

DL-丙氨酸晶体粉末的拉曼光谱研究

龚 葵, 王文清

北京大学化学学院应用化学研究所, 北京 100871

摘 要 拉曼光谱可作为研究分子晶体中分子振动和晶格振动的重要手段。DL-丙氨酸晶体和 L-丙氨酸晶体晶胞参数相近, 结构上同属于正交晶系, 但它们的空间群不同, L-丙氨酸晶体的空间群是 $P2_12_12_1$, 而 DL-丙氨酸晶体则是 $Pna2_1$ 。前人的工作详细研究了 L-丙氨酸晶体的拉曼光谱。文章通过对 DL-丙氨酸晶体粉末的拉曼光谱研究, 和相同条件下 D-和 L-丙氨酸晶体粉末的拉曼光谱比较, 获得了有关 DL-丙氨酸晶体中氢键作用和分子构象的信息。

主题词 拉曼光谱; 丙氨酸; 生物手性

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0090-04

引 言

L-丙氨酸是组成生命体蛋白质中具有手性的最为简单的氨基酸分子。通过确定简单的氨基酸晶体结构可为测定复杂的生物大分子结构奠定基础。早在 1931 年 Bernal^[1] 发现 L-和 DL-丙氨酸晶体同属于正交晶系, 晶胞参数几乎相同。Levy 和 Corey^[2] 以及 Donohue^[3] 用二维 Weissenberg 成像法研究得到 L-丙氨酸晶体的空间群是 $P2_12_12_1$, 而消旋 DL-丙氨酸晶体的空间群是 $Pna2_1$ 。Simpson^[4] 和 Lehmann 等^[5] 分别用 X 衍射和中子衍射的方法确定了 L-丙氨酸晶体的结构。2001 年 Subha^[6] 等用 X 衍射法精确测定了 DL-丙氨酸晶体的空间结构, 发现 DL-丙氨酸晶体中分子是层错排列, 每一层都是由同一对映体分子构成, 丙氨酸分子在晶体中首尾相连形成一个滑移面。同时对映体分子空间位置的规则排列形成一个 2_1 螺旋轴。DL-丙氨酸晶体中氨基氮上的 3 个氢分别和周围的氧原子形成分子间的氢键。DL-丙氨酸晶体中的 $C_\alpha-H \cdots O$ 氢键键长为 0.267 nm, 这一弱氢键作用在对映体分子交替层错结构中是不可忽略的。

拉曼光谱是研究分子振动和晶格振动的重要方法。L-丙氨酸晶体的拉曼和红外光谱研究较多^[7-9]。本文重点研究 DL-丙氨酸晶体的拉曼光谱, 并对有关的谱峰特征进行细致分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: D-丙氨酸(TLC>98%), L-丙氨酸(TLC>98%)

和 DL-丙氨酸(TLC>99%)粉末均为美国 Sigma 公司产品。仪器: Renishaw 1000 显微光谱仪、linkam(样品盒), 低温(200~300 K)控温装置, 激光器光源: Ar 514.5 nm, 光谱分辨率: $1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$, 狭缝: $25 \mu\text{m}$ 物镜 $\times 50$ (长焦距显微镜) 几何配置: 背散射(Back-scattering), 扫描范围: $100 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 丙氨酸晶体的显微拉曼谱的测量

DL-丙氨酸粉末用 3 次蒸馏水缓慢溶解, 过滤, 低温蒸发结晶。这种方法可以获得小块的, 沿 c 轴生长的无色透明针状晶体, 但没有明显的解理面。DL-丙氨酸晶体属于正交晶系^[6], 空间对称性为 $Pna2_1$, 晶胞参数值为 $a=1.20263(17) \text{ nm}$, $b=0.60321(9) \text{ nm}$, $c=0.5829(2) \text{ nm}$ 。每个晶胞包含有 4 个丙氨酸分子。

将 DL-丙氨酸的小晶体用玛瑙研钵研成粉末。显微镜中观察到均匀颗粒的像, 将激光聚焦到均匀的晶体粉末上, 调节激光强度使信号强度适中。在 290 K 测定 DL-丙氨酸晶体粉末的拉曼全谱图, 重复扫描 3 次。在相同条件下, 还测定了 D-丙氨酸, L-丙氨酸的晶体粉末的拉曼全谱图以进行比较。

2 结果和分析

2.1 DL-丙氨酸晶体的全谱分析

1971 年 Wang 等^[7] 测定了 L-丙氨酸晶体的拉曼光谱, 并对大多数峰进行了指认。图 1 是本研究测得的 DL-丙氨酸晶体拉曼谱图, 我们对各谱峰的波数进行了标注, 并参考文献^[7, 8] L-丙氨酸晶体的拉曼光谱对大多数谱峰进行了指认。

收稿日期: 2004-12-08, 修订日期: 2005-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC-20452002)和国家科技部基础研究“973”计划(NKBRP-2004-973-36)项目资助

作者简介: 龚 葵, 1980 年生, 北京大学化学学院应用化学研究所在读博士研究生

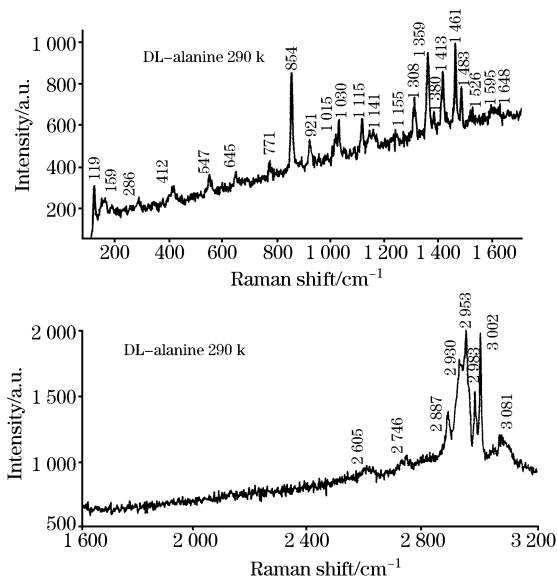


Fig. 1 Raman spectrum of DL-alanine powder at 290 K

2.1.1 氨基和羧基振动峰的指认

通常,有机分子晶体的拉曼光谱分为外振动和分子内振动两部分。外振动的谱峰一般在较低的波数,它与晶格结构的空群有关,而分子内振动的拉曼光谱由分子各个基团振动模式决定^[9]。

在 DL-丙氨酸晶体分子中, $-\text{NH}_3^+$ 基在 $3\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 附近产生一个宽谱带,包括 $\nu_{\text{NH asym}}$ 和 $\nu_{\text{NH sym}}$, 同时还在 $2\ 746\ \text{cm}^{-1}$ 周围产生一个由合频(Overtone)产生的弱谱带。在 $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$ 附近能观察到属于氨基变形振动的峰($\delta_{\text{asym}}\ \text{NH}_3^+$), 但是很微弱。羧基的特征谱峰 $1\ 413$ 和 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 分别是 $\nu_{\text{C-O sym}}$ 与 $\nu_{\text{C-O asym}}$, 羧基的对称振动的谱峰要强于反对称振动。此外, 547 , 645 , $771\ \text{cm}^{-1}$ 分别为羧基的面内摇摆振动($-\text{CO}_2^-$ rock)、剪切振动($-\text{CO}_2^-$ wag)和面外摇摆振动($-\text{CO}_2^-$ bend), 这些峰值的相对位置与 L-丙氨酸晶体的谱线有差异。

2.1.2 甲基和次甲基的振动模

甲基的特征峰在 $1\ 015$ 和 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 同属于甲基的面内摇摆振动($-\text{CH}_3$ rock), $1\ 359$ 和 $1\ 461\ \text{cm}^{-1}$ 分别是甲基的对称变形振动 $\delta(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ 和反对称变形振动 $\delta(\text{CH}_3)_{\text{asym}}$, 对称振动峰比相应的反对称振动峰要强。此外, 在 $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的拉曼谱图有很强的甲基伸缩对称振动峰 $\nu(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ 和伸缩反对称振动峰 $\nu(\text{CH}_3)_{\text{asym}}$ 。因为受费米共振的影响, 谱峰发生分裂而变得更复杂。下面 2.2 节中还将详细对比 3 种丙氨酸晶体在这一范围的振动峰。次甲基($\text{C}_\alpha-\text{H}$)的特征振动模只有两种: 变形振动($\delta_{\text{C-H}}$)和伸缩振动($\nu_{\text{C-H}}$)。它们对应的峰位置是 $1\ 308$ 和 $2\ 963\ \text{cm}^{-1}$ 。在 DL-丙氨酸拉曼光谱中 $2\ 963\ \text{cm}^{-1}$ 峰值不强。

2.1.3 碳骨架形变振动

丙氨酸分子的骨架振动较为复杂, 286 和 $412\ \text{cm}^{-1}$ 峰同属于骨架形变振动(δ_{skeletal})。 $921\ \text{cm}^{-1}$ 峰是碳碳对称伸缩振动($\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$)。

2.2 D-丙氨酸, L-丙氨酸和 DL-丙氨酸晶体拉曼光谱比较

在 $100\sim 200\ \text{cm}^{-1}$ 的波数范围内, 发现 D-和 L-丙氨酸晶体出现明显的分裂峰 139 和 $157\ \text{cm}^{-1}$, 而在 DL-丙氨酸谱图中, 是在中心位置的宽峰 $159\ \text{cm}^{-1}$ 。已知 D-和 L-丙氨酸晶体空群是 $\text{P}2_12_12_1$, 而混消旋 DL-丙氨酸晶体是 $\text{P}na2_1$, 而这几个峰正反映晶格振动模的不同。

在 $200\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内, D-和 L-丙氨酸晶体拉曼谱图反映碳骨架 CCNC 形变振动峰在 $402\ \text{cm}^{-1}$, 而在 DL-丙氨酸晶体谱图中位移到 $412\ \text{cm}^{-1}$, 波数增高说明在 DL-丙氨酸晶体中, 丙氨酸分子的构型与 D-和 L-丙氨酸晶体中有较大差别。 $532\ \text{cm}^{-1}$ 反映羧基面内摇摆振动的模, 在 DL-丙氨酸谱图中位移到 $547\ \text{cm}^{-1}$, 说明在 DL-丙氨酸晶体中的氢键结构或强度与 D-和 L-丙氨酸晶体有所不同(见图 2)。

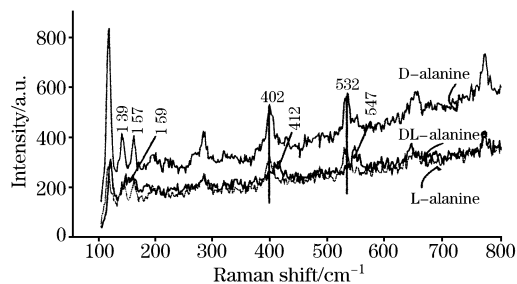


Fig. 2 The Raman spectra of D-alanine, L-alanine and DL-alanine powder in $100\text{-}800\ \text{cm}^{-1}$

在 D-和 L-丙氨酸晶体谱图(见图 3)中 $1\ 021\ \text{cm}^{-1}$ 峰反映甲基的摇摆振动, 对应在 DL-丙氨酸谱图中位移到了 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$, 而且谱峰较宽, 可能是由于 DL-丙氨酸晶体中甲基受到的非键作用力(Non-bonded interaction)与在其他两种晶体中不同。此外, $1\ 147\ \text{cm}^{-1}$ 反映氨基摇摆振动模, 在 DL-丙氨酸谱图中是 1 个宽峰, 可能发生了峰分裂。D-和 L-丙氨酸晶体在 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 处有较明显的谱峰, 它反映羧基的反对称伸缩振动 $\nu(-\text{CO}_2^-)_{\text{asym}}$, 而在 DL-丙氨酸的谱图中此峰却不明显, 可能这一振动在该晶体中受到抑制, 这可能与 DL-丙氨酸晶体中的氢键有关。

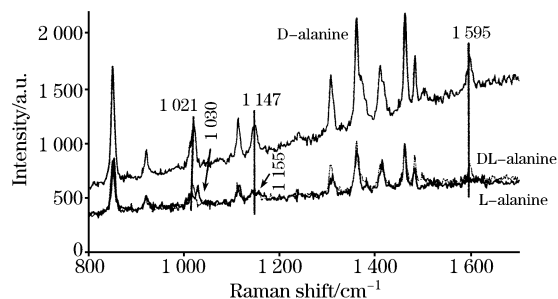


Fig. 3 The Raman spectra of D-alanine, L-alanine and DL-alanine powder in $800\text{-}1\ 700\ \text{cm}^{-1}$

碳氢振动谱峰在 $2\ 600\text{-}3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内^[10, 11], 一般认为 $2\ 964\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 $\text{C}_\alpha-\text{H}$ 的特征峰, 在 D-和 L-丙氨酸谱图中都是强峰, 但在 DL-丙氨酸的谱图中却在 $2\ 953\ \text{cm}^{-1}$ 有一强峰, $2\ 964\ \text{cm}^{-1}$ 处仅是强度不大的肩峰(见图 4)。

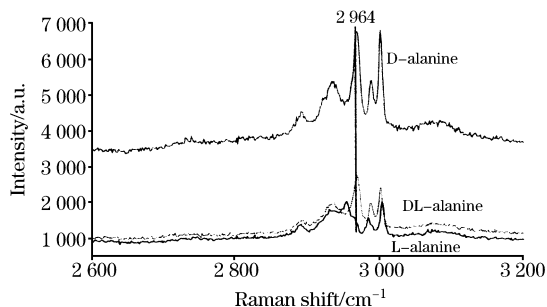


Fig. 4 The Raman spectra of D-alanine, L-alanine and DL-alanine powder in 2 600-3 200 cm^{-1}

2.3 碳氢键振动峰值比较

在 C—H 振动范围内, DL-丙氨酸晶体拉曼光谱一个显著的特征,是在 2 954 cm^{-1} 有非常强的峰出现,这与曾经研

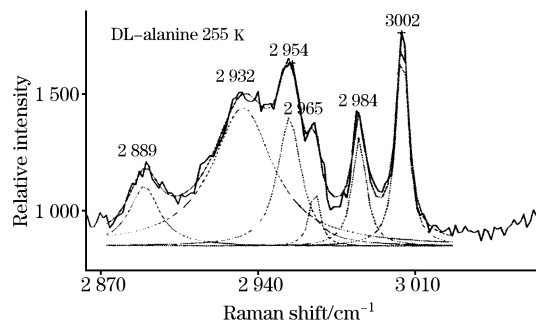


Fig. 5 Raman spectrum of DL-alanine powder in the C—H region

Table 1 Vibration frequencies observed in alanine (cm^{-1})

DL-Ala	L-Ala	D-Ala	Tentative assignment
2 889	2 889	2 889	$2\delta(\text{CH}_3)$
2 932	2 933	2 934	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ Fermi resonance
2 954			$\nu(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$
2 965	2 967	2 967	$\nu(\text{C}_\alpha\text{—H})_{\text{skeletal}}$
2 984	2 987	2 987	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{asym}}$
3 002	3 001	3 001	$\nu(\text{CH}_3)_{\text{asym}}$

究过的 D-和 L-丙氨酸晶体拉曼光谱不同。我们的前期工作^[12]着重研究了 D-丙氨酸晶体在 2 500~3 000 cm^{-1} 范围内振动波数随温度变化的情况(见图 5)。根据文献^[10-12]具体指认和确定了各个相应峰(见表 1)。

通过谱线的洛伦茨拟合发现, DL-丙氨酸晶体在 2 600~3 200 cm^{-1} 范围的峰较 D-丙氨酸和 L-丙氨酸晶体的峰多出了 2 954 cm^{-1} 这一强峰,通过文献^[10, 11]可以确认此峰是甲基的对称伸缩振动峰 $\nu(\text{CH}_3)_{\text{sym}}$ 。这一结果说明,在 DL-丙氨酸晶体中的甲基与周围甲基-甲基非键相互作用与 D-和 L-丙氨酸晶体不同,对称伸缩振动受到的抑制较小使其峰值加强。

3 结 论

本文细致分析了 DL-消旋丙氨酸粉末的拉曼光谱,并与 D-和 L-丙氨酸晶体的谱图进行了比较。指认了 DL-丙氨酸晶体的谱峰和氢键结构的信息。

参 考 文 献

- [1] Bernal J D. Z. Kristallogr., 1931, 78: 363.
- [2] Levy H A, Corey R B. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63: 2095.
- [3] Donohue J. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72: 949.
- [4] Simpson H J, Marsh R E. Acta Cryst., 1966, 20: 550.
- [5] Lehmann M S, Koetzle T F, Hamilton W C. J. Am. Chem. Soc., 1972, 94(8): 2657.
- [6] Subha N M, Krishnakumar R V, Natarajan S. Acta Cryst., 2001, C57: 614.
- [7] Wang C H, Storms R D. J. Chem. Phys., 1971, 55: 3291.
- [8] Machida K, Kagayama A, Saito Y, et al. Spectrochim. Acta A, 1978, 34: 909.
- [9] QIN Zhu, SUN Su-qin, ZHOU Qun, TAO Jia-xun(秦竹, 孙素琴, 周群, 陶家洵). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学和光谱分析), 2003, 23(4): 685.
- [10] Diem M, Polavarapu P L, Ohoodi M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104: 3329.
- [11] Diem M, Photos E, Khouri H, et al. J. Am. Chem. Soc., 1979, 101(23): 6829.
- [12] GONG Yan, YI Fang, WANG Wen-qing(龚炎, 易芳, 王文清). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14(3): 145.

Raman Scattering Study of DL-Alanine

GONG Yan, WANG Wen-qing

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Studies of Raman vibration spectra are useful to obtaining information on biomolecular crystals. The cell dimensions of the L- and DL-alanine crystals are nearly identical, and both structures belong to the orthorhombic system, but the space group is $P2_12_12_1$ for the L-isomer, and $Pna2_1$ for the racemate crystal. The Raman spectrum of L-alanine has been measured by many authors. The present work is focusing on the Raman scattering study of DL-alanine powder. Based on the analysis of the differences between DL-alanine and L-alanine Raman spectra, the authors obtained indispensable information on hydrogen bond and the motion of the molecular conformation in alanine crystals.

Keywords Raman spectra; D, L-alanine; Biochirality

(Received Dec. 28, 2004; accepted Mar. 28, 2005)

第十四届全国分子光谱学学术会议征文通知

“第十四届全国分子光谱学学术会议”由中国化学会和中国光学学会联合举办,预定于 2006 年 7 月在长春召开。届时会议将邀请国内外著名学者到会作报告,同时进行专题讨论和报告交流。现向国内外同行征集论文。

1. 征文内容:分子光谱理论研究;红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、荧光光谱等在化学化工、轻工、医药卫生、环境保护、地质矿物、农业、林业等领域的应用研究和基础研究的创造性论文。已经在期刊杂志或其他全国或国际会议上发表的论文不予受理。

2. 征文要求:提交应征论文的中文详细摘要(1500~1800 字)两份。摘要为 A4 规格复印纸二页,请用中文 Word 软件录入(生成 .doc 文件),用激光打印机输出。输出的版芯规格为 245 mm×165 mm。摘要内容应包括:文题(三号黑体居中)、作者(四号仿宋居中)、作者单位(小四号宋体居中,含城市名称、邮政编码和电子邮件地址(如有),并用逗号分开)、主要学术贡献、研究的意义与结果(五号宋体字)、主题词(自版芯左起)和主要参考文献(自版芯左起)。摘要需按上述顺序撰写,可以安排主要论据的图、表和照片。对应征论文要求和正式投稿要求一样,图注、表头一律用英文。

应征者需向会议提供摘要磁盘,稿件也可以附件形式通过 E-mail 传送。需附中文全文及英文(不小于 800 字符)摘要。附单位介绍信,注明论文联系人及电话、传真、电子信箱。

3. 收稿地址及联系人,来稿请寄:吉林省长春市前卫路 10 号,吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室,赵冰收。信封上请注明“第十四届全国分子光谱学学术会议征文”字样。

邮政编码:130012 电话:0431-5168486, 5168478

E-mail:zhaobing@mail.jlu.edu.cn

4. 截止日期:2006 年 1 月 30 日,以邮戳为凭。

5. 论文处理:筹备组将邀请和组织国内有关专家对应征论文进行评审。2006 年 4 月以前将发出第二轮通知,通知对论文的处理意见。会议召开的具体时间和具体问题,将在第二轮通知中公告,您对开好会有什么建议,请告 0431-5168486, 5168478 或 010-62181070。

6. 会议筹备工作进展和进一步详情,请登录网址:<http://supramol.jlu.edu.cn>

中国化学会物理化学委员会

中国光学学会光谱委员会

吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室

2005 年 4 月