

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ В НИЗКОЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ

В работе изучены колебательные спектры монокристаллов аминокислот α -глицина, β -аланина, L-гистидина, DL-триптофана в области 10–400 см⁻¹. Колебания регистрировали в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии. Проанализированы особенности низкочастотных колебаний в аминокислотах, проведено их отнесение к меж- и внутримолекулярным колебаниям.

Изучение спектров аминокислот представляет научный интерес в связи с возможностью реализации различных электрических и стерических структур (моно- и биполярные формы, лево- и правовращающие оптические изомеры), а также с тем, что они являются мономерами белков и компонентами клеточной плазмы. Спектроскопические исследования аминокислот в твердом состоянии и в растворе были начаты уже в 30-е годы [1], но до сих пор нет полной информации о колебаниях большинства биологических аминокислот. Для молекулярной биологии и биохимии наибольший интерес представляют спектральные исследования в низкочастотной области, которые дают прямую информацию о слабых межмолекулярных взаимодействиях, играющих важную роль во многих биохимических и биофизических процессах. Именно слабые

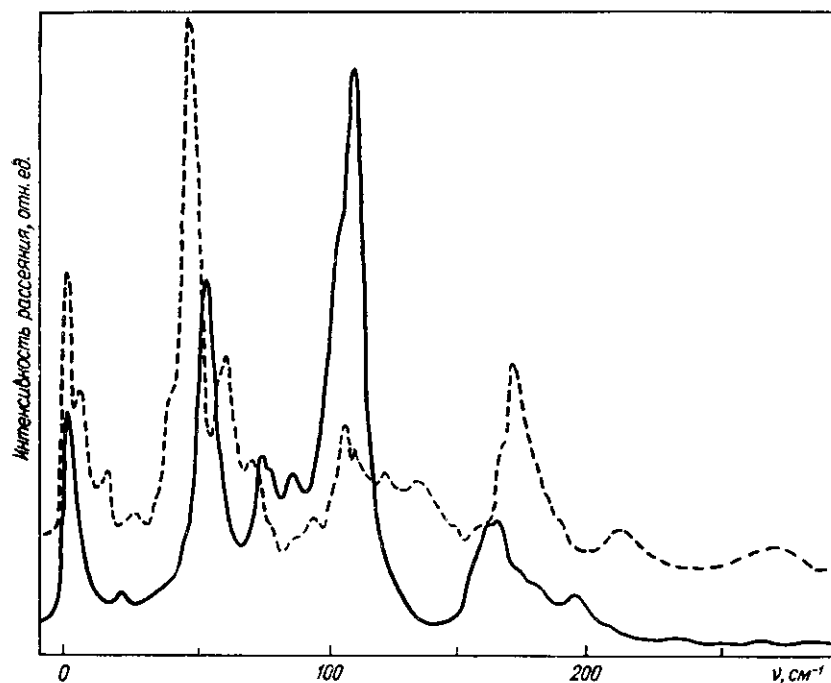


Рис. 1. Спектр КР монокристалла α -глицина в двух поляризациях

взаимодействия межмолекулярного типа являются определяющими в ферментативных реакциях, самоорганизации надмолекулярных структур, межклеточных взаимодействиях и т. д. Кроме того, информация о низкоэнергетических состояниях важна для интерпретации механизмов воздействия миллиметрового и субмиллиметрового излучения на биологические функции живых организмов [2] и объяснения терапевтических эффектов микроволн [3]. Однако, несмотря на актуальность, к настоящему времени имеется совсем немного работ [4–9] по изучению низкочастотных колебаний в простых биологических системах.

© Т. Л. БОТТЕ, Г. И. ДОВБЕШКО, Г. С. ЛИТВИНОВ, 1991

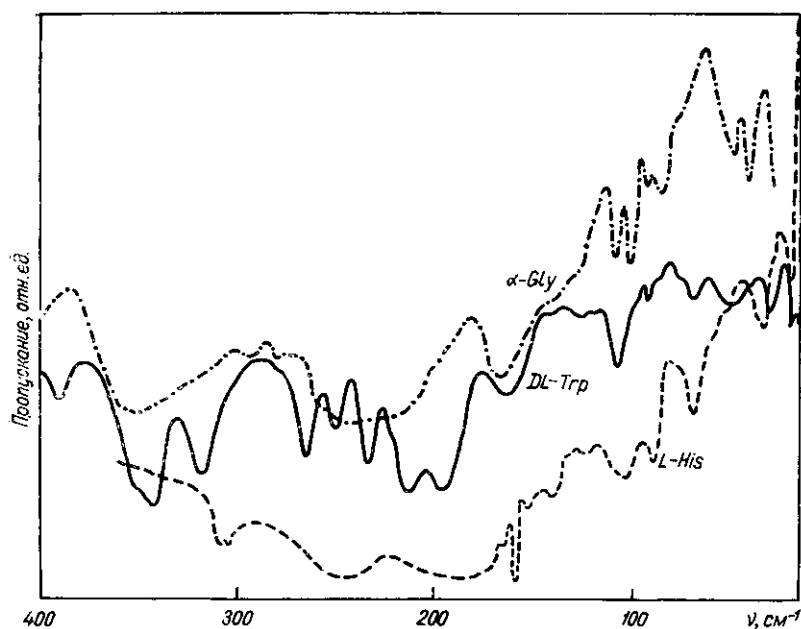


Рис. 2. Спектр ИК-поглощения поликристаллических пленок α -глицина, L -гистидина, DL -триптофана на подложке из полиэтилена в области $40\text{--}400\text{ см}^{-1}$

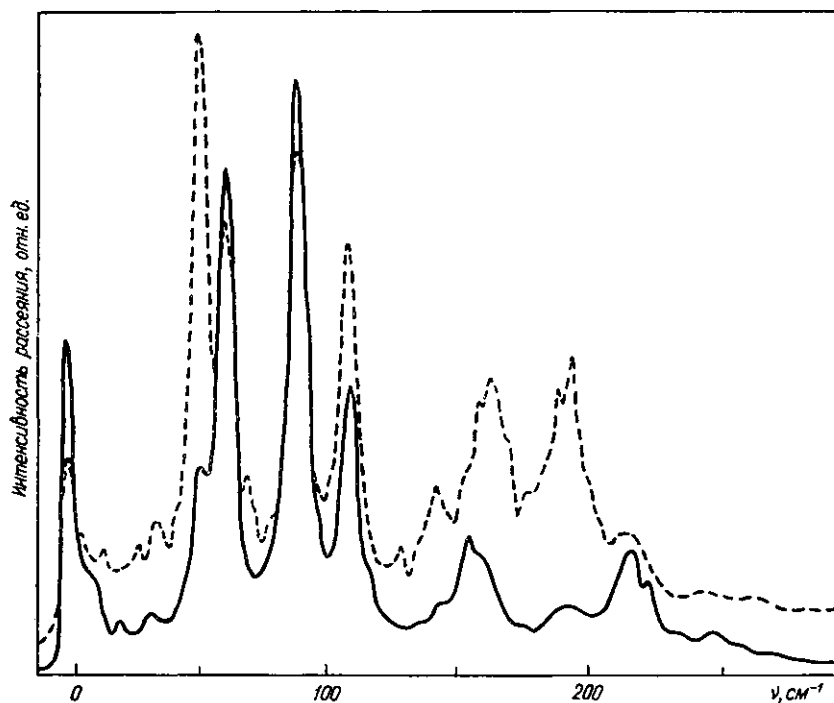
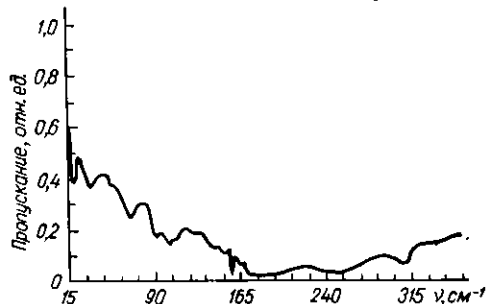


Рис. 3. Спектр КР монокристалла β -аланина в двух поляризациях при комнатной температуре

В данной работе исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) поглощения монокристаллов и поликристаллических пленок аминокислот α -глицина, β -аланина, L -гистидина и DL -триптофана в области $5\text{--}250\text{ см}^{-1}$ (рис. 1—7).

Монокристаллы аминокислот выделены медленным выпариванием из насыщенных водных растворов, полученных на основе тройной перекристаллизации порошков марки «хч». КР-спектры регистрировали

на спектрометре с тройным монохроматором, спектральная ширина щелей составляла 2—4 см⁻¹. Для возбуждения использовали аргоновый лазер на длинах волн 488 и 514,5 нм и криптоновый лазер на длине волны 615 нм. Поликристаллические пленки получены осаждением аминокислот из очищенных водных растворов на полиэтилен, прозрачный в дальней инфракрасной (ДИК) области. ДИК-спектры записывали на решеточных спектрометрах Hitachi Fis-3 в области 40—400 см⁻¹



и Bruker FIR — в области 10—400 см⁻¹. Волновое число определяли с ошибкой не более 2 см⁻¹ для КР-спектров и 1 см⁻¹ — для ДИК-спектров. Спектры записывали при комнатной (300 К) и низких (77 и 2 К) температурах.

Рис. 4. Спектр ИК-поглощения монокристалла β-аланина в области 20—370 см⁻¹

α-Глицин. По данным рентгеноструктурного анализа [10], кристалл α-глицина принадлежит к $P2_1/n(C^5_{2h})$ группе симметрии с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Общее число оптически активных колебаний кристаллической решетки глицина, рассчитанное по формуле $6r - 3$ (где r — число молекул в элементарной ячейке), равно 21. В связи с тем, что элементарная ячейка содержит центр инверсии, колебания при разложении по неприводимым представлениям групп операций симметрии разделяются на четные, активные в КР, и нечетные, активные в ИК-поглощении: $\Gamma = 6A_g + 6B_g + 5A_u + 4B_u$. Таким образом, в КР должно наблюдаться 12 колебаний, а в ИК-поглощении — 9 колебаний кристаллической решетки глицина. Как следует из данных, представленных на рис. 1 и в таблице, в низкочастотной области (10—225 см⁻¹) наблюдалось около 30 линий КР.

В работе [5] сообщалось о наблюдении в КР монокристалла глицина шести линий в области ниже 200 см⁻¹, одна из которых (с частотой 194 см⁻¹) была отнесена к COO⁻-внутримолекулярному торсионному колебанию, а остальные — к колебаниям кристаллической решетки. По нашим данным, линии 193 и 212 см⁻¹ являются A_g и B_g -компонентами Давыдовского расщепления слабой внутримолекулярной линии, имеющей в растворе частоту 185 см⁻¹. Все остальные — линии КР первого и второго порядков (суммарные, обертон, а также разрешенные в ИК линии). Проявление в КР колебаний A_u - и B_u -типов, по-видимому, связано со снятием альтернативного g -, u -запрета вследствие неидеальности кристаллической решетки. Полученные нами по спектру КР данные хорошо согласуются с расчетами, проведенными авторами [5], тонкая структура видна также на ДИК-спектрограммах кристалла глицина при понижении температуры [8].

Наблюдаемые полуширины КР линий кристаллической решетки были того же порядка, что и для внутримолекулярных колебаний, и составляли при 300 К величины от 2,5 до 5 см⁻¹ при суммарной аппаратной функции спектрометра около 2 см⁻¹. Пиковая интенсивность решеточных колебаний в ряде случаев была выше, чем внутримолекулярных. Так, самой интенсивной во всем спектре КР поли- и монокристаллического глицина оказалась линия с частотой 112 см⁻¹, превышавшая по интенсивности наиболее сильную внутримолекулярную линию 2974 см⁻¹.

При понижении температуры в спектрах КР глицина наблюдались существенные изменения: возрастание частот колебаний, уменьшение их полуширин, перераспределение интенсивностей и появление новых линий, не наблюдавшихся при комнатной температуре. Наибольшие абсолютные смещения (более 10 см⁻¹) имели место для линий в интер-

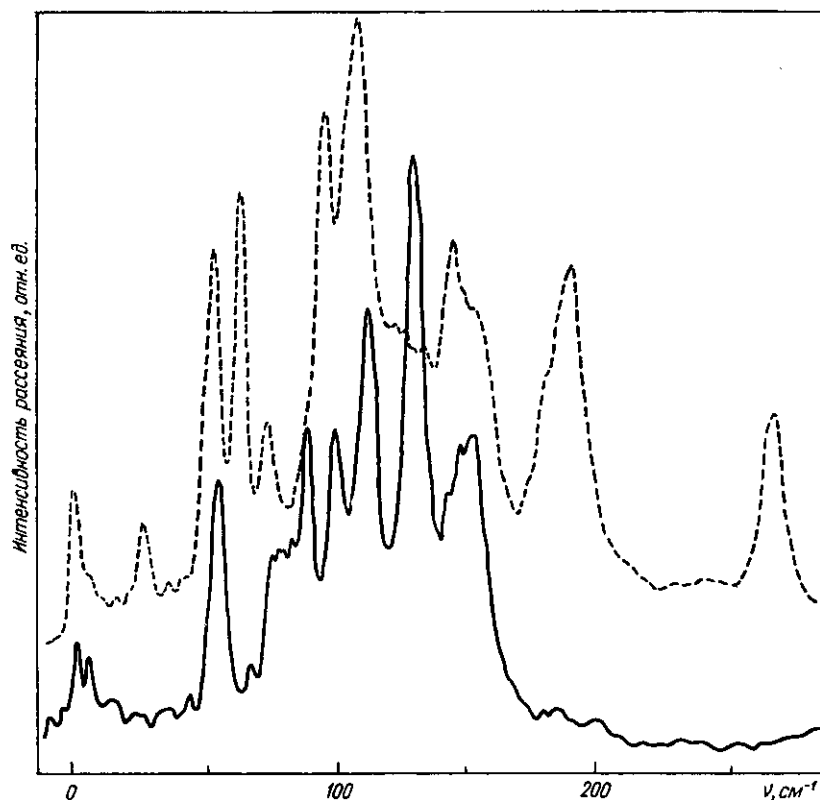


Рис. 5. Спектр КР монокристалла *L*-гистидина в двух поляризациях

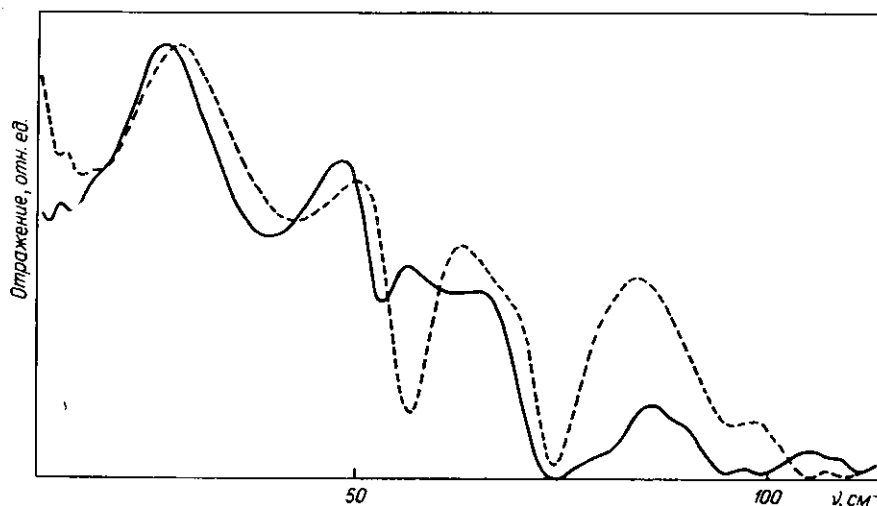


Рис. 6. Спектр ИК-отражения монокристалла *L*-гистидина в двух поляризациях в области 10—100 см^{-1}

вале 100—220 см^{-1} , меньшие (до 10 см^{-1}) — в интервале 50—100 см^{-1} и, наконец, в интервале ниже 50 см^{-1} частоты возрастали еще меньше. Относительное изменение частоты линий решеточных колебаний при переходе к гелиевой температуре составляло величину 6—20 %, что на порядок выше, чем для внутримолекулярных (0,5—1 %). При переходе к низким температурам отмечалось также сильное сужение линий решеточных колебаний. Так, наблюдаемая полуширина линий 88 см^{-1} (при 300 К) уменьшилась с 8 до 4,0 см^{-1} , линии 152 см^{-1} — с 12 до

4 см⁻¹, а линии 362 см⁻¹ — с 13 до 6,5 см⁻¹. В общем сужение для линий кристаллической решетки было в 2—3 раза бóльшим, чем для внутримолекулярных, что вполне естественно, поскольку параметры межмолекулярных колебаний более чувствительны к изменениям внешних условий. По-видимому, в затухание межмолекулярных колебаний основной вклад вносят ориентационные взаимодействия, возникающие при либрациях молекул глицина в кристаллическом поле и сильно зависящие от температуры.

Сужения линий и их смещения, неодинаковые для разных колебаний, привели к более четкому выявлению структуры полос, перекры-

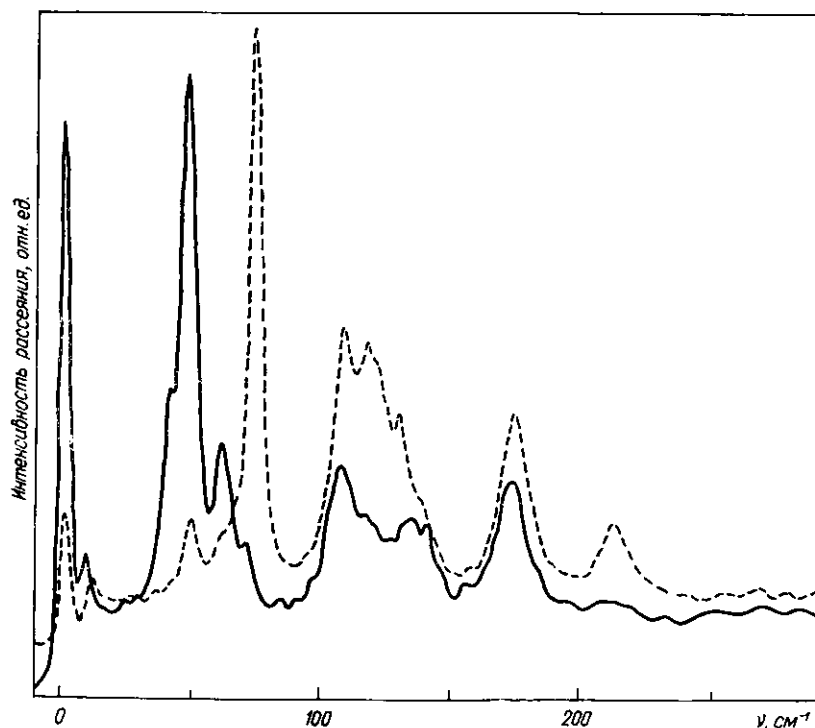


Рис. 7. Спектр КР монокристалла *DL*-триптофана в двух поляризациях

вающихся при 300 К. Особенно ярко это проявилось для интервалов 130—230 и 490—527 см⁻¹, где при 2 К наблюдались группы из 9 и 5 узких (наблюдаемая полуширина 3—5 см⁻¹) хорошо разрешенных линий. В то же время при 300 К здесь регистрировались сложные полосы, в которых, хотя и можно было выявить частоты пиков линий, но их интенсивности и полуширины определялись с весьма значительной погрешностью из-за сильного перекрытия.

Таким образом, кроме зарегистрированных в [5] шести линий колебаний кристаллической решетки, благодаря более высокому аппаратному разрешению и низкотемпературным экспериментам нам удалось наблюдать еще более 20 линий в низкочастотной области. Среди них имелись как весьма интенсивные, сравнимые с внутримолекулярными, так и относительно слабые — в 30—50 раз меньшей интенсивности. Из сравнения с экспериментальными и расчетными данными по КР- и ИК-спектрам глицина [5, 7, 8] следует (см. таблицу), что ряд дополнительно обнаруженных нами линий имеет совпадающие или близкие по частоте аналоги в ИК-спектрах (см. рис. 2) или же предсказываются компьютерными расчетами в ИК-поглощении и КР.

Остальные линии, возможно, обусловлены процессами комбинированных переходов с участием возбужденных состояний и отвечают суммарным, разностным или обертонным колебаниям. Наряду с этим в интервал низкочастотных колебаний должны попадать также дефор-

Низкочастотные колебания монокристаллов аминокислот

α -Gly		β -Ala		L-His		DL-Trp	
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
—	Область	—	—	—	1—2*	—	Область
—	10—40 см ⁻¹	—	—	6	—	—	10—40 см ⁻¹
10	не исследо-	9,5	—	—	—	9,5	не исследо-
—	вали	—	—	12	12**	13	вали
16	—	17	22,2	16	18**	20	—
21	—	28	28	26	26,2***	25	—
31	—	33	—	31	28,5***	30	—
37	—	38	35,6	37	—	36	—
—	—	42	42	41	—	40	—
48	—	—	—	45	47,2	48	—
52	—	51	52	—	49,7	52	—
—	56	56	56	55	55,6	—	56
60	—	61	62,2	64	62,0	62	—
—	68	69	70,4	—	68,7	—	70
74	—	—	—	73	72	72	—
76	78	77	77,6	76	—	—	—
83	—	—	—	82	80	81	—
88	—	89	88,6	86	—	86	—
—	92	—	93,8	95	—	96	93
98	100	98	101,6	—	—	—	—
102	—	—	—	105	—	—	—
108	107	108	108	—	108	108	108
112	—	—	—	111	—	114	—
—	—	117	116	—	—	118	—
—	—	—	122	120	—	122	—
—	—	—	—	127	127	—	127
129	130	132	133	130	—	130	—
137	—	137	138	135	—	—	—
141	140	144	142	141	—	140	—
—	—	146	146	150	—	146	—
152	—	154	152	—	152	—	152
157	156	156	157	158	—	—	—
160	—	161	162	—	—	160	160
167	163	164	167	168	—	165	—
170	170	171	171	—	—	170	—
177	177	—	175	176	—	174	—
—	—	181	180	180	182	—	—
183	—	—	185	183	—	—	—
—	—	187	188	186	—	186	—
193	—	192	—	190	—	—	—
—	—	196	—	—	195	—	196
199	200	203	200	—	—	205	—
212	—	210	208	—	—	213	—
—	—	216	—	—	216	—	216
220	—	220	—	219	—	—	—
—	225	227	—	—	—	224	—
—	—	238	238	240	—	—	—
—	—	244	245	—	—	—	—
—	—	257	—	257	—	—	—

* Расчет по данным мм-спектроскопии; ** данные мм-спектроскопии; *** данные по спектрам ИК-отражения.

мационные колебания атомных COO⁻- и NH₃⁺-групп, как это показано для кристалла L-аланина [12].

Процессы смешивания на низких частотах весьма вероятны, так как заселенность возбужденных состояний обратно пропорциональна энергии уровня. Так, заселенность уровня с частотой 100 см⁻¹ при 300 К всего лишь в 1,7 раза меньше, чем основного, невозбужденного состояния. Кроме того, в кристаллических решетках действуют значительные (до 10⁵ В/см) поля, а кристалл глицина к тому же образован заряженными молекулами, что также, согласно [13], значительно увеличивает вероятность нелинейных процессов.

В целом полученные нами результаты хорошо согласуются с теоретическими рассмотрениями в предположении о том, что в кристалле

глицина нестрого соблюдается альтернативный запрет, т. е. что центр инверсии в элементарной ячейке кристалла глицина существует не для всех пространственных областей, и имеют место отклонения от идеальности.

β -Аланин. Пространственная группа симметрии кристалла β -аланина — $P_{bca}(D_{2h}^{15})$, в элементарной ячейке содержатся 8 молекул, кристалл имеет центр инверсии [14]. В соответствии с расчетом в β -аланине должно наблюдаться 39 решеточных колебаний, из которых 24 колебания симметрии $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ активны в КР-спектре, а 15 колебаний симметрии B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} — в ИК.

В интервале 20—260 см^{-1} в КР-спектре β -аланина было обнаружено 36 линий. Аналогично тому, как это имело место для глицина, в этот интервал попадают как внутримолекулярные, так и решеточные колебания. Другие параметры спектров КР β -аланина очень близки к таковым для случая α -глицина. Наблюдаемые полуширины КР линий находятся в интервале от 3,5 до 14 см^{-1} при 300 К (см. рис. 3) и от 3,5 до 5 см^{-1} при низких температурах.

В спектрах ДИК-поглощения (20—370 см^{-1}) сосредоточено свыше 40 полос (см. таблицу, рис. 4). Часть из них в интервале 20—180 см^{-1} при исследованиях молекулярных кристаллов относят обычно к колебаниям кристаллической решетки [15], хотя, на наш взгляд, в кристаллах с водородными связями, такими как аминокислоты глицин и β -аланин, решеточные колебания могут находиться и в более высокочастотной области. В то же время низкоэнергетические повороты NH_3^+ , CO_2 и CCN -изгибы групп могут иметь частоты 40—150 см^{-1} [1, 6]. Во всяком случае из наших экспериментов по КР в растворах и кристаллах глицина и β -аланина следует, что в сложной группе линий вблизи 180—250 см^{-1} имеются линии, исчезающие в водных растворах. Среди зарегистрированных нами полос в ДИК-области имеются как достаточно узкие (полуширина до 3 см^{-1}), так и значительно более широкие. Например, полоса с максимумом вблизи 54 см^{-1} имеет общую полуширину около 4,5 см^{-1} , полоса 101,6 см^{-1} —7,0 см^{-1} , а 180 и 245 см^{-1} —40 и 30 см^{-1} соответственно. Как уже указывалось, полосы внутримолекулярных колебаний имеют типичные значения полуширин 10—15 см^{-1} . Таким образом, не исключено, что упомянутые относительно широкие полосы в ДИК-области обусловлены в большой степени не либрациями молекул β -аланина, а низкоэнергетическими внутримолекулярными колебаниями. Тем более, что на это указывают расчеты [12] по L -аланину, согласно которым вклад CO_2^- и NH_3^- -торсионных и CCN -изгибающих колебаний в полосы 101 и 49—55 см^{-1} превышает таковой межмолекулярных либраций. Характерной чертой поглощения в низкочастотной области является наличие интенсивного широкополосного поглощения, начинающегося вблизи 350 см^{-1} , доходящего до максимума вблизи 180 см^{-1} и спадающего при переходе в субмиллиметровую область. На фоне этого поглощения наблюдалось около 30 относительно узких полос средней, слабой и очень слабой интенсивности.

Вместе с тем среди 30 полос ДИК-поглощения в интервале 20—210 см^{-1} могут проявляться с низкой интенсивностью также и запрещенные в первом приближении колебания типа A_g, B_{1g}, B_{2g} и B_{3g} . Таким образом, большое число наблюдавшихся нами пиков, по-видимому, складывается из относящихся не только к ИК-активным полосам 1-го порядка, отвечающим межмолекулярным и низкоэнергетическим внутримолекулярным колебаниям, но также из полос 2-го порядка — ИК- и КР-активных.

Если относить к кристаллическим колебаниям узкие (3 см^{-1}) полосы с интенсивностью не менее пяти относительных единиц (при максимальной 100), то тогда в интервале 20—165 см^{-1} насчитываются 22 полосы. В этот интервал попадают как решеточные, так и внутримолекулярные колебания. В то же время часть полос решеточных колебаний может находиться в группе в интервале 180—220 см^{-1} или же

на частотах ниже 10 см^{-1} , как это зарегистрировано нами, а в работе [5] и рассчитано для глицина.

L-Гистидин. В низкочастотном спектре *L*-гистидина мы наблюдали около 30 близко расположенных линий КР (см. рис. 5) и 12 ДИК-полос (см. рис. 6 и таблицу). Большинство колебаний в ДИК-спектрах совпадает или приближается по частоте к линиям в КР-спектре. Кристалл *L*-гистидина принадлежит к пространственной группе $P2_1(C_2^2)$ с двумя молекулами в позиционной симметрии C_1 [10]. В *L*-гистидине должно быть 9 кристаллических колебаний, одновременно активных в КР и в ДИК: $\Gamma_{\text{реш}} = 5A + 4B$. И в ДИК-, и в КР-спектрах число наблюдаемых линий значительно больше расчетного. Попробуем объяснить этот результат. Во-первых, по данным [16], решетку аминокислот можно представить состоящей из нескольких относительно независимых подрешеток, связанных водородными межмолекулярными связями. Это ведет к увеличению числа решеточных колебаний. Во-вторых, для такой сложной многоатомной системы, как аминокислоты и их комплексы, увеличивается вероятность колебательных переходов высших порядков [17], приводящих к появлению дополнительных линий. И, наконец, следует принять во внимание изменения в структуре, связанные с неоднозначностью положения протонов в кристаллах аминокислот, построенных из биполярных молекул. Действительно, Ванг и Шторм [6] сообщали о таких мультистабильных состояниях протона в спектрах КР монокристаллов *L*-аланина.

L-гистидин не имеет центра инверсии и поэтому все колебания должны быть активны как в КР-, так и в ИК-спектре. В экспериментах по КР- и ДИК-спектрам не наблюдалось полного согласия с расчетом, но на этом кристалле из-за отсутствия центра инверсии нами были проведены исследования *L*-гистидина на субмиллиметровом спектрометре с лампой обратной волны в области температур 4—300 К по методике [18]. Для всех исследованных температур отмечались слабые (поглощение около 1 %) и широкие с полушириной $\Delta f = 0,5$ ГГц пики поглощения вблизи частот 360 и 540 ГГц. При понижении температуры пик смещался в сторону более высоких частот. Этот результат коррелирует с данными по ИК-отражению и КР света. Нами было замечено отклонение от линейного закона температурной зависимости, особенно на низких частотах. При машинной обработке спектров по специальной методике на кривой зависимости диэлектрической проницаемости от частоты предсказывается широкий пик в области $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Этот результат нам представляется чрезвычайно важным для интерпретации влияния мм-излучения в диапазоне 30—60 ГГц на биосистемы, и в дальнейшем требуется его детальное исследование.

DL-Триптофан. В соответствии с [19], кристалл триптофана принадлежит к той же пространственной группе, что и глицин — $P2_1/c(C_2^2h)$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. 21 решеточное колебание распределяется по группам симметрии так же, как в глицине. В спектре КР монокристалла *DL*-триптофана мы наблюдали 26 решеточных колебаний в интервале $20\text{--}200\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 7) и в ДИК-спектре — 9 колебаний ($50\text{--}200\text{ см}^{-1}$, см. рис. 2). Таким образом, как и для других аминокислот, число линий в КР триптофана значительно выше расчетного. Аналогично этому интенсивность и полуширина межмолекулярных колебаний в КР триптофана такого же порядка, как и внутримолекулярных, и сильно изменяются от линии к линии. Число наблюдавшихся линий значительно превышает обнаруженное в [20]. В частности, вблизи от возбуждающей (интервал $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$), где в монокристалле *DL*-триптофана нами найдено 9 линий, среди которых имеются и весьма интенсивные, в поликристаллическом порошке рацемической смеси этой аминокислоты авторы [20] не смогли зарегистрировать пиков КР, хотя и обнаружили целый ряд линий в этом интервале при исследованиях порошка левовращающего оптического изомера — *L*-триптофана. Наряду с этим в интервале $50\text{--}130\text{ см}^{-1}$ нами помимо линий, отмеченных в спектре поликристаллического

DL-триптофана [20], наблюдались еще линии с частотами 52, 86, 96, 108, 114, 122 см⁻¹.

В заключение следует подчеркнуть, что спектральные параметры линий кристаллических колебаний исследованных аминокислот весьма близки к таковым для других молекулярных кристаллов высокой симметрии органической природы [21].

Авторы глубоко признательны А. А. Волкову и Г. В. Козлову за помощь в измерениях на субмиллиметровом спектрометре.

Резюме

В роботі вивчено коливальні спектри монокристалів амінокислот α -гліцину, β -аланіну, *L*-гістидину, *DL*-триптофану в області 10—400 см⁻¹. Коливання досліджували методами інфрачервоного (ІЧ) поглинання та комбінаційного розсіювання (КР). В ІЧ-спектрах виявлено інтенсивне широкомугове поглинання, на фоні якого реєструються відносно вузькі смуги, їх число погоджується чи незначно перевищує розрахункове. В спектрах КР число спостережуваних смуг значно перевищує розрахункове, що одержане на основі даних рентгеноструктурного аналізу для ідеальних кристалів. Ряд коливань спостерігався вперше. Проведено аналіз коливань та їх віднесення.

Summary

Vibrational spectra of aminoacid single crystals of α -glycine, β -alanine, *L*-histidine, *DL*-tryptophane in the range of 10—400 cm⁻¹ have been investigated.

Vibrations were investigated by IR absorption and Raman scattering methods. In IR spectra the intensive wide-band absorption was discovered. Relatively narrow bands whose number is in agreement with calculations or slightly exceeding them were registered against its background. In Raman spectra the number of the bands observed is significantly exceeding the calculated one obtained by X-ray structural analysis for ideal crystals. A number of vibrations have been observed by us for the first time. The analysis of the vibrations under study and their assignment to inter- and intramolecular modes was carried out.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольрауш К.* Спектры комбинационного рассеяния.— М.: Изд-во иностр. лит.— 1952.— 465 с.
2. *Webb S. I.* Inhibition of bacterial cell growth by 136 gs microwaves // *Nature*.— 1968.— 218, N 5133.— P. 374—375.
3. *Андреев Е. А., Белый М. У., Ситько С. П.* Проявление собственных характеристических частот организма человека // Докл. АН УССР. Сер. В.— 1984.— № 10.— С. 60—64.
4. *Infrared and Raman spectroscopic studies of some nucleic acid-protein contacts structure / N. V. Zheltovsky, S. A. Samoilenko, D. N. Govorun et al. // Proc. of third Eur. conf. on the spectrosc. of biol. molecules.— Bologna, 1989.— P. 159—162.*
5. *Vibrational spectra and intermolecular potential of α -form crystal of glycine / K. Machida, A. Kagayama, J. Saito et al. // Spectrochim. acta.— 1977.— 33A, N 5.— P. 569—574.*
6. *Wang C. H., Storms R. D.* Raman study of hydrogen bonding and long-wavelength lattice modes in an *L*-alanine single crystal // *J. Chem. Phys.*— 1971.— 55, N 10.— P. 5110—5119.
7. *Excitation of proteins by electric fields / J. B. Hasted, S. K. Husain, A. Y. Ko et al. // Coherent excitation in biological systems / Eds H. Fröhlich, F. Kremer.— Berlin; Heidelberg: Springer, 1983.— P. 71—83.*
8. *Millimeter wave and far-infrared spectroscopy on biological macromolecules / L. Genzel, F. Kremer, A. Poglitch, G. Bechtold // Ibid.— P. 58—70.*
9. *Raman spectroscopy and order in biological systems / E. del Giudice, S. Doglia, M. Milani, M. P. Fontana // Cell Biophys.— 1984.— N 6.— P. 117—129.*
10. *Китайгородский А. Т., Зоркий Ф. М.* Строение органического вещества.— М.: Наука, 1982.— 756 с.
11. *Wang C. H., Storms R. D.* Temperature-dependent Raman study and molecular motion in *L*-alanine single crystal // *J. Chem. Phys.*— 1971.— 55, N 7.— P. 3291—3299.
12. *The temperature-dependence of the far-infrared spectra of L-alanine / J. Bandekar, L. Genzel, F. Kremer, L. Santo // Spectrochim. acta.— 1983.— 39a, N 4.— P. 357—366.*

13. *Khanna R. K., Miller P. J.* Long wave length phonon spectra of γ -glycine // *Ibid.*— 1970.— **26A**, N 8.— P. 1667—1674.
14. *Jose P., Pant L. M.* The crystal and molecular structure of β -alanine // *Acta Cryst.*— 1965.— **18**, N 7.— P. 806—810.
15. *Moller K. D., Rothshild W. R.* Far infrared spectroscopy.— New York: Intersci., 1971.— 456 p.
16. *Китайгородский А. Т.* Органическая химия.— М.: Наука, 1955.— 607 с.
17. *Time consistent feature seen in the Raman spectra of metabolically active cells* / E. del Giudice, S. Doglia, M. Milani, S. J. Webb // *Phys. Lett.*— 1982.— **91A**.— P. 257—259.
18. *Волков А. А., Козлов Г. В., Лебедев С. П.* Субмиллиметровые и диэлектрические спектры сегнетовой соли // *Журн. эксперим. и теорет. физики.*— 1980.— **79**, № 10.— С. 1430—1437.
19. *Bakke O., Mostad A.* Crystallographic structure of *DL*-tryptophane // *Acta Chemica Scand.*— 1980.— **34B**.— P. 559—570.
20. *Agaltzov A. M., Gorelic V. S., Zlobina L. T.* Nonelastic light scattering and the second optical harmonics in aminoacid crystal and the simplest proteins.— Moscow, 1988.— P. 1—18.— (Preprint / USSR. Physical institute; N 107).
21. *Кондиленко И. И., Коротков П. А., Литвинов Г. С.* Давыдовское расщепление в спектрах комбинационного рассеяния парадигалоидзамещенных бензола // *Оптика и спектроскопия.*— 1972.— **32**.— С. 535—543.

Межотрасл. науч.-инж. центр по физике живого
и микроволн. резонанс. терапии «Відгук» при СМ УССР,
Киев

Получено 15.04.91

УДК 535.343.2

Л. И. Бережинский, Г. И. Довбешко, М. П. Лисица, Г. С. Литвинов

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО β -АЛАНИНА В БЛИЖНЕЙ И ДАЛЬНОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

Изучен колебательный спектр аминокислоты β -аланина в кристаллическом состоянии в области 10—4000 см⁻¹. Подробно обсуждаются низкочастотные колебания в β -аланине, актуальные для биохимических процессов. Отмечается наличие широкополосного низкочастотного поглощения, начинающегося с 350 см⁻¹ и спадающего при переходе в субмиллиметровую область, на фоне которого регистрируются интенсивные решеточные колебания. Сделано отнесение полос внутримолекулярных колебаний основных тонов к соответствующим атомным группам.

Введение. Колебательные спектры аминокислот, входящих в качестве мономерных остатков в важнейшие функциональные биополимеры — белки, липо- и фосфопротеиды, — исследуются уже более 50 лет [1], однако до сего времени подробные измерения проведены только для кристаллического глицина [2] и *L*-аланина [3, 4] в инфракрасном (ИК) поглощении и комбинационном рассеянии (КР). Вместе с тем глубокие знания закономерностей энергетических спектров аминокислот в области колебательных переходов являются абсолютно необходимым условием успеха в системной интерпретации пространственной структуры и биологических функций белков, особые свойства которых во многом определяют специфику живого.

Для физики твердого тела, в частности колебательной спектроскопии, аминокислоты представляют большой интерес в силу bipolarности молекул и наличия акцепторов и доноров водородных связей, что приводит к сложному строению кристаллов [5, 6]. И хотя ИК- и КР-спектры аминокислот в поликристаллическом виде в интервале 50—3000 см⁻¹ приводятся даже в справочниках [7, 8], детальная структура большинства из них до сих пор не обсуждалась.

В связи с этим нами проведены исследования инфракрасных спектров β -аланина — следующей после глицина по химической слож-

© Л. И. БЕРЕЖИНСКИЙ, Г. И. ДОВБЕШКО, М. П. ЛИСИЦА, Г. С. ЛИТВИНОВ, 1991