

## РАСЧЕТ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА ПОЛИГЛИЦИНА

С. А. Степанян и Л. А. Грибов

Проведен расчет одного из полипептидов — полиглицина — в двух конформациях, соответствующих спирали и  $\beta$ -структуре. Расчет доведен до построения спектральной кривой распределения коэффициента поглощения.

ИК спектроскопия давно стала одним из самых эффективных методов исследования строения и свойств многоатомных молекул и молекулярных ассоциатов. Большое число спектральных работ посвящено и изучению полимеров, в том числе биополимеров. Однако метод ИК спектроскопии является косвенным и получение информации о строении сложных систем возможно только тогда, когда установлена надежная физическая связь между параметрами системы и наблюдаемыми спектральными признаками. Это в свою очередь становится возможным только после проведения детального расчета спектра. В последние годы такой расчет стал доводиться до построения полностью кривых спектрального распределения коэффициента поглощения [1, 2], что позволяет получать теоретические спектры, вполне адекватные экспериментальным, и резко повышает достоверность интерпретации экспериментальных полос поглощения.

Такой расчет имеет принципиальное значение именно для сложных молекул, особенно полимеров, в спектрах которых характерными являются полосы малой интенсивности и, что особенно важно, многочисленные наложения полос. Именно поэтому сопоставление экспериментальных спектров таких систем с теоретическими только на уровне частот колебаний часто оказывается лишенным смысла.

Разработка общей теории ИК спектров полимеров и удобной расчетной методики [2] сделало реальными практически полные расчеты спектров полимеров. Естественно применить их к исследованию наиболее интересных классов полимеров — биополимеров. В настоящий момент имеется лишь один детальный расчет ИК спектра биополимера — полиаланина [3]. Принципиально поэтому проверить применимость развитого метода на других объектах того же типа.

В данной работе ставилась задача теоретического построения ИК спектральных кривых гомополипептидов в различных конформациях с целью (дополнительно) выявить конформационную чувствительность ИК спектроскопии применительно к биообъектам.

Регулярные структуры гомополипептидов (правая  $\alpha$ -спираль,  $\beta$ -структура и др.) встречаются на коротких участках белковой молекулы, поэтому на гомополипептидах можно изучать специфику некоторых канонических форм пептидной цепи.

Предварительно нами были рассчитаны димеры с наиболее простыми аминокислотными остатками с целью получения параметров, необходимых для расчета полимеров и сравнения чувствительности ИК спектроскопии к различным конформациям в случае полимеров и малых молекул. В частности, были получены спектры метиламид-N-ацетилглицина в двух конформациях и его дейтеропроизводных. Результаты этих расчетов будут опубликованы позднее.

В данном сообщении приводятся результаты расчета спектральной кривой полиглицинов I и II (спираль и  $\beta$ -структура). Геометрические параметры заимствованы из [4], методика расчета соответствует [6, 5].

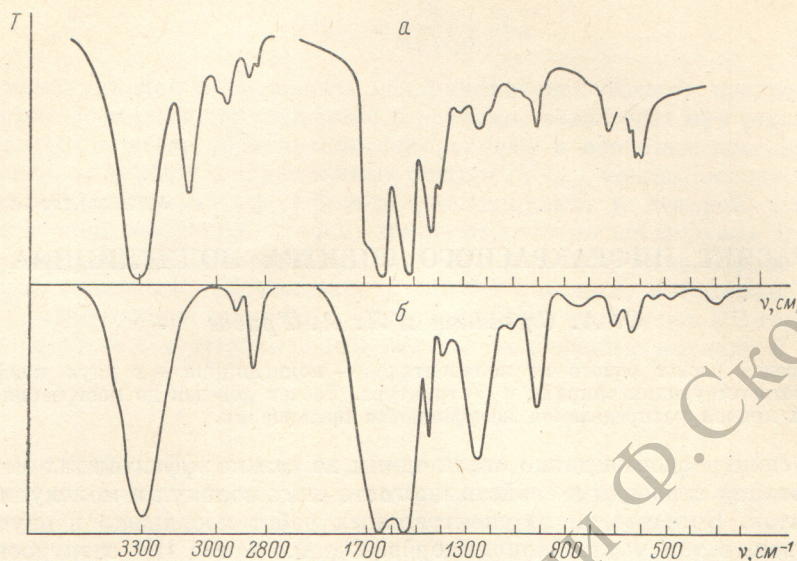


Рис. 1. Инфракрасный спектр полиглицина I, ( $T$  — пропускание):  
а — экспериментальный, б — рассчитанный.

Силловые постоянные и электрооптические параметры целиком перенесены из метиламид-N-ацетилглицина. Небольшой коррекции подвергались лишь силловые постоянные, связанные с валентными и деформационными

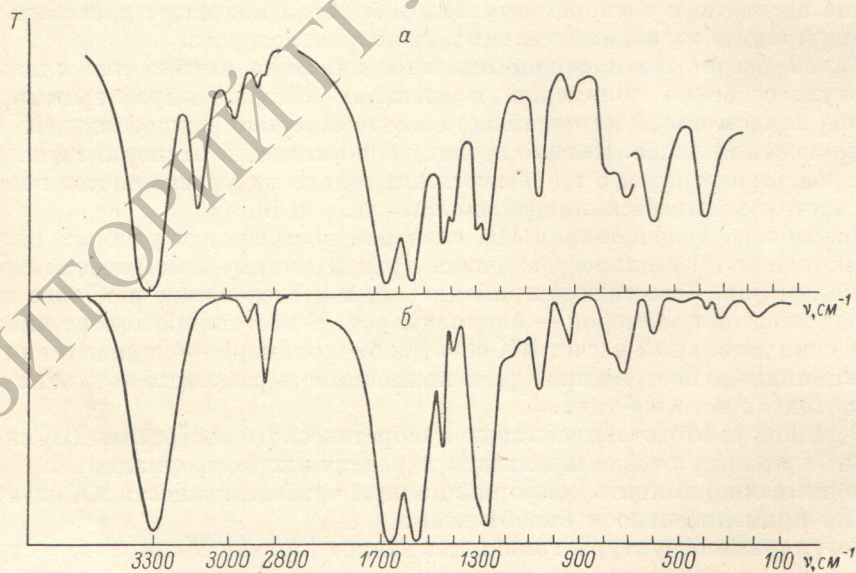


Рис. 2. Инфракрасный спектр полиглицина II.  
а — экспериментальный, б — рассчитанный.

колебаниями группы  $\text{CH}_2$ . Методика построения кривой полностью соответствует [3].

На рис. 1, 2 представлены экспериментальные и теоретические кривые спектров полиглицинов I и II. В табл. 1, 2 даны частоты и отнесения полос двух форм полиглицина. Структурная формула полиглицина —  $[\text{NHCOCH}_2]_n$ .

Таблица 1

## Частоты и отнесения полиглицина I

Экспериментальные частоты, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные частоты, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные интенсивности, отн. ед.	Формы
3298 *	3296	1.0	$\nu_{N-H}$
2920 *	2921	0.19	$\nu_{C-H}$
2850 *	2848	0.53	$\nu_{C-H}$
1685	1655	0.73	} $\alpha_{CNH}, \nu_{C-O}, \nu_{C-N}$
	1644	0.02	
1636	1643	0.46	} $\alpha_{CNH}, \nu_{C-N}$
	1525	0.33	
1517	1518	0.42	$\alpha_{HCH}, \alpha_{NCH}$
	1444	0.32	
	1401	0.01	$\alpha_{CCH}, \alpha_{NCH}, \alpha_{HCH}$
1408	1390	0.29	
			$\alpha_{HCH}, \alpha_{NCH}, \alpha_{HCC}$
1325	1342	0.17	
	1332	0.03	} $\alpha_{HCC}, \alpha_{NCH}$
	1272	0.34	
			$\alpha_{CNH}, \alpha_{HCC}, \nu_{C-N}, \nu_{C-O}, \nu_{C-C}$
1236	1252	0.38	
			$\alpha_{CNH}, \alpha_{NCH}, \nu_{C-C}, \nu_{C-N}, \nu_{C-O}$
1214	1209	0.32	
			$\alpha_{HCC}, \alpha_{CCN}, \alpha_{CNC}, \nu_{C-N}, \nu_{C-C}$
1100	1124	0.19	
			$\alpha_{CNC}, \nu_{N-C}, \alpha_{NCC}, \nu_{C-N}$
1057	1030	0.11	
	1012	0.07	} $\alpha_{HCC}, \alpha_{NCH}, \rho_{N-H}^{C-N}, C-N$
1016	1010	0.37	
	875	0.11	$\nu_{C-C}, \alpha_{OCN}, \alpha_{HCC}$
	800	0.05	
			$\rho_{N-H}^{C-N}, N-C, \rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \alpha_{NCC}$
	708	0.05	
			$\rho_{N-H}^{C-N}, N-C, \rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \delta_{C-N}^{C-H}, C-N$
708	702	0.14	
			$\rho_{N-H}^{C-N}, C-N, \rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \nu_{C=O}^{N-H}, C-N$
614	630	0.22	
589	560	0.07	} $\rho_{N-H}^{C-N}, C-N, \nu_{C=O}^{N-H}, C-N$
	527	0.04	
	470	0.07	$\delta_{C-N}^{C-H}, C-N, \rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \nu_{C=O}^{N-H}, C-N$
	383	0.01	
			$\nu_{C=O}^{N-H}, N-C, \alpha_{NCC}, \rho_{N-H}^{C-N}, C-N$
	303	0.03	
	288	0.05	} $\delta_{C-N}^{C-H}, C-N$
	277	0.03	
			$\alpha_{NCO}, \alpha_{NCC}$
	146	0.03	
			$\delta_{C-N}^{H-C}, C-N$

\* По данным [7], остальные экспериментальные частоты взяты из [8].

Таблица 2

## Частоты и отнесения полиглицина II

Экспериментальные частоты, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные частоты, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные интенсивности, отн. ед.	Формы
3290 *	3295	1.0	$\nu_{N-H}$
2935 *	2921	0.19	} $\nu_{C-H}$
2850 *	2848	0.53	

Таблица 2 (продолжение)

Экспериментальные частоты, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные частоты, см <sup>-1</sup>	Рассчитанные интенсивности, отн. ед.	Формы
1644	1663	0.40	} $\nu_{C=O}, \nu_{C-N}, \alpha_{CNH}, \alpha_{CCN}$
	1660	0.61	
1553	1553	0.46	} $\nu_{C-N}, \alpha_{CNH}$
	1547	0.03	
	1545	0.03	
	1541	0.40	
1420	1438	0.37	} $\alpha_{HCH}, \alpha_{HCC}$
	1434	0.01	
1377	1397	0.16	} $\alpha_{NCH}, \alpha_{HCC}$
	1360	0.03	
	1342	0.18	
	1335	0.03	
1283	1304	0.06	} $\alpha_{NCH}, \alpha_{HCH}, \nu_{C-N}$
	1300	0.68	
	1284	0.03	
	1271	0.02	
1249	1258	0.80	} $\nu_{C-N}, \nu_{C=O}, \nu_{C-C}, \alpha_{HNC}, \alpha_{OCN}$
	1210	0.18	
	1175	0.03	} $\nu_{C-N}, \alpha_{CNC}, \alpha_{CCN}$
	1145	0.11	
	1080	0.10	} $\alpha_{HCC}, \alpha_{NCH}, \rho_{C=O}^{C-N}, C-C$
	1060	0.02	
1028	1037	0.33	$\alpha_{HCC}, \nu_{C-C}, \alpha_{CNC}, \alpha_{OCN}$
	951	0.07	$\nu_{C-C}, \delta_{C-C}^{H-C}, C-C, C-N, \alpha_{NCH}$
901	923	0.22	$\rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \alpha_{NCH}, \alpha_{HCC}$
	780	0.03	} $\rho_{N-H}^{C-N}, C-N, \rho_{C=O}^{C-N}, C-C$
740	763	0.16	
	742	0.16	
698	697	0.17	$\rho_{N-H}^{C-N}, N-C, \nu_{C=O}^{N-H}, NC, \delta_{C-C}^{H-C}, C-C, C-N$
	583	0.03	} $\rho_{N-H}^{C-N}, C-N, \nu_{C=O}^{N-H}, N-C, C-C$
573	585	0.17	
	490	0.01	$\rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \delta_{C-C}^{H-C}, C-C, C-N$
363	378	0.08	$\rho_{C=O}^{C-N}, C-C, \alpha_{OCN}, \nu_{C=O}^{N-H}, N-C, C-C$
	312	0.11	} $\delta_{C-N}^{H-C}, C-N, N-C, \alpha_{OCN}, \alpha_{CCN}, \alpha_{CNC}$
	280	0.01	
	163	0.11	$\rho_{N-H}^{C-N}, N-C, \nu_{C=O}^{N-H}, N-C, C-C$
	66	0.03	$\rho_{N-H}^{C-N}, C-N$

Отнесения частот полиглицина, предложенные в работах [7, 8], в основном совпадают с нашими, но если учесть, что видимая полоса в спектре полимера есть огибающая ряда полос, то отнесения, данные авторами [7], становятся в значительной степени условными. Чтобы уяснить себе это, достаточно сопоставить формы, полученные для двух наиболее активных частот. Формы остаются неизменными лишь для характеристических колебаний, в остальных случаях они меняются в соответствии с величиной изгиба в частотной ветви.

Следует отметить, что явление перемешивания частот  $CN_2$  деформационных и так называемой амид III полосы, т. е.  $C=O$  валентных и  $NH$  деформационных колебаний в области 1200—1300 см<sup>-1</sup>, и последующее расщепление на две полосы с одинаковыми формами, так четко проявив-

шея в дипептидах [9], имеет место и в полимере, хотя и носит более расплывчатый характер, да и само отнесение к так называемым амидным полосам становится невозможным. Расщепление имеет место и в области валентных колебаний NH и CH, что вызывает несоответствие экспериментальных и теоретических кривых.

Расчет двух конформаций полиглицина проводился с одинаковыми силовыми и электрооптическими полями, за исключением силовых постоянных, связанных с деформационными NH и C=O неплоскими колебаниями.

Сравнение экспериментальных спектров показывает, что максимальное различие наблюдается в области ниже  $700\text{ см}^{-1}$ . В спектре полиглицина II имеются две полосы  $573$  и  $363\text{ см}^{-1}$  и две довольно интенсивные

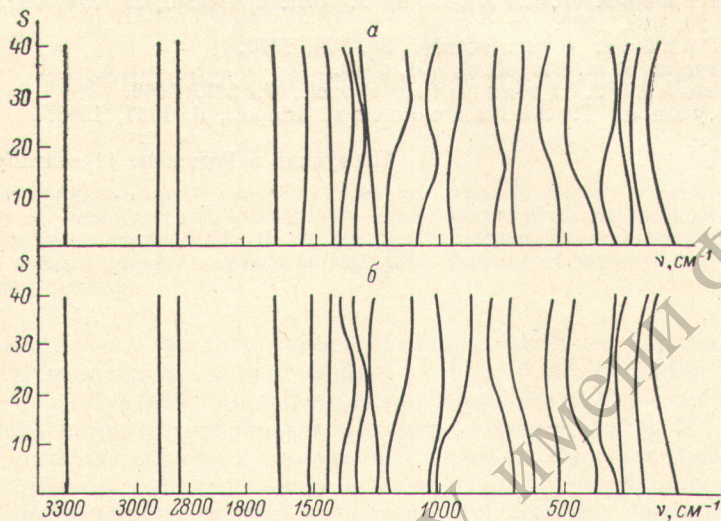


Рис. 3. Частотные ветви полимера.

а — полиглицин II, б — полиглицин I.

полосы у  $740$  и  $698\text{ см}^{-1}$ , в спектре же полиглицина I наблюдается лишь одна полоса у  $708\text{ см}^{-1}$  и три слабые полосы в области  $600\text{ см}^{-1}$ . Теоретические спектры в той или иной мере отразили эту разницу в спектрах, которую можно приписать чисто кинематическому эффекту.

На рис. 3 приведены частотные ветви для полиглицинов I и II по данным расчета частот колебаний длинных периодических образований ( $N=40$  — число звеньев). На основании вида этих ветвей можно заключить, что некоторые колебания практически целиком локализованы внутри отдельных структурных единиц и не взаимодействуют друг с другом вдоль цепи. Этим колебаниям соответствуют частотные ветви, параллельные оси координат. К таковым относятся валентные колебания NH и CH в обоих конформациях в областях  $3300$  и  $3000-2800\text{ см}^{-1}$ . То же самое можно сказать о деформационных колебаниях NH и CH и валентных C=O, лежащих в области  $1650-1450\text{ см}^{-1}$ . В области ниже  $1400\text{ см}^{-1}$  характер частотных ветвей самый разнообразный. Эта область соответствует оптическим ветвям, в которых частоты по форме относятся к смешанному типу деформационных и валентных колебаний различных групп и связей, а также неплоских колебаний, т. е. отсутствует характеристичность.

Сравнение двух конформаций показывает, что общий характер частотных ветвей в обоих конформациях одинаков. Различие в наблюдаемом спектре можно объяснить изменением характера водородных связей и различным положением максимумов вдоль частотной ветви наиболее активных колебаний.

Хорошее согласие вычисленных и экспериментальных кривых демонстрирует полную применимость теоретических методов построения спектров.

ральных кривых для исследования биополимеров. Это существенно расширяет круг задач, решение которых возможно методом ИК спектроскопии.

Авторы приносят глубокую благодарность Е. М. Попову за участие в работе и обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] L. A. Gribov. *J. Mol. Struct.*, **22**, 353, 1974.
- [2] Л. А. Грибов. Теория инфракрасных спектров полимеров. «Наука», М., 1977.
- [3] С. А. Степанян, Е. М. Попов, Л. А. Грибов. *Ж. прикл. спектр.*, **23**, 169, 1975.
- [4] T. Ichikawa, Y. Iitaka. *Acta cryst.*, **25B**, 1824, 1969.
- [5] Л. А. Грибов, Т. С. Абилова. *Опт. и спектр.*, **23**, 374, 1967; **23**, 535, 1967; **26**, 915, 1969.
- [6] Л. А. Грибов. *Опт. и спектр.*, **29**, 876, 1970.
- [7] S. Krimm et al. *Biopol.*, **6**, 401, 1968.
- [8] S. Suzuki, Y. Iwashita. *Biopol.*, **4**, 337, 1966.
- [9] Y. Koyama, T. Shimanouchi. *Biopol.*, **6**, 1037, 1968.

Поступило в Редакцию 11 сентября 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ