

УДК 539.2;543.422;547.466;548.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИК СПЕКТРЫ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ, ДИПЕПТИДОВ И ПОЛИАМИНОКИСЛОТ.  
I. ГЛИЦИН

© 2007 Г.Б. Чернобай<sup>1,2\*</sup>, Ю.А. Чесалов<sup>1,3</sup>, Е.Б. Бургина<sup>3</sup>,  
Т.Н. Дребущак<sup>1,2</sup>, Е.В. Болдырева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НОЦ "МДЭБТ"\*\*, Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 8 декабря 2006 г.

ИК спектры  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -полиморфных модификаций чистого глицина (без использования каких-либо разбавителей) исследованы в интервале температур 93—433 К; изменения в ИК спектрах при варьировании температуры соотнесены с ранее полученными дифракционными данными о полиморфных переходах, анизотропном сжатии структуры и изменениях параметров водородных связей.

**Ключевые слова:** полиморфные модификации, глицин, ИК спектроскопия, водородные связи.

#### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы аминокислот привлекают внимание как молекулярные материалы (пьезоэлектрики, ферроэлектрики, нелинейные оптические материалы) и как биомиметики, служащие сравнительно простыми моделями более сложных биополимеров, таких как олиго- и полипептиды. И в том, и в другом случае важно исследовать конформации индивидуальных цвиттер-ионов, а также взаимодействия между цвиттер-ионами в кристаллической структуре. В качестве методов исследования таких систем широко применяются либо дифракционные методы, либо колебательная спектроскопия в условиях переменных температур / давлений [ 1 ]. Эти методы удачно дополняют друг друга: один дает информацию об искажениях внутри- и межмолекулярных расстояний и углов, другой — об изменениях энергии связей, их сопровождающих. Поэтому особый интерес представляет сравнение результатов исследований одних и тех же систем в одинаковых условиях, выполненных параллельно дифракционными и спектроскопическими методами. В серии статей мы излагаем результаты таких исследований, проведенных для ряда кристаллических аминокислот, а также, для сравнения, — для простейших дипептидов и полиаминокислот.

Первая статья посвящена сравнительному ИК-спектроскопическому исследованию в интервале температур 93—433 К трех полиморфных модификаций ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) простейшей аминокислоты — глицина ( $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ ), различающихся упаковкой цвиттер-ионов в структуре и строением сеток межмолекулярных водородных связей  $\text{NH} \dots \text{O}$  [ 2 — 5 ].

Ранее для трех полиморфных модификаций глицина методом монокристаллической рентгеновской дифракции были исследованы структурные изменения при охлаждении от комнатной температуры до 100 К [ 6 ]. Кроме того, методами адиабатической и дифференциальной скани-

\* E-mail: galya@xray.nsu.ru

\*\* Научно-образовательный центр "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии".

рующей калориметрии исследованы относительная устойчивость полиморфов глицина при варьировании температуры и фазовые переходы между модификациями [7—10].

ИК спектры  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций глицина при комнатной температуре были описаны ранее. На данный момент известно много работ, посвященных расчету колебательных спектров и уточнению отнесений полос поглощения в экспериментальных ИК и КР спектрах  $\alpha$ -формы глицина при комнатной температуре [11—14]. Были опубликованы статьи с расчетом, отнесением и общим видом колебательных спектров  $\gamma$ -глицина [15, 16]. ИК спектр  $\beta$ -глицина по причине метастабильности данной формы и трудности ее получения [4, 5, 17] долгое время был представлен только высокочастотной областью 3400—2800  $\text{см}^{-1}$  в статье Итаки [4]. Совсем недавно появилась работа [18], в которой параллельно сравниваются ИК спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм глицина при комнатной температуре в диапазоне частот 4000—400  $\text{см}^{-1}$ . Однако для ИК спектра, приведенного в статье [18], как спектр чистой  $\alpha$ -формы, можно предположить присутствие в образце заметного количества примеси  $\gamma$ -формы на основании положения полос поглощения валентных колебаний, деформационных симметричных колебаний  $\text{NH}_3^+$ , валентных колебаний остова, маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ -группы, а также плоскостных деформационных колебаний карбоксильной группы.

Сравнение ИК спектров всех трех полиморфных модификаций глицина при комнатной температуре было ранее проведено только для высокочастотной области 2800—3200  $\text{см}^{-1}$  [4]. Сопоставление результатов, приведенных разными авторами для разных полиморфов, затрудняется тем, что даже для одной и той же формы положение полос поглощения валентных и деформационных колебаний ионизованных карбоксильной и аминогрупп в ИК спектрах в некоторых случаях различается на величину около 10  $\text{см}^{-1}$ . Ранее было проведено исследование цвиттер-ионов глицина в матрицах галогенидов щелочных металлов при комнатной температуре, которое показало, что ИК спектры мало отличаются друг от друга при варьировании как катиона, так и аниона в соли, используемой в качестве разбавителя [19]. В работе Баран и Ратайчак по  $\gamma$ -глицину ИК спектры были сняты при комнатной температуре во фторуглероде и в вазелиновом масле. Значения частот поглощения в ИК спектрах практически не отличались. Поэтому различия в положении полос поглощения, наблюдаемые у разных авторов, скорее всего можно объяснить либо разной фазовой чистотой образцов, либо влиянием на ИК спектры соотношения вещество—матрица при приготовлении образца. Однако влияние природы матрицы может выявиться в ИК спектрах при изменении внешних условий (температуры, давления).

Следует отметить, что колебательные спектры полиморфов глицина при переменном давлении и температуре в литературе почти не представлены. Ранее были опубликованы статьи по исследованию спектров комбинационного рассеяния: моно- и поликристаллов чистого  $\alpha$ -глицина при охлаждении до 83 К (записанные в диапазонах частот 470—540  $\text{см}^{-1}$  и 3200—3050  $\text{см}^{-1}$ ) [20] и монокристалла  $\beta$ -глицина (160—3300  $\text{см}^{-1}$ ) при переменном давлении [21]. ИК-спектроскопические исследования полиморфов глицина в условиях переменных температур ранее не проводились.

В нашей лаборатории были исследованы инфракрасные спектры порошков чистых полиморфных модификаций глицина ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -) в интервале температур 93—433 К. Съёмки ИК спектров пропускания всех трех форм глицина проводились без использования матрицы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\alpha$ -Форма глицина была получена путем перекристаллизации из водного раствора чистого для анализа реактива Riedel-de-Haen (Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH). Для осаждения  $\beta$ -глицина использовали методику, описанную в работе [25]: насыщенный раствор  $\alpha$ -глицина в смеси ледяной уксусной кислоты и воды (2:1) нагревали до 80 °С, отфильтровывали и оставляли храниться в герметично закрытом сосуде на две недели. При хранении часть глицина выпала в осадок. После хранения раствор осторожно отделили от выпавшего осадка декантацией и дополнительным фильтрованием, после чего добавили к раствору ацетон. Мгновенно выпавшие мелкие игольчатые кристаллы  $\beta$ -глицина отфильтровали и высушили под вакуумом, после чего

хранили в эксикаторе, заполненном осушенным над силикагелем воздухом. Образец чистой фазы  $\gamma$ -глицина был получен по методике, описанной в [ 8 ], путем перекристаллизации в парах водного аммиака реактива ICN Biomedicals(1-800-854-05030 [56-40-6]). Фазовую чистоту всех трех образцов контролировали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре с двухкоординатным счетчиком GADDS D8 Bruker,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$  10—40°.

ИК спектры порошков чистых форм глицина, отпрессованных в тонкие пластинки, были измерены на ИК-Фурье спектрометре Digilab Excalibur 3100 с просвечивающим ИК микроскопом UMA-400 (фирма Varian) в диапазоне частот 7800—600  $\text{см}^{-1}$  и разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Для нагревания и охлаждения образцов использовали столик переменной температуры FTIR 600 фирмы Linkam с программатором температур (температурный интервал 93—433 К и шаг по температуре 20°, точность определения температуры 0,1 К).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Сравнение ИК спектров полиморфов глицина при комнатной температуре.** Структуры полиморфных модификаций глицина различаются упаковкой цвиттер-ионов глицина и сетками образуемых водородных связей  $\text{NH}\dots\text{O}$  между карбоксильной и аминогруппами (табл. 1) [ 2 — 5 ]. Это отражается на их ИК спектрах, записанных при комнатной температуре, которые приведены на рис. 1.

$\alpha$ - И  $\beta$ -формы являются политипами и различаются между собой укладкой одинаково построенных слоев: моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ) и  $P2_1$  ( $C_2^2$ ) соответственно. Поэтому их ИК спектры имеют схожий характер (практически одинаковое количество полос поглощения, близкие значения частот максимумов и их полуширины). Полосы поглощения в ИК спектрах  $\alpha$ -формы были отнесены на основании данных [ 11—14 ]. Отнесение полос поглощения в  $\beta$ -глицине было проведено по аналогии с  $\alpha$ -формой (табл. 2). Кристаллы  $\gamma$ -формы глицина относятся к тригональной сингонии (пространственная группа  $P3_1/P3_2$  —  $C_3^2$ ). В отличие от  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, цепочки цвиттер-ионов связаны не в слою, а в тройные спирали, которые в свою очередь также соединены между собой водородными связями в трехмерную сетку. Поэтому не удивительно, что общий вид ИК спектра  $\gamma$ -модификации глицина заметно отличается от ИК спектров двух других полиморфных модификаций (см. рис. 1). Полосы поглощения в ИК спектре  $\gamma$ -формы были отнесены согласно данным [ 16 ]. Для всех трех форм глицина полученные нами экспериментальные данные совпадают с литературными, за исключением небольших расхождений (2—3  $\text{см}^{-1}$ ) в частотах валентных колебаний ионизованной карбоксильной группы и деформационных колебаний ионизованной аминогруппы, что может быть связано с различием способа регистрации спектров.

Т а б л и ц а 1

Изменение параметров водородных связей при охлаждении от комнатной температуры до 150 К для  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -форм глицина по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа [ 6 ]

Н-связь	$\alpha$			$\beta$			$\gamma$		
	$T=294$ К, Å	$\Delta$ , Å	$\Delta$ , %	$T=294$ К, Å	$\Delta$ , Å	$\Delta$ , %	$T=294$ К, Å	$\Delta$ , Å	$\Delta$ , %
N(H)...O (в цепочке)	2,7703(8)	-0,002 (7)	-0,07	2,7626(11)	-0,006 (3)	-0,2	2,804(3)	-0,010 (6)	-0,3
N(H)...O (в слое)	2,8505(10)	-0,012 (9)	-0,4	2,8509(13)	-0,021 (3)	-0,7	—	—	—
N(H)...O (между слоями)	2,9516(9)	-0,008 (8)	-0,3	2,9795(15)	-0,030 (3)	-1,0	—	—	—
N(H)...O (между цепями)	3,0749(10)	-0,0464 (8)	-1,5	2,9785(13)	-0,011 (3)	-0,4	—	—	—
N(H)...O	—	—	—	—	—	—	2,811(4)	-0,020 (7)	-0,7
N(H)...O	—	—	—	—	—	—	2,976(3)	-0,022 (6)	-0,7

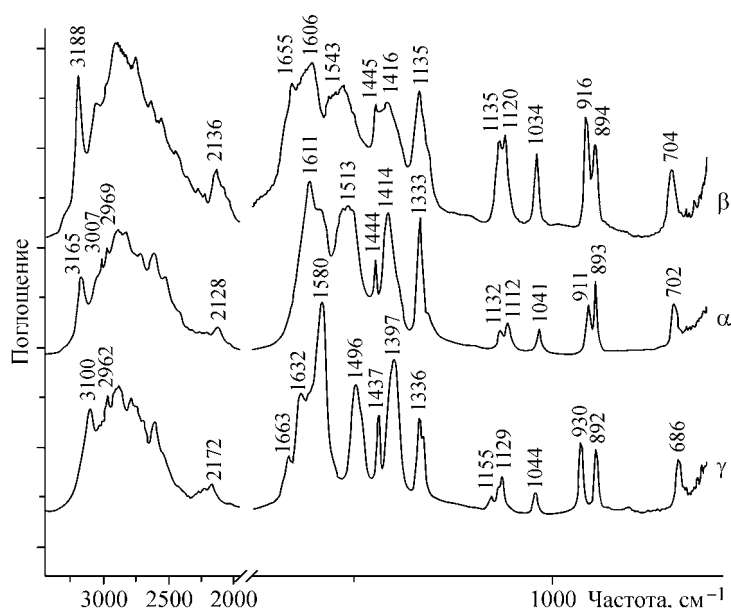


Рис. 1. ИК спектры  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -полиморфных модификаций глицина, записанные при комнатной температуре

Помимо способов укладки цвиттер-ионов в структуре, полиморфные модификации глицина различаются параметрами водородных связей NH...O между карбоксильной и аминогруппами (см. табл. 1), что должно проявиться в их ИК спектрах, прежде всего, в области частот колебаний ионизованных карбоксильной и аминогрупп.

Положение полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  ионизованной аминогруппы отличается более чем на  $10 \text{ см}^{-1}$  для всех трех форм (см. табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), отнесение и смещения положения полос поглощения ( $\Delta$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах полиморфов глицина в интервале температур 93—393 К

Отнесение	$\alpha$ [ 11 — 14 ]		$\beta$		$\gamma$ [ 15, 16 ]	
	$T_{\text{комн}}$	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$	$T_{\text{комн}}$	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$	$T_{\text{комн}}$	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$
$\nu(\text{NH}\dots\text{O})$	3165	-14	3188	15	3100	-18
$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$	3007	1	3006	*	2999	*
$\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$	2969	2	2969	*	2962	*
Обертон/составная частота	2128	55	2136	44	2172	26
$\delta_{\text{а}}(\text{NH}_3)$	1611	5	1655	*	1663	*
	—	—	—	—	1632	9
$\nu_{\text{а}}(\text{COO})$	1584	4	1606	*	1580	2
	1526		1562			
$\delta_{\text{с}}(\text{NH}_3)$	1513	*	1543	*	1496	*
	1503		1526			
$\delta(\text{CH}_2)$	1444	2	1445	5	1437	2
$\nu_{\text{с}}(\text{COO})$	1414	5	1416	4	1397	6
$w(\text{CH}_2)$	1333	2	1336	4	1336	4
$\tau(\text{CH}_2)$	1314	*	—	—	1326	*
$\rho(\text{NH}_3)$	1132	10	1135	9	1155	13
	1112	9	1120	2	1129	*
$\nu_{\text{а}}(\text{CCN})$	1034	3	1041	6	1044	5
$\rho(\text{CH}_2)$	911	10	916	1	930	5
$\nu(\text{CC})$	893	4	894	3	892	5
$\delta(\text{COO})$	702	7	704	5	686	6

\* Определение положения максимума полосы поглощения вызывает затруднения вследствие изменения степени перекрытия самой полосы.

Самая низкая частота наблюдается в случае  $\gamma$ -глицина, самая высокая — для  $\beta$ -глицина. Эти данные ИК-спектроскопических исследований сложно сопоставить со структурными данными о геометрических параметрах водородных связей во всех трех полиморфах глицина, так как расстояния донор—акцептор для связей, соединяющих аналогичные фрагменты структуры, и соотношения между ними во всех трех полиморфах достаточно близки (см. табл. 1). К тому же форма колебания, отвечающего этой полосе поглощения, возможно, имеет сложный характер (при колебании меняются длины всех трех связей группы  $\text{NH}_3^+$ ), хотя ранее в литературе и высказывали предположение, что данная полоса поглощения относится к колебаниям водорода группы  $\text{NH}_3^+$ , участвующего в образовании самой слабой водородной связи [16, 20].

ИК спектры полиморфов глицина заметно отличаются не только в области валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$ , на что впервые обратил внимание Итака [4], но и в более низкочастотных диапазонах. Так, заметно различаются частоты полосы поглощения маятниковых колебаний аминогруппы  $\rho(\text{NH}_3^+)$ .  $\gamma$ -Форму можно отличить от  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфных модификаций глицина по единственной узкой полосе поглощения симметричных деформационных плоскостных колебаний аминогруппы  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$  (см. рис. 1).

Также в спектрах всех трех полиморфов глицина наблюдается различие в положении полосы поглощения маятниковых колебаний группы  $\text{CH}_2$ , скелетных колебаний  $\nu(\text{CCN})$  и поглощения со сложным контуром в диапазоне частот 2120—2180  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 1): 2128, 2136, 2172  $\text{cm}^{-1}$  в случае  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -форм глицина соответственно при комнатной температуре. Данное поглощение является общей особенностью ИК спектров кристаллов аминокислот [23]. Однако в литературе нет единого мнения об отнесении этого поглощения. Ряд исследователей относят его к обертонам или составным частотам [30], другие авторы — к валентным колебаниям  $(\text{N}—)\text{H}\dots\text{O}$  [24].

**Влияние понижения температуры на ИК спектры полиморфов глицина.** Из дифракционных экспериментов известно, что понижение температуры от комнатной до 150 К вызывает анизотропное сжатие кристаллических структур полиморфных модификаций глицина, при котором происходит деформация межмолекулярных водородных связей [6].

При понижении температуры в ИК спектрах  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -форм глицина наблюдается смещение полос поглощения (см. табл. 2) и усложнение спектра за счет уменьшения полуширины полос поглощения (рис. 2).

Ранее из калориметрических экспериментов и исследований методом ИК спектроскопии было известно, что  $\beta$ -форма глицина претерпевает фазовый переход второго рода при охлаждении до 252 К [10, 12]. В ИК спектрах, исследованных в настоящей работе, этот фазовый переход не проявился. Для всех трех форм наблюдали непрерывное изменение положения полос поглощения.

Наиболее чувствительно к изменению температуры сложное поглощение в диапазоне частот 2120—2180  $\text{cm}^{-1}$ . Сдвиг данного поглощения в область высоких частот при охлаждении в интервале 433—93 К составляет более 20  $\text{cm}^{-1}$ . Наибольшее абсолютное и относительное смещение наблюдается для  $\alpha$ -формы, наименьшее — для  $\gamma$ -глицина (см. табл. 2). В настоящее время не представляется возможным объяснить эти факты, поскольку нет точных данных об отнесении этого поглощения.

При охлаждении значительно смещается полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$ . В случае  $\alpha$ - и  $\gamma$ -форм глицина частота  $\nu(\text{NH})$  от температуры монотонно убывает при понижении температуры, что свидетельствует об увеличении прочности водородных связей при охлаждении (рис. 3).

Ранее уменьшение частоты валентных колебаний аминогруппы  $\nu(\text{NH})$  при уменьшении температуры наблюдали при исследовании методом КР-спектроскопии в интервале температур 358—123 К в работе [20]. Этот результат также коррелирует с данными монокристалльной низкотемпературной дифрактометрии: при охлаждении уменьшаются расстояния  $\text{N}\dots\text{O}$  для всех

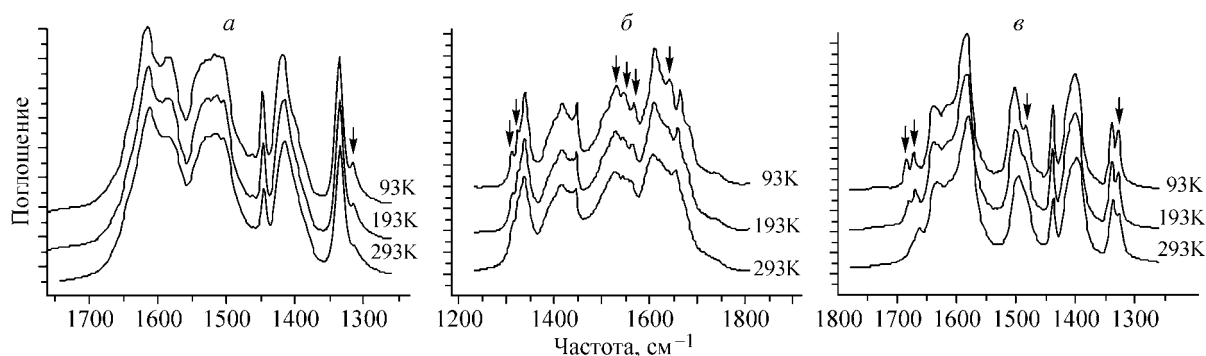


Рис. 2. Усложнение ИК спектров полиморфов глицина, записанных при охлаждении до 93 К, в диапазоне 1800—1200 см<sup>-1</sup>, *a* —  $\alpha$ -форма, *б* —  $\beta$ -форма, *в* —  $\gamma$ -форма

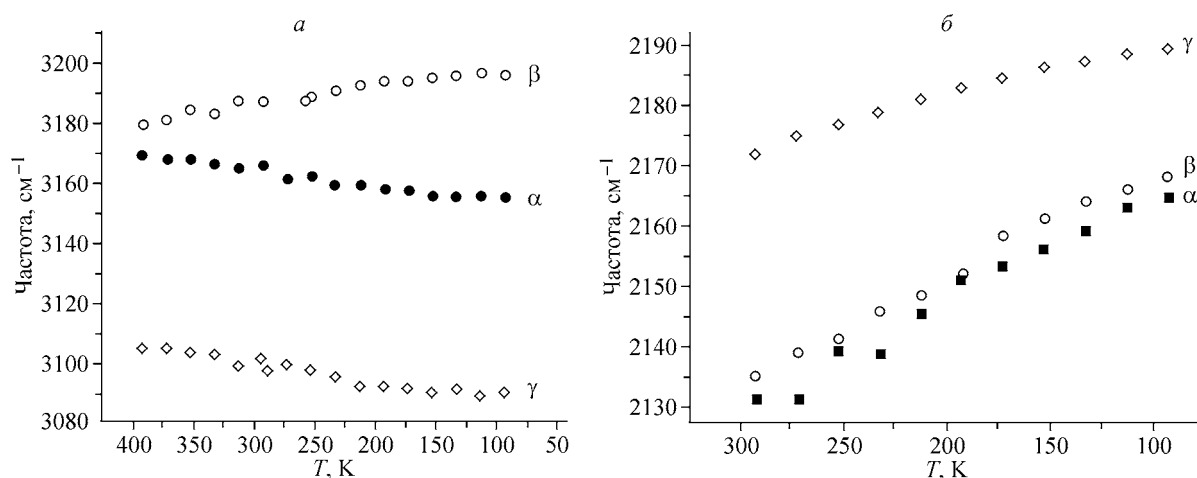


Рис. 3. Зависимость частот колебаний от температуры: *a* — полоса поглощения валентных колебаний ионизованной аминогруппы  $\nu(\text{NH})$ , *б* — полоса поглощения в области частот 2120—2180 см<sup>-1</sup>

трех атомов водорода ионизованной аминогруппы (см. табл. 2). Для  $\beta$ -глицина частота колебаний  $\nu(\text{NH})$  монотонно растет при понижении температуры, хотя, согласно структурным данным, расстояние N...O также уменьшается. При этом величина смещения сопоставима с изменением положения полос поглощения в ИК спектрах других двух полиморфов. Высокочастотный сдвиг данной полосы поглощения наблюдали в более ранних исследованиях при охлаждении таблетки  $\beta$ -глицина с КВг от комнатной температуры до температуры жидкого азота, однако эффект был значительно меньше. В спектрах, снятых в КВг, положение полосы поглощения  $\nu(\text{NH})$  при комнатной температуре ( $\sim 3181$  см<sup>-1</sup>) заметно отличалось от наблюдавшегося в данной работе без использования разбавителя, что может быть связано с влиянием матрицы на исследуемую систему водородных связей (Е.Б. Бургина, неопубликованные данные). Таким образом, изменения ИК спектра  $\beta$ -глицина при охлаждении указывают на ослабление водородных связей при уменьшении расстояний донор—акцептор, что можно связать, например, с изменениями углов водородных связей N—H...O. Причины этого не вполне обычного явления требуют дальнейшего изучения.

Другие полосы поглощения в ИК спектрах полиморфов глицина смещаются в меньшей степени. Следующие по величине температурного сдвига — полосы поглощения, относящиеся к маятниковым колебаниям  $\rho(\text{NH}_3^+)$ . В случае  $\gamma$ -формы глицина наблюдается наибольшее смещение самой высокочастотной полосы  $\rho(\text{NH}_3^+)$ , а также усложнение контура полосы поглощения в районе 1129 см<sup>-1</sup> (рис. 4, *a*). Также для ИК спектра  $\gamma$ -глицина при охлаждении наблюдаются заметные изменения для полосы поглощения плоскостных деформационных колебаний

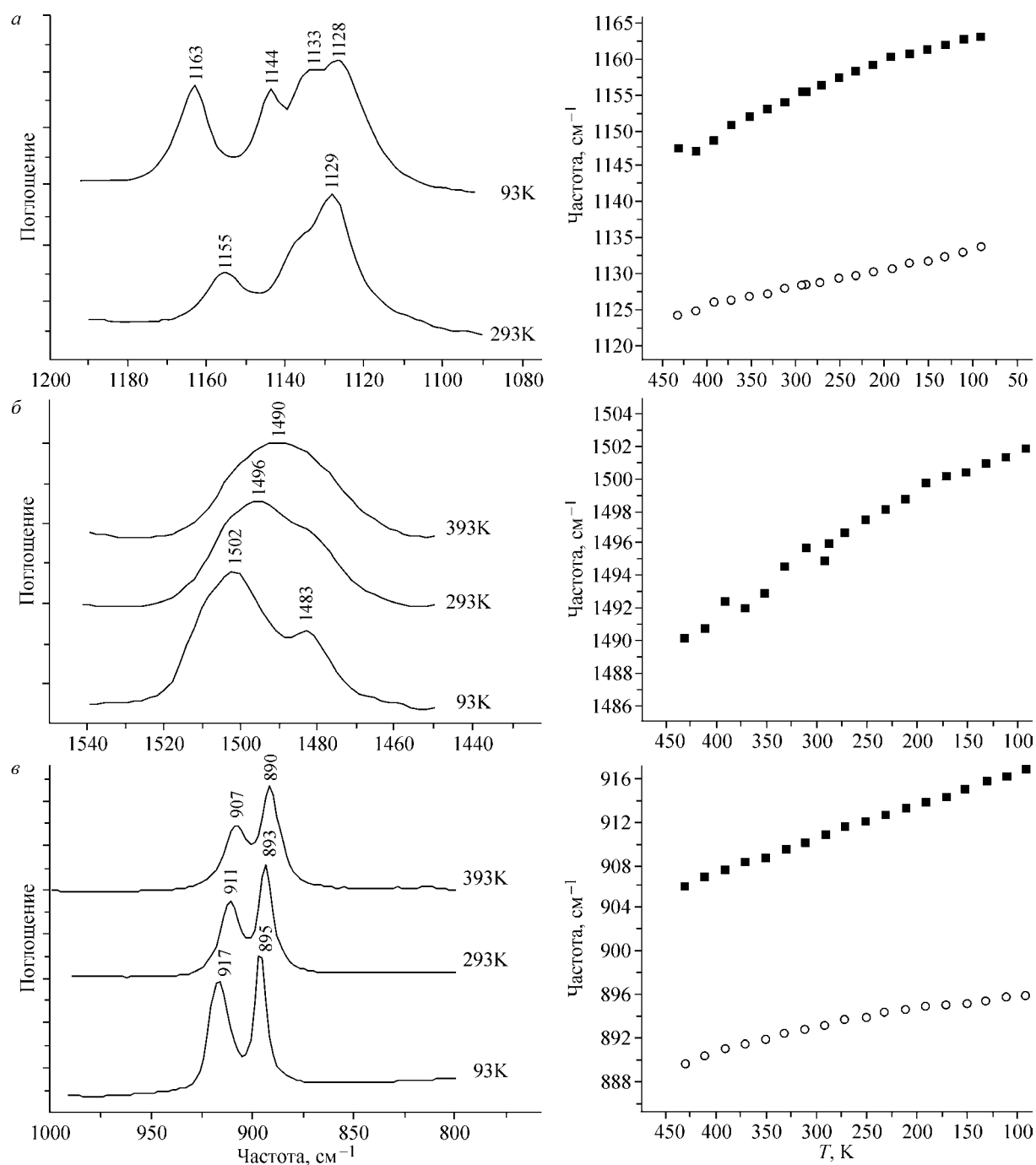


Рис. 4. Примеры изменений в ИК спектрах полиморфных модификаций глицина при охлаждении в интервале температур 413—93 К: *а* — полоса поглощения маятниковых колебаний  $\rho(\text{NH}_3)$  в ИК спектре  $\gamma$ -глицина, *б* — полоса поглощения симметричных плоскостных деформационных колебаний  $\delta_s(\text{NH}_3)$  в ИК спектре  $\gamma$ -глицина, *в* — полоса поглощения маятниковых колебаний  $\rho(\text{CH}_2)$  в ИК спектре  $\alpha$ -глицина

ионизованной аминогруппы: смещение одной из полос поглощения, относящихся к  $\delta_a(\text{NH}_3)$  примерно на  $10 \text{ cm}^{-1}$ , и изменение положения на  $12 \text{ cm}^{-1}$ , усложнение контура полосы поглощения  $\delta_s(\text{NH}_3)$  (см. рис. 4, б).

Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям карбоксильной группы, смещаются при охлаждении в заданном интервале температур на величину до  $6\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$ . Все остальные полосы поглощения в ИК спектрах всех трех полиморфов смещаются при охлаждении в область более высоких частот меньше, примерно на  $2\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$  (см. табл. 1). Меньше всего

смещаются полосы поглощения группы  $\text{CH}_2$ . Исключение составляет значительное ( $\Delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) смещение полосы маятниковых колебаний  $\rho(\text{CH}_2)$  в  $\alpha$ -глицине при понижении температуры от комнатной до 93 К. Интересно, что такое большое смещение наблюдается только для  $\alpha$ -формы (см. рис. 4, в). В ИК спектре  $\beta$ -глицина, являющегося политипом для  $\alpha$ -формы, при комнатной температуре частота колебаний  $\rho(\text{CH}_2)$  близка к значению этой частоты  $\alpha$ -формы, однако температурный сдвиг на порядок меньше (см. табл. 2). Поэтому чувствительность к температуре данной полосы в ИК спектре  $\alpha$ -формы можно связать с особенностями ее структуры. Только в  $\alpha$ -глицине образуются гидрофобные слои за счет атомов водорода группы  $\text{CH}_2$ , выходящих навстречу друг другу из плоскости двойных связанных слоев  $\text{N—H...O}$ . При этом атомы водорода, выходящие из плоскости одного двойного слоя, взаимодействуют с атомами кислорода ионизованных карбоксильных групп молекул из соседнего слоя. При охлаждении расстояние между атомами углерода группы  $\text{CH}_2$  внутри двойного слоя сокращается примерно в 2 раза меньше, чем между двойными слоями (с 3,472(2) до 3,451(8) Å и с 2,514(2) до 2,472(8) Å соответственно). В случае  $\gamma$ -глицина температурный сдвиг  $\rho(\text{CH}_2)$  полосы поглощения составляет промежуточное значение  $5 \text{ см}^{-1}$ , однако и ее положение в ИК спектре, записанном при комнатной температуре, значительно отличается ( $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ ) от ИК спектров  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм. Вследствие этого, такой сдвиг полосы поглощения  $\rho(\text{CH}_2)$  в ИК спектре  $\gamma$ -глицина может быть связан с изменением формы колебания, которому отвечает данная полоса.

В литературе высказывалось предположение о том, что в структуре полиморфных модификаций глицина присутствуют также водородные связи  $\text{CH...O}$  [25, 26]. Водородные связи этого типа оказывают влияние на формирование структур ряда молекулярных кристаллов, биополимеров и супрамолекулярных ансамблей [28, 29]. В случае глицина предполагалось, что эти связи могут играть важную роль при кристаллизации полиморфных модификаций, в частности  $\beta$ -формы [26], а также при отклике структур на повышение давления [27]. Вышеописанные выводы были сделаны на основании анализа межатомных расстояний  $\text{C(H)...O}$ . Исследования методом низкотемпературной ИК спектроскопии ранее не проводились. При образовании водородных связей  $\text{C(H)...O}$  в ИК спектрах должно наблюдаться заметное уширение и сдвиг полос поглощения, соответствующих колебаниям связей  $\text{C—H}$ , что экспериментально наблюдали, например, для жидкого 4-этоксibenзальдегида в работе [30]. В исследованных нами ИК спектрах всех трех полиморфных модификаций глицина в интервале температур 433—93 К полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_2$ , узкие и практически не чувствительны к температуре (см. рис. 1, табл. 2), что не подтверждает присутствие в данных структурах взаимодействий, которые можно было бы охарактеризовать как водородные связи  $\text{CH...O}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта CRDF и Минобразования Российской Федерации (REC-008 NO-0008-X1), гранта Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-32468, Интеграционных проектов СО РАН № 49 и № 110, а также программы РАН "Супрамолекулярная химия".

Авторы благодарят Ю.В. Сереткина и А.Ф. Ачкасова за помощь в проведении экспериментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boldyreva E.V. Crystalline amino acids- a link between chemistry, materials science and biology / J.C.A. Boeyens, J.F. Ogilvie. Models, Mysteries and Magic of Molecules. – Springer, 2007 in press.
2. Marsh R.E. // Acta Crystallogr. – 1958. – **11**. – P. 654 – 663.
3. Iitaka Y. // Proc. Japan Soc. – 1954. – **30**. – P. 109 – 120.
4. Iitaka Y. // Acta Crystallogr. – 1960. – **13**. – P. 35 – 45.
5. Iitaka Y. // Ibid. – 1961. – **14**. – P. 1 – 10.
6. Boldyreva E.V., Drebuschak T.N., Shutova E.S. // Z. Kristallogr. – 2003. – **218**. – S. 366 – 376.
7. Boldyreva E.V., Drebuschak V.A., Drebuschak T.N. et al. // Therm. Anal. Cal. – 2003. – **73**. – P. 409 – 418.
8. Boldyreva E.V., Drebuschak V.A., Drebuschak T.N. et al. // Ibid. – 2003. – **73**. – P. 419 – 428.
9. Drebuschak V.A., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V. // Ibid. – 2003. – **74**. – P. 109 – 120.
10. Drebuschak V.A., Boldyreva E.V., Kovalevskaya Yu.A. et al. // Ibid. – 2005. – **79**. – P. 65 – 70.



11. *Chakroborty D., Manogaran S.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **294**. – P. 56 – 64.
12. *Suzuki S., Shimanouchi T., Tsuboi M.* // Spectrochim. Acta. – 1963. – **19**. – P. 1195 – 1208.
13. *Stenback H.* // Raman Spectr. – 1976. – **5**. – P. 49 – 55.
14. *Machida K., Kagayama A., Saito Y. et al.* // Spectrochim. Acta. – 1977. – **33A**. – P. 569 – 574.
15. *Williams R.W.* // Mol. Struct. – 2004. – **685**. – P. 101 – 107.
16. *Baran J., Ratajczak H.* // Spectrochim. Acta. – 2005. – **61A**. – P. 1611 – 1626.
17. *Дребуцак Т.Н., Болдырева Е.В., Сереткин Ю.В., ШUTOва Е.С.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 5. – С. 899 – 907.
18. *Bojidarka B., Ivanova* // CEJC. – 2006. – **4**, N 1. – P. 111 – 117.
19. *Fisher G., Cao X., Cox N., Francis M.* // Chem. Phys. – 2005. – **313**. – P. 39 – 49.
20. *Murli C., Thomas S., Venkateshwaran S., Sharma S.M.* // Phys. B. – 2005. – **364**. – P. 233 – 238.
21. *Goryainov S.V., Kolesnik E.N., Boldyreva E.V.* // Ibid. – 2005. – **357**. – P. 340 – 347.
22. *Drebushchak V.A., Boldyreva E.V., Drebushchak T.N., Shutova E.S.* // Cryst. Growth. – 2002. – **241**. – P. 266 – 268.
23. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
24. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. – М.: Мир, 1972.
25. *Dawson A., Allan D.R., Belmonte S.A. et al.* // Cryst. Growth Design. – **5**, N 4. – P. 1415 – 1427.
26. *Weissbuch I., Popovitz-Biro R., Lahav M., Leiserowitz L.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **11**, N 10 – P. 3039 – 3048.
27. *Desiraju G.R., Steiner T.* The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. – Oxford University Press, 2001.
28. *Derewenda Z.S., Lee L., Derewenda U.J.* // Mol. Biol. – 1995. – **252**. – P. 248 – 262.
29. *Anfinsen C.B., Edsall J.T., Richard F.M.* // Adv. Protein Chem. – 1986. – **86**. – P. 370.
30. *Marques M.P.M., Amorin da Costa A.M., Ribeiro-Claro P.J.A.* // Phys. Chem. – 2001. – **105A**. – P. 5292 – 5297.