

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЗЕРКАЛЬНО-СИММЕТРИЧНЫХ И РАЦЕМИЧЕСКИХ ФАЗАХ КРИСТАЛЛОВ АМИНОКИСЛОТ

В.С. Горелик, Л.И. Злобина

Обнаружено существенное различие в спектрах решеточного комбинационного рассеяния света хирально чистых и рацемических фаз кристаллов аминокислот валина и триптофана; изучена температурная и концентрационная зависимость таких спектров.

Характерным свойством молекул аминокислот является существование их в виде двух типов стереоизомеров, соответствующих зеркально-симметричным конфигурациям. Это приводит к наличию двух типов кристаллических решеток, построенных на основе "правых" (D) и "левых" (L) зеркальных антиподов. Кроме того, известно существование также так называемой рацемической (DL) фазы, построенной из правых и левых стереоизомеров.

Имеющиеся данные о спектрах комбинационного рассеяния (КР) аминокислот [1,2] относятся главным образом к анализу внутримолекулярных мод молекул и не затрагивают проблему взаимосвязи спектров КР зеркально-симметричных стереоизомеров.

В настоящей работе сообщается об особенностях спектров КР хирально чистых (D и L) и рацемической (DL) фаз кристаллов валина и триптофана, относящихся к двум различным классам аминокислот — алифатическому и гетероциклическому [3].

Возбуждение спектров КР проводилось с помощью аргонового ($\lambda = 514,5$ нм), гелий-неонового ($\lambda = 632,8$ нм) и криптонового ($\lambda = 647,1$ нм) лазеров с использованием схемы "на просвет" и двойного монохроматора с чувствительной системой регистрации. Исследуемые образцы представляли собой кристаллические порошки, помещенные в кюветы с плоскопараллельными кварцевыми окнами.

Изучались хирально чистые поликристаллические аминокислоты, их рацемические модификации, а также смеси различных фаз с различными концентрациями компонентов. Смеси приготавливались двумя способами: перемешиванием исходных поликристаллических порошков и смешиванием водных растворов исходных компонентов, а затем дальнейшим их выпариванием при комнатной температуре с образованием поликристаллического состояния.

Анализ спектров КР проводился как в области частот внутримолекулярных колебаний ($200 - 2000$ см^{-1}), так и в решеточной области спектра ($\nu < 200$ см^{-1}).

На рис. 1 приведены полученные при комнатной температуре спектры КР в области решеточных мод D-, L- и DL-фаз кристаллов триптофана и валина. Они состоят из большого числа взаимно перекрывающихся полос различной интенсивности. При этом спектры КР D- и L-форм оказываются практически тождественными, а вид спектра рацемической формы (DL) существенно отличается от соответствующих спектров хирально чистых структур.

В случае D- и L-триптофана обращает на себя внимание аномально узкий интенсивный пик, расположенный в непосредственной близости от возбуждающей линии ($\nu = 12,0$ см^{-1}). Для рацемической фазы самый низкочастотный максимум также оказывается довольно интенсивным, однако в этом случае он проявляется при гораздо большем значении частоты ($\nu = 33,0$ см^{-1}).

Рис. 2 иллюстрирует температурную зависимость низкочастотного решеточного спектра КР хирально чистого D-триптофана. При нагревании кристалла происходит сильное перекрытие большинства решеточных полос с образованием одной бесструктурной широкой полосы при температуре 170°C ; исключением является лишь узкий низкочастотный пик, располагающийся вне этой полосы и характеризующийся слабым уширением при нагревании кристалла.

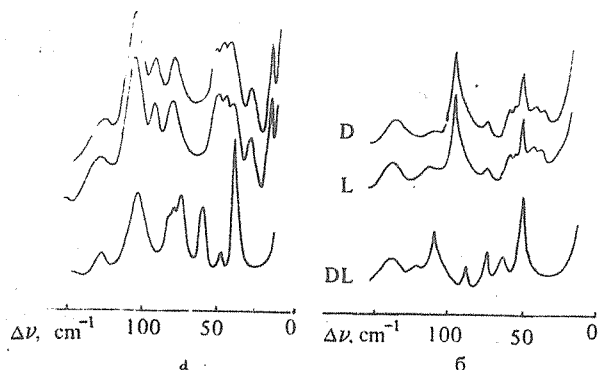


Рис. 1. Спектры КР в решеточной области кристаллов аминокислот: D-, L- и DL-фазы триптофана (а) и валина (б).

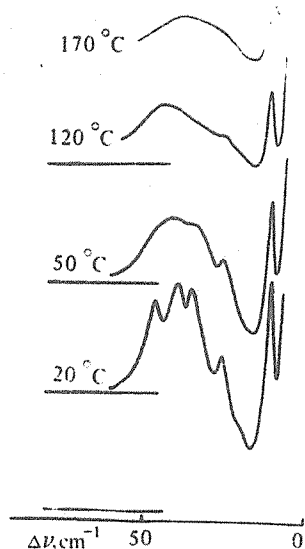


Рис. 2. Температурная зависимость решеточного КР в триптофане.

При сравнении спектров КР хирально чистых и рацемической форм в области внутримолекулярных мод было установлено, что: 1) спектры левой и правой форм практически не отличаются друг от друга; 2) различие в спектрах КР хирально чистой и рацемической фаз состоит главным образом в перераспределении интенсивности между отдельными линиями.

На рис. 3 приводятся полученные спектры КР в области решеточных мод для твердотельных смесей триптофана, полученных в результате смешивания поликристаллических порошков рацемической (DL) модификации и хирально чистой (L) формы при различных концентрациях компонентов. При увеличении концентрации хирально чистой формы происходит рост интенсивности низкочастотного узкого пика при 12 см^{-1} , характерного для этой формы, и уменьшение интенсивности линии при 33 см^{-1} , характерной для рацемата. Измерение относительных интенсивностей этих двух линий при различных концентрациях компонентов позволило построить концентрационную зависимость относительной интенсивности этих двух линий; она дает возможность проводить концентрационный анализ смесей такого рода при произвольных концентрациях компонентов.

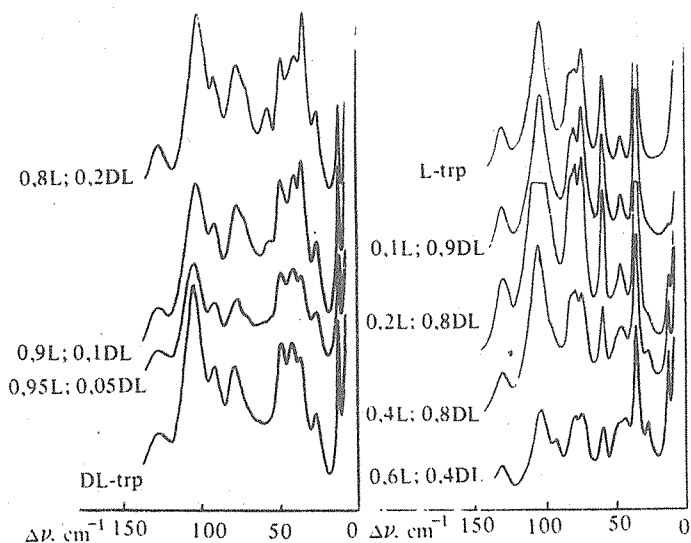


Рис. 3. Спектры КР твердотельных смесей различных фаз (L и DL) кристаллов триптофана при различных концентрациях фаз.

Исследование спектров КР смесей D- и L-фаз триптофана показало, что для этих смесей практически не наблюдается каких-либо изменений вида спектра при изменении концентрации исходных компонентов и при сравнении со спектрами КР зеркально-симметричных антиподов (D- и L-форм). В то же время анализ спектров КР смесей, полученных при сливании водных растворов D- и L-форм с последующим их выпариванием, показал, что наблюдаемые спектры существенно зависят от концентрации исходных компонентов и отличаются от спектров КР кристаллических хирально чистых форм. В частности, при соотношении 1 : 1 левых и правых компонентов после выпаривания наблюдается спектр КР кристаллического рацемата. При других концентрациях этих компонентов решеточный спектр КР проявляется или в виде диффузного крыла, характерного для аморфной фазы, или в виде спектра, близкого к спектру кристаллического рацемата.

Таким образом, в данной работе впервые обнаружено существенное различие в решеточных спектрах КР хирально чистых и рацемических фаз кристаллов аминокислот и установлено наличие в них низкочастотных высокодобротных мод, параметры которых слабо зависят от температуры. Проведенные исследования смесей различных компонентов аминокислот показывают существенную зависимость вида спектров КР от концентрации этих компонентов и открывают возможности для выявления рацемических фаз в биологических объектах, состоящих из зеркально-симметричных стереоизомеров кристаллических аминокислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии, М., Мир, 1985.
2. Набиев Н. Р., Ефремов Р. Т., Чумаков Т. Д. УФН, 154, 457 (1988).
3. Горелик В. С., Злобина Л. И. Препринт ФИАН № 19, М., 1987.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 15 июня 1988 г.