

Национальная Академия наук Украины  
Физико-технический институт низких температур  
им. Б.И.Веркина

На правах рукописи

РЕВА Игорь Дмитриевич

ИК спектры и конформационный анализ  
природных аминокислот и модельных соединений,  
изолированных в низкотемпературных матрицах инертных газов

01.04.14 - Теплофизика и молекулярная физика

01.04.25 - Биофизика

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1995



00778309 (У)

Диссертация является рукописью.

Работа выполнена в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины.

Научные руководители: - доктор физико-математических наук, профессор  
Благой Юрий Павлович;  
- доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Шейна Галина Григорьевна.

Официальные оппоненты: - доктор физико-математических наук  
Савченко Елена Владимировна;  
- доктор физико-математических наук  
Семенов Михаил Алексеевич.

Ведущая организация: - Институт физики НАН Украины.

Защита состоится "17" октября 1995 г. в 15<sup>00</sup> на заседании Специализированного ученого совета К 02.35.03 при Физико-техническом институте низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины (310164, г. Харьков, просп. Ленина, 47).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины (310164, г. Харьков, просп. Ленина, 47).

Автореферат разослан "18" августа 1995 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с подписью, заверенной Гербовой печатью, просим направлять по адресу: 310164, г. Харьков, просп. Ленина 47, ФТИНТ им. Б.И.Веркина НАН Украины, ученому секретарю Специализированного ученого совета К 02.35.03.

Ученый секретарь

Специализированного ученого совета К 02.35.03

доктор физико-математических наук,

Е.С.Сиркин

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В молекулярной физике не ослабевает интерес к структуре органических соединений, нежесткие молекулы которых могут существовать в виде набора конформеров, образующихся при внутримолекулярном вращении атомных групп вокруг простых связей. Рост интереса вызван успехами низкотемпературной ИК спектроскопии в изучении структуры конформеров изолированных молекул. Информация, полученная об их структуре, является исходной в изучении межмолекулярных взаимодействий. Изучение конформационных особенностей нежестких молекул становится особенно актуальным, если исследуются такие биологически важные соединения, как природные аминокислоты. Из аминокислот построены все белковые молекулы. Двадцать аминокислот принято считать каноническими. Основой биологических процессов с участием белков и аминокислот являются высокоспецифичные взаимодействия строго определенных реагентов. Это предполагает наличие у таких реагентов структурно-функциональных взаимосвязей. При этом структурное многообразие аминокислот и комбинаций аминокислотных остатков в белках определяет весь спектр их функциональной активности. Механизмы же функционирования на молекулярном уровне могут быть поняты лишь тогда, когда на том же, молекулярном уровне известна структура. В отличие от кристаллов и растворов, где аминокислоты имеют форму цвиттериона  $(\text{H}_3\text{N})^+ - \text{CHR} - \text{COO}^-$ , теория предсказывает, что в газовой фазе и в изолированном состоянии должны реализоваться молекулярные формы  $\text{H}_2\text{N} - \text{CHR} - \text{COOH}$ , которые до сих пор экспериментально мало изучены. Именно изучение особенностей структуры молекулярных форм природных аминокислот и явилось предметом данной работы.

Методы. Наиболее полную и принципиально новую экспериментальную информацию о тонких особенностях структуры аминокислот на молекулярном уровне удалось получить благодаря совместному применению методов ИК спектроскопии и изоляции изучаемых молекул в низкотемпературных матрицах отвердевших инертных газов. Расчеты колебательных спектров выполнены в гармоническом приближении путем решения обратной спектральной задачи вариационным методом с эмпирическими силовыми постоянными. Теоретические расчеты энергий и структуры конформеров аминокислот в данной работе проведены с помощью полумпирического квантовомеханического метода AM1.

Целью и основными задачами работы являются:

- получение экспериментальной информации об ИК спектрах природных аминокислот с алифатическими боковыми цепями, изолированных в низкотемпературных матрицах инертных газов;
- проведение интерпретации экспериментальных спектров на основании расчетов частот и форм нормальных колебаний и установление связи между спектрами и структурой аминокислот;
- выполнение конформационного анализа аминокислот как структурно-нежестких молекул, для установления структуры наиболее энергетически выгодных конформеров.

Научная новизна работы. Полученные результаты вносят новые представления о молекулярной структуре аминокислот:

- впервые систематически исследованы ИК спектры ряда природных аминокислот с неполярными алифатическими боковыми цепями: глицина, аланина, валина, лейцина, пролина, их димеризованных и модельных соединений, изолированных в низкотемпературных инертных матрицах. Показано, что изолированные аминокислоты существуют в молекулярной форме, в отличие от цвиттериона, характерного для кристаллов и растворов;
- впервые экспериментально обнаружены два конформера пролина и три конформера глицина, образующиеся при внутримолекулярном вращении вокруг  $\alpha$ -C,  $\beta$ -C, и  $\gamma$ -O связей, и предсказанные ранее теоретическими расчетами *ab initio*.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные высокоинформативные ИК спектры молекулярных форм природных аминокислот вносят значительный вклад в базу их спектральных данных и способствуют успешному развитию теоретических расчетов при определении значений молекулярных параметров - электрооптических и силовых постоянных.

Систематически изученные спектральные характеристики алифатических аминокислот могут найти применение при изучении спектров и структуры других природных аминокислот.

Экспериментальные данные о частотах и интенсивностях ИК полос поглощения изолированных аминокислот могут служить в качестве исходной информации при изучении межмолекулярных взаимодействий: ассоциации, гидратации и полимеризации.

Новые данные о конформациях аминокислот могут быть применены в молекулярной биологии при изучении процессов функционирования структурно-нежестких молекул аминокислот а также в направленном поиске биологически активных соединений.

## Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. В аргоновых матрицах при температуре 12 К получены молекулярные формы ряда природных аминокислот с алифатическими боковыми цепями: глицина, аланина, валина, лейцина, пролина, их дейтерозамещенных и модельных соединений. Впервые систематически изучены их ИК спектры: установлены значения характеристических частот колебаний молекул и проведено решение обратной спектральной задачи.

2. Аминокислоты и карбоновые кислоты, изолированные в низкотемпературных матрицах инертных газов, дают ИК спектры с набором узких неперекрывающихся полос, полуширина которых определяется разрешением прибора. Это делает метод матричной изоляции перспективным при изучении нежестких молекул, способных образовывать разные конформеры при вращении групп атомов в молекуле вокруг простых связей. Наиболее чувствительной к конформационным изменениям, а также к межмолекулярным взаимодействиям является область поглощения валентных колебаний карбонильной группы  $C=O$ .

3. Впервые экспериментально обнаружены предсказанные ранее теоретическими расчетами два конформера пролина и три конформера глицина, образующиеся при внутримолекулярном вращении групп атомов вокруг  $C-O$ ,  $C-C$ , и  $C-N$  связей. Установлена связь между структурой и спектральным проявлением конформеров. Показано, что конформеры стабилизированы внутримолекулярными водородными связями  $C=O \cdots N-H$ ,  $C-O \cdots H-N$ ,  $O-H \cdots N$ .

### Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, а также включает 16 таблиц и 42 рисунка. Список литературы содержит 214 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и основные задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе содержится обзор современных исследований структуры и колебательных спектров аминокислот. Большинство экспериментальных исследований структуры аминокислот до сих пор выполнялись в кристаллах и растворах, где аминокислоты существуют в виде цвиттериона. В то же время расчеты

предсказывают, что в изолированном состоянии энергетически выгодна молекулярная форма. На практике молекулярные формы аминокислот могут быть получены в газовой фазе, но до сих пор они экспериментально мало изучены. Одна из причин этого — сильная термодеструкция аминокислот при нагревании и переходе молекул в газовую фазу. Вследствие этого опережающим темпом развивались теоретические исследования особенностей структуры молекулярных форм аминокислот. Расчеты выполнялись в основном для наименьших по размерам аминокислот с алифатическими боковыми цепями: глицина, аланина, валина и др. Оказалось, что структурно нежесткие молекулы аминокислот могут образовывать различные конформеры при внутримолекулярном вращении вокруг простых связей. При этом для каждой из аминокислот заметный вклад в равновесие в газовой фазе при температурах около 200°С должны иметь несколько конформеров.

Экспериментально конформации молекул в газовой фазе могут быть изучены с помощью методов микроволновой спектроскопии, газовой электронографии и колебательной спектроскопии. Кратко рассмотрены основы этих методов. Показано, что микроволновая спектроскопия может идентифицировать только отдельные конформеры, обладающие достаточно большим молекулярным дипольным моментом. Метод газовой электронографии тоже имеет ограничения применимости: у изучаемых конформеров должно быть разное пространственное расположение тяжелых атомов, а конформеры, различающиеся лишь положением лабильных протонов метод различить не может. Основное внимание экспериментаторы уделяли изучению особенностей структуры простейшей аминокислоты — глицина. Из трех теоретически предсказанных конформеров глицина методом микроволновой спектроскопии зарегистрированы два, а газовой электронографией — однозначно лишь один конформер. Колебательные спектры аминокислот в газовой фазе в настоящее время не изучены, одна из причин этого в том, что наличие вращательной структуры колебательных переходов сильно затрудняет интерпретацию газофазных спектров. Таким образом, для молекулярных форм аминокислот как нежестких молекул до сих пор отсутствуют систематические экспериментальные данные о структуре и спектральных особенностях полного набора теоретически предсказанных конформеров.

Потенциально наиболее мощным методом структурных исследований является колебательная спектроскопия. Наиболее полно

реализовать возможности этого метода позволяет его сочетание с методом матричной изоляции. При этом экспериментально удается получать высокоинформативные ИК спектры аминокислот и идентифицировать тончайшие особенности их структуры.

Во второй главе приведены характеристики использованных экспериментальных и теоретических методик.

Суть метода матричной изоляции состоит в том, что изучаемые молекулы помещают в низкотемпературные матрицы отвердевших инертных газов. При этом: жесткость матрицы препятствует вращению молекул и у колебательных полос исчезает вращательная структура; слабое взаимодействие изучаемых молекул с инертным окружением минимизирует эффект неоднородного уширения полос; изучаемые молекулы не взаимодействуют между собой и не образуют систему водородных связей. В итоге реализуется главное достоинство метода – значительно сужаются полосы в колебательных спектрах изолированных молекул, что обуславливает высокую информативность матричных спектров.

Измерения выполнены на установке, разработанной Е.Д.Радченко и А.М.Плохотниченко на базе наливного гелиевого криостата. К преимуществам установки следует отнести применение низкотемпературных кварцевых микровесов, позволяющих точно задавать количественное соотношение компонентов в образце. ИК спектры регистрировались в диапазоне  $4000-400\text{ см}^{-1}$  на спектрометре "Specord IR 75", управляемом от персонального компьютера, с разрешением  $3\text{ см}^{-1}$  в области  $3600\text{ см}^{-1}$  и  $1\text{ см}^{-1}$  в области  $1800-400\text{ см}^{-1}$ . Отдельные Фурье-спектры глицина в неоновой и аргоновой матрицах получены А.Ю.Ивановым на спектрометре ФС-01 в диапазоне  $4400-500\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0.25\text{ см}^{-1}$ . Описаны конструкции применяемых испарителей, одна из которых – для легколетучих и агрессивных соединений – разработана автором. Обработка экспериментальных результатов выполнена с помощью пакета программ, разработанного А.М.Плохотниченко для персонального компьютера.

Здесь же изложены принципы интерпретации колебательных спектров. Частоты нормальных колебаний вычислялись с помощью специализированного комплекса программ (Грибов, Дементьев, 1981) в гармоническом приближении. Силовые постоянные исследуемых соединений определялись из экспериментальных данных для более простых родственных соединений путем решения обратной спектральной задачи.

В третьей главе рассмотрены особенности экспериментальной работы с аминокислотами, как термолabileнными соединениями, проведен структурно-групповой анализ спектров матрично-изолированных аминокислот, рассмотрены причины увеличения числа полос в матричных спектрах, изучена автоассоциация.

На первом этапе работы изучена серия образцов матрично-изолированного глицина, полученных при температурах сублимации от 130 до 290°С. Показано, что при температуре сублимации 130–140°С термодеструкция глицина в ячейке Кнудсена отсутствует, а при температурах 150–160°С ею можно пренебречь. При таких температурах изучение спектров аминокислот в газовой фазе очень проблематично из-за низкого давления насыщенных паров. Метод матричной изоляции позволяет накопить нужное количество исследуемого вещества в образце при низком давлении пара. В данной работе это преимущество реализовано.

На следующем этапе получены ИК спектры аминокислот алифатического ряда: глицина, аланина, валина, лейцина и пролина, изолированных в аргоновых матрицах при 12 К, и проведен их структурно-групповой анализ. Изучены спектральные проявления всех структурных групп аминокислот: карбоксильной ( $-\text{COOH}$ ), алкильных ( $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ) и аминогруппы ( $-\text{NH}_2$ ). Установлены спектральные диапазоны, характеристичные для отдельных колебаний, таких как валентные колебания  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C=O}$ , деформационные колебания  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  и др. Для надежности отнесения параллельно изучены ИК спектры модельных матрично-изолированных соединений – муравьиной и пропионовой кислот, этиламина. Кроме этого изучены дейтероаналоги глицина и аланина. Для них наблюдаются характерные изотопные сдвиги частот колебаний  $\text{OH/OD}$  и  $\text{NH}_2/\text{ND}_2$  групп. Проведенный анализ показывает, что в отличие от кристаллов и растворов, изолированные аминокислоты имеют молекулярную форму.

Существование молекул аминокислот в разных конформациях должно проявляться в спектре в виде появления дополнительных полос. Однако, такие полосы могут быть обусловлены и другими причинами: вращением молекул в матрице; наличием примесей; ассоциацией; различными типами матричной упаковки; и, как было сказано, разными конформациями. Для аминокислот, молекулы которых гораздо больше по размеру, чем атомы матричного газа, вращение в жесткой матрице отсутствует. Отсутствие примесей в образцах было исключено за счет исходного выбора

чистых реактивов (х.ч.), а также отсутствия термодеструкции аминокислот при их испарении. Оставшиеся причины появления дополнительных полос в спектрах были изучены более подробно.

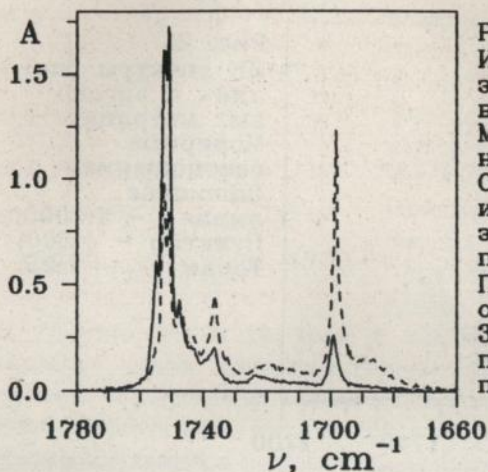


Рис. 1.  
ИК спектры бензойной кислоты в Ag матрице. Молярное соотношение 1:250. Сплошная линия: исходный образец, напыленный при 17 К. Пунктир: образец после 30 мин отжига при 33 К под пленкой Кг.

Одновременное проявление ассоциации и конформаций в эксперименте сильно затрудняет анализ спектров, поэтому исходно ассоциация изучалась на конформационно ограниченных карбоновых кислотах. Для мономеров муравьиной и бензойной кислот методом  $AM^1$  рассчитаны поверхности потенциальной конформационной энергии и показано, что при температуре сублимации до  $200^\circ\text{C}$  у них реализуется единственная конформация — это упрощает анализ спектров. Ассоциация изучена с помощью концентрационных измерений и отжига матриц (Рис. 1). Оказалось, что в ИК спектре наиболее чувствительна к ассоциации область валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  группы. Обнаружено два типа димеров: наиболее стабильный — циклический, с двумя межмолекулярными водородными связями  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ , и менее выгодный — линейный, имеющий лишь одну  $\text{H}$ -связь. Образованию димеров сопутствует низкочастотный сдвиг полос колебания  $\text{C}=\text{O}$   $\text{str}$ :  $50-60\text{ cm}^{-1}$  для циклического димера и около  $20\text{ cm}^{-1}$  — для линейного. Энергия образования водородных связей для димеров составляет соответственно 6.3 и 4.2 ккал/моль на одну  $\text{H}$ -связь (расчет  $AM^1$ ).

Ассоциация аминокислот изучена на глицине. Для автоассоциатов глицина в матрице реализуется большое множество комбинаций, число которых, в отличие от карбоновых кислот,

намного больше двух. Об этом говорит сплошной и почти равномерный рост интенсивности поглощения в области 1760-1710  $\text{cm}^{-1}$  при увеличении концентрации глицина в матрице (Рис. 2).

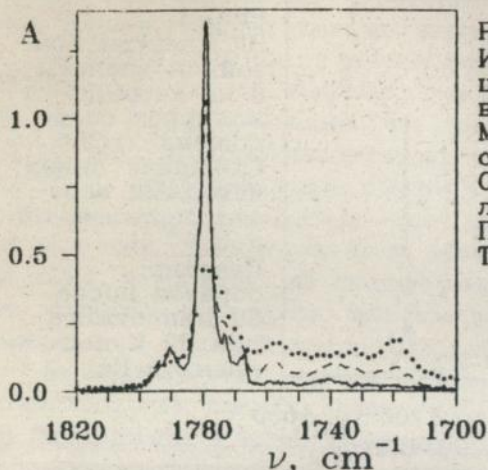


Рис. 2.  
ИК спектры глицина в аргоновых матрицах. Молярные соотношения:  
Сплошная линия - 1:1000;  
Пунктир - 1:200;  
Точки - 1:75.

Ассоциированные аминокислоты сохраняют молекулярную форму и не переходят в цвиттер-ион (частота колебаний  $\text{C}=\text{O}$  стр в комплексах не опускается ниже  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ). Показано, что доля ассоциатов в матрице зависит от матричного разбавления, при величине которого от 1:1000 до 1:750 она пренебрежимо мала.

В четвертой главе приведены результаты конформационного анализа двух аминокислот - пролина и глицина. Рассмотрены возможные биологические приложения полученных результатов.

Для молекулы пролина методом АМ1 рассчитана поверхность потенциальной энергии. Обнаружено два близких по энергии (0.5 ккал/моль) конформера (Рис.3), стабилизированные внутримолекулярными водородными связями  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$ .

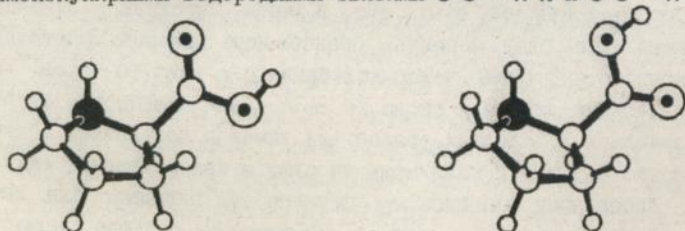
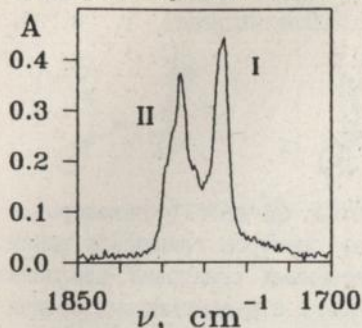


Рис. 3. Конформеры пролина. Слева направо: I, II.  
Обозначения: ○ водород, ○ углерод, ● азот, ⊙ кислород.

Рис. 4. ИК спектр пролина в матрице аргона, 1:1000.



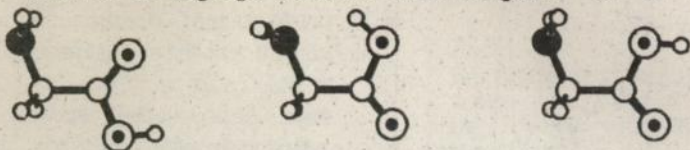
ИК спектры матрично-изолированного пролина подтверждают его существование в виде двух конформаций: большинство областей спектра содержат дублетные полосы (Рис. 4). Для двух конформеров пролина и дейтеропролина проведен расчет частот и форм нормальных колебаний и получены наборы силовых постоянных.

Конформационная структура глицина очень подробно изуче-

на теоретически, в том числе с помощью расчетов *ab initio*. Резюмируя данные литературных расчетов, укажем их общий результат: изолированный глицин имеет молекулярную форму, наиболее энергетически выгодны три конформера (Рис. 5). Самым стабильным является конформер I, конформеры II и III отличаются от него по энергии примерно на 2 ккал/моль. Экспериментальные ИК спектры глицина содержат большее число полос, чем теоретически возможно для одного конформера. Это характерно для полос поглощения карбонильной (Рис. 6), гидроксильной, аминогруппы. Дополнительные полосы могут быть обусловлены разными конформациями или эффектами различной матричной упаковки. Для правильной интерпретации результатов были изучены спектры глицина, полученного в матрицах разных инертных газов: Ne, Ar, Kr. Эффекты матричного расщепления полос сильно меняются при замене матричного газа, тогда как конформационное расщепление полос менее чувствительно к окружению. Отжиг матрицы — дополнительный способ, позволяющий различить матричные и конформационные эффекты. Полосы одинаковых конформеров при отжиге ведут себя синхронно, температура интерконверсии конформеров не зависит от типа матричного газа, а определяется только величиной барьера внутримолекулярного вращения (Barnes, 1984). Так переход из конформации III в I происходит в узком температурном диапазоне около 16 К как в матрице Ar, так и Kr, что соответствует величине барьера не выше 1.3 ккал/моль. Поэтому, чтобы получить полный набор конформеров, температура оптической подложки во время приготовления матрицы для глицина не должна превышать 13 К. Рас-

щепление полос, вызванное разными типами матричной упаковки, напротив, имеет изменения в широком температурном диапазоне (5.5–25 К в аргоне), зависящем от типа матричного газа.

Рис. 5. Конформеры глицина. Слева направо: I, II, III.



Обозначения:  $\circ$  водород,  $\bigcirc$  углерод,  $\bullet$  азот,  $\odot$  кислород.

На основе сопоставления (а) спектров глицина в разных матрицах с теоретически рассчитанными спектрами различных конформеров и (б) результатов отжига с рассчитанными величинами барьеров внутримолекулярного вращения выполнено отнесение ИК спектров изолированного глицина к конкретным конформерам. Для колебания  $\text{C}=\text{O}$  str (рис.6) оно собрано в таблице:

Кон- Формер	ИК частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) и относит. интегральные интенсивности поглощения (в скобках) изолированного глицина			Тип по- счет [b]	ло- сн <sup>o</sup>
	Эксперимент <sup>a</sup>				
	Ne	Ar	Kr		
II	1800.6 ( 950)	1791.6 ( 773)	1790 ( 794)	1842	A
I	1787.8 (6008)	1780.5 (4253)	1778 (3912)	1818	B
III	1778.9 (2128)	1774.1 (1224) 1769.2	1765 ( 603)	1814	C

<sup>a</sup>) Для Ne, Ar и Kr матриц соответственно температуры испарения равны 162, 165 и 140°С, температуры подложек – 5.5, 13 и 13 К; <sup>b</sup>) C.-H.Hu, M.Shen, H.F.Schaefer *J. Amer. Chem. Soc.*, v.115, No.7, 1993, p. 2923–2929; <sup>o</sup>) При отжиге матрицы интенсивность полосы: A – не изменяется; B – растет; C – убывает.

В предположении, что доли конформеров в матрице соответствуют равновесию в газовой фазе при температуре испарения, оценены относительные энергии конформеров I, II и III глицина: они равны 0, 1.3–1.6 и 0.9–1.5 ккал/моль соответственно.

Рассмотрена биологическая значимость полученных результатов. Спектральные и структурные данные об ассоциатах молекулярных форм аминокислот могут служить основанием для моделирования взаимодействий концевых фрагментов олигопептидов и белков. Новые данные о конформациях могут быть использованы при направленном поиске биологически активных соединений.

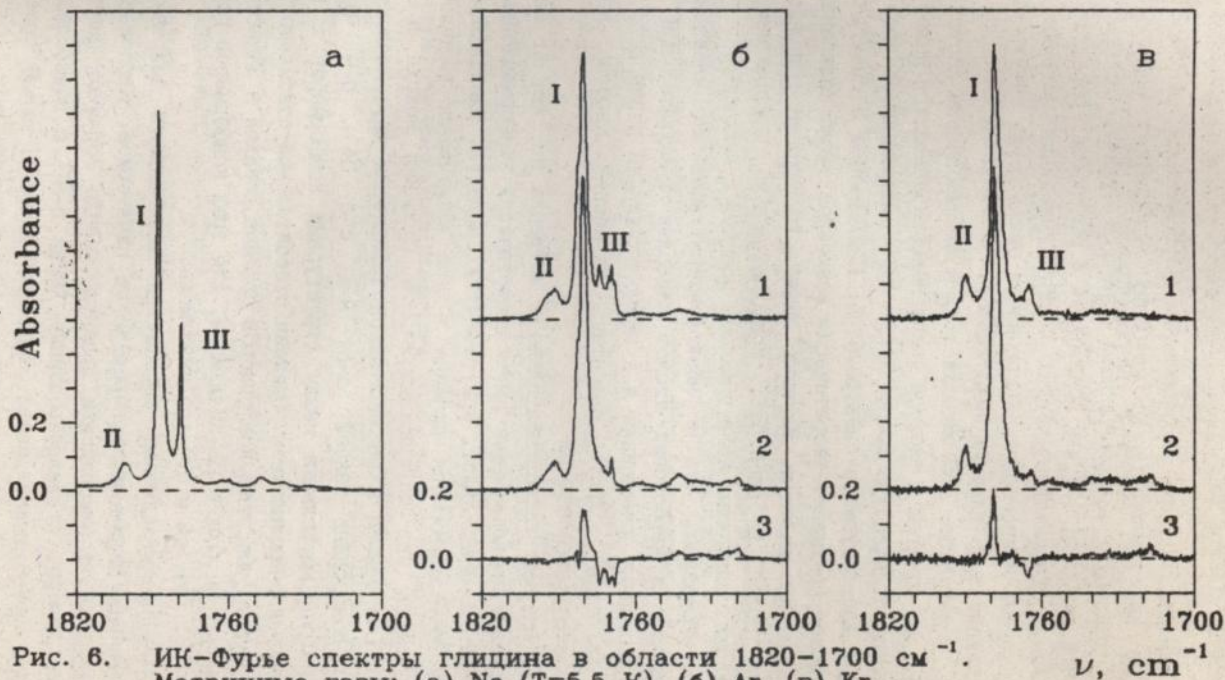


Рис. 6. ИК-Фурье спектры глицина в области  $1820-1700 \text{ cm}^{-1}$ .  
 Матричные газы: (а) Ne ( $T=5.5 \text{ K}$ ), (б) Ar, (в) Kr.  
 Режимы: (1) Напыление при  $13 \text{ K}$ ; (2) Отжиг при  $20 \text{ K}$ ;  
 (3) Разностный спектр ( $3=2-1$ ).

I, II, III - полосы соответствующих конформеров.

В заключении сформулированы основные выводы работы.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что алифатические аминокислоты, изолированные в низкотемпературных матрицах отвердевших инертных газов, существуют в молекулярной форме, в отличие от цвиттерионной, характерной для кристаллов и растворов. Определены значения характеристических частот колебаний матрично-изолированных аминокислот. Установлена связь между спектрами и структурой молекулярных аминокислот.

2. Обнаружено, что аминокислоты в изолированном состоянии дают ИК спектры с набором узких неперекрывающихся полос. Полуширина большинства полос ( $0.2-1 \text{ см}^{-1}$ ) определяется разрешением используемого спектрометра. Наблюдаемое в спектрах число полос превышает теоретически возможное число колебаний для изучаемых молекул. Изучены причины появления дополнительных полос в спектрах: конформационные превращения, ассоциация, различные типы упаковки молекул в матрице.

3. Показано, что в низкотемпературных ИК спектрах аминокислот и карбоновых кислот наиболее чувствительной к конформационным изменениям и к межмолекулярным взаимодействиям является область валентных колебаний карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ :  $1800-1700 \text{ см}^{-1}$ .

4. Впервые экспериментально в матрицах Ne, Ar, Kr зафиксированы предсказанные ранее теоретически конформационные превращения аминокислот, как нежестких молекул. Идентифицированы два конформера пролина и три конформера глицина, образующиеся при внутримолекулярном вращении вокруг  $\text{N}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{C}$ , и  $\text{C}-\text{O}$  связей и различающиеся характером внутримолекулярных водородных связей ( $\text{C}=\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ ). Установлена корреляция между структурами конформеров и их спектральным проявлением. Оценены относительные стабильности конформеров: для двух конформеров пролина разница в энергиях составляет не более  $0.5 \text{ ккал/моль}$ , для трех конформеров глицина  $0$ ,  $1.3$   $1.6$  и  $0.9-1.5 \text{ ккал/моль}$ .

5. При образовании ассоциатов аминокислоты сохраняют молекулярную форму и не переходят в цвиттерион. Карбоновые кислоты при автоассоциации преимущественно образуют циклические димеры, стабилизированные двумя  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  водородными связями ( $\Delta E \approx 6.3 \text{ ккал/моль}$ ). Линейный димер с одной связью  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  менее выгоден по энергии ( $\Delta E \approx 4.2 \text{ ккал/моль}$ ).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всесоюзной конференции по спектроскопии биополимеров (Харьков-1991); Всесоюзной конференции по химии низких температур с международным участием (Москва-1991); Украинско-польском симпозиуме по водородной связи (Одесса-1992); Польских конференциях по молекулярной спектроскопии с международным участием (Вроцлав-1991, 1993); Совещании по спектроскопии молекул и кристаллов (Харьков-1993); Конференции по колебательной спектроскопии с международным участием (Минск-1993); Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии (Эссен-Германия-1994); Конференции по низкотемпературной молекулярной спектроскопии (Синтра-Португалия-1995).

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Е.Д.Радченко, И.Д.Рева, А.М.Плохотниченко, С.Г.Степаньян, Г.Г.Шейна, \* Ю.П.Благой. Изучение молекулярной структуры глицина методом ИК спектроскопии в криоматрицах. Биополимеры и клетка 1992, т. 8, No. 1, стр. 62-72.
2. И.Д.Рева, С.Г.Степаньян, Е.Д.Радченко. Внутримолекулярная водородная связь и конформационная структура пролина: исследование методом ИК спектроскопии в матрицах аргона. Химическая физика 1993, т. 12, No. 7, стр. 966-972.
3. I.D.Reva, S.G.Stepanian, A.M.Plokhotnichenko, E.D.Radchenko, G.G.Sheina, Yu.P.Blagoi. Infrared matrix isolation studies of amino acids. Molecular structure of proline. Journal of Molecular Structure 1994, vol. 318, pp. 1-13.
4. I.D.Reva, A.M.Plokhotnichenko, E.D.Radchenko, G.G.Sheina, Yu.P.Blagoi. The IR spectrum of formic acid in an argon matrix. Spectrochimica Acta 1994, vol. 50A, No. 6, pp. 1107-1111.
5. I.D.Reva, A.M.Plokhotnichenko, S.G.Stepanian, A.Yu.Ivanov, E.D.Radchenko, G.G.Sheina, Yu.P.Blagoi. The rotamerization of conformers of glycine isolated in inert gas matrices. An infrared spectroscopic study. Chemical Physics Letters 1995, vol. 232, pp. 141-148; Ibidem 1995, vol. 235, p. 617 (Erratum).
6. I.D.Reva, S.G.Stepanian. An infrared study on matrix isolated benzoic acid. Journal of Molecular Structure 1995, vol. 349, pp. 337-340.

Reva I.D. The IR spectra and conformational analysis of natural aminoacids and model compounds isolated in low temperature inert gas matrices.

The thesis (manuscript) is submitted for a candidat degree in physical and mathematical sciences, the specialities are 01.04.14 - "Heating physics and molecular physics" and 01.04.25 - "Biophysics".

B.Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine. Kharkov, 1995.

Six scientific works are being defended, which contain experimental and theoretical investigations of peculiarities of aliphatic aminoacid structure. It is shown, that aminoacids, when isolated in inert gas matrices, exist in the molecular form. The spectral and structural characteristics and their interrelations are established for the most stable conformers. The association of matrix-isolated aminoacids has been studied.

Рева І.Д. ІЧ спектри та конформаційний аналіз природних амінокислот і модельних сполук, що ізольовані в низькотемпературних матрицях інертних газів.

Дисертація (рукопис) на здобуття вченого ступіню кандидата фізико-математичних наук за спеціальностями 01.04.14 - "Теплофізика і молекулярна фізика" і 01.04.25 - "Біофізика". Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАН України, Харків, 1995.

Захищається 6 наукових робіт, які містять у собі результати експериментальних і теоретичних досліджень особливостей структури аліфатичних амінокислот. Показано, що амінокислоти, ізольовані в матрицях інертних газів, існують у молекулярній формі. Для найстабільніших конформерів встановлені спектральні та структурні характеристики та кореляції між ними. Досліджена асоціація матрично-ізольованих амінокислот.

Ключові слова: низькотемпературні ІЧ спектри, матрична ізоляція, амінокислоти, конформації, асоціація.

Ответственный за выпуск - канд. физ.-мат. наук С.Г. Степаньян  
 Подписано к печати *Ю. Абуяев* 1995. Физ.п.л. 1, учет.-изд.л. 1.  
 Заказ № 29. Тираж 100 экз.

Ротапринт ФТИНТ НАН Украины, 310164, Харьков, пр. Ленина 47.

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
 АН України