



УДК 539.194

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ L-ТРИПТОФАНА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Г. Н. Тен¹, О. Е. Глухова², М. М. Слепченков³,
Н. Е. Щербакова⁴, В. И. Баранов⁵



¹Тен Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, TenGN@yandex.ru

²Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, заведующая кафедрой радиотехники и электродинамики; начальник отдела математического моделирования Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, oeglukhova@yandex.by

³Слепченков Михаил Михайлович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики; ведущий программист отдела математического моделирования Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, slepchenkovm@mail.ru

⁴Щербакова Наталья Евгеньевна, младший научный сотрудник лаборатории диагностических технологий, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (Саратов), hainl@yandex.ru

⁵Баранов Виктор Иванович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярного моделирования и спектроскопии, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН (Москва), baranov_50@mail.ru

Выполнен расчёт и проведена интерпретация колебательных (ИК и КР) спектров цвиттер-ионных форм L-триптофана в конденсированных состояниях. Влияние среды учитывалось методами эффективного учёта межмолекулярных взаимодействий (модель SCRF) и явного учёта влияния водородных связей (комплексы триптофана с молекулами воды). Сравнение с экспериментом показало, что для расчёта колебательных спектров цвиттер-ионных форм триптофана в водном растворе необходимо принимать во внимание взаимодействие триптофана с молекулой воды, расположенной между ионными N^+H_3 и COO^- группами. Наилучшее согласие экспериментальных и вычисленных колебательных спектров триптофана для твёрдой фазы достигается в случае комплекса триптофана с четырьмя молекулами воды. Расчёт колебательных спектров цвиттер-ионных форм триптофана в водном растворе и твёрдом состоянии был выполнен в приближении $V3LYP/6-311++G(d,p)$.

Ключевые слова: L-триптофан, цвиттер-ионная форма, комплексы триптофана с водой, колебательные спектры, конденсированные состояния.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32

Введение

L-Триптофан (Тгр) – оптический изомер ароматической альфа-аминокислоты, входящий в состав белков всех известных живых организмов. Относится к ряду гидрофобных аминокислот, поскольку содержит ароматическое ядро индола. Принимает участие в гидрофобных и стэкинг-взаимодействиях [1, 2].

Важнейшей средой для любой аминокислоты является водный раствор, в котором Тгр, так же как и молекулы других аминокислот, существует в виде цвиттер-ионов $N^+H_3-CH(R)-COO^-$ (при $pH=7$). В твёрдом состоянии аминокислоты обычно также имеют цвиттер-ионную форму [3]. Одним из эффективных методов изучения физико-химических, структурных свойств сложных молекул, в том числе и аминокислот, является колебательная спектроскопия.

Колебательные спектры цвиттер-ионной формы Тгр были предметом ряда исследований экспериментального и теоретического характера [4–9], среди которых одни авторы исследовали только ИК спектры [4–6], а другие – спектры КР [7–9]. В более ранних работах анализ и интерпретация КР спектров Тгр в конденсированных состояниях были выполнены только для нескольких (не более 10) фундаментальных колебаний, что связано как со сложностью проведения эксперимента, так и существованием нескольких (не менее шести) низкоэнергетических конформерных форм Тгр. В работе [4] на основе анализа структуры и ИК спектров конформеров Тгр было показано, что хорошее согласие вычисленного и экспериментального ИК спектров достигается только для одной из конформерных (конформер G) форм изолированного в твёрдом состоянии цвиттер-иона Тгр.

Экспериментальное и теоретическое исследование спектров КР в твёрдой фазе и водном растворе цвиттер-ионной формы Тгр было проведено в работе [7]. В экспериментальном спектре Тгр (порошок KBr) были зарегистрированы 62 колебательные линии, а в водном растворе – 24, причём в области $700-1100\text{ см}^{-1}$ впервые удалось определить ряд новых линий очень слабой интенсивности.



Для интерпретации ИК-спектра, изолированного в твёрдом состоянии цвиттер-иона Trp, а также анализа нормальных колебаний спектров КР Trp в конденсированных состояниях авторы работ [4, 7] использовали метод эффективного учёта межмолекулярного взаимодействия (ММВ), применяя одну и ту же модель самоогласованного реактивного поля SCRFF [10]. Данный подход позволяет стабилизировать цвиттер-ионную форму и выполнить расчёты соответствующих колебательных спектров с учётом влияния сил Ван-дер-Ваальса.

Вместе с тем при расчёте колебательных спектров аминокислот в конденсированных состояниях необходимо учитывать образование водородных связей как с молекулами воды (в водном растворе), так и между собой (в твёрдом состоянии) [11]. Согласно теоретическим расчётам для стабилизации цвиттер-ионных форм, например алифатических аминокислот, их необходимо окружить молекулами воды, число которых может меняться от 5 до 12 [12]. В то же время было выяснено, что в случае Trp комплекс с 9 молекулами воды допускает присутствие как цвиттер-ионных, так и нейтральных молекул [6].

Как показали расчёты колебательных спектров алифатических аминокислот Gly и Ala, для водного раствора наиболее целесообразно рассматривать комплексы с одной молекулой воды посредством образования водородных связей, учитывая при этом влияние остальных молекул воды методом эффективного учёта ММВ [13]. Кроме того, комплекс с одной молекулой воды позволяет изучить влияние водородных связей, образованных с концевыми фрагментами N^+H_3 и COO^- биполярных групп. Взаимодействие Trp остатка с водой можно не учитывать, так как индол является гидрофобным молекулярным соединением [14, 15]. Для твёрдого состояния

наиболее оптимальным является комплекс Trp с четырьмя молекулами воды, поскольку водородные связи в этом случае расположены так же, как и в кристалле, что даёт возможность сравнить вычисленные спектры с экспериментальными спектрами для твёрдой фазы. Как известно, в каждом одинарном слое кристаллов Trp действуют две сильные и две слабые (вилочные) водородные связи, объединяющие одинарные слои в двойные слои за счёт ван-дер-ваальсового взаимодействия [3, 11].

Таким образом, спектроструктурные свойства Trp в разных фазовых состояниях ранее были изучены недостаточно. Остается неясным влияние водородных связей на колебательные спектры Trp в конденсированных состояниях, а также структурные модели, позволяющие воспроизвести характерные особенности ИК и КР спектров Trp в водном растворе и твёрдом состоянии. Данная работа посвящена исследованию этих вопросов, для решения которых была использована модель реактивного поля SCRFF (диэлектрическая проницаемость $\epsilon=78.39$) и комплексы Trp с молекулами воды (1:1 и 1:4). Расчёт нормальных колебаний и интенсивностей ИК и КР спектров Trp проводился с помощью программного комплекса Gaussian-09 [16] на основе метода теории функционала плотности [17, 18].

Результаты и их обсуждение

Рассматриваемые структурные модели Trp приведены на рис. 1, а вычисленные значения колебательных частот и интенсивностей для ИК и КР спектров – в табл. 1, 2.

В качестве исходной структуры Trp с учётом результатов работы [4] был выбран конформер G, молекулярная диаграмма которого приведена на рис. 1, а. Длины водородных мостиков в комплексе Trp с одной молекулой воды (w)

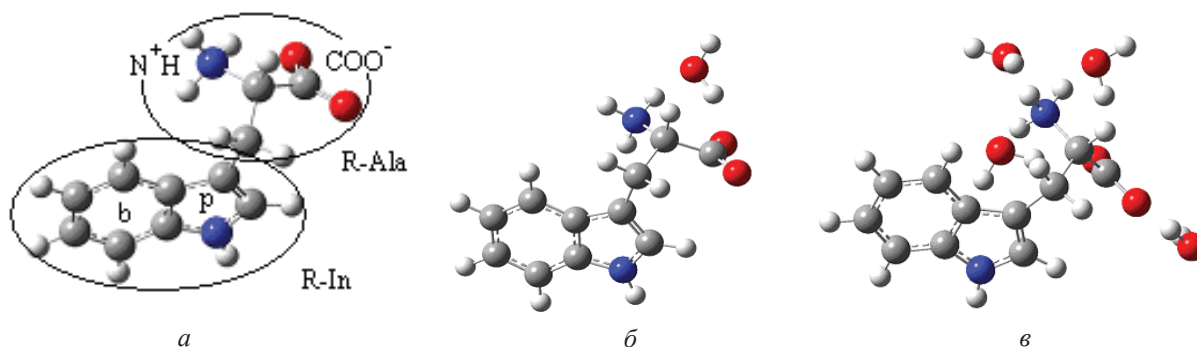


Рис. 1. Молекулярные структуры Trp (а) и комплексов Trp с одной (б) и четырьмя (в) молекулами воды



Таблица 1
 Экспериментальные [4, 7] и вычисленные значения частот (ν , см^{-1}) и интенсивностей ИК ($I_{\text{ИК}}$, $\text{км}^2/\text{моль}$) и КР ($I_{\text{КР}}$, $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$) спектров Тгр и комплексов Тгр с одной (Тгр:1) и четырьмя (Тгр:4) молекулами воды в области 20–1800 см^{-1}

№ колеб.	Эксперимент			Тгр			Тгр:1			Тгр:4			Отнесение
	ИК [4] изол. сост.	КР [7] водн. раств.	КР[7] тв. сост.	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	
1				29	14.7	9.5	22	10.4	11.7	26	1.2	2.8	χ i+a
2				53	51.6	0.6	54	2.1	4.2	50	0.4	2.8	χ i+a
3				61	3.9	10.0	66	26.9	2.0	73	3.8	0.7	χ i+a
4				88	5.6	2.0	90	5.7	3.8	80	1.9	0.5	χ i+a
5				149	2.0	5.2	151	0.7	3.3	159	2.6	0.3	χ i+a
6				186	28.2	4.7	188	12.5	1.9	196	4.5	0.2	χ i+a
7				218	13.3	0.2	218	2.8	0.2	222	32.1	0.5	χ p+b
8			239w 252w	262	26.6	1.3	265	68.2	1.3	226	84.6	0.1	τ (N^+H_3) a τ (CH_2) a
9			269w	292	1.8	1.6	295	40.7	0.4	299	60.9	0.8	τ (N^+H_3) a τ (CH_2) a
10			298w	325	21.2	3.3	311	16.5	3.5	325	62.3	0.3	χ p+b
11			350w	351	71.6	2.5	354	152.6	1.3	339	126.4	0.5	τ (N^+H_3) a
12	424m		395w	430	53.0	1.4	448	57.1	0.4	428	18.8	0.8	χ p+b
13	453vw		426w	450	27.9	1.4	453	78.5	1.1	440	38.0	0.7	ρ (NH) p
14			456w	461	57.1	1.7	458	61.9	3.0	463	78.2	0.7	γ (CCC) a
15	497w 529 vw	462w	509w 529w	474	28.9	3.9	477	16.9	3.6	479	10.9	2.4	γ (CCC), γ (CCN) p+b
16			548w	513	50.7	4.2	497	30.2	5.1	522	44.7	2.3	γ (CCO) a
17	555w	541m		558	1.2	12.3	559	0.5	9.3	562	2.1	6.4	γ (CCC) b
18	581m	576m	574m 581w	582	1.3	5.3	578	6.3	5.7	577	3.8	2.7	χ p+b
19			596m	594	8.8	5.6	592	3.5	7.4	591	6.5	0.8	χ p+b
20	613m		627w 658w	603	21.3	10.2	594	10.6	9.2	615	12.0	3.7	γ (CCO) a
21	640w			655	0.9	4.3	651	2.0	4.9	650	2.1	1.3	χ p+b
22	694m	704m	684w 706m	715	4.2	13.2	715	5.0	12.7	716	7.6	3.6	γ (CCC) a γ (CCC) p+b



Продолжение табл. 1

№ колеб.	Эксперимент			Тгр			Тгр:1			Тгр:4			Отнесение
	ИК [4] изол. сост.	КР [7] водн. раств.	КР[7] тв. сост.	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	
23	740s		744m	752	145.5	7.6	753	559.5	10.3	744	434.8	2.2	$\rho(\text{CH})$ b
24	763vw	759vs	766m	767	2.9	45.2	768	0.5	37.4	766	32.0	4.6	$\gamma(\text{CCC})$ p+b
25		783m	779m	772	15.4	32.5	773	22.4	41.5	770	17.0	19.5	$\gamma(\text{CCC})$ p+b
26	794w		803w	790	23.9	6.8	791	31.7	9.3	804	35.5	1.2	$\gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{OCO})$ a
27	821m		840m	836	61.8	22.7	839	45.0	20.8	843	1.2	0.8	$\gamma(\text{OCO})$ a
28	843w		848m	852	17.4	16.9	856	19.8	10.9	850	12.1	3.2	$\rho(\text{CH})$ p
29		868m	866m	860	0.5	5.8	860	7.3	11.0	866	19.0	9.6	$\rho(\text{CH})$ b
30	875m		875s	884	41.5	9.9	886	12.6	26.6	888	1.9	4.3	$\nu(\text{CC})$ a
31		882s		888	2.9	21.1	891	9.0	3.1	898	14.8	2.0	$\gamma(\text{CCC}, \text{CNC})$ p+b
32	928w		930w	947	62.5	8.4	947	3.8	5.0	928	0.7	0.3	$\rho(\text{CH})$ b
33			965w	950	5.9	4.1	953	23.2	5.6	967	0.1	0.2	$\delta(\text{CH}_2)$ a
34		971w	990w	983	0.1	1.0	981	0.2	0.8	970	12.1	2.0	$\rho(\text{CH})$ b
35	1007m	1015vs	1010vs	1029	53.8	88.8	1025	31.4	49.7	1029	10.5	29.7	$\delta(\text{CH})$ b
36	1045m			1034	4.9	24.6	1031	10.8	58.8	1044	10.7	4.9	$\nu(\text{CC})$ a
37	1075w		1069w 1078w	1064	10.5	19.4	1065	16.8	22.3	1071	7.4	5.7	$\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p $\delta(\text{N}^+\text{H}_3), \delta(\text{CH})$ a
38		1089m	1106w	1091	20.5	3.8	1105	45.2	7.8	1117	29.0	0.5	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3), \delta(\text{CH})$ a
39	1100m 1111m		1121m	1108	59.4	0.7	1110	43.2	1.7	1141	4.9	4.6	$\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p
40			1154w	1127	84.2	20.7	1136	28.8	18.2	1152	11.4	1.6	$\delta(\text{N}^+\text{H}_3), \delta(\text{CH})$ a
41		1135m		1147	20.3	6.9	1146	22.5	6.9	1174	2.4	2.0	$\delta(\text{CH})$ b
42	1153m		1164w	1173	7.9	5.6	1170	4.6	6.6	1183	23.4	2.0	$\delta(\text{CH})$ b
43	1226w	1215m	1213w	1213	11.2	68.9	1216	8.8	78.1	1219	6.3	24.0	$\delta(\text{CH})$ p+b $\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH})$ a
44	1249w		1238m	1247	23.2	18.9	1246	27.6	18.5	1246	15.2	7.4	$\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p+b
45	1273w	1243m	1254w	1278	16.2	47.7	1279	17.5	43.2	1277	8.9	10.2	$\delta(\text{CH})$ a $\delta(\text{CH}, \text{NH})$ p+b



Окончание табл. 1

№ колеб.	Эксперимент			Тгр			Тгр:1			Тгр:4			Отнесение
	ИК [4] изол. сост.	КР [7] водн. раств.	КР[7] тв. сост.	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	ν	$I_{ИК}$	$I_{КР}$	
46	1283w 1302w	1264m	1283w	1297	38.4	12.4	1303	34.3	7.4	1312	27.4	3.8	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH)$, $\delta(CH_2)$ a $\delta(N^+H_3)$ a
47	1316w	1312m	1320m	1319	14.5	54.6	1317	9.9	58.0	1319	2.1	16.9	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$, $\delta(N^+H_3)$ a
48			1333m 1344m	1337	138.6	32.6	1347	121.9	52.9	1350	57.5	25.2	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$ a
49		1347s	1364vs	1362	117.8	126.3	1366	72.0	89.1	1364	47.6	11.9	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$ a
50	1352vs	1368s		1366	40.0	50.9	1367	122.5	90.1	1373	67.8	48.4	$\nu(CC,CN)$ p+b $\delta(CH,CH_2)$ a
51				1383	52.7	12.8							$\delta(CH)$ a
52	1388vs 1407sh 1432m			1394	59.3	54.1	1390	5.3	57.2	1391	3.9	16.0	$\nu(CC)$ a $\nu(CC)$, $\delta(CH)$ p+b
53		1440s	1429s	1427	526.4	12.9	1407	95.5	12.1	1411	57.4	4.4	$\delta(CH_2)$, $\nu(CC)$ a $\delta(N^+H_3)$ a
54	1457s			1451	41.9	193.1	1452	38.1	204.4	1454	23.4	56.3	$\nu(CC,CN)$, $\delta(CH, NH)$ p+b
55		1467m	1455w	1475	11.3	16.0	1476	24.2	14.8	1475	14.4	4.6	$\delta(CH_2)$ a
56	1489m		1463m	1479	53.6	57.2	1478	53.3	58.8	1479	24.9	11.7	$\nu(CC,CN)$, $\delta(CH)$ p+b
57		1499w	1492m	1517	6.5	8.4	1517	5.5	8.3	1519	3.0	3.5	$\nu(CC,CN)$, $\delta(CH)$ p+b $\delta(N^+H_3)$ a
58			1561s	1569	20.0	317.5	1568	27.9	331.0	1571	9.6	97.5	$\nu(CC)$ p
59	1569s	1555s		1605	2.1	45.7	1606	1.8	43.6	1605	0.9	12.0	$\delta(N^+H_3)$ a $\nu(CC,CN)$ p+b
60			1581m	1608	36.3	24.1	1635	816.0	11.9				$\delta(N^+H_3)$ a
61		1582m		1653	9.3	71.8	1652	13.0	72.7	1653	2.5	16.3	$\nu(CC,CN)$ p+b
62				1662	693.6	18.3	1659	103.6	6.7	1653	2.5	16.5	$\nu(COO^-)$, $\delta(N^+H_3)$ a
63	1625vvs	1625m	1622m	1666	63.1	7.9	1693	141.0	5.8	1694	50.5	2.4	$\delta(N^+H_3)$, $\nu(COO^-)$ a

Примечание. Колебания: «b» – бензольного кольца, «p» – пиррольного кольца, «a» – аланина, ν – валентные колебания связей, γ , δ – деформационные, χ , ρ – неплоские, τ – крутильные колебания N^+H_3 и CH_2 групп.



Таблица 2

Вычисленные значения частот (ν , см^{-1}) и интенсивностей ИК ($I_{\text{ИК}}$, $\text{км}^2/\text{моль}$) и КР ($I_{\text{КР}}$, $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$) спектров Тгр и комплексов Тгр с одной (Тгр:1) и четырьмя (Тгр:4) молекулами воды в области 3000–3700 см^{-1}

№ колеб.	Тгр			Отнесение			Тгр:1			Отнесение			Тгр:4			Отнесение
	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	
64	3051	30.4	242.2	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a	3050	37.3	229.5	$\nu(\text{CH}_2)$ a	3046	25.8	71.0	$\nu(\text{CH}_2)$ a	3079	23.9	170.2	$\nu(\text{CH})$ a
65	3092	61.4	418.8	$\nu(\text{CH}_2)$ a	3084	547.9	506.6	$\nu(\text{CH}), \nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a	3090	428.8	200.6	$\nu(\text{CH}), \nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a				
66	3102	51.8	172.3	$\nu(\text{CH})$ a	3100	17.2	186.5	$\nu(\text{CH}_2)$ a	3098	2.9	73.8	$\nu(\text{CH}_2)$ a				
67	3104	352.6	79.3	$\nu(\text{CH}_2)$ a	3161	3.5	100.7	$\nu(\text{CH})$ b	3159	5.9	44.5	$\nu(\text{CH})$ b				
68	3164	1.4	98.0	$\nu(\text{CH})$ b	3169	6.3	284.8	$\nu(\text{CH})$ b	3169	3.6	113.5	$\nu(\text{CH})$ b				
69	3173	8.1	278.4	$\nu(\text{CH})$ b	3178	40.6	126.3	$\nu(\text{CH})$ b	3178	29.5	59.2	$\nu(\text{CH})$ b				
70	3182	41.6	112.5	$\nu(\text{CH})$ b	3189	26.2	694.6	$\nu(\text{CH})$ b	3189	15.4	312.9	$\nu(\text{CH})$ b				
71	3191	23.8	696.7	$\nu(\text{CH})$ b					3201	409.9	192.0	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a				
									3234	455.4	125.9	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a				
72	3253	0.7	222.7	$\nu(\text{CH})$ p	3251	1.1	209.4	$\nu(\text{CH})$ p	3253	4.8	69.9	$\nu(\text{CH})$ p				
									3272	432.4	41.3	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a				
73	3426	196.4	249.2	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a	3438	193.1	200.0	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a								
74	3532	152.1	115.3	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a	3501	93.7	105.7	$\nu(\text{N}^+\text{H}_3)$ a								
75	3648	173.8	317.6	$\nu(\text{NH})$ p	3650	166.7	303.0	$\nu(\text{NH})$ p	3650	87.2	127.1	$\nu(\text{NH})$ p				

Примечание. Условные обозначения см. табл. 1.



для $N^+H...O_w$ и $O_wH...$ O составляют соответственно 2.82 и 2.68 Å, а энергия водородной связи – 5.65 ккал/моль (23.65 кДж/моль). При образовании комплекса Тгр с четырьмя молекулами воды длины водородных мостиков, расположенных между биполярными группами, увеличиваются на ~0.05 Å, а длины других водородных связей меняются в пределах от 2.77 до 2.92 Å.

Тгр имеет 75 нормальных колебаний, из которых 63 колебания проявляются в области до 1800 cm^{-1} (см. табл. 1), и 12 колебаний – валентные колебания в области 2800–3500 cm^{-1} (см. табл. 2). Колебательный спектр определяется структурой Тгр, которую можно представить в виде двух радикальных остатков индола (R-In) и аланина (R-Ala), соединенных по связи СС (см. рис. 1, а), колебательные спектры которых ранее были предметом многих исследований [19–22]. Индол (In) – ароматическое гетероциклическое соединение, образованное двумя сочленёнными кольцами – бензольным (b)–и пиррольным (p) (см. рис. 1, а).

Область 20–1700 cm^{-1} . В низкочастотной области колебательного спектра Тгр имеется шесть колебаний (1-6), характеризующих смещения R-In и R-Ala относительно друг друга как целых молекулярных образований. Колебания 7, 10, 12, 18, 19, 21 являются неплоскими колебаниями R-In и характеризуют смещение бензольного и пиррольного колец относительно друг друга. Колебания 23, 29, 32 и 35 – неплоские колебания выхода связей СН из плоскости бензольного кольца, а колебание 28 – выход связи СН из плоскости пиррольного кольца. Экспериментальное значение частоты неплоского колебания $\rho(NH)$ пиррольного кольца (колебание 13) уменьшается на 27 cm^{-1} в твёрдом состоянии по сравнению с изолированным состоянием (от 453 до 426 cm^{-1}), что подтверждает правильность выбора моделей Тгр в конденсированных состояниях, не учитывающих образование водородной связи между молекулой воды и атомом N пиррольного кольца In. В противном случае, т.е. при образовании водородной связи $NH...O_w$ в структурах б и в (см. рис. 1), значение частоты колебания $\rho(NH)$ сместилось бы в область ~700–800 cm^{-1} [19]. Основными причинами гидрофобности In являются, во-первых, существование двух, как минимум, конкурирующих молекул воды за право образовать водородную связь $O_w...NH$, и, во-вторых, взаимодействие молекул воды с ароматической системой индола. Оба фактора

в конечном итоге приводят к значительному ослаблению водородных связей между индолом и молекулами воды [14].

В области до 1000 cm^{-1} наиболее интенсивным полосам поглощения в ИК спектре Тгр отвечают крутильные колебания группы N^+H_3 (колебание 11) с частотами 354, 339 cm^{-1} и неплоские колебания $\rho(CH)$ бензольного кольца In (колебание 23) с частотами 753, 744 cm^{-1} для водного раствора и твёрдого состояния соответственно.

В спектре КР линии, отвечающие «дыхательным» колебаниям бензольного и пиррольного колец (колебания 24, 25), имеют сильную интенсивность в жидком и твёрдом состояниях, что находится в полном согласии с экспериментом [7]. Ещё одна линия сильной интенсивности в спектрах КР проявляется в области ~1010–1030 cm^{-1} , отвечающая деформационному колебанию $\delta(CH)$ бензольного кольца (колебание 35).

Надо отметить, что в спектральной области 20–1700 cm^{-1} всего у 12 колебаний форма имеет смешанный характер, когда одновременно происходит изменение длин связей и углов как для R-In, так и R-Ala. Наибольшее число колебаний со смешанными формами наблюдается в области ~1000–1400 cm^{-1} , где смешиваются, главным образом, валентные колебания $\nu(CC, CN)$ R-In и деформационные колебания $\delta(CH, CH_2)$ R-Ala. Формы остальных колебаний радикалов практически не смешиваются. Это подтверждается очень малым (~10 cm^{-1}) смещением частот колебаний In и цвиттер-ионной формы Ala, вычисленных ранее для водных растворов [13, 19], относительно значений вычисленных частот нормальных колебаний Тгр, представленных в табл. 1.

В этой же частотной области наблюдаются наиболее существенные изменения в ИК спектрах поглощения Тгр для различных фазовых состояний, позволяющие проанализировать влияние водородных связей на колебательные спектры Тгр. На рис. 2 приведены два экспериментальных ИК спектра Тгр: спектр изолированного цвиттер-иона Тгр, приготовленного по специальной методике [23] (см. рис. 1, а) и ИК спектр Тгр для твёрдого состояния (см. рис. 1, б). Целесообразно сравнивать первый экспериментальный спектр с вычисленным спектром Тгр, учитывающим влияние на спектр только сил Ван-дер-Ваальса (метод SCRF), а второй – с теоретическим спектром комплекса



Тр с четырьмя молекулами воды, учитывающим как влияние сил Ван-дер-Ваальса, так и водородных связей.

Наиболее существенное влияние водородных связей в области $\sim 1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ заключается в смещении деформационного колебания $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$ с частотой 1427 см^{-1} , отвечающего полосе сильной интенсивности, в высокочастотную область на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ (колебание с частотой 1536 см^{-1}) (рис. 2, в и 2, г). В этом случае наблюдается качественное согласие экспериментального ИК спектра для цвиттер-ионной формы Тр с вычисленным колебательным ИК спектром для модели, учитывающей влияние на колебательный спектр водородной связи, образованной молекулой воды, расположенной между биполярными группами, и Тр.

Ранее при расчёте цвиттер-ионных форм алифатических аминокислот также было показано, что при образовании комплекса цвиттер-ионной формы с молекулой воды, расположенной между биполярными группами, происходит очень сильное смешение форм колебаний цвиттер-иона и деформационных колебаний воды, приводящее к повышению частот в области $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ на $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ [13].

Учёт влияния других водородных связей, которые Тр образует в твёрдом состоянии, приводит к понижению интенсивности полос поглощения, отвечающих деформационным колебаниям $\delta(\text{N}^+\text{H}_3)$ и валентным колебаниям $\nu(\text{COO}^-)$ в области $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, которые становятся соизмеримыми по величине с интенсивностями полос поглощения в области $1350\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, д).

Спектр КР Тр менее чувствителен к влиянию водородных связей. В работе [7] для интерпретации колебательного спектра Тр в конденсированных состояниях – и водном растворе, и твёрдом состоянии – была использована одна и та же модель Тр, учитывающая только влияние сил Ван-дер-Ваальса. При этом было получено качественное и количественно согласие с экспериментом только для водного раствора. Основной причиной такого несоответствия для моделей Тр, используемых для расчёта ИК и КР спектров, является отличие форм колебаний, которые являются активными в спектрах ИК и КР Тр.

Проанализируем формы колебаний, отвечающие наиболее интенсивным линиям спектра КР Тр в конденсированных состояниях. Форма колебания 59, вычисленная частота которого для

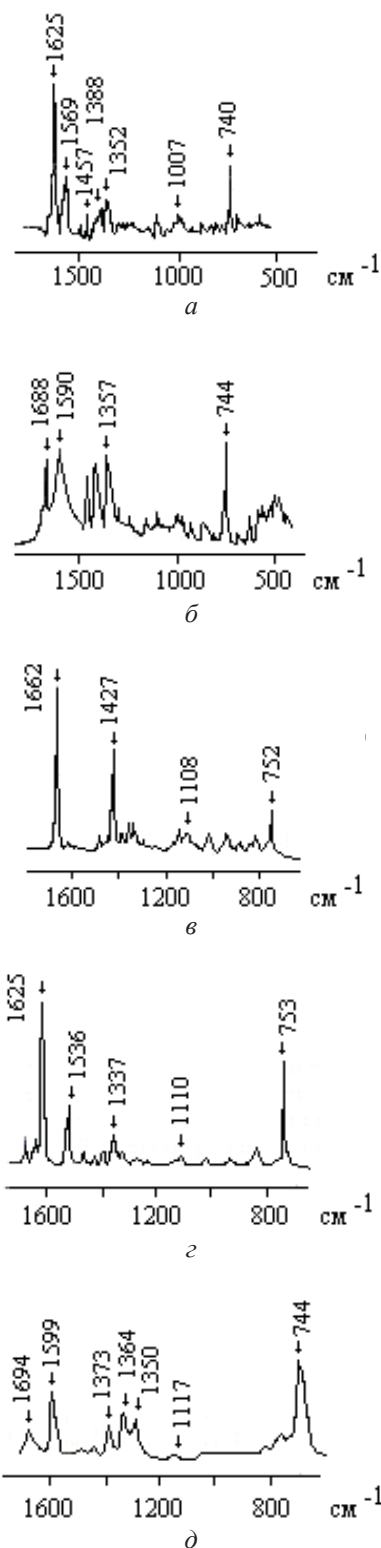


Рис. 2. Экспериментальные [4] ИК спектры Тр для изолированного (а) и твёрдого (б) состояния. Вычисленные ИК спектры для цвиттер-ионной формы Тр в водном растворе (в); для комплекса Тр с одной (г) и четырьмя (д) молекулами воды с учётом сил Ван-дер-Ваальса



комплексов Тгр с одной и четырьмя молекулами воды равна соответственно 1569 и 1571 см^{-1} (см. табл. 1, рис. 3, *з*, *д*), отвечает изменению связи СС пиррольного кольца. Очевидно, что влияние водородных связей в результате гидрофобности In практически не сказывается на колебаниях этой молекулярной структуры.

Колебания 54, 35, 30 и 25, частоты которых, например, для комплекса Тгр с одной молекулой воды, равны соответственно 1452, 1025, 886 и 773 см^{-1} (см. табл. 1, рис. 3, *з*), также характеризуют изменения длин связей и деформационных углов индола. Только два колебания 49 и 50, вычисленные значения частот которых для комплексов Тгр с одной и четырьмя молекулами воды лежат в области 1360 – 1370 см^{-1} , имеют смешанную форму, содержащую изменения как длин связей R-In, так и валентных углов групп СН, СН и N^+H_3 R-Ala. Именно в этой области наблюдается наибольшее отличие спектров КР для водного раствора и твёрдого состояния Тгр (см. рис. 3). Учёт влияния водородных связей позволяет воспроизвести особенности спектров КР в этой области для конденсированных состояний Тгр.

Расположение молекулы воды между биполярными группами и образование водородных связей $\text{N}^+\text{H}\dots\text{O}_w$ и $\text{O}^-\dots\text{O}_w\text{H}$ приводит к небольшому (на 30 – 40 см^{-1}) повышению частоты валентного колебания связи N^+H от 3051 до 3084 – 3090 см^{-1} , которое возрастает до 150 – 200 см^{-1} в случае комплекса Тгр с четырьмя молекулами воды (см. табл. 2). Такое изменение является весьма необычным и характерно только для взаимодействия воды с ионными группами, поскольку образование водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{O}_w$ и $\text{O}\dots\text{O}_w\text{H}$ приводит, напротив, к понижению частоты колебаний валентных связей NH (или OH). Аналогичный результат был получен и в случае расчёта комплексов алифатических аминокислот с молекулами воды [13].

Интерпретация валентных колебаний связей СН, NH и N^+H в области 3000 – 3500 см^{-1} приведена в табл. 2. Линия наибольшей интенсивности относится к колебанию связи СН бензольного кольца; значение частоты соответствующего колебания, как и частот других валентных колебаний связей СН бензольного кольца, практически не зависит от влияния водородных связей.

На рис. 4 приведены вычисленный и экспериментальный [7] спектры КР Тгр для твёрдого

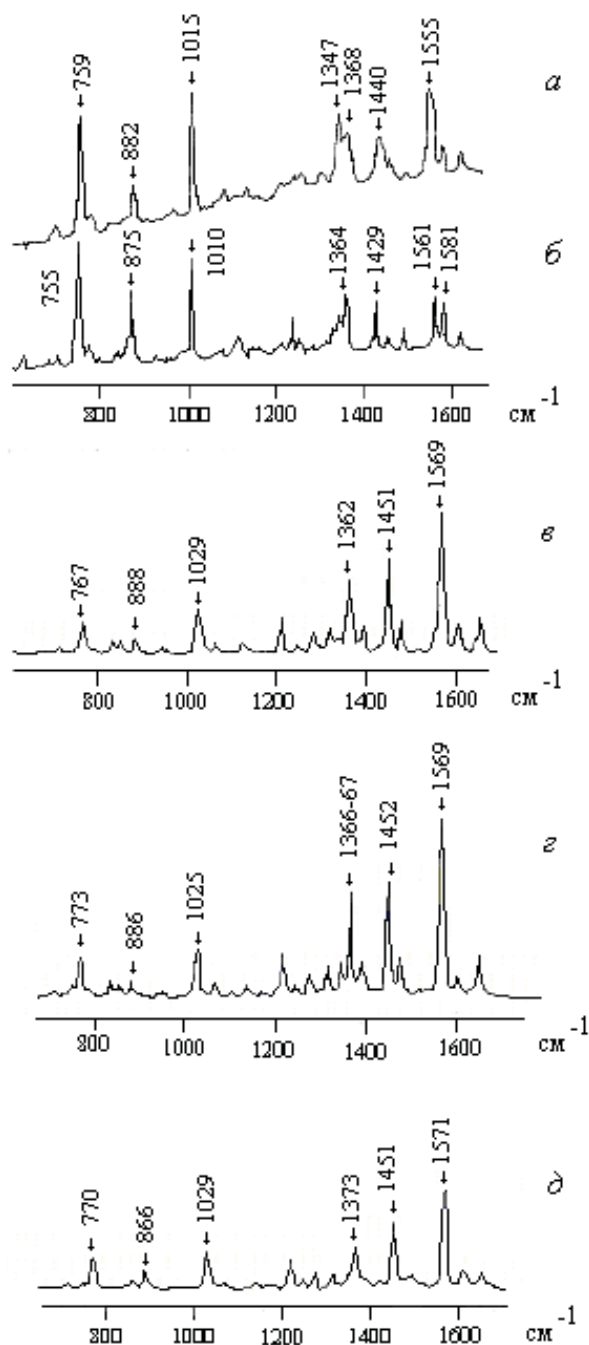


Рис. 3. Экспериментальные [7] спектры КР Тгр для водного раствора (*а*) и твёрдого (*б*) состояния. Вычисленные спектры КР для цвиттер-ионной формы Тгр в водном растворе (*в*); для комплекса Тгр с одной (*з*) и четырьмя (*д*) молекулами воды с учётом сил Ван-дер-Ваальса

состояния. В целом наблюдается количественное и качественное согласие теоретического и экспериментального спектра, подтверждающее правильность выбора моделей Тгр для расчёта колебательных спектров в конденсированных состояниях.

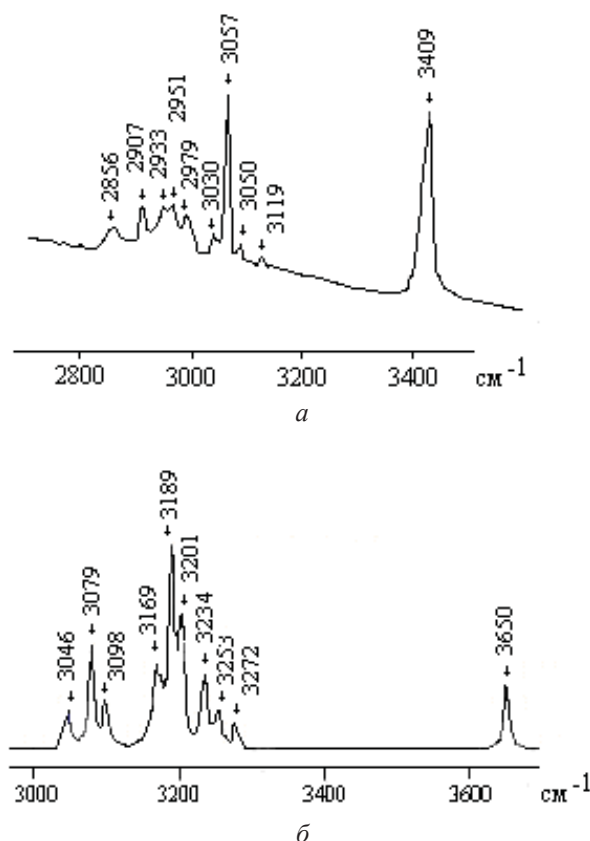


Рис. 4. Экспериментальный [7] спектр КР Тгр для твёрдого состояния (а). Вычисленный спектр КР для цвиттер-ионной формы комплекса Тгр с четырьмя (б) молекулами воды с учётом сил Ван-дер-Ваальса

Заключение

В данной работе для расчёта колебательных спектров цвиттер-ионных форм Тгр в конденсированных состояниях был использован метод, одновременно учитывающий влияние водородных связей (комплексы с молекулами воды) и ван-дер-ваальсовых сил (метод SCRF).

Показано, что длины водородных связей в комплексе Тгр с одной молекулой воды для $N^+H \dots O_w$ и $O_wH \dots O$ составляют соответственно 2.82 и 2.68 Å, а энергия водородной связи – 5.65 ккал/моль; длины водородных связей в комплексе Тгр с четырьмя молекулами воды меняются в пределах от 2.77 до 2.92 Å.

Образование водородных связей между ионными группами цвиттер-иона Тгр и молекулами воды приводит к повышению частоты валентного колебания связи N^+H на ~ 30 – 200 cm^{-1} .

Спектры КР Тгр для разных фазовых состояний, в отличие от ИК спектров, менее чувствительны к влиянию водородных связей вследствие отличия форм колебаний, активных в спектрах

ИК и КР Тгр. Формы колебаний, отвечающие наиболее интенсивным линиям спектра КР Тгр в конденсированных состояниях, содержат изменения длин связей и валентных углов R-In, на значения частот и интенсивности линий которых водородные связи практически не влияют.

Результаты расчёта и сравнение с экспериментом показали, что для моделирования колебательных спектров цвиттер-ионной формы Тгр в водном растворе наиболее целесообразно использовать комплекс Тгр с одной молекулой воды, расположенной между биполярными группами, а для моделирования спектров в твёрдом состоянии – комплекс Тгр с четырьмя молекулами воды.

Список литературы

1. Рис Э., Стэрнберг М. От клеток к атомам / под ред. Ю. С. Лазуркина, В. А. Ткачука. М.: Мир, 1988. 144 с.
2. Мусил Я., Новакова О., Кунц К. Современная биохимия в схемах. М.: Мир, 1981. 216 с.
3. Гурская Г. В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 160 с.
4. Cao X., Fischer G. Infrared Spectral, Structural, and Conformational Studies of Zwitterionic L-Tryptophan // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 193. P. 9995–10003. DOI: 10.1021/jp992421c
5. Snoek L. C., Kroemer R. T., Simons J. P. A spectroscopic and computational exploration of tryptophan-water cluster structures in the gas phase // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol 4. P. 2130–2139. DOI: 10.1039/b200059h.
6. Blom M. N., Compagnon I., Polfer N. C., von Helden G., Meijer G., Suhai S., Paizs B., Oomens J. Stepwise Solvation of Amino Acid: The Appearance of Zwitterionic Structures // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 7309–7316. DOI: 10.1021/jp070211r.
7. Chuang C.-H., Chen Y.-T. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination // J. Raman Spectrosc. 2008. Vol. 40. P. 150–156. DOI: 10.1002/jrs.2097.
8. Kim S. K., Kim M. S., Suh S. W. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of aromatic amino acids and their glycyl dipeptides in silver sol // J. Raman Spectrosc. 1987. Vol. 18. P. 171–175. DOI: 10.1002/jrs.1250180305.
9. Lee H. I., Suh S. W., Kim M. S. Raman spectroscopy of L-tryptophan-containing peptides adsorbed on a silver surface // J. Raman Spectrosc. 1988. Vol. 19. P. 491–495. DOI: 10.1002/jrs.1250190710.
10. Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Hartree-Fock Second Derivatives and Electric Field Properties in a Solvent Reaction Field-theory and Application // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95. P. 8991–8998. DOI: 10.1063/1.461230.
11. Jeffrey G. A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin, Germany: Springer, 1991. 569 p.



12. Derbel N., Hernández B., Pflüger F., Liquier J., Ginguenaud F., Jaidane N., Lakhdar Y. B., Ghomi M. Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. I. L-glycine and L-leucine // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 1470–1477. DOI: 10.1021/jp0633953.
13. Тен Г. Н., Кадров Д. М., Баранов В. И. Влияние гидрофобного радикала на структуру и колебательные спектры цвиттер-ионных форм глицина и аланина в конденсированных состояниях // *Журн. прикл. спектр.* 2014. Т. 81, № 2. С. 178–186. DOI: 10.1007/s10812-014-9906-9.
14. Тен Г. Н., Яковлева А. А., Баранов В. И. Теоретическое исследование гидрофобности и гидрофильности индола, скатола и этанола // *Журн. структ. химии*. 2013. № 6. С. 986–996. DOI: 10.1134/S0022476613060048.
15. Тен Г. Н., Кадров Д. М., Баранов В. И. Модельные потенциалы межмолекулярного взаимодействия пиридина, скатола и пиррола с водой // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 5–11.
16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT., 2009. 394 p.
17. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348. DOI: 10.3367/UFN.0172.200203e.0336.
18. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356. DOI: 10.3367/UFN.0172.200203f.0349.
19. Тен Г. Н., Яковлева А. А., Бурова Т. Г., Березин В. И., Баранов В. И. Моделирование колебательных спектров водного раствора индола // *Журн. прикл. спектр.* 2010. Т. 77, № 4. С. 542–549. DOI: 10.1007/s10812-010-9360-2.
20. Majoube M., Vergoten G. Vibrational spectra of indole and assignments on the basis of *ab initio* force fields // *J. Raman Spectrosc.* 1992. Vol. 23. P. 431–444. DOI: 10.1002/jrs.1250230803.
21. Rosado M. T. S., Duarte M. L. R. S., Fausto R. Vibrational spectra (FI-IR, Raman and MI-IR) of α - and β -alanine // *J. Mol. Struct.* 1977. Vol. 410–411. P. 343–348. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09695-0.
22. Бутырская Е. В., Нечаева Л. С., Шапошник В. А., Семенов В. Ф. Отнесение полос в ИК-спектрах водных растворов аланина на основе квантово-химического расчёта // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Химия, Биология, Фармация*. 2014. № 2. С. 9–16.
23. Cao X., Fischer G. New infrared spectra and the tautomeric studies of purine and alpha L-alanine with an innovative sampling technique // *Spectrochim. Acta PT A-Mol Biolog.* 1999. Vol. 55. P. 2329–2342. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00133-X.

Образец для цитирования:

Тен Г. Н., Глухова О. Е., Слеченков М. М., Щербакова Н. Е., Баранов В. И. Моделирование колебательных спектров L-триптофана в конденсированных состояниях // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 20–32. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32.

Modeling of Vibrational Spectra of L-tryptophan in Condensed States

G. N. Ten, O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov, N. E. Shcherbakova, V. I. Baranov

Galina N. Ten, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, TenGN@yandex.ru

Olga E. Glukhova, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, oeglukhova@yandex.by

Mikhail M. Slepchenkov, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia, slepchenkovm@mail.ru

Natalia E. Shcherbakova, Russian Research Institute «Microbe», 46, Universitetskaya str., Saratov, 410005, Russia, hainl@yandex.ru

Victor I. Baranov, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, 19, Kosygina str., Moscow, 119991, Russia, baranov_50@mail.ru

Background and Objectives: This work is devoted to the interpretation of IR and Raman spectra of Trp in the condensed states. For this purpose, we calculated the complexes in the zwitterionic form of Trp with the water molecules. Obtained results allow us to determine the influence of hydrogen bonds on the vibrational spectra of Trp in the aqueous solution and solid state. **Materials and Methods:** The calculation of the normal modes and intensities of IR and Raman spectra of Trp was performed using Gaussian 09 software package based on the DFT method with the use of the B3LYP/6-311++G(d,p) functional. We used the reaction field model SCRF (the dielectric constant $\epsilon=78.39$). As the structural models, we considered the complexes of Trp with one and four



water molecules. **Results:** The calculation results and comparison with experiment showed that for the simulation of the vibrational spectra of Trp in the zwitterionic form in the aqueous solution the most appropriate for application was the complex of Trp with the single water molecule positioned between bipolar groups, and for the simulation of the spectra in the solid state – the complex of Trp with four water molecules. **Conclusion:** It is shown that the lengths of the hydrogen bonds in the complex of Trp with one water molecule for $N^+H...O_w$ and $O_wH...O$ are equal to 2.82 and 2.68 Å correspondingly, and the energy of the hydrogen bond – 5.65 kcal/mol; the length of the hydrogen bonds in the complex of Trp with four water molecules vary in the range from 2.77 to 2.92 Å. The forming of the hydrogen bonds between the ionic groups of Trp in the zwitterion form and water molecules leads to an increase in the frequency of the valence vibration of N^+H bond at $\sim 30\text{--}200\text{ cm}^{-1}$.

Key words: L-tryptophan, zwitterionic form, complexes of tryptophan, water, vibrational spectra, condensed states.

References

- Ris A., Sternberg M. *Ot kletok k atomam* [From Cells to Atoms]. Moscow, Mir Publ., 1988. 144 p. (in Russian).
- Musil J., Novakova O., Kunc K. *Sovremennaja biohimija v shemah* [Modern biochemistry in schemes]. Moscow, Mir Publ., 1981. 216 p. (in Russian).
- Gurskaja G. V. *Struktury aminokislot* [Structure of amino acids]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 160 p. (in Russian).
- Cao X., Fischer G. Infrared Spectral, Structural, and Conformational Studies of Zwitterionic L-Tryptophan. *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, pp. 9995–10003. DOI: 10.1021/jp992421c.
- Snoek L. C., Kroemer R. T., Simons J. P. A spectroscopic and computational exploration of tryptophan-water cluster structures in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, vol. 4, pp. 2130–2139. DOI: 10.1039/b200059h.
- Blom M. N., Compagnon I., Polfer N. C., von Helden G., Meijer G., Suhai S., Paizs B., Oomens J. Stepwise Solvation of Amino Acid: The Appearance of Zwitterionic Structures. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 7309–7316. DOI: 10.1021/jp070211r.
- Chuang C.-H., Chen Y.-T. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination. *J. Raman Spectrosc.*, 2008, vol. 40, pp. 150–156. DOI: 10.1002/jrs.2097.
- Kim S. K., Kim M. S., Suh S. W. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of aromatic amino acids and their glycyl dipeptides in silver sol. *J. Raman Spectrosc.*, 1987, vol. 18, pp. 171–175. DOI: 10.1002/jrs.1250180305.
- Lee H. I., Suh S. W., Kim M. S. Raman spectroscopy of L-tryptophan-containing peptides adsorbed on a silver surface. *J. Raman Spectrosc.*, 1988, vol. 19, pp. 491–495. DOI: 10.1002/jrs.1250190710.
- Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Hartree-Fock Second Derivatives and Electric Field Properties in a Solvent Reaction Field-theory and Application. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, pp. 8991–8998. DOI: 10.1063/1.461230.
- Jeffrey G. A., Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin, Germany, Springer, 1991. 569 p.
- Derbel N., Hernández B., Pflüger F., Liquier J., Ginguenaud F., Jaidane N., Lakhdar Y. B., Ghomi M. Vibrational analysis of amino acids and short peptides in hydrated media. I. L-glycine and L-leucine. *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, pp. 1470–1477. DOI: 10.1021/jp0633953.
- Ten G. N., Kadrov D. M., Baranov V. I. Hydrophobic radical influence on the structure and vibrational spectra of zwitterionic glycine and alanine in the condensed states. *J. Appl. Spectr.*, 2014, vol. 81, no. 2, pp. 174–182. DOI: 10.1007/s10812-014-9906-9.
- Ten G. N., Jakovleva A. A., Baranov V. I. Theoretical study of hydrophobicity and hydrophilicity of indole, skatole, and ethanol. *J. Struct. Chem.*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 1018–1028. DOI: 10.1134/S0022476613060048.
- Ten G. N., Kadrov D. M., Baranov V. I. Model'nye potencialy mezhmolekuljarnogo vzaimodejstvija piridina, skatola i pirrola s vodoj [Model potentials of intermolecular interaction of pyridine, skatole and pyrrole with water]. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2014, vol. 14, iss.1, pp. 5–11 (in Russian).
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. *Gaussian 09*. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
- Kon V. Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. *Usp. Fiz. Nauk (UFN)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336–348. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203e.0336.
- Pople J. Quantum chemical models. *Usp. Fiz. Nauk (UFN)*, 2002, vol. 172, no. 3, pp. 349–356. DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203f.0349.



19. Ten G. N., Yakovleva A. A., Burova T. G., Berezin V. I., Baranov V. I. Modeling vibrational spectra of indole in water. *J. Appl. Spectr.*, 2010, vol. 77, iss. 4, pp. 542–549. DOI: 10.1007/s10812-010-9360-2.
20. Majoube M., Vergoten G. Vibrational spectra of indole and assignments on the basis of *ab initio* force fields. *J. Raman Spectrosc.*, 1992, vol. 23, pp. 431–444. DOI: 10.1002/jrs.1250230803.
21. Rosado M. T. S., Duarte M. L. R. S., Fausto R. Vibrational spectra (FI-IR, Raman and MI-IR) of α - and β -alanine. *J. Mol. Struct.*, 1997, vol. 410–411, pp. 343–348. DOI: 10.1016/S0022-2860(96)09695-0.
22. Butyrskaya E. V., Nechaeva L. S., SHaposhnik V. A., Selemenev V. F. Otnesenie polos v IR-spektrah vodnyh rastvorov alanina na osnove kvantovo-himicheskogo raschjota [Assignment of bands in IR-spectra of aqueous solutions alanine on basis of quantum-chemical calculation]. *Proceedings of Voronezh State Univ., Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2014, no. 2, pp. 9–16 (in Russian).
23. Cao X., Fischer G. New infrared spectra and the tautomeric studies of purine and alpha L-alanine with an innovative sampling technique. *Spectrochim. Acta PT A-Mol. Biolog.*, 1999, vol. 55, pp. 2329–2342. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00133-X.

Cite this article as:

Ten G. N., Glukhova O. E., Slepchenkov M. M., Shcherbakova N. E., Baranov V. I. Modeling of Vibrational Spectra of L-tryptophan in Condensed States. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 20–32 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-20-32.
