



УДК 542.934

Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета

Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Дроздова Е.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 10.04.2012 г.

Аннотация

С использованием программы Gaussian03 методом MP2 в базе 6-31G+(d) выполнен квантово-химический расчет ИК спектров водных растворов глицина в формах цвиттериона, катиона и аниона. Учет среды проведен с использованием модели сольватации поляризационного 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, глицин, безэталонный структурно-групповой анализ, квантово-химическое моделирование, Gaussian03

Quantum-chemical calculations of IR spectra of aqueous solutions of glycine in the zwitterionic, cation and anion forms is made by using the program Gaussian03 method MP2 in the basis 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, glycine, standardless structural-group analysis, quantum-chemical simulation, Gaussian03

Введение

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 [1–19]. Существенную помощь при анализе структуры и ИК спектров аминокислот оказывает 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. Было выяснено [12–14], что цвиттерионная форма системы глицин +1 молекула воды неустойчива, и оптимизация геометрии всегда ведет к нейтральной форме, а цвиттерионные формы систем глицина с двумя и тремя молекулами воды существуют, но они менее стабильны, чем нейтральные формы тех же самых комплексов. Для глицина с 4 и 5 молекулами воды доказана более высокая устойчивость цвиттерионных форм. Лишь небольшое число работ посвящено получению подробного отнесения полос в ИК спектрах аминокислот путем сравнения экспериментальных спектров с *ab initio*

вычислениями. В [15] проведен учет ангармонических эффектов в ИК, КР и оптически активном КР спектрах цвиттер-ионов аланина и пролина с использованием 25 квантово-химических методов в базисе 6-31G(d,p), однако авторы не получили хорошего согласования теоретических и экспериментальных спектров. В [16] проведен колебательный анализ водных растворов цвиттер-ионов глицина и аланина методами HF, DFT и MP2 в базисе 6-31G(d,p), растворитель учитывался эллипсоидальной полостью с помощью мультипольного разложения до 6 порядка, и также не получено достаточно хорошего согласования теории и эксперимента. В [17] выполнен квантовохимический расчет структуры и ИК спектра цвиттерионов глицина и лейцина, гидратированных 12 молекулами воды методом B3LYP/6-31++G. Показано, что из двенадцати молекул воды, восемь расположены с одной стороны и четыре с другой стороны скелета для каждой аминокислоты. Первая гидратная оболочка исследуемых аминокислот содержит восемь молекул воды. Четыре молекулы принадлежат второй гидратной оболочке, образуя Н-связи с молекулами воды первой оболочки. Авторы данной работы не получили хорошего согласования теоретических и экспериментальных частот ИК спектров как для глицина, так и для лейцина, однако проведение квантово-химического расчета облегчило выполнение отнесения полос в экспериментальных ИК спектрах. Авторы считают, что для большинства аминокислот теоретические исследования колебательных свойств в водной среде все еще недостаточно представлены в литературе. В [18] выполнено исследование структуры и колебательных спектров цвиттериона глицина и лейцина с использованием более точного базиса B3LYP/cc-pVDZ в водном растворе и в кристаллической фазе. Для водного раствора было установлено, что удовлетворительное согласование теоретических ИК и рамановских спектров с экспериментом имеет место, если явно учитывать 5 молекул воды в первой гидратной оболочке в совокупности с моделью сольватации IEF-PCM. Расчет кристаллической фазы осуществлялся с использованием функционалов PW91 или PBE. Теоретические структуры, ИК и рамановские спектры кристаллической фазы находятся в хорошем соответствии с экспериментальными. Выполненные авторами отнесения полос показывают, что в области, меньшей 1700 см^{-1} , колебания не являются локальными, а затрагивают не одну функциональную группу, связь или угол, а несколько или все атомы аминокислоты. В [19] 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 5 и 12 молекулами воды, авторы сделали вывод, что результаты расчета для этих системы различаются незначительно, поэтому модель с 5 молекулами воды признана достаточной для проведения анализа. В подавляющем большинстве исследований аминокислот методами квантовой химии изучены цвиттерионные формы аминокислот.

Теоретическая часть

Компьютерный эксперимент

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ теоретических ИК спектров катиона, цвиттериона и аниона глицина. Расчет проводили с использованием программы Gaussian03 [20,21] 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 вычленил 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). Работы по расчету ионных форм глицина с использованием данной модели авторами неизвестны. 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 совпадение 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 [22] и Tortonda и др. [23] 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 глицина [24] и L-аланина [25], 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 2.51 Å. Кроме того, рассчитанные методами квантовой химии теоретические значения энтальпий гидратации катиона глицина в модели MP2/6-31G+(d) прекрасно совпадают с экспериментальными [26].

Известно, что квантово-химические расчеты предсказывают ИК-спектры с систематической ошибкой, для устранения которой используются масштабирующие множители [27]. В настоящей работе для частот колебаний в области, меньшей 1800 cm^{-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 cm^{-1} , у аминокислот колебаний нет. Вместо этого появляется полоса вблизи 3070 cm^{-1} [5, 6, 28], которая предположительно обусловлена группой NH_3^+ 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 глицина

Расчитанные частоты колебаний цвиттериона, катиона и аниона глицина и отнесение полос в области частот, больших 870 см^{-1} представлены в таблице. Отнесение полос в ИК-спектрах проводилось на основании анализа формы колебания, соответствующего определенной частоте и расчитанных 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, $\delta, \rho, \omega, \tau$ - деформационные колебания (ножничное, маятниковое, веерное, крутильное, соответственно). В столбце 7 таблицы 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 (депротонирования) 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 крутильным. Если какая-либо форма аминокислоты имеет особенности, это отмечено в соответствующем столбце под численным значением частоты. Например, полоса 6 для катиона глицина, кроме колебаний, указанных в столбце 7 включает деформационное ножничное колебание δ_{OH} и т.п.

Таблица. Теоретические и экспериментальные частоты колебаний цвиттериона, катиона и аниона глицина, см^{-1} .

№	Цвиттерион			Катион	Анион	Отнесение полос
	расчет	экспер. [17]	относит. ошибка, %	расчет	расчет	
1	2	3	4	5	6	7
1	874 ₍₆₁₎	897	2.6	863 ₍₂₀₎	878 ₍₁₄₅₎	$\nu_{\text{C-C}}, \delta_{\text{CO}_2} (\delta_{\text{COOH}}), \rho_{\text{NH}_3} (\omega_{\text{NH}_2})$
2	885 ₍₄₁₎	929	4.7	887 ₍₄₂₎	920 ₍₂₎	$\rho_{\text{CH}_2}, \rho_{\text{NH}_3} (\tau_{\text{NH}_2})$
3	-	-	-	-	988 ₍₂₁₈₎	$\omega_{\text{NH}_2}, \nu_{\text{CO}_2}^s, \nu_{\text{C-C}}$
4	1018 ₍₁₁₎	1033	1.5	1044 ₍₃₃₎	1137 ₍₂₀₎	$\nu_{\text{C-N}}, \rho_{\text{CH}_2}, \rho_{\text{NH}_3}, \delta_{\text{CCN}}$
5	1087 ₍₉₎	-	-	1104 ₍₈₎	1169 ₍₁₎	$\tau_{\text{CH}_2}, \rho_{\text{NH}_3} (\tau_{\text{NH}_2})$
6	1091 ₍₅₄₎	1130	3.5	1112 ₍₃₃₎ + δ_{OH}	-	$\nu_{\text{C-N}}, \omega_{\text{CH}_2}, \rho_{\text{NH}_3} (\omega_{\text{NH}_2}), \delta_{\text{CCN}}$
7	-	-	-	1209 ₍₆₉₎	-	δ_{OH}
8	-	-	-	1291 ₍₅₉₁₎	-	$\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{OH}}, \omega_{\text{CH}_2}, \delta_{\text{C-C=O}}$
9	1325 ₍₁₆₎	-	-	1334 ₍₁₅₎	1376 _(0,4)	$\tau_{\text{CH}_2}, \rho_{\text{NH}_3}, \tau_{\text{NH}_2}$
10	1343 ₍₁₄₉₎	1332	0.8	-	1330 ₍₁₉₉₎	$\omega_{\text{CH}_2}, \nu_{\text{CO}_2}^s$
11	1413 ₍₁₅₇₎	1413	0.0	1441 ₍₁₄₄₎	1406 ₍₁₈₄₎	$\nu_{\text{CO}_2}^s (\nu_{\text{CO}} + \delta_{\text{OH}}), \nu_{\text{C-C}}, \rho_{\text{NH}_3} (\delta_{\text{NH}_2}), \omega_{\text{CH}_2}$

Таблица (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
12	1486 ₍₂₀₎	1444	2.9	1478 ₍₃₇₎	1481 ₍₆₀₎	δ_{CH_2}
13	1507 ₍₃₂₆₎	1510	0.2	1523 ₍₂₂₈₎		$\delta_{\text{NH}_3}^s$
14	1599 ₍₇₄₈₎ + $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$	1599	0.0	-	1535 ₍₁₂₄₇₎ + δ_{CH_2}	$\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}, \delta_{\text{CCN}}$
15	1605 ₍₂₁₂₎	-	-	1604 ₍₉₀₎	-	$\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$
16	1626 ₍₃₇₈₎	1637	0.7	1612 ₍₆₄₎	1660 ₍₈₁₎	$\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}, \delta_{\text{NH}_2}$
17	-	-	-	1766 ₍₄₆₀₎	-	$\nu_{\text{C=O}}, \delta_{\text{OH}}, \delta_{\text{CCO}}$
18	2838/ 3084 ₍₃₎	-	-	2810/ 3054 ₍₉₎	2808/ 3046 ₍₃₄₎	$\nu_{\text{CH}_2}^s$
19	-	-	-	2772/ 3012 ₍₅₂₆₎	-	ν_{OH}
20	2900/ 3151 ₍₀₎	-	-	2878/ 3127 ₍₉₎	2856/ 3099 ₍₂₀₎	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
21	2990/ 3249 ₍₁₃₀₎	-	-	2962/ 3219 ₍₁₃₆₎	3099/ 3363 ₍₁₇₎	$\nu_{\text{NH}_3(\text{NH}_2)}^s$
22	3058/ 3322 ₍₂₃₅₎	-	-	3024/ 3286 ₍₂₉₂₎	3178/ 3448 ₍₄₂₎	$\nu_{\text{NH}_3(\text{NH}_2)}^{\text{as}}$
23	3065/ 3330 ₍₂₄₉₎	3064[28]	-	3028/ 3291 ₍₂₉₇₎	-	$\nu_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$

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 [17], кроме последней строки, № 23, взятого из работы [28].

По данным расчета в теоретических ИК-спектрах цвиттериона, катиона и аниона глицина имеют место следующие полосы (нумерация полос соответствует 1 столбцу таблицы):

1. Область 863–878 см⁻¹. Анализ формы колебаний показал, что колебание в данной области является сложным, включающим валентные колебания С–С связи скелета и деформационные колебания карбоксильной (карбоксилатной) и аминогрупп всех форм аминокислоты. Для карбоксильной (карбоксилатной) групп данное колебание является ножничным - δ_{CO_2} (цвиттер-ион и анион) и δ_{COOH} (катион). Деформационные колебания аминогруппы являются маятниковыми ρ_{NH_3} (цвиттер-ион и катион) и веерным ω_{NH_2} (анион). Частота несущественно меняется при переходе от одной формы к другой. Однако интенсивность данной полосы для аниона существенно выше, чем для катиона и цвиттериона.

2. Область 885–930 см⁻¹. Это область деформационных колебаний, в которых принимают участие метиленовая и аминогруппа всех форм аминокислоты. Деформационные колебания метиленовой и NH₃-групп цвиттериона и катиона являются маятниковыми. Деформационное колебание NH₂-группы аниона является крутильным. Частота данной полосы для аниона существенно отличается от частот соответствующих полос цвиттериона и катиона, близких по величине. Интенсивность данной полосы для аниона очень мала.

3. Колебание 988 см^{-1} аниона глицина. По данным расчета такое колебание имеет место только для формы аниона аминокислоты. Это обусловлено тем, что только у аниона имеются COO^- и NH_2 -группа, колебания которых (ω_{NH_2} и $\nu_{\text{CO}_2}^s$) вносят вклад в данную полосу. Кроме указанных в данную полосу вносит вклад валентное колебание $\text{C}-\text{C}$ связи скелета. Колебание достаточно интенсивно.

4. В область 4, лежащую для исследуемых форм в широком интервале $1018\text{--}1137\text{ см}^{-1}$, основной вклад вносит валентное колебание $\text{C}-\text{N}$ связи. Дополнительно к указанному, но в меньшей мере, в данные полосы вносят вклад деформационные колебания метильной и аминогрупп. Для цвиттериона и катиона глицина колебания NH_3 -группы являются маятниковыми, а для метиленовой группы - веерными. Для аниона колебания NH_2 -группы являются веерными, а колебания CH_2 группы отсутствуют. Частоты исследуемых форм в области 4 существенно отличаются по величине и увеличиваются в ряду цвиттерион – катион - анион, однако их интенсивности достаточно малы.

5. В области $1087\text{--}1169\text{ см}^{-1}$, перекрывающейся с областями полос 4 и 6, лежат деформационные колебания метиленовой и аминогрупп. Для метиленовой группы всех форм и NH_2 -группы аниона колебания являются крутильными, а для NH_3 -групп катиона и цвиттериона – маятниковыми. Изменение частот колебаний при переходе от одной формы к другой существенно, но интенсивности полос очень малы.

6. Область 6 является областью валентных колебаний связи $\text{C}-\text{N}$ и деформационных колебаний CCN , CH_2 и NH_3 групп цвиттериона и катиона. Для аниона полоса, обусловленная такой формой колебаний, отсутствует. В отличие от полосы 4 все перечисленные колебания обладают сопоставимыми по величине амплитудами, и нет колебания, вносящего в полосу 6 основной вклад.

7, 8. Область $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. В этой области лежат две полосы, обусловленные колебаниями карбоксильной группы катиона и, как известно, это область идентификации катиона глицина. Менее интенсивная полоса 1209 см^{-1} обусловлена деформационными OH -колебаниями. Очень интенсивная полоса 1291 см^{-1} обусловлена не только валентными $\text{C}-\text{O}$ колебаниями и деформационными OH -колебаниями, как принято в литературе, вклад в нее дают также веерные колебания CH_2 группы.

9. Слабоинтенсивные полосы 1325 см^{-1} (цвиттерион), 1334 см^{-1} (катион) и 1376 см^{-1} (анион), также как полоса 5, обусловлены деформационным колебанием метиленовой и аминогрупп. Колебание метиленовой группы всех форм и NH_2 группы аниона является крутильным. Колебание NH_3 -группы цвиттериона и катиона - маятниковым.

10. В интенсивные полосы 1343 см^{-1} (цвиттерион) и 1330 см^{-1} (анион) дает вклад симметричное валентное колебание карбоксилатной группы COO^- , поэтому это колебание не наблюдается в спектре катиона. Помимо указанного в данные полосы дает вклад веерное колебание CH_2 группы. Частоты полос цвиттериона и аниона близки между собой. Однако спектры цвиттериона и аниона справа и слева от данной полосы различны: в низкочастотной области для аниона имеется интенсивная полоса 3, отсутствующая для цвиттериона, высокочастотная область обсуждается ниже.

11. Колебание в области $1406\text{--}1441\text{ см}^{-1}$ затрагивает все атомы всех форм глицина. Это область валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ связи, карбоксильной (карбоксилатной) групп и деформационных колебаний аминогруппы. Увеличение частоты колебаний имеет место в ряду анион \rightarrow цвиттерион \rightarrow катион. Частота

колебаний катиона достаточно отличается от частот колебаний аниона и цвиттериона в данной области, что обусловлено наличием карбоксильной группы у катиона и карбоксилатной группы для форм цвиттериона и аниона. Колебание достаточно интенсивно, частоты максимумов полос цвиттериона и аниона близки.

Последующие полосы соответствуют локальным колебаниям, т.е. затрагивают атомы одной группы и не затрагивают атомы остальных групп.

12. Область $1478\text{--}1481\text{ см}^{-1}$ - область ножничных деформационных колебаний метиленовой группы CH_2 . Сдвиг частоты при переходе от одной формы к другой практически отсутствует, колебание слабо интенсивно.

13. Область $1507\text{--}1523\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектре цвиттериона и катиона, обусловлена деформационными симметричными ножничными колебаниями NH_3 группы. Полоса катиона на 15 см^{-1} сдвинута относительно цвиттериона в высокочастотную область, и в полтора раза менее интенсивна.

14. Область $1535\text{--}1599\text{ см}^{-1}$ присутствует в спектре цвиттериона и аниона. Это самые интенсивные полосы в ИК-спектре указанных форм глицина, обусловленные валентными асимметричными колебаниями карбоксилатной группы CO_2^- . Полосы сдвинуты относительно друг друга на 64 см^{-1} , т.е. данная область является самой надежной при идентификации цвиттериона и аниона аминокислоты, что известно из литературных данных. Кроме $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$ в данную полосу дают вклад деформационные ножничные колебания угла CCN для обеих форм, аминогруппы для цвиттериона и метиленовой группы для аниона.

15,16. Область $1604\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ является областью деформационных ножничных колебаний аминогрупп NH_2 и NH_3 . Для NH_3 группы (цвиттерион, катион) данные колебания являются асимметричными и имеется две достаточно близко расположенные полосы $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ и $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{r-as}}$, аналогично аммиаку. Для NH_2 группы имеет место одно колебание, существенно сдвинутое в область высоких частот относительно полос $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ и $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{r-as}}$. Интенсивность данных колебаний цвиттериона намного выше, чем для катиона и аниона.

17. Валентное колебание двойной связи $\text{C}=\text{O}$ достаточно интенсивно и, согласно данным расчета, имеет максимум при 1766 см^{-1} . Данная полоса присутствует только в спектре катиона, хорошо обособлена от других полос. Помимо $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в данную полосу вносят вклад деформационные OH и CCO колебания глицина.

18-23. Область со значениями частот выше 2700 см^{-1} - область валентных OH , CN и NH колебаний. В данной области по причине, указанной выше, мы приводим рассчитанные частоты ИК-спектра с двумя масштабирующими множителями (0.9065 и 0.985). Частоты с данными масштабирующими множителями записаны в таблице через дробную черту, соответственно. Полосы 18 и 20, обусловленные колебаниями CH_2 группы, существенно отличаются по величине для разных ионных форм. Их интенсивность возрастает в ряду цвиттерион – катион – анион, но и для анионной формы интенсивность мала. Для цвиттериона величина интенсивности близка к 0, что подтверждается экспериментально: полосы не наблюдаются в экспериментальном спектре его водного раствора [28]. Использование масштабирующего множителя 0.9065 дает значения частот валентных $\text{C}\text{--}\text{H}$ колебаний в интервале $2810\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, что соответствует интервалу их экспериментальных значений для алканов [5] и кристаллического глицина [9].

Положение максимумов интенсивных полос валентных NH асимметричных колебаний 21–23 совпадает с экспериментом [5, 6, 28] при применении

масштабирующего множителя 0.9065. Положения максимумов полос $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{as,s}}$ для цвиттерионной и катионной форм значимо различаются. Интенсивность полос уменьшатся в ряду цвиттерион – катион – анион, для анионной формы данные полосы слабоинтенсивны.

Для полосы 20 валентных ОН колебаний катиона значение частоты $\nu_{\text{OH}} = 2772 \text{ см}^{-1}$ (масштабирующий множитель 0.9065) и $\nu_{\text{OH}} = 3012 \text{ см}^{-1}$ (множитель 0.985). Трудно сказать о корректности данного численного значения. Можно ожидать, что данная интенсивная полоса, по-видимому, существенно смещена в область низких частот по сравнению с валентными ОН-колебаниями жидкой воды.

Обсуждение результатов

В третьем столбце таблицы приведены частоты, наблюдаемые в экспериментальном FT-IR ATR спектрах цвиттериона глицина [17]. Экспериментальные ATR спектры [17] аминокислоты концентрации 100 мМ получены в области $850\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре FT-IR Perkin-Elmer 2000 с ATR приставкой при комнатной температуре. Для получения ATR спектра [17] 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 глицина, полученных при тех же условиях, поэтому приводим экспериментальные частоты только для цвиттериона глицина. Сравнение с экспериментальными данными в исследованной области показало хорошее согласие с экспериментом для полос средней и высокой интенсивности. Для полос низкой интенсивности для цвиттериона глицина согласие несколько хуже, однако, максимальное значение относительной ошибки составляет 4.7% для глицина и 2,9 % для аланина, 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.

В спектре аниона глицина по данным расчета имеется достаточно интенсивные полосы $878_{(145)}$ и $988_{(218)} \text{ см}^{-1}$, что может быть использовано для идентификации аниона, поскольку близкие к ним полосы других ионных форм слабо интенсивны.

Следующее по мере увеличения частоты наиболее сильное отличие в теоретических ИК-спектрах водных растворов ионных форм глицина наблюдается в области колебаний карбоксильной (карбонильной) групп, что соответствует литературным данным. Рассчитанное значение максимума полосы валентного асимметричного колебания карбонильной группы COO^- цвиттериона глицина по данным расчета находится при $1599_{(748)} \text{ см}^{-1}$, а аниона глицина при $1535_{(1247)} \text{ см}^{-1}$, что позволяет надежно идентифицировать цвиттерионную и анионную формы. Для катиона глицина теоретическое значение частоты интенсивного колебания карбоксильной группы находится при $1291_{(591)} \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{HOC}}, \omega_{\text{CH}_2}$) и при $1766_{(460)} \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}, \delta_{\text{HOC}}, \delta_{\text{CCO}}$), последнее колебание немного менее интенсивно, чем первое. Частоты максимумов полос валентного симметричного COO^- колебания цвиттериона и аниона (№ 10, № 11 табл.) близки между собой. Все колебания, в

которых принимает участие карбоксильная (карбонильная) группа, не являются локальными (т.е. относящимися только к данным группам), а включают дополнительно колебания других групп атомов.

Следующая очевидная область для идентификации форм – область деформационных и валентных колебаний аминогруппы. Для деформационных мод кроме слабоинтенсивных маятниковых, веерных и крутильных колебаний имеют место достаточно интенсивные ножничные деформационные колебания, являющиеся практически локальными. Для NH_3 группы цвиттериона и катиона имеется одно симметричное $\delta_{\text{NH}_3}^s$ (цвиттерион -1507₍₃₂₆₎, катион -1523₍₂₂₈₎ cm^{-1}) и два антисимметричных колебания $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ (цвиттерион – 1605₍₂₁₂₎, катион -1604₍₉₀₎ cm^{-1}) и $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ (цвиттерион – 1626₍₃₇₈₎, катион – 1612₍₆₄₎ cm^{-1}). Последние две полосы $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ и $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ цвиттериона согласно расчету проявляются в виде высокочастотного плеча самой интенсивной полосы $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$ (1599₍₇₄₈₎ cm^{-1}), что соответствует экспериментальным данным [17]. В этой области также лежат полосы деформационных колебаний жидкой воды (1645 cm^{-1}). Но их интенсивность по данным расчета, выполненным в той же модели, в два раза меньше интенсивности $\delta_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ цвиттериона глицина, поэтому наличие интенсивного плеча при 1626 cm^{-1} у полосы $\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$ (1599 cm^{-1}), а также интенсивной полосы $\delta_{\text{NH}_3}^s$ (цвиттерион -1507 cm^{-1}) позволяет подтвердить идентификацию цвиттериона по области деформационных колебаний аминогруппы. Для NH_2 группы аниона имеется одно ножничное деформационное колебание δ_{NH_2} (1660₍₈₁₎ cm^{-1}), оно менее интенсивно по сравнению с полосой $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (по данным расчета в модели MP2/6-31+d), находящейся вблизи, что не позволяет идентифицировать анион в водном растворе по данной области колебаний аминогруппы.

Полосы валентных CH колебаний по данным расчета слабо интенсивны и для водных растворов цвиттериона и катиона не должны наблюдаться в экспериментальном спектре, что имеет место для цвиттериона [28]. Однако для анионной формы должны появиться полосы в интервале 2808 – 2856 cm^{-1} (№ 18, 20, табл., масштабирование 0.9065), обусловленные валентными колебаниями CH_2 группы аниона и обособленные от других полос. Полосы валентных колебаний NH -групп цвиттериона и катиона глицина и OH колебаний катиона достаточно интенсивны. Частоты максимумов данных полос для ионных форм глицина значительно различаются 21-23 (табл.). Для цвиттериона в этой области имеются три достаточно интенсивных валентных колебания аминогруппы NH_3 (№ 21-23, табл.): 2990, 3058 и 3065 cm^{-1} , причем последние два колебания сливаются в одну полосу, что увеличивает ее интенсивность. Для катиона данные полосы сдвинуты в область низких частот 2962, 3024 и 3028 cm^{-1} (масштабирование 0.9065), причем последние два также сливаются в одну полосу. Полоса валентных симметричных колебаний NH_3 группы цвиттериона сдвинута относительно полосы катиона (№ 21, табл., масштабирование 0.9065) ~ на 30 cm^{-1} в область высоких частот. Для $\nu_{\text{NH}_3}^{\text{as}}$ это различие несколько увеличивается (~ до 35 cm^{-1} , № 22, 23, табл.). Для аниона интенсивность валентных колебаний аминогруппы NH_2 достаточно мала по сравнению с катионом и анионом. Таким образом, спектр водного раствора аминокислоты в области валентных NH колебаний аминогруппы позволяет идентифицировать ионные формы. Интенсивная полоса валентных OH колебаний

катиона глицина (№ 19, табл.) также может быть использована для идентификации, поскольку отсутствует для других ионных форм, и сдвинута в область низких частот по сравнению с полосой ОН валентных колебаний воды.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы, ГК № П846 от 25.05.2010

Список литературы

1. Freymann M., Freymann R., Rumpf P. Influence dissimulatrice de la tétracoordination de l'azote // J. Phys. Radium. 1936. V. 7. P. 30-36.
2. Randall H.M., Fowler R.G., Fuson N., Dangl J.R. Infrared determination of organic structures. New York: Van Nostrand Company. Inc., 1949.
3. Fuson N., Josien M.L., Powell R.L. Infrared spectroscopy of compounds having biological interest // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 1. P. 1-3.
4. Thompson H.W., Nicholson D.L., Short L.N. Short Vibrational spectra of complex molecules. The infra-red spectra of complex molecules // Discuss. Faraday Soc. 1950. V. 9. P. 222-235.
5. Беллами Л. ИК спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
6. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 82 с.
7. Baran J., Ratajczak H. 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 // Vibrational Spectroscopy. 2007. V. 43. № 1. P. 125-139.
8. Murli C, Thomas S, Venkateswaran S, Sharma S.M. Raman spectroscopic investigation of α -glycine at different temperatures // Physica B. 2005. V. 357. № 3-4. P. 340-347.
9. Чернобай Г.Б., Чесалов Ю.А., Бургина Е.Б., Дребущак Т.Н., Болдырева Е.В. Исследование влияния температуры на ИК спектры кристаллических аминокислот, дипептидов и полиаминокислот // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 2. С. 339-347.
10. Qin Zhou, Qun Tao, Jia-xun Two-dimensional correlation analysis of the infrared spectrum of alanine at different temperatures // Spectroscopy and Spectral Analysis. 2003. № 4. P. 685-688.
11. Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Самойлова Н.Н. Гидратация нейтральных аминокислот в разных ионных формах // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 329-332.
12. Ding Y., Krogh-Jespersen K.J. Intramolecular interactions and intramolecular hydrogen bonding in conformers of gaseous glycine // Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 338-349.
13. Wang W. The 1:1 glycine-water complex: some theoretical observations // J. Mol. Struct. (Theochem). 2002. V. 618. № 3. P. 235-244.
14. Wang W., Zheng W., Pu X., Wong N.B., Tian A. Some theoretical observations on the 1:1 glycine –zwitterion water complex // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. V. 626. № 1-3. P. 127-132.
15. Danecek P., Kapitan J., Baumruk V., Bednarova L., Kopecky V., Bour P. Anharmonic effects in IR, Raman, and Raman optical activity spectra of alanine and proline zwitterions // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 22. P. 224513 (1-13).

16. Tortonda F.R., Pascual-Ahuir J.L., Silla E., Tunon I., Ramirez F.J. Aminoacid zwitterions in solution: Geometric, energetic, and vibrational analysis using density functional theory-continuum model calculations // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 2. P. 592-602.

17. Derbel N., Hernandez B., Pflüger F., Liquier J., Geinguenaud F., Jaïdane N., Lakhdar Z.B., Ghomi M. Vibrational Analysis of Amino Acids and Short Peptides in Hydrated Media. I. L-glycine and L-leucine // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 6. P. 1470-1477.

18. Chowdhry B.Z., Dines T.J., Jabeen S., Withnall R. Vibrational Spectra of α -Amino Acids in the Zwitterionic State in Aqueous Solution and the Solid State: DFT Calculations and the Influence of Hydrogen Bonding // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 10333-10347.

19. Hernandez B., Pfluger F., Nsangou M., Ghomi M. 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 // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 3169-3178.

20. Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J. L., Head-Gordon M., Re-plogle E.S., Pople J.A. Gaussian 03. Gaussian Inc.: Pittsburg, PA, 2003.

21. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-пресс, 2011. 224 с.

22. Gontrani L., Mennucci B., Tomasi J. Glycine and alanine: a theoretical study of solvent effects upon energetics and molecular response properties // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2000. V. 500. № 1-3. P. 113-127.

23. Tortonda F.R.; Pascual-Ahuir J.-L. Silla E., Tuñon I., Ramírez F.J. Proton Transfer between Water Molecules. Geometric, Energetic and Vibrational Analysis Using Density Functional Theory-Continuum Model Calculations // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 2. P. 592-602.

24. Almlöf J., Kvik A., Thomas J.O. Electron density distribution in α -glycine // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 8. P. 3901-3907.

25. Lehmann M.S., Koetzle T.F., Hamilton W.C. Precision neutron diffraction structure of aqueous glycine solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. V. 94. № 8. P. 2657-2662.

26. Michaux C., Wouters J., Jacquemin D., Perpète E.A. A theoretical investigation of the hydrated glycine cation energetics and structures // *Chemical Physics Letters*. 2007. V. 445. № 1-3. P. 57-61.

27. Scott A.P., Radom L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 41. P. 16502-16513.

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

Бутырская Елена Васильевна – д.х.н., проф. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 2208-932

Нечаева Людмила Станиславовна – к.х.н, младший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., проф. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Дроздова Екатерина Игоревна – студентка 4 курса факультета прикладной математики, информатики и механики Воронежского государственного университета, Воронеж

Butyrskaya Elena V. – doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: bev5105@yandex.ru

Nechaeva Ludmila S. – candidate of chemical sciences, research associate of department of analytical chemistry chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh

Drozdova Ekaterina I. – 4th year student faculty of applied mathematics, informatics and mechanics of Voronezh State University, Voronezh