

Низкочастотная колебательная спектроскопия амидов и уретанов

Л.И. Маклаков, С.В. Аксакова

Казанская государственная архитектурно-строительная академия, кафедра физики
420043 Казань, ул. Зеленая, 1, факс (843–2)38–7972

Дан критический анализ применения методов низкочастотной колебательной спектроскопии для изучения амидов и уретанов, включая полиамиды, полипептиды и белки. Особое внимание уделено спектроскопическим исследованиям межмолекулярных взаимодействий и, в частности, спектральному проявлению собственных колебаний водородных связей. Рассмотрены методы, позволяющие экспериментально идентифицировать полосы, связанные с колебаниями водородного мостика, которые проявляются в области $90–130\text{ см}^{-1}$. Обсуждены перспективы и ограничения методов низкочастотной спектроскопии при исследовании рассматриваемых классов соединений. Библиография — 131 ссылка.

Оглавление

I. Введение	419
II. Методы отнесения полос колебаний водородной связи в низкочастотной области спектра	420
III. Низкомолекулярные амиды	421
IV. Полиамиды	423
V. Полипептиды и аминокислоты	425
VI. Белки	427
VII. Уретаны	429
VIII. Заключение	431

I. Введение

Соединения, содержащие амидные и уретановые группы, составляют важный класс веществ, которые широко используются в производстве полимерных материалов (полиамиды и полиуретаны), а также имеют особое значение в молекулярной биологии (полипептиды и белки). Среди структурных методов, используемых при изучении строения этих соединений, видное место занимает колебательная спектроскопия, которая вносит большой вклад в решение многих вопросов физической химии и химии полимеров.¹

Обычно используемая спектральная область колебательных частот, так называемая средняя область, лежит в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . Намного менее изученной является низкочастотная область спектра, лежащая ниже 400 см^{-1} . Тем не менее этот диапазон, называемый обычно длинноволновым, позволяет получать информацию, которая недоступна другим методам. Метод низкочастотной спектроскопии используется как в физике твердого тела при изучении поглощения магнитными и ферромагнитными полупроводниковыми и другими материалами,² так и в

физической химии при изучении барьеров внутреннего вращения, комплексов с переносом заряда, неорганических комплексов, межмолекулярных взаимодействий, колебаний кристаллических решеток³ и т.д.

При изучении амидов и уретанов, как и других органических веществ, низкочастотная область спектра представляет интерес прежде всего в связи с тем, что в ней проявляются деформационные и крутильные колебания скелета молекулы. Такие колебания особенно чувствительны к пространственному строению молекул и межмолекулярным взаимодействиям. Именно в этой области лежат собственные колебания водородной связи и межмолекулярные колебания кристаллических решеток.

При исследовании длинноволновой области колебательных спектров используют три основных экспериментальных метода: дальнюю ИК-спектроскопию (ИК),³ низкочастотную спектроскопию комбинационного рассеяния (КР)⁴ и метод неупругого рассеяния нейтронов (НРН).⁵ Известно, что методы ИК- и КР-спектроскопии хорошо дополняют друг друга в виду того, что в случае симметричных молекулярных систем правила отбора обычно различаются. Однако даже при отсутствии симметрии их совместное использование является полезным, так как не существует прямой взаимосвязи между интенсивностями полос в этих двух разновидностях спектров. Если, например, полоса какого-то колебания в ИК-спектре малоинтенсивна или перекрывается другой полосой, то она может четко проявиться в спектре КР и наоборот. Метод НРН менее доступен исследователям, но привлекателен тем, что в спектрах НРН отсутствуют какие-либо правила отбора и, следовательно, такой спектр должен быть во многих случаях более богатым, чем ИК- или КР-спектр. По ряду причин экспериментального характера наибольшее распространение в последнее время получила

Л.И.Маклаков. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики КГАСА. Телефон 36–3933.
E-mail Maklakov@ksaba.kcn.ru

С.В.Аксакова. Кандидат физико-математических наук, ассистент той же кафедры. Телефон 36–3933.
Область научных интересов авторов: молекулярная спектроскопия олигомерных и полимерных материалов.

Дата поступления 15 января 1996 г.

дальняя ИК-спектроскопия, что связано с выпуском в 60-х годах серийных дифракционных спектрометров для этой области и особенно с развитием техники фурье-спектроскопии, которая позволяет охватывать и низкочастотную область спектра.

В подходах к интерпретации спектров в средней и дальней областях нет принципиальной разницы: и в том и в другом случае используются методы анализа нормальных колебаний, характеристических частот (хотя в низкочастотной области он имеет ограниченное применение, так как таких колебаний в органических соединениях мало), спектров изотопозамещенных соединений и ряд других. Однако в длинноволновой области имеется своя специфика, заключающаяся прежде всего в том, что в этой области, как уже упоминалось, могут проявляться межмолекулярные колебания, что прежде всего характерно для кристаллических соединений и некоторых ассоциированных жидкостей. Вследствие этого при анализе нормальных колебаний в средней и дальней областях частот, строго говоря, для кристаллов следует учитывать структуру и симметрию кристаллической решетки. Численный расчет частот существенно усложняется вследствие большого числа атомов, которые необходимо при этом рассматривать. И если для кристаллов низкомолекулярных соединений такие расчеты вполне возможны и проводятся,⁶ то в случае полимерных молекул они могут быть выполнены лишь для простых по структуре полимеров, таких как полиэтилен⁷ и полипропилен.⁸

При интерпретации спектров кристаллических полимеров обычно применяют следующий подход. Проводится анализ нормальных колебаний изолированной цепи, причем в ряде случаев для спиральных структур полипептидов и белков учитываются стабилизирующие их водородные связи. Далее анализируется симметрия кристаллической решетки и методами теории групп определяется число и активность ожидаемых межмолекулярных колебаний. Отнесение последних в спектре делается, как правило, эмпирически на основе данных по правилам отбора, поляризации и т.д., хотя и разработаны методы приближенных расчетов частот для межмолекулярных колебаний.⁶

Весьма полная библиография (вплоть до 1969 г.) по всем вопросам дальней ИК-спектроскопии представлена в работе Блума.⁹ К сожалению, работы последующих лет,^{10–13} посвященные дальней ИК-спектроскопии органических и, в частности, полимерных соединений, по охвату рассматриваемых вопросов и ссылок не идут ни в какое сравнение с упомянутой библиографической работой⁹. Обзоры, которые были бы посвящены специально низкочастотной спектроскопии КР, нам не известны.

Целью данного обзора является рассмотрение и систематизация накопленных к настоящему времени результатов научных исследований, касающихся применения метода длинноволновой спектроскопии для изучения амидов и уретанов. Определен круг проблем, возникающих при отнесении спектральных полос в этой области частот.

Интерпретация низкочастотных спектров в большинстве случаев является весьма сложной задачей, так как в этой области частот находятся колебания связей между тяжелыми атомами, скелетные, деформационные и крутильные колебания, чувствительные к пространственному строению и межмолекулярной ассоциации, колебания кристаллических решеток и полимерных цепей, а также собственные колебания водородной связи. Отнесение полос чаще всего требует специальных исследований в каждом конкретном случае. Поскольку межмолекулярные взаимодействия представляют особый интерес при изучении амидов и уретанов, остановимся на методах, позволяющих идентифицировать полосы, обусловленные колебаниями водородных связей.

II. Методы отнесения полос колебаний водородной связи в низкочастотной области спектра

Для идентификации полос поглощения, чувствительных к наличию водородных связей, необходимо воспользоваться методами, позволяющими частично или полностью разорвать водородную связь или как-то изменить ее. Одним из таких методов является метод разбавления. Так, изучение колебательных спектров растворов, в которых при разбавлении водородная связь в исследуемом соединении разрывается, в средней области частот позволяет делать определенные выводы о наличии или отсутствии Н-связей. Однако применение метода разбавления в области низких частот сильно усложняется, что связано с невозможностью получения ИК-спектров веществ при их малых концентрациях. Использование толстых слоев растворов приводит к тому, что малоинтенсивные полосы, соответствующие Н-связям, забиваются полосами, отвечающими сильному собственному поглощению растворителя.

Чаще для исследования водородных связей применяется метод растворения с помощью полиэтиленовых матриц,¹⁴ который был разработан специально для дальней ИК-области, поскольку полиэтилен практически прозрачен в области низких частот. Спектры соединений, полученные в полиэтиленовой матрице при комнатной температуре и температуре жидкого азота, соответствуют «обычным» спектрам этих соединений в растворах разной концентрации. Это свойство было использовано Якобсоном и Бращем¹⁵ при исследовании водородных связей в производных фенола. Установлено, что при медленном нагревании адсорбированного в полиэтиленовой матрице фенола, который находится в ней в форме полимера с водородными связями, происходит разрушение водородных связей, сопровождающееся переходом фенола в мономерную форму, и наоборот, при охлаждении система водородных связей восстанавливается. Таким образом, «разбавление» достигается с помощью изменения температуры.

Весьма эффективным является метод матричной изоляции,¹⁶ принцип которого заключается в блокировании молекулы в твердой инертной среде при температурах, достаточно низких для предотвращения ее трансляционных движений. В обзоре Кнецингера и Шремса¹⁷ рассмотрены работы по исследованию этим методом водородного связывания с использованием дальней ИК-спектроскопии.

Для изучения водородного связывания применяется также метод, основанный на изменении прочности Н-связи с изменением температуры и давления. Высокая чувствительность водородных связей к температуре вызвана сдвигом равновесия процесса образования водородной связи, что приводит к изменению доли групп, участвующих в межмолекулярном взаимодействии. Это сопровождается существенными изменениями спектра в области частот колебаний групп, участвующих в образовании водородной связи, что обычно используют как основной критерий наличия водородной связи.¹⁸ Применение техники высоких давлений при исследовании спектров также позволяет фиксировать изменения полос, чувствительных к водородной связи, поскольку высокое давление (до 160 000 атм) изменяет межмолекулярные взаимодействия и, следовательно, их колебательные характеристики.³

В средней ИК-области для отнесения колебаний связей с участием атома водорода широко применяется метод дейтерирования. В спектрах дейтероаналогов всегда наблюдается смещение частот полос, связанных с колебаниями атома водорода. Однако в длинноволновой области спектра дейтерирование не столь эффективно и не всегда приводит к желаемому результату, поскольку смещение частот полос поглощения водородной связи составляет величину

$1-5\text{ см}^{-1}$ (см^{-1}), а порой не наблюдается вовсе. Это связано с тем, что данное колебание происходит не между атомом водорода и протоноакцептором, а между донором и акцептором протона. Однако если указанное малое смещение частоты все же имеет место, метод дальней ИК-спектроскопии фиксирует его достаточно надежно.

Для интерпретации спектров часто используется метод сравнительного изучения спектров серии родственных соединений. Так, например, путем сравнения длинноволновых ИК-спектров ряда карбоновых кислот удалось отделить поглощение водородной связи от поглощений, обусловленных внутримолекулярными колебаниями.²⁰ Применение данного метода наряду с другими при изучении полимерных соединений также дает положительные результаты.²¹

Достоверные данные о принадлежности той или иной полосы к колебаниям водородного мостика можно получить с помощью метода замещения атома водорода на группу, не образующую водородную связь. Такой метод был использован при изучении собственных колебаний водородной связи в простейших амидах.²²

В случае анизотропных систем, таких как ориентированные полимеры, монокристаллы, определенную информацию дает изучение поляризационных спектров. Направление водородной связи в большинстве случаев близко к направлению валентной связи А—Н. Располагая сведениями о строении анизотропной системы и определяя дихроичные отношения полос, можно подтвердить или опровергнуть предполагаемое отнесение. Этот метод широко используется при изучении ориентированных полимерных систем в средней ИК-области,²³ а иногда и в низкочастотном диапазоне.¹²

Что касается низкочастотных спектров КР жидких систем, трудность их получения связана с большой полушириной полосы релеевского рассеяния. В работе Нильсена²⁴ развит метод $R(\nu)$ -представления низкочастотного спектра КР, позволяющий вычитать фон релеевского рассеяния и получать достаточно четкий низкочастотный спектр, который можно успешно сравнивать с низкочастотным ИК-спектром. В этой методике спектрометр подключают к компьютеру и проводят автоматическую обработку спектра. Нильсеном с соавт. проведена серия исследований с помощью $R(\nu)$ -представления, в частности, изучены низкочастотные спектры КР соединений с амидной группой. Данный метод особенно ценен тем, что позволяет изучать водные растворы биологических систем.

Естественно, что для получения надежных данных желательно использовать комплекс описанных методов.

Можно добиться определенного прогресса в изучении внутри- и межмолекулярных колебаний, дополнив экспериментальные данные теоретическими расчетами. На основании теоретических расчетов кристаллических систем можно предсказать число, тип, характер и оптическую активность межмолекулярных колебаний.^{6, 25} В настоящее время разработаны методы расчета частот межмолекулярных колебаний. Существуют сервисные программы для проведения таких расчетов с помощью больших ЭВМ и персональных компьютеров.^{26, 27}

III. Низкомолекулярные амиды

Простейший по строению вторичный амид — *N*-метилацетамид (*N*-MAA) — часто рассматривается как модель амидного звена в полиамидах, полипептидах и белках. Именно этим вызван интерес к исследованию его структуры. Изучению колебательных спектров *N*-MAA посвящены десятки работ. Такие исследования были начаты в 50-х годах и продолжают до сих пор.

Хорошо известно, что *N*-MAA при температуре выше 28°C представляет собой жидкость, а в твердом состоянии может находиться в двух кристаллических формах:²⁸ в интервале температур от 28 до 10°C он существует в виде неупорядоченного, а при температуре ниже 10°C — в виде упорядоченного кристалла. Структура скелета молекулы — плоская — *транс*-расположением атомов углерода двух Ме-групп относительно связи С—N.²⁸ Однако предполагается и присутствие *цис*-формы, что позволяет объяснить тонкую структуру колебательных полос.²⁹

Колебательные спектры *N*-MAA хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически. Характеристичным полосам колебаний амидной группы присвоены собственные названия — от «Амида I» до «Амида VII».¹

В связи с удобством использования *N*-MAA в качестве модельного соединения, в последние годы были проведены тщательные расчеты его нормальных колебаний^{30–32} с целью получения силового поля для последующего его применения при расчетах спектров полипептидов и белков.

Низкочастотные ИК-спектры *N*-MAA и родственных соединений были впервые изучены в работе Ито и Шиманоучи.³³ В длинноволновом ИК-спектре жидкого *N*-MAA наблюдаются две полосы поглощения при 201 и 102 см^{-1} (рис. 1). Полоса при 201 см^{-1} , смещающаяся при дейтерировании метильных групп к 185 см^{-1} , отнесена авторами к торсионному колебанию вокруг связи С—N. Поглощение при 102 см^{-1} связывается с собственными колебаниями водородной связи. Такое отнесение основано на том, что данная полоса, характерная и для спектров других простых

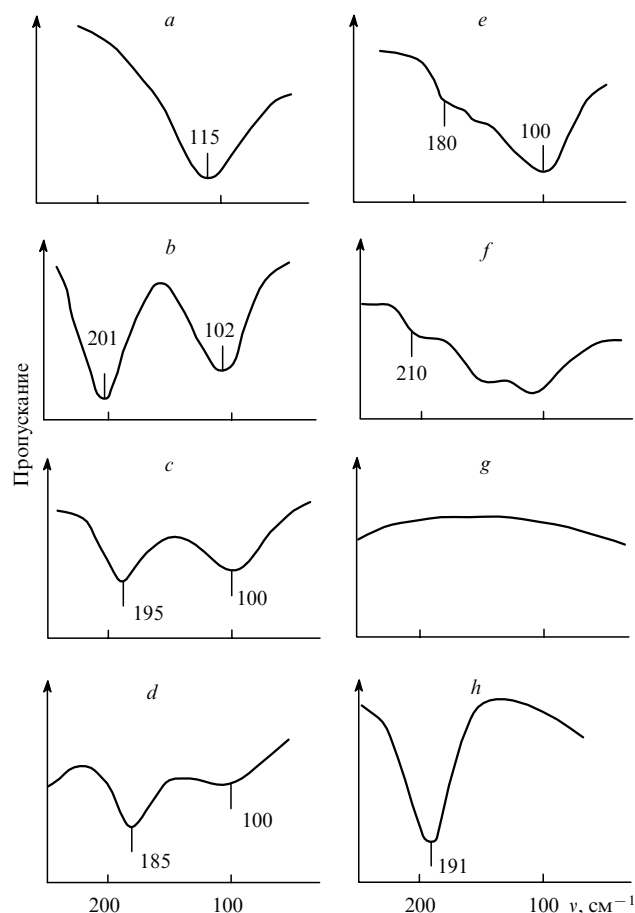


Рис. 1. Длинноволновые ИК-спектры модельных амидов и родственных соединений.³³ *a* — HCONHMe , *b* — MeCONHMe , *c* — CD_3CONHMe , *d* — $\text{CD}_3\text{CONHCD}_3$, *e* — EtCONHMe , *f* — MeCONHEt , *g* — HCONMe_2 , *h* — MeCOOMe .

амидных соединений,²² смещается при дейтерировании NH-группы примерно на 3–4 см⁻¹ и исчезает при замещении водорода при азоте на другую группу (см. рис. 1). Дейтерирование метильных групп не влияет на частоту этого поглощения.

Данные, полученные при изучении низкочастотных ИК-спектров, подтверждаются исследованиями низкочастотных спектров КР *N*-метилацетамида,^{34,35} в которых, в частности, показано, что с ростом температуры полоса в области 100 см⁻¹ смещается в сторону низких частот (рис. 2). Авторы работ^{22,34} полагают, что в жидком *N*-МАО молекулы образуют за счет водородных связей линейные цепи и имеют структуру, близкую к структуре неупорядоченной кристаллической фазы.

Более детально вопросы ассоциации молекул в жидком *N*-МАО и в растворах CCl₄ обсуждены в работах^{36–38}. В работе³⁶ на основании расчета нормальных координат и экспериментального исследования ИК-спектров растворов *N*-МАО дан полный анализ частот и интенсивностей амидных ассоциатов, образованных за счет водородных связей. Предложен вариант силового поля и набор электрооптических параметров для водородосвязанных ассоциатов молекул *N*-МАО. Предполагается, что сложный контур некоторых полос поглощения («Амид I», «Амид II») в растворах можно объяснить существованием ассоциатов различной длины.

Сравнение кривых поглощения в средней ИК-области в спектрах тетра-, пента- и гексамеров показывает, что по мере увеличения степени ассоциации происходит своеобразное насыщение частотных сдвигов, и в дальнейшем меняется лишь контур полос.³⁷ Напротив, в дальней ИК-области, где лежат полосы собственных колебаний водородной связи, при увеличении числа молекул в комплексе происходит систематическое смещение полос поглощения к низким частотам. Согласно данным расчета частот конечных цепей, зависимость частоты колебания от числа молекул *N*-МАО в ассоциате хорошо проявляется в области валентных колебаний NH-групп (3348, 3338, 3334 и 3330 см⁻¹ для *n* = 2, 3, 4 и 6 соответственно) и в дальней ИК-области, где проявляется собственное колебание Н-связи (121, 105, 101 и 98 см⁻¹ для *n* = 2, 3, 4 и 6 соответственно). Сопоставление вычисленной частоты колебаний водородной связи с экспериментальными данными позволяет оценить размеры ассоциатов в жидком *N*-МАО (*n* = 2–6).

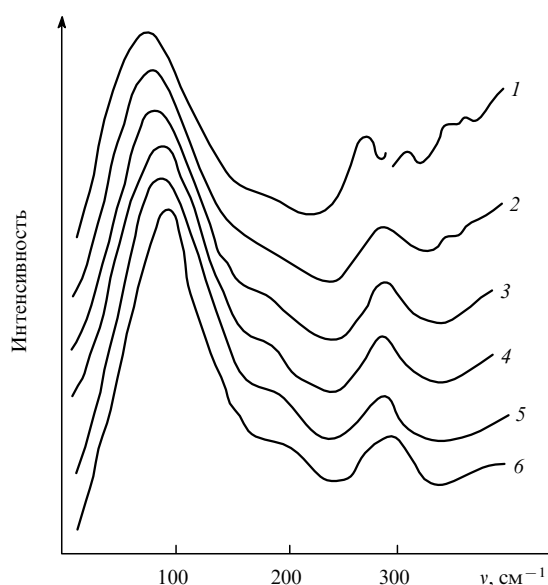
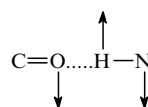


Рис. 2. Сглаженный $R(\nu)$ -спектр жидкого *N*-МАО при разных температурах (°C): 1 — 165, 2 — 150, 3 — 120, 4 — 90, 5 — 60, 6 — 30.

Альтернативным объяснением сложной структуры амидных полос является предположение о сосуществовании в растворе *N*-МАО *цис*- и *транс*-изомеров,³⁸ что основано на исследовании растворов при различных температурах и концентрациях. Полоса «Амид I» была разделена на четыре гауссовы компоненты, которые авторы связывают с *цис*- и *транс*-изомерами *N*-МАО. Однако, с нашей точки зрения, эти результаты не противоречат объяснению сложной структуры полос с позиций существования ассоциатов различной длины.^{36,37} К тому же в работе³⁸ предполагается зависимость энтальпии водородной связи от длины цепи ассоциатов, что не может не сказаться на частотах полос «Амид I» и «Амид II».

Расчеты *ab initio*, проведенные Нильсеном,²² а также анализ нормальных колебаний молекул *N*-МАО³³ указывают на то, что колебание при частоте 100 см⁻¹ есть деформационное колебание водородной связи типа



Кристаллический *N*-МАО изучен методами низкочастотной ИК-,³³ КР-³⁹ и НРН-спектроскопии.⁴⁰ При переходе жидкость–неупорядоченный кристалл частота колебаний водородной связи в ИК-спектре³³ смещается от 102 к 125 см⁻¹ (табл. 1). При переходе к упорядоченному кристаллу происходит дальнейшее ее смещение к 130 см⁻¹ и появляется новая полоса при 90 см⁻¹, причем интенсивность последней растет с понижением температуры. При этом полоса при 201 см⁻¹ смещается к более высоким частотам и расщепляется на две компоненты — 221 и 243 см⁻¹. Кристалл, существующий при температурах ниже 10 °C, имеет два торсионных колебания (A_2 и B_2) вокруг связи C–N. Колебание A_2 для структур с симметрией C_{2v} неактивно в ИК-спектрах, и то, что наблюдаются две полосы торсионного колебания вокруг связи C–N означает, что структура кристаллической ячейки *N*-МАО отклоняется от данной группы симметрии.

Выполненный в работе³³ расчет нормальных колебаний кристаллической решетки *N*-МАО с учетом водородной связи подтверждает наличие двух торсионных колебаний в кристалле: 205 (A_2) и 227 см⁻¹ (B_2). Кроме того, показано, что полоса в области 130 см⁻¹ связана с либрационными, а в области 90 см⁻¹ — с трансляционными колебаниями решетки. Таким образом, согласно результатам работы³³, можно утверждать, что изменение температуры в кристалле гораздо сильнее влияет на смещение частоты торсионного колебания, чем на смещение частоты колебаний водородной связи (см. табл. 1).

Спектры КР³⁹ и НРН⁴⁰ кристаллического *N*-МАО и его изотопозамещенных позволили получить дополнительную информацию по сравнению с ИК-спектрами. В табл. 2 представлены частоты колебаний, наблюдаемые в ИК-, КР- и НРН-спектрах кристаллического *N*-МАО.³⁹ В области ниже

Таблица 1. Частоты полос поглощения ν , (см⁻¹) Н-связей в спектрах *N*-МАО в области 30–300 см⁻¹.

Фазовое состояние <i>N</i> -МАО	Метод	Температура, °C	ν в области		Ссылки
			100 см ⁻¹	200 см ⁻¹	
Жидкость	КР	30	102	201	35
Неупорядоченный кристалл	ИК	15	125	201	33
Упорядоченный кристалл	ИК	10	130	210	33
		90	90		
		–80	132	221	
			90	243	

Таблица 2. Сравнение частот колебаний и интенсивностей полос в ИК-, КР- и НРН-спектрах *N*-МАО.

Метод	<i>T</i> , К	ν , см ⁻¹ (см. ^а)							Ссылки
ИК	93	130 с							33
КР	35	164 с		127 с	105 о.с	98 пл	91 ср	73 сл	39
НРН	5	164 с	153 с	126 сл	104 сл		87 сл	62 о.сл	40

^а Принятые обозначения для интенсивности полос: о.с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, о.сл — очень слабая, пл — плечо.

200 см⁻¹ в спектре КР регистрируется около 10 полос. Авторы³⁹ полагают, что в области ниже 110 см⁻¹ лежат колебания решетки (внешние колебания), поскольку изотопические замещения мало влияют на частоты этих полос, а в области 120–170 см⁻¹ проявляются торсионные колебания вокруг связи С–N. Расчет потенциальной функции для этого торсионного колебания позволил обнаружить два симметричных энергетических минимума, разделенных небольшим потенциальным барьером, что предполагает наличие неплоского скелета молекулы. При условии переносимости данного результата на пептидную группу, это может играть важную роль в понимании физико-химических свойств полипептидов и белков.

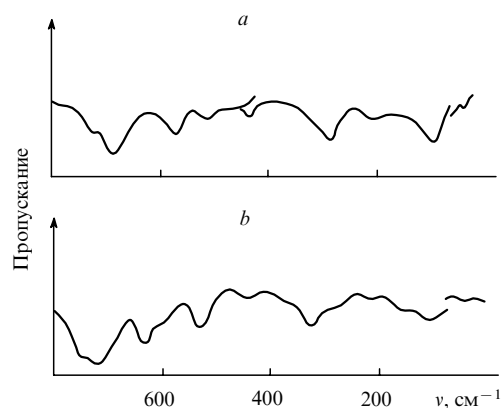
Из других амидов, изученных методами низкочастотной спектроскопии, следует отметить формамид и его производные, исследованию которых методом *R*(ν)-представления (КР) в жидком состоянии посвящен ряд работ.^{34, 41, 42} Данные по строению водородсвязанных молекулярных цепочек формамида аналогичны данным, полученным для *N*-МАО. Наблюдающиеся в формамиде полосы в области 150–200 и 110 см⁻¹ трактуются как либрационные колебания молекул, объединенных водородными связями, что согласуется с данными по степеням депolarизации полос, температурным измерениям и изучению растворов.

IV. Полиамиды

Исследованию полиамидов методом ИК-спектроскопии в средней области частот посвящено большое количество работ (см., например,^{1, 43} и ссылки в них), в которых изучались вопросы строения, ориентации молекул, образования водородной связи и т.д. Однако публикаций по изучению полиамидов в дальней ИК-области сравнительно немного. Основное внимание в них уделено установлению корреляций между длинноволновыми спектрами полиамидов и конформациями основной цепи молекул, поскольку ряд скелетных и торсионных колебаний, чувствительных к конформациям, лежит ниже 700 см⁻¹.

Известно, что нейлоны могут существовать в трех кристаллических модификациях. В α - и β -формах плоские вытянутые цепи имеют *транс*-конформацию, а в γ -модификации цепи повернуты вокруг простых связей, соседних с амидными группами.

Изучение серии нейлонов различных типов проведено методами дальней ИК-спектроскопии^{44, 45} и НРН.⁴⁶ На рис. 3 представлены ИК-спектры нейлона-6 в α - и γ -модификациях,⁴⁵ из которых видно, что спектры в низкочастотной области существенно различаются. Анализ спектров восемнадцати полиамидов (нейлонов-*n, m* и нейлонов-*n*) позволил выявить общие полосы, характерные для плоской и неплоской конформаций цепи и дать эмпирическую интерпретацию ряда полос (табл. 3).⁴⁴ Различие конформаций цепи определяет разные частоты полос «Амид V», «Амид VI» и «Амид VII», проявляющихся в областях 700, 600 и 230–300 см⁻¹ соответственно. Чувствительными к поворотам цепей оказываются полосы, которые связаны с деформационными и

**Рис. 3.** ИК-Спектры нейлона-6 в α - (а) и γ -форме (b).⁴⁵

Здесь и далее разрывы в спектрах связаны с особенностями используемой аппаратуры: со сменой дифракционных решеток, фильтров, изменением толщины образца и т.д.

торсионными колебаниями амидных и метиленовых участков цепей.²¹ Исследование конформационно-чувствительных полос «Амид VII» и деформационных колебаний в области 300 см⁻¹ позволило изучить конформации цепей в полиамидных волокнах и тканях и, в частности, в нейлоне-6 в зависимости от способа получения образца.⁴⁷ Частота колебаний «Амид VII» для псевдогексагональной кристаллической структуры лежит при 205 см⁻¹. Отмечено, что метод дифракции рентгеновских лучей не способен удовлетворительно различать кристаллические формы нейлона-6, и в этом случае дальняя ИК-спектроскопия оказывается полезным инструментом.

Анализ нормальных колебаний ряда амидов и полиамидов проведен Якешем и Криммом.⁴⁸ Ими рассчитано валентно-силовое поле для этого класса соединений. Расчеты, проведенные для серии молекул с амидогруппами, хорошо описывают наблюдаемые экспериментальные спектры в средней области частот. Детального анализа низкочастотной области спектра не проводилось, и авторы ограничились указаниями, что в области ниже 500 см⁻¹ проявляются скелетные и торсионные колебания цепи.

Для нейлона-6 с плоской конформацией цепи (α -форма) расчеты частот в дальней области проведены Тадокуро с соавт.²¹ В этой работе наряду с нейлоном-6 был изучен ряд

Таблица 3. Низкочастотные полосы поглощения (см⁻¹) амидных групп в разных кристаллических формах полиамидов.

α -Форма	γ -Форма	Отнесение ^а
690	715	«Амид V» (γ , NH)
580	630	«Амид VI» (γ , C=O)
360	—	Деформации скелета —CH ₂ —CONH—CH ₂ —
230	300	«Амид VII» (τ , CONH)

^а γ — неплоские колебания, τ — торсионные колебания.

Таблица 4. Отнесение характеристических полос в спектрах алифатических сложных полиэфиров и нейлона-6.²¹

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос ^a	
	алифатические сложные полиэфиры	нейлон-6 (α-форма)
730–630	δ(C=O), ν(CH), δ(скелет)	—
690	—	«Амид V»
590–580	γ(C=O)	«Амид VI»
523 ^b	δ(CH ₂ –CO–O), δ(скелет)	δ(CH ₂ –CO–N), δ(скелет)
450–430	δ(OCH ₂ –CH ₂), δ(CH ₂ -цепи)	δ(NCH ₂ CH ₂), δ(CH ₂ -цепи)
370–295	δ(CHCOOCH), δ(CH ₂ -цепи)	δ(CHCONHCH), δ(CH ₂ -цепи)
233–195	τ(–CO–O–), τ(CH ₂ -цепи)	τ(CH ₂ -цепи)
150–90	τ(CH ₂ -цепи), τ(–CO–O–)	τ(CH ₂ -цепи)

^a Принятые обозначения (здесь и в табл. 5 и 6): ν — валентные, γ — неплоские, δ — деформационные, τ — торсионные колебания.

^b Данная полоса появляется при числе CH₂-групп более 5.

сложных полиэфиров $[-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{O}-]_n$ ($m = 1, 2, 4, 5$), имеющих в кристаллическом состоянии плоскую зигзагообразную структуру. Оказалось, что полосы поглощения в спектрах изученных сложных полиэфиров и нейлона-6 относятся к схожим колебаниям. На основании проведенных расчетов частот Тадокоро²¹ дал сравнительную интерпретацию спектров указанных соединений (табл. 4) и показал, что в области ниже 700 см⁻¹ проявляются деформационные и торсионные колебания скелета цепи и амидной группы.

В работе²¹ анализ нормальных колебаний был проведен для изолированных цепей. Авторы работы²¹ считают, что в экспериментально полученном ИК-спектре межмолекулярные колебания не проявляются, так как спектры, снятые при температуре жидкого азота, оказались аналогичными спектрам, снятым при комнатной температуре.

Полосу, наблюдаемую в области 100 см⁻¹, связывают со смешанными торсионными колебаниями метиленовых цепей и амидной группы. Эта полоса имеет сложный контур, несколько смещается в дейтерированных по NH-группе образцах и становится интенсивнее в образцах, подвергнутых отжигу и термообработке. Учитывая эти факты, данные по исследованию низкомолекулярных амидов, а также то, что в работе²¹ представлены спектры пленок, где водородная связь, безусловно, существует, полосу в области 100 см⁻¹ (или, возможно, одну из ее компонент) разумно отнести к колебаниям водородной связи.

Именно такую интерпретацию дали Франк и Фидлер,⁴⁹ изучавшие ИК-спектры нейлонов в области 20–400 см⁻¹. Полосу поглощения, наблюдающуюся в области ~100 см⁻¹ во всех исследуемых спектрах, они отнесли к трансляционному движению связанных амидных групп соседних цепочек, что представлено в работе моделью простых связанных осцилляторов. Частота этой полосы в спектрах α- и γ-нейлонов практически одинакова, несмотря на различие в конформациях макромолекул. Можно лишь отметить, что в α-нейлонах ее полуширина несколько меньше.

Исходя из данных по частотам полос поглощения, относимых к торсионным колебаниям вокруг C–N-связи, авторы

работы⁴⁹ попытались определить моменты инерции повторяющихся звеньев полимерной цепи. К торсионным колебаниям вокруг связи C–N отнесены полосы при 630 (нейлон-2), 374 (нейлон-4) и 291 см⁻¹ (нейлон-6), причем такое понижение частоты с ростом длины цепи объясняется зависимостью частоты поглощения от момента инерции повторяющегося звена полимера. Однако при переходе к нейлонам с более длинным повторяющимся звеном дальнейшего уменьшения частоты не наблюдалось. Определение моментов инерции повторяющихся звеньев в данном случае вряд ли можно считать правильным, поскольку отнесение полос не является обоснованным, и частоты 630 и 374 см⁻¹ слишком высоки для отнесения их к торсионным колебаниям вокруг C–N-связи.

Из ароматических полиамидов методом дальней ИК-спектроскопии изучены волокна поли-*n*-фенилентерфаламида (Кевлар-49).^{47, 50} Если в работе⁴⁷ представлены низкочастотные спектры ориентированных образцов в поляризованном свете без каких-либо отнесений полос, то в работе⁵⁰ делается попытка их интерпретации. Основываясь на данных по дихроизму полос и сравнивая полученные спектры со спектрами модельного низкомолекулярного вещества — бензанилида в конденсированном и растворенном состоянии, авторы работы⁵⁰ провели отнесение полос (табл. 5). Интерпретация полос, относящихся к внутримолекулярным колебаниям амидной группы в низкочастотной области, в целом согласуется с данными по нейлонам. Однако отнесение полос, связанных с межмолекулярными колебаниями, вызывает ряд возражений. Так, например, колебания при 253, 287 и 305 см⁻¹, отнесенные к внешним колебаниям, имеют слишком высокие частоты для такой большой массы повторяющегося звена.

Таким образом, используя дальнюю ИК-спектроскопию полиамидов, удалось провести интерпретацию спектров полиамидов. Рассмотрены проявления водородной связи в низкочастотной области, выявлены полосы, чувствительные к той или иной конформации цепи. Это позволило использовать дальнюю область частот в аналитических целях.

Таблица 5. Полосы поглощения в ИК-спектрах, снятых в области 30–400 см⁻¹, бензанилида и поли-*n*-фенилентерфаламида (волокно «Кевлар-49»).⁵⁰

Бензанилид		Кевлар-49	Дихроизм	Отнесение ^a
раст-	конденсированное состояние	волокно		
				<i>Внутримолекулярные колебания</i>
109	108	112	$\pi + \sigma$	$\tau(\text{C}_\Phi-\text{NH}) + \delta(\text{CONH})$
180	184	198	$\pi > \sigma$	$T'(A') + \delta(\text{C}_\Phi-\text{CONH}-\text{C}_\Phi)$
209	202	216	$\sigma > \pi$	$\tau(\text{C}-\text{N})$
295	307	331	$\pi + \sigma$	$\delta(\text{CONH})$
356	370	348	$\pi > \sigma$	$\delta(\text{C}_\Phi-\text{CONH}-\text{C}_\Phi)$
				<i>Межмолекулярные колебания</i>
—	61	67	$\pi + \sigma$	$T'(A'')$
—	90	83	$\pi + \sigma$	
—		138	$\sigma > \pi$	$R'(A')$
—		160	$\sigma > \pi$	$R'(A'')$
—	240	253	$\pi > \sigma$	$R'(A' + A'')$
—	263	287	$\pi + \sigma$	с участием Н-связи
—		305	$\pi + \sigma$	

^a Вид колебаний: T — трансляционные, R — либрационные.

V. Полипептиды и аминокислоты

Интерес к строению аминокислот и полипептидов вызван бурным развитием молекулярной биологии. Изучение их структуры дает ключ к пониманию строения белков. Применение молекулярной спектроскопии к исследованию биологических систем и, в частности, полипептидов, началось в 60-е годы. С тех пор появился ряд монографий^{51–53} и обзоров^{54,55}, отражающих состояние дел в этой области. Вопросы колебательной спектроскопии аминокислот в средней области частот изложены в монографии Паркера.⁵⁶

Изучение низкочастотной области колебательного спектра данных соединений представляет интерес прежде всего с точки зрения исследования межмолекулярных, и в том числе собственных, колебаний водородной связи. В работе⁵⁷ были исследованы серии аминокислот, таких как глицин, D,L-аланин, D,L-лейцин и др. Авторы весьма убедительно показали достоинства низкотемпературных спектральных исследований, продемонстрировав четкие смещения полос межмолекулярных колебаний при понижении температуры (рис. 4). Предполагая зависимость частот торсионных колебаний от температуры, полосы в области 500 и 200 см^{-1} , смещающиеся при понижении температуры до 113 К в высокочастотную сторону на 10–20 см^{-1} , отнесли к торсионным колебаниям NH- и C–C-групп соответственно. Полосы в области 100–130 см^{-1} , смещающиеся на меньшую величину (5–7 см^{-1}), авторы отнесли к валентным колебаниям водородного мостика NH...O.

Низкочастотные спектры кристаллического L-аланина весьма детально изучены в работах^{58,59}. Используя метод дейтерирования образцов, температурные исследования и анализ нормальных колебаний кристаллического L-аланина Бандекар с соавт.⁵⁹ дал подробное отнесение полос, наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах кристаллического L-аланина в области 40–500 см^{-1} . Расчеты показали, что колебание водородной связи проявляется на частоте 146 см^{-1} , однако оно вносит вклад и в другие колебательные моды с частотами 110–150 см^{-1} . Правильность отнесения полос, связанных с колебательными движениями водородных связей, подтверждается их небольшим смещением (3 см^{-1}) при дейтерировании L-аланина, что, как отмечалось выше, достаточно типично для амидов. На рис. 5 представлен график зависимости положения пика при 146 см^{-1} от температуры, на основании которого авторами проведен расчет частот колебаний в спектре L-аланина, находящегося при 6 К. Таким образом, авторам удалось рассмотреть, как меняется потенциальная энергия кристалла при понижении температуры.

Всестороннее изучение спектров низкомолекулярных амидов и полиамидов позволило относительно просто перейти к интерпретации спектров полипептидов с целью установления их структуры. Основными полосами в этом случае являются полосы амидных колебаний, такие как «Амид I» и «Амид II» в ИК-спектрах и «Амид I» и «Амид III» в спектрах КР (полоса «Амид II» в спектрах КР проявляется с малой интенсивностью). И хотя эти полосы

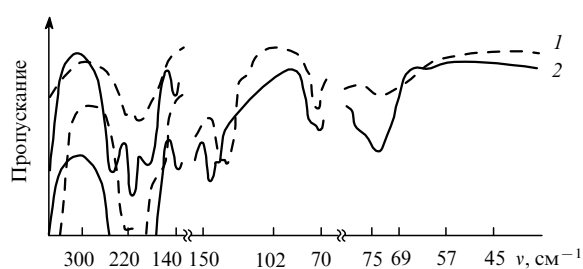


Рис. 4. Длинноволновый ИК-спектр α -глицина при 298 (I) и 113 К (2).⁵⁷

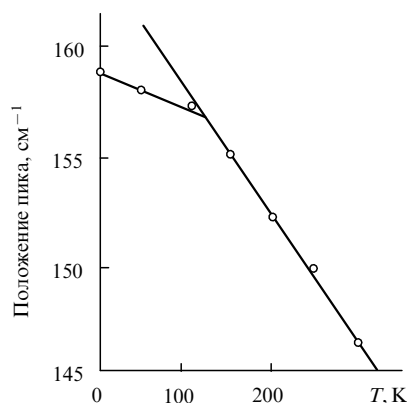


Рис. 5. Изменение положения пика при 146 см^{-1} , наблюдаемого при 300 К в ИК-спектре кристаллического L-аланина, от температуры.⁵⁹

отражают структуру полипептидов, молекулы которых могут находиться в спиральной и плоской вытянутой формах, картина спектральных проявлений различных конформаций может быть существенно дополнена данными по низкочастотным спектрам, поскольку именно низкочастотные колебания особенно чувствительны к конформациям цепи. Кроме того, низкочастотные колебания позволяют в ряде случаев количественно оценить содержание различных конформеров, поскольку полосы в дальней области, связанные с разными конформациями цепей, обычно не перекрываются соседними полосами, тогда как амидные полосы в средней области спектра, как правило, налагаются друг на друга.

Простейшим по строению полипептидом, который можно рассматривать и как полиамид, является полиглицин ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-$)_n. Полиглицин существует в двух кристаллических модификациях, отличающихся структурой цепей: полиглицин-1 (ПГ-1) с плоской конформацией цепей и полиглицин-2 (ПГ-2) со спиральной структурой. Этот полипептид хорошо изучен методами колебательной спектроскопии.¹ Так, существование двух поворотного-изомерных структур впервые было предсказано из данных по ИК-спектроскопии.⁶⁰

Длинноволновый ИК-спектр полиглицина впервые был изучен Миязавой,⁶¹ который обнаружил большие спектральные отличия между ПГ-1 и ПГ-2. Спектры НРН полиглицина в низкочастотной области описаны в работах^{62,63}. Наличие спектральных данных (ИК, КР и НРН) стимулировало появление работ по расчету частот колебаний, которые проводились как для случая изолированных цепей,⁶³ так и для кристаллов.^{64,65} Фанкони^{66,67} провел специальное экспериментальное и теоретическое исследование низкочастотных спектров полиглицина в разных формах и дал наиболее полную интерпретацию наблюдаемых полос.

В табл. 6 дано отнесение низкочастотных колебаний ПГ-1, которое иллюстрирует участие водородных связей в формировании колебательных мод в этой области спектра. Как видно из этой таблицы, полоса при 133 см^{-1} , наблюдаемая в длинноволновых ИК-спектрах полиглицина, относится к почти чистому валентному колебанию водородной связи, поскольку на него приходится 92% потенциальной энергии. Интенсивная полоса при 82 см^{-1} в спектре КР обусловлена неплоскими деформационными колебаниями этой связи. Сравнивая частоты полиглицина и N-МАА в длинноволновой области спектра, можно видеть, что колебания водородной связи соответствуют полосам, расположенным на одних и тех же частотах. В спектрах кристаллического N-МАА³³ это полосы при 130 и 90 см^{-1} , в спектрах полиглицина в твердом состоянии — при 133 и 82 см^{-1} . Это позволяет считать, что водородная связь в амидных структурах харак-

Таблица 6. Наблюдаемые и рассчитанные частоты полос поглощения полиглицина-1 ($-\text{NH}-\text{C}^1\text{H}_2-\text{C}^2\text{O}-$)_n.⁶⁷

Частоты, см ⁻¹			Отнесение (распределение потенциаль- ной энергии, %)
эксперимент		расчет	
296 К	120 К		
599 (КР)	599 (КР)	623 (<i>B</i> ₃)	γ(C ² O) (43), δ(C ¹ C ²) (25)
587 (КР)		572 (<i>A, B</i> ₁)	ν(C ¹ C ²) (12), δ(C ² O) (26), γ(C ² O) (49)
327 (КР)	328 (КР)	319 (<i>A</i>)	δ(C ¹ C ² N)(48), δ(NC ¹ C ²) (15), ν(NC ¹) (12)
320 (ИК)		329 (<i>B</i> ₁)	δ(C ¹ C ² N) (48), δ(NC ¹ C ²) (15), ν(NC ¹) (12)
285 (ИК)		264 (<i>B</i> ₃), 267 (<i>B</i> ₂)	δ(C ² NC ¹) (41), δ(C ² O) (31)
260 (КР)	260 (КР)	257 (<i>B</i> ₁)	δ(C ² NC ¹) (54), ν(O...H) (21)
215 (ИК)		207 (<i>B</i> ₁)	δ(C ² NC ¹) (43)
211 (КР)	214 (КР)	201 (<i>A</i>)	δ(C ² NC ¹) (21), δ(C ¹ C ² N) (11), γ(NH) (30)
170 (КР)	175 (КР)		
133 (ИК)		149 (<i>B</i> ₃)	ν(H...O) (92)
		137 (<i>B</i> ₁)	δ(NC ¹ C ²) (27), τ(C ¹ C ²) (10), τ(C ² N) (13)
		131 (<i>A</i>)	δ(NC ¹ C ²) (33), τ(C ¹ C ²) (11), ν(O...H) (11)
111 (КР)	114 (КР)	106 (<i>B</i> ₃)	γ(NH) (22), τ(C ² N) (21), τ(C ¹ C ²) (20)
82 (КР)	87 (КР)	75 (<i>B</i> ₁)	γ(NH...O) (36), δ(NH...O) (17)
γ(C ² =O...H) (18),		69 (<i>B</i> ₂)	τ(C ¹ C ²) (30), τ(C ¹ N) (29), γ(NH...O) (18), τ(C ² N) (11), γ(NH) (13)

теризуется одинаковыми частотами колебаний независимо от размеров молекулы.

Необходимо отметить расхождение в интерпретации наблюдаемых полос в этой области спектра у различных авторов. Ито³³ и Нильсен²² относят полосы при 130 и 90 см⁻¹ в *N*-МАА к деформационному и валентному колебанию водородного мостика соответственно, а Фанкони⁶⁷ трактует полосу полиглицина при 133 см⁻¹ как валентное, а при 82 см⁻¹ — как деформационное колебание. Эти выводы сделаны авторами на основании теоретических расчетов и, по-видимому, требуют дополнительного рассмотрения.

Целый ряд работ^{68–74} посвящен исследованию низкочастотных спектров простейшего хирального полипептида — поли-L-аланина, молекулы которого также существуют в двух формах: в форме α -спирали и плоской. Анализ колебательных спектров как той, так и другой формы проводился с помощью расчета частот колебаний во всей области частот (в том числе и низкочастотной).^{75–77} В целом получено удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

Ито с соавт.,^{78–80} изучая дальние ИК-спектры серии поли- α -аминокислот, имеющих спиральную и плоскую конформацию цепей, четко показал, что определенной конформации в низкочастотной области спектра соответствует свой набор частот. Ранее для ряда полипептидов было показано,^{69,70} что полоса «Амид V» в спектре соединений, находящихся в α -форме, имеет частоту вблизи 610 см⁻¹, в β -форме — в области 700 см⁻¹, а разупорядоченной форме соответствует размытая полоса при 650 см⁻¹. Основываясь на полученных данных по гомополипептидам, Ито с соавт.^{78–80} показал, что дальняя ИК-область позволяет анализировать химический и конформационный состав сополимеров на основе различных аминокислот.

Следует отметить, что большой вклад в теоретическое исследование колебательных спектров полипептидов внес Кримм и сотр. В частности, они опубликовали серию работ под общим названием «Колебательный анализ пептидов, полипептидов и белков» (около 40 публикаций). Так, первая публикация из этой серии относится к 1976 г.,⁸¹ а одна из последних публикаций — к 1988 г.⁸² Кримм и сотр. показали, что расчеты нормальных колебаний способствуют достаточно полному пониманию колебательных спектров полипептидов и ряда белков со вторичными структурами, такими как α -спираль, β -слой. Анализ нормальных колебаний проводился во всей частотной области (вплоть до самых низких частот) и в разных приближениях (для изолированных молекул с учетом и без учета водородных связей, для кристаллов). Ценность работ определялась также тем, что на базе полученных авторами силовых полей можно проводить дальнейшие расчеты спектров различных конформаций как полипептидов, так и простейших по строению белков.

В последнее время внимание исследователей привлекли низкочастотные колебания полипептидов и белков, которые, как полагают авторы работ^{83–85}, играют определенную роль в биологических процессах. В частности, к ним относятся колебания α -спирали. Среди них наиболее интересными являются «дыхательные», а также акустические продольные (типа «растягивающейся гармошки») и поперечные колебания.

Одними из первых работ, посвященных расчету частот колебаний α -спирали поли-L-аланина, являются работы Ито с соавт.⁷² и Фанкони.⁸⁶ В первой из них была рассмотрена упрощенная модель спирали, в которой группа CH_3 принималась за единую массу и учитывалось наличие стабилизирующих водородных связей. Анализ нормальных колебаний показал, что деформации спирали проявляются на частотах 690, 370, 260 см⁻¹ и в области 40–140 см⁻¹. К «дыхательному» колебанию отнесена частота в области 260 см⁻¹, что в дальнейшем подтвердилось данными по спектрам КР.⁸⁷ На базе разработанного силового поля, позволившего интерпретировать оптически активные колебания α -спирали, были рассчитаны частоты колебаний с различными разностями фаз и получены дисперсионные кривые. На основе этих кривых, отражающих плотность колебательных состояний, была проведена интерпретация спектров НРН поли-L-аланина.⁸⁶ Оказалось, что зависимость частот колебаний от разности фаз наблюдается ниже 1000 см⁻¹, причем особенно сильно это проявляется в области частот ниже 200 см⁻¹, где имеются два акустических колебания. Именно они подвержены сильному влиянию со стороны водородных связей.

Расчеты показывают, что в случае α -спирали с конечным числом элементарных звеньев в спектре могут проявляться полосы, отражающие длину спирали. Так, частота колебания типа «растяжения гармошки» обратно пропорциональна длине спирали (n — число повторяющихся единиц).

n	10	15	20	25	30	40	50	75	100
ν , см ⁻¹	67	50	40	32	28	24	20	15	11

Таким образом, с помощью изучения продольных акустических колебаний, проявляющихся в спектре КР, можно оценить длину спирали. Отметим, что этот метод нашел большое распространение при исследовании простых синтетических полимеров, таких как полиэтилен, полиоксиметилен и др.^{88,89} В частности, метод позволяет определять толщину ламелей, образующихся в полимерах при разных условиях. На основе данных по экспериментально наблюдаемым акустическим продольным колебаниям легко рассчитывается модуль Юнга спирали, который в случае поли-L-аланина равен $E = 2.31 \cdot 10^{11}$ дин · см⁻² (см.⁷²).

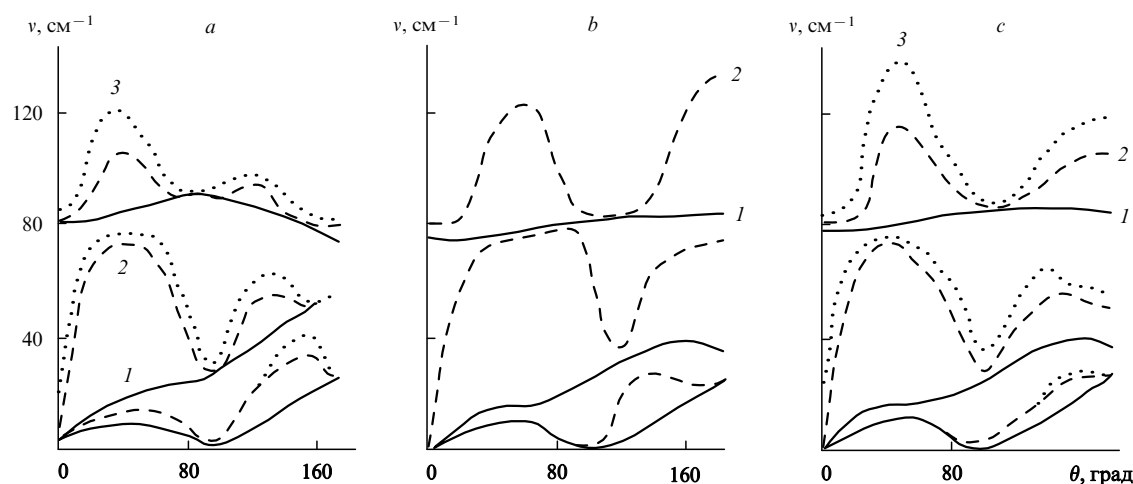


Рис. 6. Низкочастотные фоновно-дисперсионные кривые модели семи масс (а), одной массы (б) и двух масс (с) поли-L-аланина в форме α -спирали, рассчитанные для трех значений силовых постоянных: $F(\text{NH}\cdots\text{O}) = 0$ (1), $F(\text{NH}\cdots\text{O}) = 0.15 \cdot 10^{-3}$ (2) и $F(\text{NH}\cdots\text{O}) = 0.3 \cdot 10^{-3}$ дин $\cdot \text{\AA}^{-1}$ (3).⁹⁰

Расчет низкочастотных колебаний спиралей более сложных по строению полипептидов становится громоздким в виду большого количества атомов. В этом случае используют упрощенные модели. Так, Фанкони и Петиколас^{90,91} предложили три упрощенные модели α -спирали для расчета наиболее низкочастотных колебаний поли-L-аланина. Первая — модель семи масс — включает все атомы элементарного звена, и только CH_3 -группа рассматривается как единая масса. Эта модель наиболее близка к структуре реальной молекулы. Во второй модели — модели одной массы — в качестве единой точечной массы рассматривается повторяющееся звено. В третьей — модели двух масс — за одну массу принимается химически повторяющееся звено за вычетом массы амидного водорода (эта масса расположена на месте атома кислорода в α -спирали), а за другую — масса водорода в его истинном положении. Во всех трех моделях водородная связь рассматривается как связь между амидным водородом и третьим ближайшим атомом кислорода, что позволяет воспроизвести структуру спирали.

Дисперсионные кривые рассчитывались для трех значений силовых постоянных водородной связи: $0.3 \cdot 10^{-3}$ дин $\cdot \text{\AA}^{-1}$ (эта силовая постоянная взята из силового поля муравьиной кислоты), $0.15 \cdot 10^{-3}$ дин $\cdot \text{\AA}^{-1}$ (силовая постоянная взята из силового поля *N*-ММА) и 0 дин $\cdot \text{\AA}^{-1}$. Сравнение двух дисперсионных кривых, соответствующих самым низкочастотным колебаниям и полученных на основе этих моделей, показывает (рис. 6), что они находятся в достаточно хорошем согласии друг с другом, при этом лучшее соответствие с моделью семи масс наблюдается у модели двух масс. Отсюда следует, что наиболее низкочастотные колебания спиральных структур можно рассчитывать, основываясь на простой модели, учитывающей лишь внутримолекулярную водородную связь. Можно полагать, что такой подход будет полезен при анализе низкочастотных колебаний белков.

VI. Белки

Поскольку структура белков намного сложнее структуры синтетических полимеров и полипептидов, то и изучение их с помощью ИК-спектроскопии является более трудной задачей. Обычно исследование белков основано на анализе амидных полос, дающих информацию о конформации основных и боковых цепей, о состоянии водородного связывания и т.д.^{92,93} Низкочастотная область спектра, как правило, остается за пределами внимания авторов.

Одними из первых работ, посвященных изучению длинноволновых ИК-спектров белков, были исследования Буонтемпо с соавт.^{94,95} В этих работах анализировалась возможность получения структурной информации с помощью низкочастотных колебаний. Во всех длинноволновых ИК-спектрах ряда глобулярных белков авторами было обнаружено наличие широкой интенсивной полосы поглощения с центром около 150 см^{-1} . Изменение конформации белков, а также их денатурация существенно не меняли картину спектра. Тонкую структуру спектра в этой области не удалось обнаружить ни при увеличении разрешения прибора, ни при понижении температуры образца. Авторы предположили, что уширение полосы, наблюдающееся в спектрах белков, вызвано суперпозицией многих полос, отвечающих отдельным осцилляторам и обладающих различными силовыми константами и эффективными массами. Но поскольку сильно различающиеся по структуре белки имеют практически одинаковые спектры, то, по мнению авторов работ^{94,95}, природу широкого поглощения можно объяснить ангармоническим взаимодействием между слабыми колебаниями, в первую очередь, через водородосвязанные группы.

Более тщательные исследования Чиргадзе и Овсепяна^{96,97} показали, что метод длинноволновой ИК-спектроскопии может быть использован для изучения конформационных изменений в белках и их денатурации. Спектры миоглобина, изученные в этих работах, а также в работе⁹⁵, показывают широкое поглощение, но с достаточно четко выраженной тонкой структурой (рис. 7). Из рисунка видно, что полосы природного миоглобина при 376 , 417 , 422 и 470 см^{-1} при денатурации белка в щелочной среде исчезают, а в области ниже 300 см^{-1} картина поглощения видоизменяется. Основываясь на данных, полученных для полипептидов со структурой α -спирали, и учитывая, что в изучаемом миоглобине 77% аминокислотных остатков включены в такую спираль, авторы связывают исчезающие при денатурации полосы со спиральными участками молекулы белка и дают их отнесение. Изменения в полосах при 324 , 422 и 470 см^{-1} отражают изменения конформаций как основной, так и боковых цепей. Вычитая спектр природного белка из спектра денатурированного миоглобина, авторы получили вполне качественные разностные спектры. Однако к ним следует относиться с большой осторожностью, так как при вычитании могут появиться ложные полосы, не имеющие физического смысла. В результате проведенных исследований⁹⁶ был сделан вывод, что с помощью длинноволновой ИК-спектроскопии даже для таких слож-

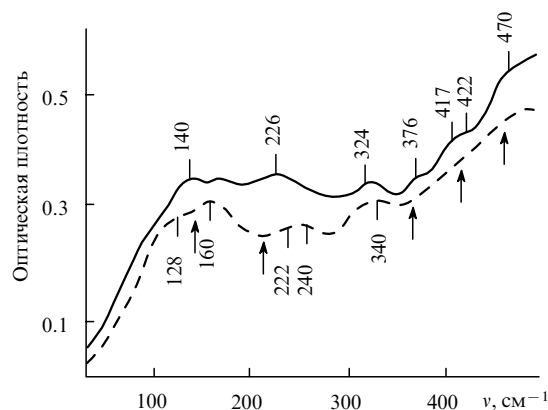


Рис. 7. ИК-Спектр поглощения миоглобина в естественном (сплошная линия) и денатурированном состоянии (штриховая линия). Стрелками указаны изменения спектра после денатурации.⁹⁷

ных молекул, как глобулярные белки, можно получить определенную информацию.

К таким же выводам приходят и другие авторы (см., например,^{98,99}). Атака с сотр.⁹⁹ показала, что качество длинноволнового спектра во многом зависит от способа приготовления образца. Он предложил исследовать белки в виде монокристаллов, что позволило уменьшить поверхность рассеяния и получить материал с плотной упаковкой. В этом случае наблюдается спектр, состоящий из ряда достаточно четко выраженных полос поглощения, которые нельзя наблюдать в спектре образца, приготовленного в виде порошка.

Интерпретация ряда полос низкочастотных ИК- и КР-спектров кристаллического лизоцима проводилась эмпирически⁷² на основе сопоставления с данными по гомополипептидам и рассмотренному выше миоглобину. Отнесение полос в лизоцине в целом близко к отнесению полос в миоглобине.⁹⁷ На основе данных⁷² авторы предположили, что полосы при 56 и 25 см⁻¹ связаны с продольными акустическими колебаниями конечных цепей α -спирали с пятью и пятнадцатью аминокислотными остатками соответственно.

Существует вполне определенная закономерность, наблюдаемая в дальней ИК-области при переходе от низкомолекулярных биологических соединений к сложным высокомолекулярным структурам: если спектры первых (например, аминокислот) имеют четкую структуру, то спектры вторых (например, белков) представляют собой широкую размытую полосу с некоторой тонкой структурой (заметим, что такой картины не наблюдается при переходе от аминокислот к полипептидам). Для нуклеиновых соединений наблюдается такая же тенденция.¹⁰⁰ Спектры нуклеозидов в области длинных волн четкие, содержат хорошо разделенные, достаточно интенсивные полосы, а спектры нуклеотидов, полинуклеотидов и нуклеиновых кислот, как и в случае белков, состоят из широких полос с плохо выраженными пиками на них.

В рассмотренных выше работах затрагивался вопрос о природе широкого фонового поглощения, наблюдаемого в дальних ИК-спектрах различных белков. Буонтемпо⁹⁵ считает, что это поглощение может быть связано с ангармоническими взаимодействиями между низкочастотными колебаниями. Согласно Чиргадзе,⁹⁷ по крайней мере часть его обусловлена крылом широкой полосы «Амид V». Однако наиболее близким к истине, по-видимому, является объяснение Атака с соавт.,⁹⁹ который полагает, что широкий фон в низкочастотной области связан с поглощением молекул воды, имеющих в белке. Об этом говорит сравнение формы полос поглощения в спектрах льда и обычной воды с

формой полос поглощения в кристаллах лизоцима при температуре жидкого азота и комнатной температуре соответственно. В целом следует отметить, что вследствие существования широкого фонового поглощения в спектрах белков, исследование их дальних ИК-спектров является трудной задачей.

Сложным, а часто и невозможным становится также прямой расчет нормальных колебаний белков. Это связано с тем, что вековое уравнение в виду отсутствия симметрии в молекулах, содержащих большое число атомов, имеет очень высокий порядок и его решение даже с помощью современных ЭВМ становится проблематичным. Однако в ряде случаев расчетные методы с успехом используются. Так, в работе¹⁰¹ рассчитаны частоты β -витков, которые трудно идентифицировать на моделях, но которые встречаются в глобулярных белках наряду с α -спиральными и плоскими β -структурами.

Упомянутые ранее упрощенные методы расчета колебаний α -спирали, развитые для полипептидов,⁹⁰ были использованы для интерпретации низкочастотных колебаний одного из участков α -спирали молекулы инсулина свиньи.¹⁰² Авторы принимали различные пептидные остатки за единичные массы. В этом случае им пришлось иметь дело с вековым уравнением 60-го порядка.

В области ниже 100 см⁻¹ эффективным экспериментальным методом изучения белков оказывается спектроскопия комбинационного рассеяния, которая позволяет получить сведения о колебаниях очень низких частот, вплоть до 20 см⁻¹, т.е. в области, которую трудно изучать с помощью дальней ИК-спектроскопии. Как уже упоминалось, молекулы воды, присутствующие в белках, дают нежелательное анизотропное рассеяние в области частот от 50 см⁻¹ и ниже. Тем не менее были разработаны методы, позволяющие выделить нужный сигнал либо с помощью экспериментальных приемов,¹⁰³ либо путем обработки спектров на ЭВМ.¹⁰⁴ Таким образом удалось подойти достаточно близко к возбуждающей линии. Так, в спектрах КР ряда кристаллических белков наблюдались полосы в области 20–40 см⁻¹ (см.^{103–108}), которые исчезали при растворении белка в воде. Такое поведение полос объясняется либо их межмолекулярной природой, либо тем, что это внутренние колебания, которые затухают в присутствии молекул воды.

Исследователи проявляют повышенный интерес к колебаниям на этих частотах. Полагают, что они должны быть потенциально чувствительными к порядку и могут играть ключевую роль в биологических функциях макромолекул. Так, предполагается, что колебания субъединиц или молекул как целого определяют активность иммуноглобулина.

Существует целый ряд подходов к описанию механизма таких колебаний. Разработано несколько моделей с целью оценки их частот. Так, в работе¹⁰⁹ предложена модель, в которой две части глобулы белка двигаются друг относительно друга, причем присутствие воды гасит такие колебания. В модели Го¹¹⁰ молекула белка рассматривается как однородное упругое образование, что физически обосновано, так как в случае низкочастотных колебаний длина волны велика по сравнению с размерами боковых привесков белковой молекулы. Для оценки значений частот колебательных мод, образец белка рассматривался как система кубов, регулярно расположенных в пространстве. Это позволило использовать граничные условия и рассмотреть совокупность упругих волн в такой модельной системе. Оценочные расчеты показали, что область колебательных частот в этом случае ограничена диапазоном 18–200 см⁻¹.

Чоу^{111–114} развита теория колебаний квазинепрерывной модели, благодаря чему стал возможен расчет так называемых «доминирующих низкочастотных колебаний» различных биомacroмолекул. Такие колебания, обычно называемые «дыхательными», соответствуют, по мнению Чоу, максимальному низкочастотному пику, наблюдае-

мому в спектрах КР. Они, по-видимому, обладают максимальной амплитудой и с биологической точки зрения рассматриваются как «активирующие низкочастотные колебания», существование которых будет активировать биологическую функцию макромолекулы. Согласно теории Чоу,¹¹³ частота этих колебаний зависит от массы рассматриваемых цепей, числа их скручиваний, количества водородных связей и силовой постоянной последних. В работе¹¹⁴ изучены низкочастотные колебания в молекуле иммуноглобулина, состоящей, как известно, из 12 доменов легкого и тяжелого типа. Рассмотрев колебания доменов трех типов, Чоу отнес полосы с частотами 28 и 36 см^{-1} , наблюдаемые в спектре КР,¹¹⁵ к «дыхательным» колебаниям разных типов доменов.

Следует отметить, что низкочастотные колебания рассмотренных типов представляют интерес и при изучении нуклеиновых кислот, так как эти колебания связывают с разрушением спиралей и видоизменением в них водородного связывания. В этом направлении выполнен комплекс работ.^{116–122} В настоящее время можно говорить об изучении низкочастотных колебаний сложных биологических систем как о новом направлении в молекулярной биофизике.

VII. Уретаны

Полиуретановые соединения имеют важное промышленное значение, поэтому они широко изучаются различными методами, в том числе с помощью ИК-спектроскопии.¹²³ Появление большого числа работ, посвященных этому классу полимеров, стимулировалось созданием сегментированных полиуретанов, обладающих рядом ценных физико-химических свойств. Применение спектральных методов к исследованию водородного связывания, ориентационного поведения жестких и гибких сегментов при деформации оказалось весьма плодотворным. Однако в спектроскопии полиуретанов сложилось несколько парадоксальное положение. Если изучению ИК-спектров полиуретанов в средней области частот посвящено большое число работ, то данные по спектрам КР (за исключением работ^{124, 125}) и низкочастотным ИК-спектрам уретанов практически отсутствуют. Лишь в самое последнее время появились работы^{126–128}, в которых изучались низкочастотные ИК-спектры полиуретанов.

В первой работе¹²⁶ был исследован частично кристаллический полиуретан, синтезированный на основе дифенилметандиизоцианата и 2,4-толуилendiизоцианата. Полосы поглощения при 101 см^{-1} в аморфном и при 107 см^{-1} в высокоориентированном образцах отнесены к колебаниям водородной связи. Эти полосы чувствительны к изменению температуры (рис. 8) и проявляют перпендикулярный дихроизм в спектрах ориентированных образцов. Как видно из рисунка, в спектре высокоупорядоченного образца при понижении температуры от комнатной до -75°C полоса при 107 см^{-1} смещается к 115 см^{-1} . В расплавленном образце эта полоса имеет частоту 88 см^{-1} . Большую ширину данной полосы в области 100 см^{-1} в спектре полиуретана связывают с существованием различных водородных связей.

В спектре раствора полиуретана в ДМФА наблюдаются полосы при 98 и 87 см^{-1} , первую из которых авторы относят к межуретановым водородным связям, а вторую — к связи уретановой NH-группы с карбонильной группой ДМФА. Такой выбор растворителя и концентрации раствора (30 вес.%) вызван, по-видимому, тем, что данный полиуретан растворяется лишь в нем. Однако ДМФА может образовывать с данным соединением водородные связи разных типов, а также различные самоассоциаты. Все это делает отнесение полос не совсем корректным.

Анализ полос, находящихся в области 270–400 см^{-1} , основывался на поляризационных исследованиях ориентированных образцов. Показано, что полоса при 320 см^{-1} проявляет параллельный дихроизм и чувствительность к упаковке молекул. Это видно по изменению ее интенсивнос-

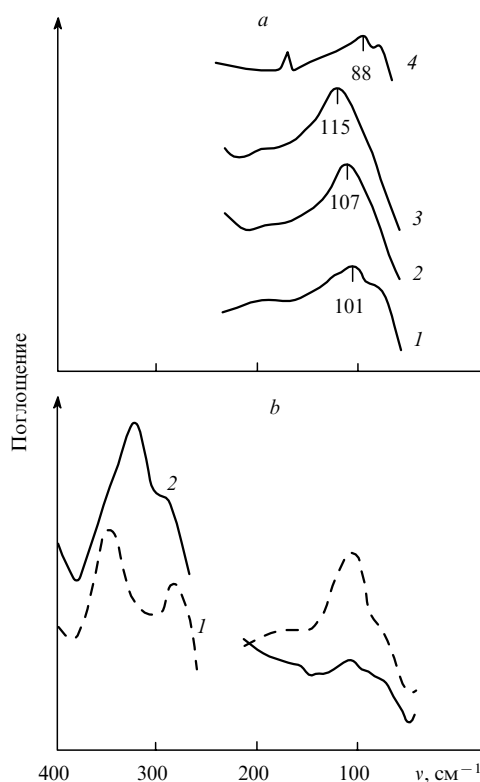


Рис. 8. Длинноволновые ИК- (а) и поляризационные (б) спектры частично кристаллического полиуретана.¹²⁶ а — ИК-Спектры аморфного (1) и ориентированного (2) образцов, снятые при комнатной температуре. Кривые 3 и 4 — спектры ориентированного образца, снятые при температуре -75 и 180°C соответственно.

б — Поляризационные спектры полиуретана, растянутого на 300%: 1 — ось поляризации перпендикулярна оси вытяжки, 2 — ось поляризации параллельна оси вытяжки.

ти и полуширины. В аморфном образце эта полоса почти исчезает. Ее относят, по аналогии с работой²¹, в которой изучались сложные полиэфиры, к смешанным деформационным колебаниям метильных групп и фрагментов $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}-$, причем отмечается, что основной вклад в это колебание вносят деформационные колебания метильных групп.

Полосы, проявляющие перпендикулярный дихроизм, относят к торсионным колебаниям вокруг связи $\text{C}-\text{N}$ (350 см^{-1}) и к торсионным колебаниям CH_2 -звеньев (280 см^{-1}), связанных с группой OCONH . Однако торсионное колебание вокруг связи $\text{C}-\text{N}$, на частоту которого, казалось бы, должны влиять существующие в системе межмолекулярные взаимодействия, имеет в широком интервале температур одинаковую частоту и интенсивность в спектрах образцов с различной степенью кристалличности, в то время как полоса при 100 см^{-1} претерпевает значительные изменения. К сожалению, область поглощения 200–270 см^{-1} , где, согласно литературным данным^{21, 45, 46}, наиболее вероятно проявление данных торсионных колебаний, не регистрируется используемым в работе¹²⁶ интерферометром.

Расчеты нормальных колебаний полиуретановых молекул, на основе которых можно было бы дать достаточно надежное отнесение полос в низкочастотной области, в настоящее время отсутствуют, поэтому интерпретация полос в работе¹²⁶ носит эмпирический характер.

Выполнены расчеты нормальных колебаний для низкомолекулярных уретанов^{124, 125} и, в частности, для простейшего по строению уретана — метил-N-метилкарбамата.¹²⁹ Анализ колебаний 2,6- и 4,6-полиуретанов на основе

1,6-гексаметилендиизоцианата, а также модельного уретана — диметил-1,6-гексаметилендикарбамата — позволили интерпретировать лишь плоские колебания,¹²⁵ таким образом, полной картины отнесений в длинноволновой области для этих полиуретанов не существует.

Поскольку отсутствуют достаточно надежные данные по расчету низкочастотных нормальных колебаний соединений, содержащих уретановую группу, и эта область колебательного спектра до сих пор не изучена, возникла потребность более детального экспериментального исследования уретанов методом длинноволновой ИК-спектроскопии.

В работе¹²⁷ проведено экспериментальное исследование ряда низкомолекулярных модельных уретанов в дальней ИК-области. Сравнение серии спектров различных кристаллических диуретанов, синтезированных на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата, 2,4- и 2,6-толуиленидиизоцианатов позволило выявить ряд областей поглощения, характерных для колебаний уретановой группы в диапазоне 70–400 см^{-1} : 110–114, 140–170, 180–230, 270–290, 306–340 и 360–375 см^{-1} . Была сделана попытка обнаружить при помощи температурных исследований полосы поглощения, связанные с внутри- и межмолекулярными колебаниями. Оказалось, что основные изменения в спектрах при понижении температуры образцов наблюдаются на частотах 100–110 и 130–200 см^{-1} , что может говорить об их принадлежности к межмолекулярным колебаниям (рис. 9). Высоко-частотный сдвиг первой полосы, как и в случае кристаллических амидов, незначителен и составляет 1–5 см^{-1} . Именно эту полосу поглощения связывают с собственными колебаниями водородной связи в амидах³³ и в рассмотренном выше полиуретане.¹²⁶ Что касается области 130–200 см^{-1} , было замечено, что наиболее сильное смещение (15–25 см^{-1}) при понижении температуры до -140°C наблюдается в спектрах диуретанов, синтезированных на основе алифатического диизоцианата. Известно, что в этой области лежит полоса «Амид VII»,^{33, 57, 129} основной вклад в которую вносит торсионное колебание вокруг связи C–N. Предполагается, что торсионное колебание уретановой группы, соседствующей с гибкой полиметиленовой цепочкой, зависит от конформации последней, а также от образующейся в кристалле водородной связи, вследствие чего и проявляется зависимость частоты данной полосы от температуры. Возможно, также, что в алифатических уретанах собственное колебание водородной связи вносит значительный вклад в поглощение на этой частоте.

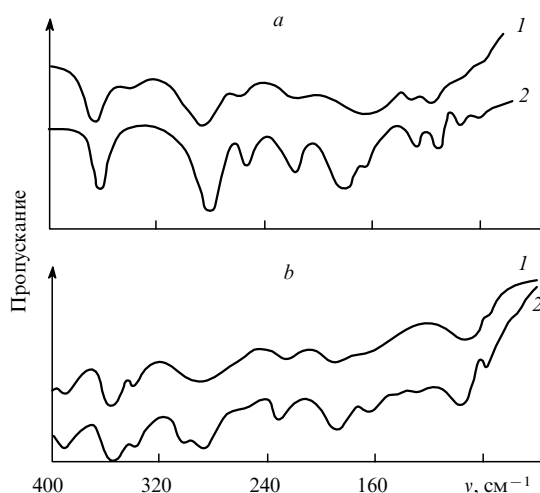


Рис. 9. ИК-Спектры диуретанов $\text{MeCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOBu}$ (a) и $\text{MeCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHMe}$ (b) в области 40–400 см^{-1} , полученные при 25 (1) и -140°C (2).¹²⁷

В спектрах уретанов, содержащих бензольное кольцо, наблюдается полоса поглощения при 350 см^{-1} , что позволяет отнести ее к колебаниям именно этой группы, а не к торсионным колебаниям вокруг связи C–N.¹²⁶

Межуретановые водородные связи играют существенную роль при образовании ассоциатов в аморфных олигоуретанах на основе олигодивинилизопрена. Особенности структурообразования таких ассоциатов были изучены методами ИК-спектроскопии.¹³⁰

Исследование длинноволновых ИК-спектров олигоуретанов, в которых уретановые группы расположены на концах и в середине олигомерной цепи, выявило интересную закономерность.¹³¹ Было обнаружено, что вид ИК-спектров в области 60–250 см^{-1} не зависит от типа используемого при синтезе диизоцианата, а определяется лишь расположением уретанового блока. Когда уретановые фрагменты расположены на концах цепи, ассоциация соединений облегчена по сравнению с ассоциацией соединений, в которых уретановые фрагменты расположены в середине цепи. В последнем случае олигомерные цепи стремятся блокировать уретановые группы. Тем не менее и в этом случае водородные связи между уретановыми группами образуются. Данные по длинноволновым ИК-спектрам и по полосам поглощения валентных колебаний NH- и C=O-групп говорят о том, что у олигомеров с концевым и серединным расположением уретанового фрагмента различна не только степень ассоциации, но и система водородных связей, поскольку частоты полос поглощения связанных колебаний NH-, CO- и NH...OC-групп отличаются друг от друга.¹³¹ Можно полагать, что полосы при 105 и 85 см^{-1} , наблюдающиеся в длинноволновых спектрах олигоуретанов с концевым и серединным расположением уретановых групп соответственно, обусловлены колебаниями водородных связей с различной энергией (рис. 10).

Изучение некоторых полиуретанов методом длинноволновой ИК-спектроскопии проведено в работах^{127, 128}, где на основе температурных исследований и поляризационных измерений обнаружены полосы поглощения в областях 130–200 и 80–100 см^{-1} , чувствительные к состоянию водородной связи. Как и в спектрах модельных диуретанов (см. рис. 9), чувствительными к изменению температуры оказались две полосы в областях 90 и 200 см^{-1} (рис. 11). Обе полосы проявляют преимущественно перпендикулярный дихроизм (рис. 12). Полученные результаты позволили авторам предположить, что полоса с частотой 200 см^{-1} относится к торсионным колебаниям вокруг связи C–N, а полоса при 90 см^{-1} — к колебаниям водородной связи, образующейся между уретановыми группами.

ИК-Спектры более сложных сетчатых полиуретановых систем в области низких частот очень похожи,^{127, 128} незави-

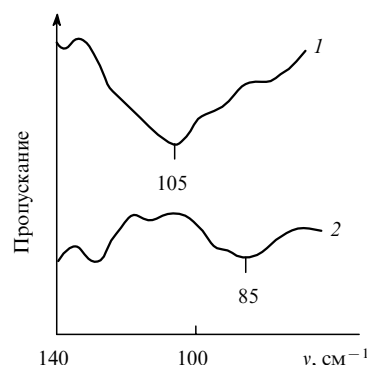


Рис. 10. ИК-Спектры уретановых олигомеров в области 60–140 см^{-1} с концевым (1) и серединным (2) расположением уретанового фрагмента.¹²⁸

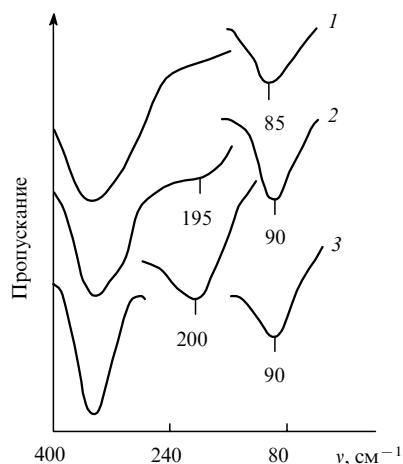


Рис. 11. ИК-Спектры полиуретана, синтезированного на основе полибутиленгликольадипината и дифенилметандиизоцианата, в области 60–400 см^{-1} при 120 (1), 25 (2) и -140°C (3).¹²⁸

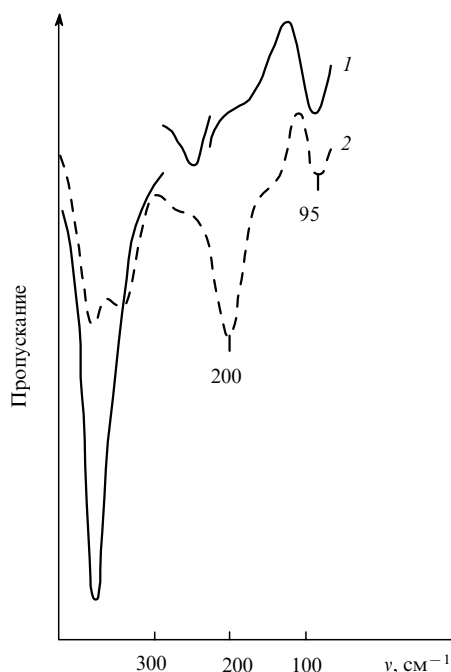


Рис. 12. Поляризационные спектры полиуретана, синтезированного на основе полибутиленгликольадипината и дифенилметандиизоцианата, растянутого на 350%.¹²⁸ 1 — вектор поляризации параллелен оси вытяжки, 2 — вектор поляризации перпендикулярен оси вытяжки.

симо от природы диизоцианатов, используемых при их синтезе, и от концентрации сшивок в сетке полимера. Присутствие полосы при 85 см^{-1} , согласно исследованию¹³¹, связывается с колебаниями водородной связи.

Таким образом, начавшиеся недавно исследования уретанов методом длинноволновой ИК-спектроскопии позволили обнаружить полосу поглощения, отвечающую колебанию водородной связи в данных системах. Это явилось новым шагом в исследовании структуры полиуретанов.

VIII. Заключение

Из изложенного материала видно, что применение методов низкочастотной колебательной спектроскопии при исследовании амидов и уретанов и, в частности, биологических

объектов, расширяет возможности анализа колебаний молекулярных систем. Так, с успехом решаются задачи, связанные с изучением низкочастотных внутримолекулярных колебаний и межмолекулярных взаимодействий в низкомолекулярных и особенно кристаллических соединениях. Однако результаты применения низкочастотной спектроскопии к исследованию таких сложных биологических объектов, как белки, достаточно скромны. В этом случае в спектре наблюдаются широкие размытые полосы, на фоне которых можно выделить небольшие отдельные пики. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров простых белков показывает, что в последних выявляется лишь небольшая доля ожидаемых частот. В результате этого интерпретация полос становится проблематичной.

Успехи низкочастотной спектроскопии при исследовании относительно простых полимерных систем, таких как полиамиды и полипептиды, несомненны. В ряде случаев получаемая информация уникальна. Действительно, только этот метод позволяет экспериментально наблюдать полосы межмолекулярных колебаний, в том числе собственных колебаний водородных связей. Разработана совокупность методик, позволяющих экспериментально проводить отнесение наблюдаемых полос к таким типам колебаний. Методика $R(\nu)$ -представления, используемая в спектроскопии КР, делает возможными исследования колебаний водородных связей в жидких амидах.

Использование метода дальней ИК-спектроскопии при изучении конформационных превращений полиамидов и полипептидов показало его преимущество перед спектроскопией на средних частотах, поскольку низкочастотная область особенно чувствительна к конформации цепи. С помощью низкочастотной спектроскопии можно изучать полиморфизм полимеров, конформационный состав макромолекул как в качественном, так и количественном отношении.

При исследовании полиамидов и полипептидов в дальней спектральной области предпочтение отдается, как правило, ИК-спектроскопии, тогда как спектры КР изучены меньше. В этом плане весьма перспективным является изучение спектров КР в области, близкой к возбуждающей линии, где по существующим представлениям расположены частоты продольных акустических колебаний спиралей полипептидов, белков и нуклеиновых кислот, а также «дыхательные» колебания глобулярных структур. Выявление механизмов таких колебаний может дать в руки исследователей новый инструмент изучения колебаний крупных молекулярных образований или макромолекул как целого.

Что касается класса полиуретанов, то следует отметить, что несмотря на очевидные достоинства метода длинноволновой спектроскопии, его практически не используют при исследовании данных объектов, в то время как по спектрам полиуретанов в средней области имеется весьма обширная литература. Однако тот факт, что в данных соединениях роль водородной связи и конформация молекул имеют большое значение, позволяет надеяться, что исследование длинноволновой области колебательного спектра будет полезным для понимания структуры вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-03-08663).

Литература

1. И.Дехант, Р.Данц, В.Киммер, Р.Шмольке. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. Химия, Москва, 1976
2. *Длинноволновая инфракрасная спектроскопия*. (Под ред. В.Н.Мурзина). Мир, Москва, 1966
3. А.Финч, П.Гейтс, К.Редклиф, Ф.Диксон, Ф.Бентли. *Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии*. Мир, Москва, 1973

4. M.H.Brooker, O.F.Nielsen, E.Praestgaard. *J. Raman Spectrosc.*, **19**, 71 (1988)
5. T.Kitagawa, T.Miyazawa. *Adv. Polym. Sci.*, 335 (1972)
6. G.Turrell. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Academic Press, New York, 1972
7. S.Enomoto, M.Asahina. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2**, 3523 (1964)
8. А.И.Губанов, В.А.Кособукин. *Механика полимеров*, 205 (1971)
9. D.Bloor. *Infrared Phys.*, **10**, 1 (1970)
10. Х.А.Виллис, М.И.Кадби. В кн. *Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами*. (Под ред. А.Л.Бучаченко). Химия, Москва, 1980. С. 78
11. W.F.X.Frank, U.Lente. *Infrared Millim. Waves*, **8**, 51 (1983)
12. J.F.Rabolt. *Infrared Millim. Waves*, **12**, 43 (1984)
13. V.A.Bershtein, V.A.Ryzhov. *Adv. Polym. Sci.*, **114**, 43 (1994)
14. J.W.Brasch, R.J.Jakobsen. *Spectrochim. Acta*, **20**, 1644 (1964)
15. R.J.Jakobsen, J.W.Brasch. *Spectrochim. Acta*, **21**, 1753 (1965)
16. С.Крейдок, А.Хинчклиф. *Матричная изоляция*. Мир, Москва, 1978
17. E.Knozinger, O.Schrems. *Vib. Spectra Struct.*, **16**, 141 (1987)
18. V.W.Srichatrapimuk, S.L.Cooper. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **15B**, 267 (1978)
19. R.J.Jakobsen, J.W.Brasch, Y.Mikawa. *Appl. Spectrosc.*, **22**, 641 (1968)
20. R.J.Jakobsen, Y.Mikawa, J.W.Brasch. *Spectrochim. Acta, Part A*, **25**, 839 (1969)
21. H.Tadokoro, M.Kobayashi, H.Yoshidome, K.Tai, D.Makino. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3359 (1968)
22. O.F.Nielsen, D.H.Christensen, O.H.Rasmussen. *J. Mol. Struct.*, **242**, 273 (1991)
23. B.Jasse, J.L.Koenig. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **17C**, 61 (1979)
24. O.F.Nielsen. *J. Mol. Struct.*, **175**, 251 (1988)
25. Г.Н.Жижин, Б.Н.Масрин, В.Ф.Шабанов. *Оптические колебательные спектры кристаллов*. Наука, Москва, 1984
26. Л.А.Грибов. *Теория инфракрасных спектров полимеров*. Наука, Москва, 1977
27. Л.А.Грибов, В.А.Дементьев. *Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул*. Наука, Москва, 1981
28. J.L. Katz, B.Post. *Acta Crystallogr.*, **13**, 624 (1960)
29. N.G.Mirkin, S.Krimm. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9742 (1991)
30. A.Balazs. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **153**, 103 (1987)
31. Y.Sugawa, A.Y.Hirakawa, M.Tsuboi. *J. Mol. Spectrosc.*, **108**, 206 (1984)
32. T.C.Cheam, S.Krimm. *J. Mol. Struct.*, **146**, 175 (1986)
33. K.Itoh, T.Shimanouchi. *Biopolymers*, **5**, 921 (1967)
34. O.F.Nielsen. *J. Mol. Struct.*, **175**, 251 (1988)
35. O.F.Nielsen, I.J.Bigio, I.Olsen, J.M.Berquier. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 502 (1986)
36. А.Л.Фурер, Н.А.Жихарева, Л.И.Маклаков. *Журн. прикл. спектроскопии*, **34**, 872 (1981)
37. Л.М.Кузнецова, В.Л.Фурер. В кн. *XXI съезд по спектроскопии. (Тез. докл.)*. Институт спектроскопии РАН, Звенигород, 1995. С. 192
38. H.Hummel, R.Bonart. *Makromol. Chem.*, **186**, 2049 (1985)
39. F.Fillaux, M.H.Baron, C. De Loze, G.Sagon. *J. Raman Spectrosc.*, **7**, 244 (1978)
40. F.Fillaux, J.Tomkinson. *Chem. Phys.*, **26**, 295 (1977)
41. O.F.Nielsen, P.A.Lund, E.Praestgaard. *J. Chem. Phys.*, **77**, 3878 (1982)
42. O.F.Nielsen, D.H.Christensen. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1183 (1985)
43. F.Cangelosi, M.T.Shaw. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **21**, 13 (1983)
44. I.Matsubara, K.Itoh, M.Shinomiya. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **4B**, 47 (1966)
45. I.Matsubara, J.H.Magill. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1173 (1973)
46. G.J.Safford, F.J.Losacco. *J. Chem. Phys., Lett. Ed.*, **43**, 3404 (1965)
47. A.Garton, D.J.Carlsson, D.M.Wiles, P.T.T.Wong. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 85 (1980)
48. J.Jakes, S.Krimm. *Spectrochim. Acta, Part A*, **27**, 35 (1971)
49. W.F.X.Frank, H.Fiedler. *Infrared Phys.*, **19**, 481 (1979)
50. P.T.T.Wong, A.Garton, D.J.Carlsson, D.M.Wiles. *J. Macromol. Sci.*, **18**, 313 (1980)
51. Ю.Н.Чиргадзе. *Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков*. Наука, Москва, 1965
52. П.Кэри. *Применения спектроскопии КР и РКР в биохимии*. Мир, Москва, 1985
53. Дж.Граселли, М.Снейвилли, Б.Балкин. *Применение спектроскопии КР в химии*. Мир, Москва, 1984
54. J.L.Koenig. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **4**, 233 (1971)
55. J.L.Koenig. *J. Polym. Sci., Part D, Macromol. Rev.*, **6**, 59 (1972)
56. F.S.Parker. *Application of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine*. Plenum, New York, 1971
57. W.R.Fearheller, J.T.Miller. *Appl. Spectrosc.*, **25**, 175 (1971)
58. C.H.Wang, R.D.Storms. *J. Chem. Phys.*, **55**, 5110 (1971)
59. J.Bandekar, L.Genzel, F.Kremer, L.Santo. *Spectrochim. Acta, Part A*, **39**, 357 (1983)
60. A. Elliott, B.R.Malcolm. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 528 (1956)
61. T.Miyazawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 691 (1961)
62. V.D.Gupta, S.Trevino, H.Boutin. *J. Chem. Phys.*, **48**, 3008 (1968)
63. R.D.Singh, V.D.Gupta. *Spectrochim. Acta, Part A*, **27**, 385 (1971)
64. Y.Abe, S.Krimm. *Biopolymers*, **11**, 1817 (1972)
65. Y.Abe, S.Krimm. *Biopolymers*, **11**, 1841 (1972)
66. E.W.Small, B.Fanconi, W.L.Peticolas. *J. Chem. Phys.*, **52**, 4369 (1970)
67. B.Fanconi. *Biopolymers*, **12**, 2759 (1973)
68. K.Itoh, T.Nakahura, T.Shimanouchi, M.Oya, K.Uno, Y.Iwakura. *Biopolymers*, **6**, 1759 (1968)
69. K.Itoh, T.Shimanouchi, M.Oya. *Biopolymers*, **7**, 649 (1969)
70. Y.Masuda, K.Fukushima, T.Fujii, T.Miyazawa. *Biopolymers*, **8**, 91 (1969)
71. B.Fanconi, B.Tominson, L.A.Nafie, E.W.Small, W.L.Peticolas. *J. Chem. Phys.*, **51**, 3993 (1969)
72. K.Itoh, T.Shimanouchi. *Biopolymers*, **9**, 383 (1970)
73. M.V.Krishnan, V.D.Gupta. *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 231 (1970)
74. W.J.Shotts, A.I.Sievers. *Chem. Phys. Lett.*, **21**, 586 (1973)
75. W.H.Moore, S.Krimm. *Biopolymers*, **15**, 2465 (1976)
76. J.F.Rabolt, W.H.Moore, S.Krimm. *Macromolecules*, **10**, 1065 (1977)
77. A.M.Dwivedi, S.Krimm. *Macromolecules*, **16**, 340 (1983)
78. K.Itoh, M.Oya, T.Shimanouchi. *Biopolymers*, **11**, 1137 (1972)
79. K.Itoh, H.Katabuchi. *Biopolymers*, **11**, 1593 (1972)
80. K.Itoh, H.Katabuchi. *Biopolymers*, **12**, 921 (1973)
81. W.H.Moore, S.Krimm. *Biopolymers*, **15**, 2439 (1976)
82. J.Bandekar, S.Krimm. *Biopolymers*, **27**, 909 (1988)
83. H.Frohlich. *Intern. J. Quantum Chem.*, **2**, 641 (1968)
84. H.Frohlich. *Nature (London)*, **228**, 1093 (1970)
85. H.Frohlich. *Phys. Lett.*, **44A**, 385 (1973)
86. B.Fanconi, E.W.Small, W.L.Peticolas. *Biopolymers*, **10**, 1277 (1971)
87. K.Itoh, T.Shimanouchi. *Biopolymers*, **10**, 1419 (1971)
88. A.Peterlin. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2329 (1982)
89. J.F.Rabolt. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **12**, 165 (1984)
90. B.Fanconi, W.L.Peticolas. *Biopolymers*, **10**, 2223 (1971)
91. B.Fanconi. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2109 (1972)
92. F.N.Fu, D.B.Deoliveira, W.R.Trumble, H.K.Sarkar, B.R.Singh. *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1432 (1994)
93. J.M.Millot, N.Allam, M.Manfait. *Anal. Chim. Acta*, **295**, 233 (1994)
94. U.Buontempo, G.Careri, P.Fasella. *Phys. Lett.*, **31A**, 543 (1970)
95. U.Buontempo, G.Careri, P.Fasella, A.Ferraro. *Biopolymers*, **10**, 2377 (1971)
96. Ю.Н.Чиргадзе, А.М.Овсепян. *Докл. АН СССР*, **201**, 744 (1971)
97. Yu.N.Chirgadze, A.M.Ovsepjan. *Biopolymers*, **12**, 637 (1973)
98. G.J.Evans, M.W.Evans, R.Pethig. *Spectrochim. Acta, Part A*, **38**, 421 (1982)
99. M.Ataka, S.Tanaka. *Biopolymers*, **18**, 507 (1979)
100. C.P.Beetz, G.Ascarelli. *Biopolymers*, **21**, 1569 (1982)
101. J.Bandekar, S.Krimm. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **20**, 67 (1979)
102. P.Periari, Y.Raffray. *Spectrochim. Acta, Part A*, **40**, 719 (1984)
103. L.Genzel, F.Keilman, T.P.Martin, G.Winterling, Y.Yacoby, H.Frohlich, M.W.Makinen. *Biopolymers*, **15**, 219 (1976)
104. O.F.Nielsen, G.Dodin. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 1080 (1990)
105. K.G.Brown, S.C.Erfurth, E.W.Small, W.L.Peticolas. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **69**, 1467 (1972)
106. P.C.Painter, L.E.Mosher. *Biopolymers*, **18**, 3121 (1979)
107. P.C.Painter, L.E.Mosher, C.Rhoads. *Biopolymers*, **20**, 243 (1981)
108. P.C.Painter, L.E.Mosher, C.Rhoads. *Biopolymers*, **21**, 1469 (1982)

109. J.A.McCannon, B.R.Gelin, M.Karplus, P.G.Walynes. *Nature (London)*, **262**, 325 (1976)
110. N.Go. *Biopolymers*, **17**, 1373 (1978)
111. K.C.Chou. *Biochem. J.*, **209**, 573 (1983)
112. K.C.Chou. *Biochem. J.*, **221**, 27 (1984)
113. K.C.Chou. *Biophys. J.*, **48**, 289 (1985)
114. K.C.Chou. *Biopolymers*, **26**, 285 (1987)
115. P.C.Painter. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **20**, 71 (1979)
116. Y. Kim, E.W.Prohofsky. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **36**, 3449 (1987)
117. K.M.Awati, E.W.Prohofsky. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **40**, 497 (1989)
118. K.M.Awati, E.W.Prohofsky. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **40**, 6521 (1989)
119. L.Young, V.V.Prabhu, E.W.Prohofsky. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **39**, 3173 (1989)
120. L.Young, V.V.Prabhu, E.W.Prohofsky. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **40**, 5451 (1989)
121. V.V.Prabhu, L.Young, K.M.Awati, W.Zhuang, E.W.Prohofsky. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **41**, 7839 (1990)
122. B.H.Dorfman. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **10**, 37 (1993)
123. В.Н.Ватулев, С.В.Лаптий, Ю.Ю.Керча. *Инфракрасные спектры и структура полиуретанов*. Наукова думка, Киев, 1987
124. В.В.Алексеев, С.В.Владимиров, Л.И.Маклаков, В.Л.Фурер, А.Л.Фурер. *Журн. прикл. спектроскопии*, **28**, 1046 (1978)
125. Л.И.Маклаков, В.Л.Фурер, В.В.Алексеев, А.Л.Фурер. *Журн. прикл. спектроскопии*, **31**, 691 (1979)
126. D.Y.Shen, S.K.Pollack, S.L.Hsu. *Macromolecules*, **22**, 2564 (1989)
127. С.В.Григорьева, Л.М.Кузнецова, Л.И.Маклаков. *Высокомолек. соединения*, **34Б**, 3 (1992)
128. С.В.Григорьева, И.А.Заводов, Л.И.Маклаков. *Журн. физ. химии*, **69**, 211 (1995)
129. Л.И.Маклаков, А.Л.Фурер, В.Л.Фурер, Н.А.Жихарева, В.В.Алексеев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **34**, 270 (1981)
130. L.I.Maklakov. In *Progress in Polymer Spectroscopy. Proceedings of the 7-th European Symposium. Vol. 9. Teubner-texte zur Physik*, Leipzig, 1986. P. 210
131. Н.А.Жихарева, С.В.Григорьева, В.И.Поклонов, Л.И.Маклаков. *Высокомолек. соединения*, **34А**, 108 (1992)

LOW-FREQUENCY MOLECULAR SPECTROSCOPY OF AMIDES AND URETHANES

L.I.Maklakov, S.V.Aksakova

Kazan State Architecture Civil Engineering Academy

1, Ul. Zelenaya, 420043 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843-2)38-7972

The results of studies of amides, urethanes, including polyamides, polypeptides and proteins by low-frequency spectroscopy have been systematised and are critically reviewed. Special attention have been pointed out on the observation of intermolecular interaction, particularly hydrogen bond vibrational mode. Methods of assignment of the bands, associated with the hydrogen bond vibrational modes, located at 90–130 cm⁻¹ region have been considered. Perspectives and restrictions of the research of these chemical systems by low-frequency spectroscopy methods are discussed.

Bibliography — 131 references.

Received 15th January 1996