

В. СЛЕТ

О ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИК-ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ С—О— К СТРУКТУРЕ И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ N-АЦЕТИЛ- α -АМИНОКИСЛОТ

(Представил *О. Киррет*)

При изучении структуры сложных эфиров карбоновых и аминокислот с помощью ИК-спектроскопии области валентных колебаний С—О— ($\nu_{\text{S}}\text{C—O—}$) в литературе обычно уделяется мало внимания. Это объясняется тем, что ввиду резонанса Ферми с другими колебаниями (в основном с колебаниями $\nu_{\text{S}}\text{C—C}$) колебания $\nu_{\text{S}}\text{C—O—}$ отдельно не выделяются и вид спектра поэтому трудно интерпретировать. Но авторы некоторых работ [1, 2] о стероидных ацетатах пытаются связать спектральные изменения в области $\nu_{\text{S}}\text{C—O—}$ с конформационными проблемами молекул и этим дают основание предположить, что возможности использования получаемой в этой области спектра информации о структуре молекул далеко не исчерпаны. Как показано в данной работе (касающейся сложных эфиров N-ацетил- α -аминокислот), наличие в этой области спектра нескольких интенсивных (от одной до трех) и малонинтенсивных полос поглощения, частота и интенсивность которых зависят от структуры соединения, делает область спектра $\nu_{\text{S}}\text{C—O—}$ благоприятной для химиков-аналитиков. Рассмотрена также чувствительность этой области спектра к конформационным изменениям молекул.

Методика эксперимента

Сложные эфиры N-ацетил- α -аминокислот с общей формулой

$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOR}'$$

синтезировали [3] и очищали методом хроматографии на колонне, заполненной силикагелем. В качестве аминокислот использовали рацематы. ИК-спектры снимали на призмном спектрометре UR-20 фирмы «Karl Zeiss» (Jena). Для области спектра 1000—1300 cm^{-1} использовали призму из NaCl, спектральная ширина щели $\sim 4,5 \text{ cm}^{-1}$. Частота полос поглощения определена с точностью $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Растворитель CCl_4 был марки о.ч. Разделения перекрывающихся в спектрах полос не проводили. При расчете интенсивностей в случае частично перекрывающихся полос поглощения долю других полос оценивали приблизительно.

Результаты

На рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры разбавленных растворов сложных эфиров N-ацетил- α -аминокислот в CCl_4 в области $\nu_{\text{S}}\text{C—O—}$. Для всех соединений характерно наличие интенсивной полосы $1203 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$.

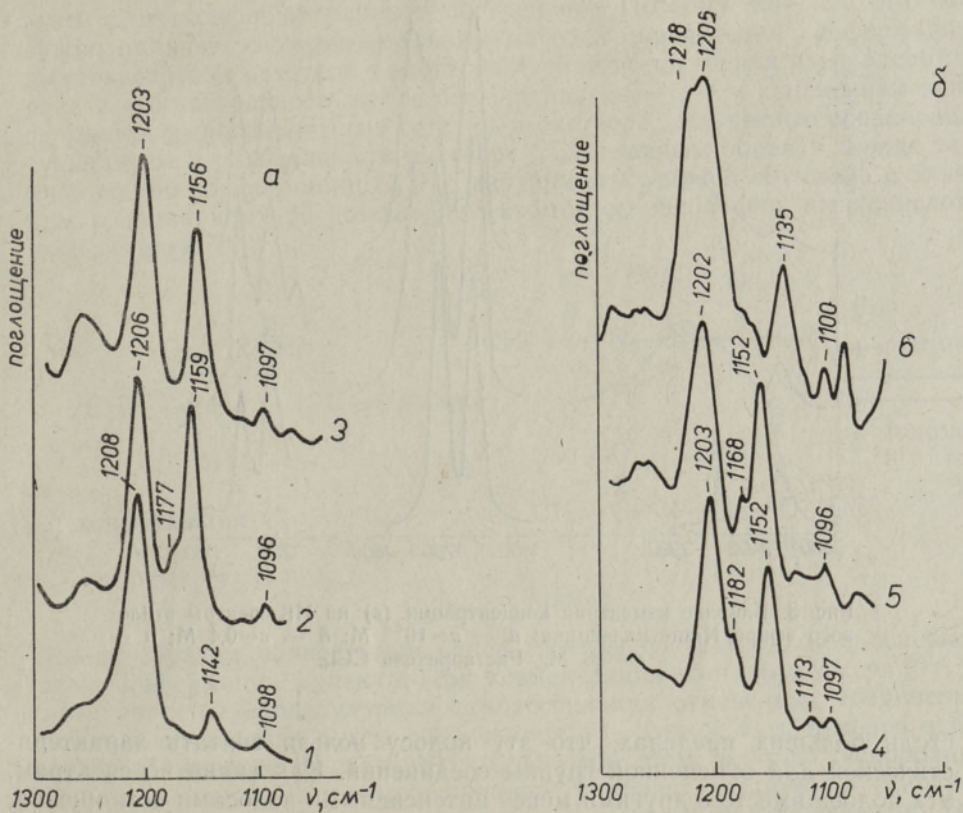


Рис. 1. Влияние боковой цепи аминокислоты R на ИК-спектры в области $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$ у этиловых эфиров N -ацетиламино кислот: a : 1 — $R=\text{H}$ (глицин); 2 — $R=\text{CH}_3$ (аланин); 3 — $R=\text{C}_2\text{H}_5$ (α -аминомасляная кислота); b : 4 — $R=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (валин); 5 — $R=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (изолейцин); 6 — $R=\text{C}_6\text{H}_5$ (фенилаланин). Растворитель CCl_4 ; концентрация растворов 10^{-2} М.

Интенсивность ее в шкале ϵ ($\text{л/моль}\cdot\text{см}$) варьируется от 140 (изопропиловый эфир N -ацетиллейцина) до 400 (этиловый эфир N -ацетилглицина) при точности определения ± 20 $\text{л/моль}\cdot\text{см}$. Частота и интенсивность остальных полос поглощения в этой области для рассмотренных соединений заметно варьируются. Общей для рассмотренной группы соединений можно считать также полосу поглощения ~ 1150 см^{-1} . Но частота этой полосы (варьируется в пределах от 1135 см^{-1} для соединения фенилаланина до 1163 см^{-1} для n -пропилового эфира N -ацетилаланина) и особенно интенсивность ее (от 43 ± 5 $\text{л/моль}\cdot\text{см}$ для соединения глицина до 260 ± 10 $\text{л/моль}\cdot\text{см}$ для этилового эфира N -ацетилаланина) варьируются в

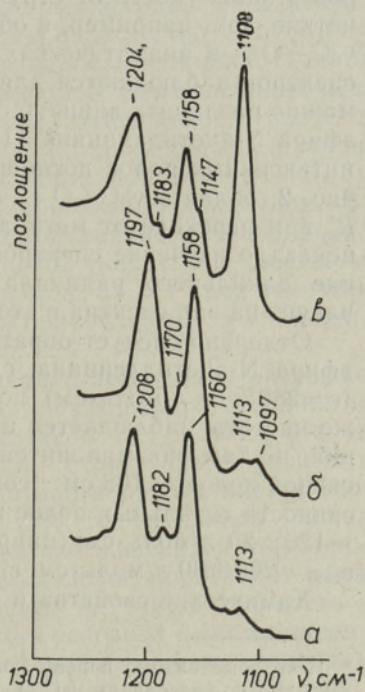


Рис. 2. Влияние карбоалкоксигруппы (заместителя R') на ИК-спектры в области $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$ у сложных эфиров N -ацетиллейцина: a — $R'=\text{CH}_3$; b — $R'=\text{C}_2\text{H}_5$; ϵ — $R'=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Растворитель CCl_4 ; концентрация растворов 10^{-2} М.

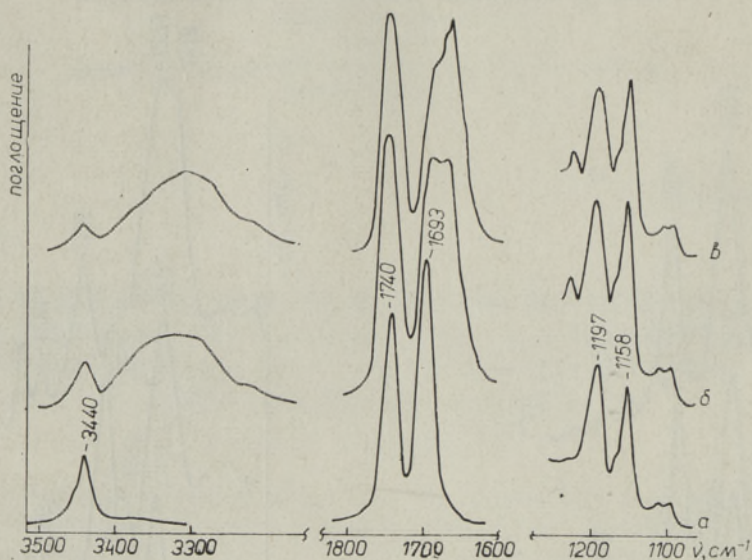


Рис. 3. Влияние изменения концентрации (c) на ИК-спектры этилового эфира N-ацетиллейцина: a — $c=10^{-2}$ М; $б$ — $c=0,4$ М; $в$ — $c=0,8$ М. Растворитель. CCl_4 .

столь больших пределах, что эту полосу нельзя считать характерической для отмеченной группы соединений. Как видно по спектрам, эта полоса вместе с другими менее интенсивными полосами поглощения, связанными с колебаниями $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$, в области $1000-1300\text{ см}^{-1}$ дает характерную для каждой боковой цепи аминокислоты спектральную картину, позволяющую легко различить отдельные соединения.*

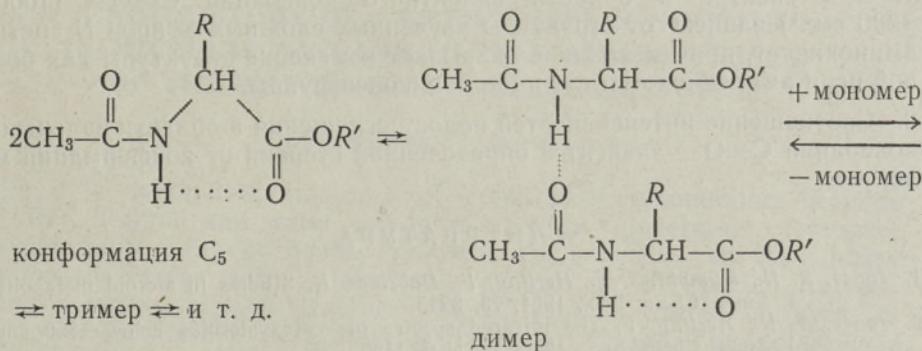
Следует отметить, что для рассмотренных соединений различия спектров в зависимости от структуры радикала R в области $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$ более четкие, чем, например, в области $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{H}$, и поэтому применение области $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$ в аналитических целях более удобно. Наименьшие различия спектров наблюдаются для боковых цепей R =метил и R =изобутил: их можно различить лишь по отсутствию слабой полосы в спектре этилового эфира N-ацетилаланина 1113 см^{-1} , а также по разнице частот наиболее интенсивных полос поглощения (рис. 1, 2, 3) на 10 см^{-1} . Как видно по рис. 2, область $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$ чувствительна также к изменениям радикала R' при переходе от метила к этилу и далее к изопропилу, однако, как показало изучение спектров сложных эфиров N-ацетилаланина, удлинение алкильного радикала R' в ряду этил—*n*-пропил—*n*-бутил слабо влияет на вид спектра в этой области.

Отдельно следует обратить внимание на вид спектра изопропилового эфира N-ацетиллейцина, где в области $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{O}-$ наиболее интенсивна ($\epsilon=280\pm 10\text{ л/моль}\cdot\text{см}$) полоса при 1108 см^{-1} . Полоса примерно такой же частоты наблюдается и в спектрах большинства остальных соединений, но там она малоинтенсивна ($\epsilon\leq 14\text{ л/моль}\cdot\text{см}$). Появление интенсивной полосы 1108 см^{-1} сопровождается некоторым уменьшением интенсивности остальных полос поглощения $\epsilon_{1203}=140\pm 30\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ и $\epsilon_{1168}=120\pm 20\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (например, для этилового эфира N-ацетиллейцина $\epsilon_{1197}=200\pm 30\text{ л/моль}\cdot\text{см}$, $\epsilon_{1158}=170\pm 10\text{ л/моль}\cdot\text{см}$).

Химические свойства и биологическая активность молекул тесно свя-

* Некоторые слабые полосы поглощения в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$ могут принадлежать только колебаниям $\nu_{\text{S}}\text{C}-\text{C}$.

заны с их конформационным поведением. Поэтому для биохимиков важно наличие экспериментальных методов определения конформации аминокислотных остатков в растворе. С этой точки зрения нами рассмотрена и чувствительность полос поглощения $\nu_{\text{S}}\text{C}=\text{O}$ к изменениям конформации аминокислотного остатка в растворе. Изученные соединения существуют в разбавленном растворе CCl_4 главным образом в виде так называемой конформации C_5 [3] с внутримолекулярной Н-связью и близким к планарному расположением атомов основной цепи аминокислотного остатка



Таким образом приведенные ранее спектры соответствуют в основном этой конформации молекул. При концентрации растворов выше 10^{-2} М начинается межмолекулярная самоассоциация отмеченных соединений, которая происходит путем образования ди-, три- и т. д. *n*-меров через межмолекулярную Н-связь $\text{NH} \cdots \text{O}$. При этом из трех кислородных атомов молекулы в межмолекулярной Н-связи участвует в основном только амидный кислород как наиболее сильный протоноакцептор. Это наглядно иллюстрирует рис. 3 на примере этилового эфира *N*-ацетиллейцина. В разбавленном растворе есть отдельные молекулы, которым соответствуют полосы поглощения $\nu_{\text{S}}\text{N}-\text{H}$ 3440 см^{-1} и $\nu_{\text{S}}\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$ 1693 см^{-1} . С увеличением концентрации раствора начинается межмолекулярная самоассоциация и увеличивается степень ассоциации молекул. В спектре появляются низкочастотные полосы в области $\nu_{\text{S}}\text{N}-\text{H}$ и $\nu_{\text{S}}\text{C}=\text{O}$, соответствующие этим группам, связанным межмолекулярной Н-связью. При концентрации 0,8 М для этилового эфира *N*-ацетиллейцина основная часть молекул ассоциирована. В спектре интенсивность полос свободных групп $\text{C}=\text{O}_{\text{амид}}$ и $\text{N}-\text{H}$ очень незначительна. Доминируют низкочастотные полосы этих групп с максимумами при 1660 и 3425 см^{-1} , соответствующие межмолекулярно ассоциированным молекулам. В то же время у полосы 1740 см^{-1} валентного колебания $\nu_{\text{S}}\text{C}=\text{O}_{\text{сложный эфир}}$ не наблюдается изменений, которые могли бы указать на участие этих групп в межмолекулярной самоассоциации (рис. 3). В [4] для отмеченных соединений предложена другая схема межмолекулярной ассоциации, но она не согласуется с нашими данными.

При участии NH -групп в межмолекулярной ассоциации разрывается внутримолекулярная Н-связь и изменяется конформация основной цепи аминокислотного остатка. На рис. 3 приведены ИК-спектры этилового эфира *N*-ацетиллейцина в области $\nu_{\text{S}}\text{C}=\text{O}$ с растворами разных концентраций. При повышении концентрации раствора изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения 1197 см^{-1} и 1158 см^{-1} в пользу последней полосы. Аналогичное изменение соотношения интенсивностей полос поглощения в пользу низкочастотных полос происходит также в спектрах других соединений, что указывает на чувствительность этой области спектра к изменениям конформации основной цепи аминокислотного остатка. На рис. 3 также видно, что наблюдаемые спектральные

изменения не особенно существенны и поэтому их использование отдельно для определения конформации молекул, содержащих сложнэфирные группы, не очень перспективно. Тем не менее эта область ИК-спектра является дополнительным источником информации о конформационном поведении молекул в растворе.

Выводы

1. Вид спектра в области валентного колебания C—O— (1000—1300 см⁻¹) зависит от структуры изученных сложных эфиров N-ацетил-аминокислот, причем влияние оказывает изменение структуры как боковой цепи аминокислоты, так и карбоалкоксигруппы.
2. Соотношение интенсивностей полос поглощения в области валентного колебания C—O— зависит в определенной степени от конформации молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones, R. N., Humphreis, P., Herling, F., Dobriner, K. Studies in steroid metabolism. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3215.
2. Jones, R. N., Herling, F. The infrared spectra of acetoxysteroids below 1350 cm⁻¹. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 6, 1152.
3. Слет В. А. Влияние боковой цепи аминокислоты на конформацию основной цепи у сложных эфиров N-ацетил- α -аминокислот. — Биоорг. хим., 1979, 5, № 9, 1319.
4. Asakura, T., Kamio, M., Nishioka, A. ¹H- and ¹³C-NMR studies of N-acetyl-L-alanine methylamide. I. Self-association. — Biopolymers, 1979, 18, N 2, 467.

Институт термофизики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/VI 1982

V. SLET

C—O—VALENTSETE VÖNKUMISTE TUNDLIKKUSEST ÜHENDITE STRUKTUURI JA KONFORMATSIOONIDE SUHTES N-ATSETÜÜL- α -AMINOHAPETE ESTRITE INFRAPUNASTES SPEKTRITES

Uuriti N-atsetüül- α -aminohapete estrite lahuste infrapunaseid spektreid, lahustina kasutati tetrakloorsüsinikku. Mainitud ühenditel võib C—O—valentse võnkumise piirkonnas (1000—1300 cm⁻¹) olla üks kuni kolm intensiivset ja mõni väheintensiivne neeldumisjoon. Terve rea neeldumisjoonte esinemine on tingitud Fermi resonantsist. On näidatud, et spektrite kujut antud piirkonnas sõltub ühendite struktuurist, kusjuures mõju avaldab nii amino-happe kõrvalahela kui ka karboalkoksürühma struktuur. Neeldumisjoonte intensiivsuste suhe mainitud piirkonnas sõltub teataval määral molekuli konformatsioonist.

V. SLET

ABOUT THE SENSITIVITY OF THE STRETCHING VIBRATIONS C—O— TO THE STRUCTURE AND CONFORMATION OF THE ESTERS OF N-ACETYL- α -AMINO ACIDS IN IR-SPECTRA

IR-spectra of the solutions of esters of N-acetyl- α -amino acids in CCl₄ have been studied. In the C—O— stretching region (1000—1300 cm⁻¹) these compounds have quite complicated spectra due to the Fermi resonance. There may exist some (1—3) strong and some weak absorption bands. It has been shown that the shape of the spectrum in this region depends on the structure of the compounds: both the structure of the amino acid side chain and the carboalkoxy group exert an influence here. It has also been shown that the ratio of the intensities of different absorption bands in this region depends on the conformation of molecules.