствует экспериментальная 481 см^{-1}) смещается к 487 см^{-1} в глицине (R), которая отнесена к 520 см^{-1} в эксперименте. Эта полоса может служить спектральным признаком данной конформации глицина.

Таким образом, в отдельных случаях возможно определение той или иной конформации в смеси изомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М., «Наука», 1977.
2. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Смирнов В. И. Программы для расчета колебательных спектров молекул, деп. 1055—74. М., ВИНТИ, 1974.
3. Попов Е. М., Липкин Г. М., Архипова С. Ф., Дашевский В. Г. Теоретическое исследование конформаций метиламинов N-ацетилглицина, N-ацетил-L-аланина, N-ацетил-L-валина и N-ацетил-L-пролина. «Молек. биол.», 1968, т. 2, с. 622—630.
4. Попов Е. М., Коган Г. А., Стручкова М. И., Желтова В. Н. Колебательные спектры и силовые поля метилформиата и метилацетата. «ЖСХ», 1971, т. 12, с. 61—66.
5. Попов Е. М., Желтова В. Н., Коган Г. А. Колебательные

спектры и силовые поля метиламина, диметиламина и триметиламина. «ЖСХ», 1969, т. 10, с. 1119—1122. — 6. Попов Е. М., Желтова В. Н., Коган Г. А. Колебательные спектры и силовые поля простейших амидов. «ЖСХ», 1970, т. 11, с. 1053—1060. — 7. Попов Е. М., Желтова В. Н. Электрическое поле формамида. «ЖПС», т. 14, с. 122—128, 1971. — 8. Попов Е. М., Желтова В. Н. Электрооптические параметры и интенсивности ИК полос поглощения. «ЖПС», 1970, т. 13,

с. 1046—1052. — 9. Arnott S., Wonacott A. "J. Mol. Biol.", 1966, vol. 21, p. 371—383. — 10. Ichikawa T., Iitaka. "Acta crystallographica", 1969, vol. 25B, p. 1824—1837. — 11. Y. Koyama, Shimanouchi T. "Biopol.", 1968, vol. 6, p. 1037—1076. — 12. Попов Е. М., Желтова В. Н. "J. Mol. Struct.", 1971, vol. 10, p. 221—228.

Статья поступила 4 октября 1978 г.

SUMMARY

The calculation of spectral curve of distribution of the coefficient of absorption of dipeptides and some deuterium-derivatives has been made in order to obtain the parameters which are necessary for the theoretical analysis of polymer spectra and for finding the sensibility of infrared spectroscopy to isomery. The comparison of dimers with different amino acid residues allows to make a conclusion about the effect of the side radical on the skeleton oscillation of peptide groups.