

УДК 539.193

## РАСЧЁТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ НЕЗАРЯЖЕННЫХ КОНФОРМЕРОВ МЕТИОНИНА И N-ФОРМИЛМЕТИОНИНА В АНГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

<sup>1</sup>Тен Г.Н., <sup>2</sup>Щербакова Н.Е., <sup>3</sup>Баранов В.И.

<sup>1</sup>*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, e-mail: TenGN@yandex.ru;*

<sup>2</sup>*Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов;*

<sup>3</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6-311++G(d,p) выполнен расчёт энергий и колебательных спектров наиболее стабильных незаряженных конформеров метионина и N-формилметионина. Учёт механического ангармонизма приводит к существенному улучшению согласия между экспериментальными и вычисленными частотами в области валентных колебаний связей СН, NH и OH: значения вычисленных частот уменьшились на 3.54.5% для валентных колебаний связей СН, NH и на 5,4% для q(OH). Выполненный расчёт позволил уточнить отнесение экспериментально наблюдаемого колебания для метионина с частотой 1442 см<sup>-1</sup>, форма которого отвечает изменению валентного угла CCH. Для N-формилметионина разница энергий для конформеров II и III от I составляет 0,3 и 15,5 кДж/моль, что указывает на равную вероятность одновременного существования конформеров I и II в веществе. Определено влияние фрагмента NCO незаряженного конформера I для N-формилметионина на смещение частот и интенсивности полос поглощения. Показано, что смещение форм деформационных колебаний (OH) и Q(CO) с формами валентных колебаний (CH<sub>2</sub>), (NH) для N-формилметионина приводит к значительному возрастанию (в 10 раз) интенсивности соответствующих полос поглощения по сравнению с Met.

**Ключевые слова:** метионин, N-формилметионин, конформеры, колебательные спектры, газовая фаза, расчёт, интерпретация, ангармоническое приближение

## THE CALCULATION AND INTERPRETATION OF VIBRATIONAL SPECTRA OF THE UNCHARGED CONFORMERS OF METHIONINE AND N-FORMYLMETHIONINE IN THE ANHARMONIC APPROXIMATION

<sup>1</sup>Ten G.N., <sup>2</sup>Scherbakova N.E., <sup>3</sup>Baranov V.I.

<sup>1</sup>*N.G. Chernyshevsky Saratov State University, Saratov, e-mail: TenGN@yandex.ru;*

<sup>2</sup>*Russian Research Anti-Plague Institute «Microbe», Saratov;*

<sup>3</sup>*V.I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow*

In the approximation of the hybrid density functional B3LYP/6-311++G(d,p) calculated have been energies and vibrational spectra of the most stable uncharged conformers of methionine and N-formylmethionine. Accounting for mechanical anharmonicity leads to a significant improvement in the agreement between the experimental and calculated frequencies in the region of stretching vibrations of CH bonds, NH and HE values: the calculated frequencies have decreased by 3.54.5% for the stretching vibrations of CH and NH bonds, and by 5.4% for q(HE). The calculation clarified the assignment of the experimentally observed oscillations to methionine with the frequency of the 1442 cm<sup>-1</sup>, the form of which corresponds to the change of the valence angle SSN. For N-formylmethionine the difference of the energies for conformers II and III from I is 0.3 and 15.5 kJ/mol, which indicates the probability of the simultaneous existence of conformers I and II in the substance. Established has been the impact of the NCO fragment of the uncharged conformer I to N-formylmethionine on the shift in the frequency and intensity of absorption bands. It is shown that a mixture of forms of deformation vibrations of (OH) and Q(CO) with forms of stretching vibrations of (CH<sub>2</sub>), (NH) for N-formylmethionine leads to a significant increase (10 times) in the intensity of the corresponding absorption bands compared to the Met.

**Keywords:** methionine, N-formylmethionine, conformers, vibrational spectra and gas phase, calculation, interpretation, anharmonic approximation

Несмотря на достаточно существенный (более 70 лет) срок исследования колебательных спектров аминокислот, в настоящее время в литературе наблюдается интенсивное обсуждение детальной интерпретации аминокислот. Это связано не только с развитием и усовершенствованием экспериментальных методов регистрации

ИК, и особенно КР, спектров, но и возросшими возможностями молекулярного моделирования и теоретического расчёта колебательных спектров.

Экспериментальное измерение спектров аминокислот в газовой фазе затруднено тем, что при нагревании молекулы аминокислот могут распадаться на фрагменты,

такие как  $\text{NH}_2$  и  $\text{CO}$ , что требует создания специальных экспериментальных условий для регистрации колебательных спектров [7]. В настоящее время экспериментальные ИК спектры для газовой фазы методом Фурье-спектроскопии измерены для валина, лейцина, изолейцина, пролина, фенилаланина, глицина, аланина, треонина, цистеина и метионина (Met) [7, 8]. Для нестандартных аминокислот, к которым относится N-fMet, такие спектры в литературе отсутствуют.

Ранее колебательный спектр незаряженного конформера Met был вычислен в гармоническом приближении [9, 6]. При этом сравнение вычисленных частот было выполнено только для ИК спектров и для 35 колебаний, причём отнесение проводилось на основе сравнения с экспериментальным спектром кристаллического Met, имеющего в твёрдом состоянии цвиттер-ионную форму, что делает выполненное отнесение некорректным.

Цель данной работы – уточнить интерпретацию колебательных спектров наиболее стабильного незаряженного конформера Met на основе сравнения экспериментального спектра, измеренного для газовой фазы, и результатов квантово-химического расчёта колебательных спектров, выполненных в гармоническом и ангармоническом приближениях, а также провести интерпретацию колебательных спектров нестандартной аминокислоты N-fMet.

Оптимизация геометрии и расчёт колебательных спектров проводился по про-

грамме Gaussian-09 [5] с использованием метода DFT в приближении B3LYP и базисного набора 6-311++g(d,p).

### Результаты исследования и их обсуждение

**Метионин.** Как показали более ранние расчёты, для большинства аминокислот, имеющих множество различных конформеров, наименьшей энергией обладают три конформера, отличающихся углами поворота фрагментов  $\text{COOH}$  относительно аминной группы  $\text{NH}_2$  [3]. Разница энергий  $\Delta E = E_{\text{II,III}} - E_I$  для конформеров Met II и III по сравнению с энергией конформера Met I, обладающего, как показал расчёт, наименьшей энергией среди конформеров I-III, составляет 175,1 и 141,8 кДж/моль соответственно, что показывает целесообразность сравнения экспериментального спектра только с теоретическим спектром конформера I, молекулярная структура которого с обозначением атомов приведена на рис. 1.

Вычисленные геометрические параметры – длины связей и углы – рассматриваемых конформеров Met совпадают с данными, приведенными в работах [9, 6, 1] и поэтому в данной статье они не приводятся.

Результаты расчёта нормальных колебаний, выполненные в гармоническом и ангармоническом приближении, а также экспериментальные значения частот и относительных интенсивностей ИК спектра Met, измеренного для газовой фазы [7], приведены на рис. 2 (а, б) и в таблице.

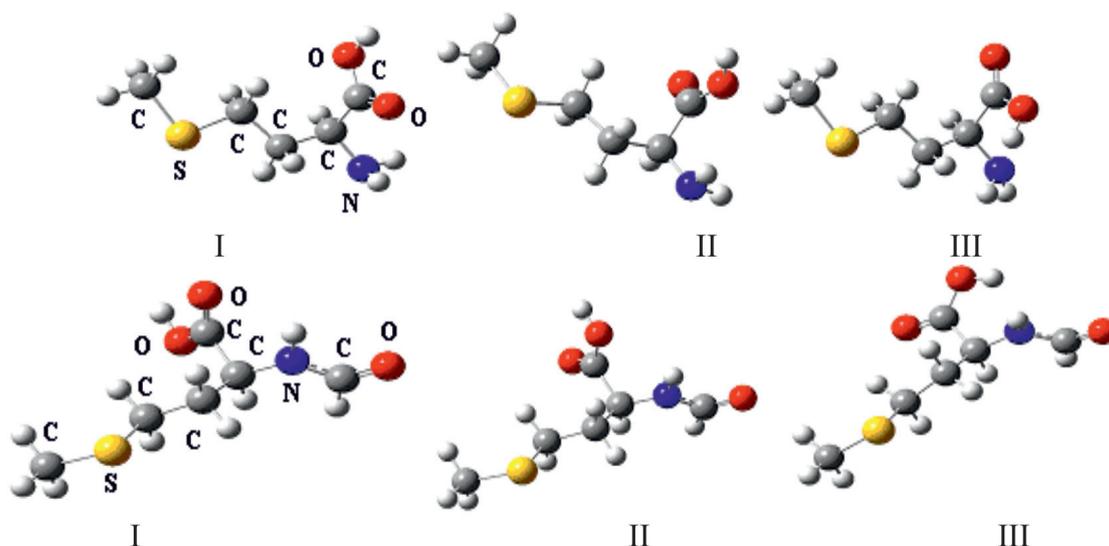


Рис. 1. Молекулярные структуры конформеров Met I, II, III (вверху) и N-fMet I, II, III (внизу)

Экспериментальные ( $\nu_3, \text{см}^{-1}$ ) [7] и вычисленные значения частот в гармоническом ( $\nu_3, \text{см}^{-1}$ ) и ангармоническом приближениях ( $\nu_a, \text{см}^{-1}$ ), а также интенсивностей спектров ИК ( $I_{\text{ИК}}, \text{км/моль}$ ) и КР ( $I_{\text{КР}}, \text{А}^4/\text{а.е.м.}$ ) Met и N-fMet

№	Met					N-fMet					Отнесение	
	$\nu_3^* (I_{\text{отн}})$	$\nu_3$	$\nu_a$	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	Отнесение	№	$\nu_3$	$\nu_a$	$I_{\text{ИК}}$		$I_{\text{КР}}$
8		231	212	17,8	3,5	$\gamma(\text{CSC}), \gamma(\text{CCO})$	11	240	235	0,3	6,8	$\gamma(\text{CSC})$
9		254	262	12,6	1,9	$\omega(\text{NH}_2)$	12	297	293	1,1	1,2	$\gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{CNC})$
10		294	286	25,3	0,6	$\gamma(\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_2)$	13	354	351	13,1	0,5	
11		335	326	0,3	2,8	$\gamma(\text{CCS}), \gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{NCC}), \gamma(\text{CCO})$	14	383	378	6,7	0,3	$\gamma(\text{CCC}), \gamma(\text{CNC}), \gamma(\text{CCO}), \gamma(\text{CSC})$
12		382	384	12,4	0,8		15	457	448	7,4	0,7	
13		517	511	19,1	0,6		16	610	609	11,7	0,4	$\beta(\text{NH}), \beta(\text{OH})$
14		625	582	113,8	1,6	$\beta(\text{OH})$	17	620	611	145,5	0,6	
15		643	636	9,1	0,6	$\gamma(\text{CCN})$	18	646	630	63,8	2,4	
16		704	690	0,9	15,4	$\text{Q}(\text{SC})$	19	662	652	81,1	2,9	
17		748	730	8,5	6,9	$\text{Q}(\text{SC})$	20	706	692	6,5	19,6	$\text{Q}(\text{SC})$
18		755	742	14,1	3,4	$\beta(\text{CH}_2)$	21	755	736	11,5	6,6	$\text{Q}(\text{SC})$
19		796	776	33,7	6,3	$\text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CH}_2)$	22	764	752	3,2	1,1	$\beta(\text{CH}_2)$
20		818	800	29,5	3,1		23	802	785	17	5,5	$\text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CH}_2)$
21		879	802	128,6	2,8	$\text{Q}(\text{CN})$	24	860	843	0,2	4,3	$\beta(\text{CH}_2)$
22		968	946	5,1	3,5	$\text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CH}_2)$	25	973	961	2,0	2,2	$\beta(\text{CH}_2)$
23		974	953	11,2	3,2		26	975	959	6,5	2,4	
24		1005	984	1,9	6,5	$\beta(\text{CH}_2), \beta(\text{CH}_2)$	27	1017	997	2,6	3,7	$\text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CH}_2)$
25		1024	996	7,7	5,8	$\text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CH}_2)$	28	1032	1016	1,9	1,5	$\beta(\text{CH})$
26		1058	1032	2,4	2,2	$\text{Q}(\text{CC})$	29	1048	1018	1,3	11,8	$\text{Q}(\text{CC})$
27		1110	1079	46,4	3,3	$\text{Q}(\text{CN})$	30	1057	1032	2,5	2,8	$\text{Q}(\text{CC})$
28	1117(0,87)	1136	1104	225,5	1,5	$\text{Q}(\text{CO})$	31	1129	1097	134,6	0,8	$\text{Q}(\text{CN}), \text{Q}(\text{CO})$
29		1149	1117	9,9	2,2	$\beta(\text{CH}_2)$	32	1139	1111	81,8	2,1	$\text{Q}(\text{CO}), \beta(\text{CH}_2)$
30		1227	1206	16,3	3,5	$\beta(\text{CH}_2), \beta(\text{NH}_2)$	33	1181	1148	57,6	3,9	

Окончание таблицы												
Met					N-Met							
№	$v_3^*(I_{om})$	$V_r$	$V_a$	$I_{нк}$	$I_{кр}$	Отнесение	№	$V_r$	$V_a$	$I_{нк}$	$I_{кр}$	Отнесение
31		1280	1254	7,4	3,7	$\beta(CH_2), \beta(OH)$	34	1251	1231	139,2	9,6	$\beta(CH_2), \beta(NH), \beta(OH)$
32		1288	1251	0,7	4,8		35	1274	1249	105,9	5,9	
33		1315	1286	6,9	5,8		36	1285	1242	27,4	4,5	$\beta(CH_2), \beta(OH)$
							37	1307	1271	5,3	2,7	
							38	1333	1299	5,9	4,9	
34		1359	1325	4,8	1,1	$\beta(CH_3)$	39	1360	1331	5,7	2,2	$\beta(CH_3)$
35	1369(0.27)	1368	1334	14,1	6,7	$\beta(CH_1), \beta(CH_2), \beta(NH_1), \beta(OH)$	40	1372	1333	14,5	7,3	$Q(CC), \beta(CH_3), \beta(CH_2)$
36		1376	1341	3,4	3,4	$\beta(CH_2)$	41	1386	1349	29,4	1,4	$\beta(CH_2), \beta(C_2H), \beta(NH), \beta(OH)$
37		1418	1387	5,9	3,5	$\beta(CH)$	42	1425	1416	8,9	9,4	$\beta(CH)$
38		1468	1425	9,4	12,2	$\beta(CH_1)$	43	1468	1436	9,7	12,1	$\beta(CH_3)$
39	1442(0.19)	1482	1438	11,6	0,8	$\beta(CH_3), \beta(CH_2)$	44	1481	1450	10,7	0,9	$\beta(CH_3), \beta(CH_2)$
40		1486	1461	0,9	19,9	$\beta(CH_3), \beta(CH_2)$	45	1486	1460	1,8	21,6	$\beta(CH_1), \beta(CH_2)$
41		1498	1486	7,1	1,8	$\beta(CH_2)$	46	1496	1467	11,9	0,9	$\beta(CH_1), \beta(NH)$
							47	1502	1457	23,9	7,5	$\beta(NH), \beta(CH_2)$
42	1630(0.21)	1669	1655	31,2	2,6	$\beta(NH_1)$						
43	1777(1.0)	1807	1776	295,0	3,2	$Q(CO)$	48	1780	1749	685,1	31,8	$Q(CO)$
							49	1819	1785	289,3	9,2	$Q(CO)$
							50	2933	2760	73,7	79,3	$q(CH)$
44	2860(0.1)	3029	2884	15,9	261,9	$q(CH_2)$	51	3029	2885	21,5	195,4	$\theta(CH_1)$
45	2930(0.31)	3032	2929	34,7	75,3	$q(CH_3)$	52	3034	2941	32,6	122,4	$q(CH_3)$
46	2860(0.1)	3038	2894	18,2	27,4	$q(CH_2)$	53	3043	2882	14,1	45,6	$q(CH_2)$
47	2930(0.31)	3067	2924	13,8	77,3	$q(CH_1)$	54	3068	2914	3,2	105,4	$q(CH_2)$
48		3072	2917	2,7	73,3	$q(CH_2), q(CH)$	55	3080	2934	5,6	24,2	$q(CH_2), q(CH)$
49		3095	2941	28,6	13,9	$q(CH_2), q(CH)$	56	3096	2944	24,1	9,8	$q(CH_2), q(CH)$
50		3107	2954	7,8	68,3	$q(CH_3)$	57	3110	2954	8,7	68,5	$q(CH_1)$
51		3128	2981	7,6	101,4	$q(CH_1)$	58	3130	2979	6,3	105,7	$q(CH_3)$
52		3496	3369	2,02	131,1	$q(NH_2)$						
53		3573	3404	5,5	68,6	$q(NH_2)$	59	3579	3423	38,8	63,2	$q(NH)$
54	3572(0.34)	3740	3538	58,8	155,9	$q(OH)$	60	3739	3540	74,5	154,7	$q(OH)$

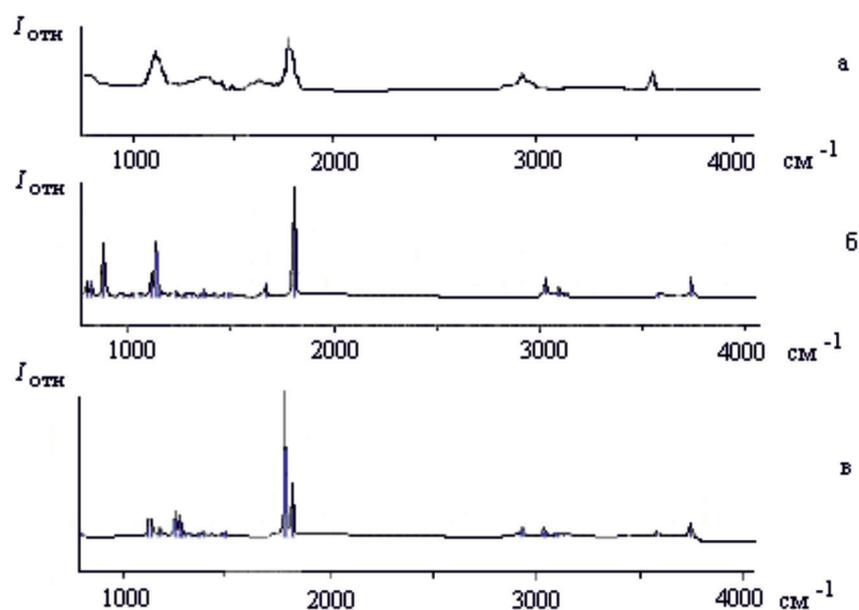


Рис. 2. Экспериментальный [7] ИК спектр Met (а), измеренный в газовой фазе, и вычисленные ИК спектры Met (б) и *N*-fMet (в)

Учёт механического ангармонизма приводит к существенному улучшению согласия между экспериментальными и вычисленными частотами в области валентных колебаний связей CH, NH и OH (область 2880–3540 см<sup>-1</sup>). Значения вычисленных частот уменьшились на 3,5÷4,5% для валентных колебаний связей CH, NH и на 5,4% для  $\nu$ (OH). Учитывая, что экспериментальные значения частот 2860 и 2930 см<sup>-1</sup> отвечают максимумам полос поглощения, являющихся суперпозицией нескольких полос поглощения [7], расчёт нормальных колебаний в ангармоническом приближении позволил уточнить отнесение колебаний в этой области. Так, колебания 44 и 46, значения частот которых расположены в области 2884–2890 см<sup>-1</sup>, отвечают экспериментальной полосе поглощения с максимумом в области 2860 см<sup>-1</sup>, а колебания 45, 47–50 – полосе поглощения с максимумом в области 2930 см<sup>-1</sup>. В области 700–1800 см<sup>-1</sup>, в которой проявляются валентные колебания связей CC, CN, CS, CO и деформационные колебания аминной NH<sub>2</sub>, метильной CH<sub>3</sub>, а также CH<sub>2</sub>, CH и OH групп, значения частот понижаются на 1,5–2,5% по сравнению с частотами, вычисленными в гармоническом приближении. Исключение составляет колебание с частотой 879 см<sup>-1</sup>, форма которого отвечает изменению длины связи CN. Выполненный расчёт позволил уточнить отнесение экспериментально наблюдаемого

колебания с частотой 1442 см<sup>-1</sup>, ранее интерпретированного как колебание 38 [1], к колебанию 39.

В низкочастотной области (ниже 200 см<sup>-1</sup>), где проявляются колебания, характеризующие поворот или вращение одних молекулярных фрагментов Met относительно других как целого, учёт ангармонизма не привёл к какому-либо существенному изменению частот (в таблице частоты данного спектрального интервала не приведены). В области 200–520 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные колебания углов CCC, CNC, COC, CSC, среди которых низкочастотными являются колебания углов CSC. Наибольшую интенсивность в ИК спектре Met имеют полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям 21 и 27 связей CN (802 и 1079 см<sup>-1</sup>), валентным колебаниям 28 и 43 связей CO (1104 и 1776 см<sup>-1</sup>) и деформационному колебанию 14  $\beta$ (OH) (582 см<sup>-1</sup>). В спектрах КР в средней спектральной области имеются три линии сильной интенсивности – это колебания с частотами 690, 1438 и 1461 см<sup>-1</sup>, формы которых отвечают соответственно изменению длины связи SC и изменению валентных углов в группах CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>. Наиболее интенсивные линии в спектрах КР лежат в области валентных колебаний связей CH, NH и OH.

***N*-формилметионин.** Первоначально, так же как и для Met, были определены

энергетические состояния трёх конформеров N-fMet (рис. 1) В отличие от Met разница энергий составляет  $\Delta E = E_{II} - E_I = 0,3$  и  $E = E_{III} - E_I = 15,5$  кДж/моль. Небольшое отличие вычисленных энергий конформеров II и III от I указывает на равную вероятность одновременного существования этих молекулярных структур в веществе.

В работе [4] была исследована стабильность 12 конформеров N-fMet, образующихся как за счёт относительного вращения групп COOH и NCO, так поворотов молекулярных фрагментов COOH и NCO относительно связей CC и CS. Учитывалось влияние на колебательные спектры всевозможных водородных связей, таких как O...HO, O...HN, O...HC и N...HC. Как и в нашем расчёте, наиболее стабильным оказался конформер I (рис. 1).

Для анализа влияния структуры на колебательные спектры, были предварительно проведены расчёты ИК и КР спектров для всех трёх конформеров N-fMet. Значения частот соответствующих спектров отличались незначительно и главным образом для низкочастотных колебаний, поэтому в таблице приведены колебания только для конформера I.

Ранее теоретические колебательные (ИК) спектры незаряженного N-fMet были представлены в работе [4], где был выполнен анализ лишь высокочастотной спектральной области (2900–3600 см<sup>-1</sup>) и в качестве экспериментальных частот были взяты частоты колебаний Met. Как и в работе [2], расчёт частот был выполнен в гармоническом приближении. В таблице и на рис. 2 (в) приведены результаты расчёта колебательных спектров N-fMet и дана интерпретация нормальных колебаний. Влияние ангармонизма имеет такой же характер, как и в случае Met. В высокочастотной области 2750–3550 см<sup>-1</sup> в отличие от Met вместо двух колебаний  $\nu(\text{NH}_2)$  проявляются колебания с частотами 3423 и 2760 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные колебания  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{CH})$  фрагмента NCO.

Для N-fMet число нормальных колебаний на шесть больше, чем для Met, четыре из которых имеют мало смешанные формы колебаний. Это колебание в области 1749 см<sup>-1</sup>, форма которого отвечает изменению длины связи C=O, и три колебания в низкочастотной области, которые характеризуют смещения молекулярного фрагмента NCO относительно других фрагментов N-fMet.

Два других колебания характеризуют валентные и деформационные колебания связей NH и OH, но их форма является смешанной с формами других колебаний, что влияет и на смещение частот колебаний по сравнению с частотами колебаний Met, и на интенсивность соответствующих полос по-

глощения. Так, смешение форм деформационных колебаний  $\beta(\text{OH})$  с формами валентных колебаний  $\beta(\text{CH}_2)$ ,  $\beta(\text{NH})$  (колебания 34, 35), как и смешение формы колебания  $\nu(\text{CO})$  с формой колебания  $\beta(\text{CH}_2)$  (колебания 32, 33) приводит к значительному возрастанию (в ~ 10 раз) интенсивности соответствующих полос поглощения по сравнению с Met. По той же причине наблюдается значительное увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям 18 и 19. В спектрах КР, как и для Met, наиболее интенсивные линии лежат в области валентных колебаний связей CH, NH и OH (колебания 50–60).

### Выводы

Расчёт нормальных колебаний с учётом механического ангармонизма улучшил согласие вычисленных и экспериментальных частот колебательных спектров Met и N-fMet для наиболее стабильных незаряженных конформеров, что позволило уточнить ранее выполненную интерпретацию колебательных спектров. Выполнена полная интерпретация N-fMet и проведён сравнительный анализ с колебательным спектром Met. Определено влияние фрагмента NCO незаряженного конформера N-fMet на смещение частот и интенсивности полос поглощения. Показано, что смешение форм деформационных колебаний  $\beta(\text{OH})$  и  $\nu(\text{CO})$  с формами валентных колебаний  $\beta(\text{CH}_2)$ ,  $\beta(\text{NH})$  для N-fMet приводит к значительному возрастанию (в ~ 10 раз) интенсивности соответствующих полос поглощения по сравнению с Met.

### Список литературы

1. Кадров Д.М., Алексеев И.Г., Тен Г.Н. Расчёт и интерпретация колебательного спектра изолированного метионина // Вопросы прикладной физики. – 2011. – Вып. 18. – С. 48–51.
2. Кадров Д.М., Алексеев И.Г., Тен Г.Н. Расчёт и интерпретация колебательного спектра изолированного N-формилметионина // Вопросы прикладной физики. – 2012. – Вып. 19. – С. 49–53.
3. Тен Г.Н., Кадров Д.М., Березин В.И. Стабильность и структура конформеров глицина, аланина и лейцина в изолированном состоянии и цвиттер-ионной форме // Вопросы прикладной физики. – 2010. – Вып. 17. – С. 42–44.
4. Das G., Mandal S. Ab initio-and density-functional studies of conformational behaviour of N-formylmethionine in gaseous phase // Chemical Papers. – 2014. – V. 68, № 11. – P. 1608–1620.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. – Gaussian Inc., Wallingford CT. 2009. – 394 p.
6. Gunasekaran S., Bright A., Devi TSR., Arunbalaji R., Anand G. Experimental and Semi-empirical computations of the vibrational spectra of Methionine, Homocysteine and Cysteine // Archives of Physics Research. – 2010. – V. 1. – P. 12–26.
7. Linder R., Seefeld K., Vavra A., Kleinermanns K. Gas phase infrared spectra of nanoromatic amino acids // Chem. Phys. Lett. – 2008. – V. 453. – P. 1–6.
8. Linder R., Nispel M., Häber T., Kleinermanns K. Gas-phase. FT-IR-spectra of natural amino acids // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 409. – P. 260–264.
9. Naganathappa M., Chaudhari A. Spectroscopic characterization of cysteine and methionine using density functional theory method // Astrophysics and Space Science. – 2015. – V. 357. – P. 2.