

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ORGANISCHER SELENVERBINDUNGEN

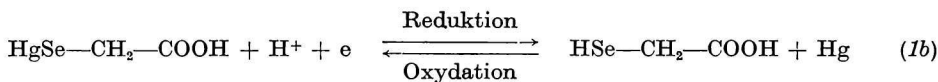
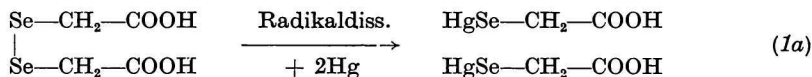
BENGT NYGÅRD

Forschungslaboratorium, Pharmacia, Uppsala, Schweden

Je popsáno oscilopolarografické chování sloučenin typu $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{Se}-\text{Se}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. Selenová analoga cystinu a cysteinu jsou srovnána s odpovídajícími sloučeninami síry.

Um neue Gesichtspunkte über das polarographische Verhalten gewisser Disulfide zu erhalten, sind polarographische Untersuchungen der entsprechenden Diselenverbindungen begonnen worden. Dabei stehen im Vordergrund Diselen-dicarbonensäuren vom Typus $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{Se}-\text{Se}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ mit $n = 1-4$ sowie α, α' -Diaminodiselen-dihydroacrylsäure (Selenocystin), die mit ihren analogen Schwefelverbindungen verglichen werden.

Als polarographisches Vorbild der organischen Diselenide dient Diselen-diessigsäure, die eingehend untersucht wurde [1]. Diese Verbindung gibt im ganzen pH-Bereich 1-12 gut ausgebildete kathodische Stufen. Die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale ist in Abb. 1 dargestellt. Folgender Elektrodenvorgang ist für die kathodische Reduktion an der Tropfelektrode massgebend:



Eine Radikaldissoziation (1a) ist der Durchtrittsreaktion vorgelagert. Die Reaktion (1b) ist reversibel. Eine direkte Reduktion der Diselenbindung zum entsprechenden Selenol ist ausgeschlossen. Eine vergleichbare Reaktion der Dithio-diessigsäure findet nicht statt, was auf einen entscheidenden Unterschied in der Brückenstabilität der Diselenid- und der Disulfidbindung hindeutet.

Um die reversiblen Eigenschaften des Systems (1b) zu beweisen, wurden zu diesen Untersuchungen auch die Wechselstrommethoden herangezogen. Mittels der oszillographischen Polarographie konnten die Reversibilitätserscheinungen der Diselenverbindungen an der Quecksilberelektrode bestätigt werden. Eine Auswahl der bisherigen Ergebnisse mit dem Polaroskop P 576 wird im Folgenden kurz erläutert.

Die studierten Verbindungen wurden mindestens bei drei verschiedenen pH-Werten mit Konzentrationen $5 \cdot 10^{-4}$ M und $1 \cdot 10^{-3}$ M der Depolarisatoren untersucht. Es wurde die strömende sowie die Tropfelektrode benutzt. Als Lösungsmittel diente 25 % Äthanol in Wasser und die Pufferkonzentrationen waren von der Größenordnung 0,5 M.

Aus den oszillopolarographischen Aufnahmen der Funktion $dE/dt = f_1(E)$ in Abb. 2 ist ersichtlich, wie die kathodischen und anodischen Einschnitte der Diselen-dipropionsäure bzw. Diselen-dibuttersäure auf dieselbe völlig reversible Elektrodenreaktion hinweisen. Im Einklang mit der Reversibilität ist der Befund gleicher Kurven unabhängig davon, ob man von der Diselenverbindung oder der entsprechenden Selenol (vermischt mit etwas Diselenid) ausgeht.

Ein komplizierteres Bild stellt das System Selenocystin—Selenocystein dar (Abb. 3 und 4). Die Ergebnisse lassen sich am besten im Vergleich zu den Oszillogrammen der entsprechenden Schwefelverbindungen diskutieren. Das oszillographische Verhalten von Cystin—Cystein ist erstmals von R. Pleticha [2] untersucht worden. Seiner Meinung nach verhält sich das System reversibel, was auf die Bildung eines Merkurosalzes an der Elektrode und dessen Reduktion zurückzuführen ist. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, trifft dieses für das Cystein bzw. Selenocystein ein, welche beide, abgesehen von den positiveren Einschnitten der letztgenannten Verbindung, analoge Oszillogramme aufweisen. Dagegen zeigt Abb. 4a—c deutlich, dass unter denselben pH-Bedingungen die S—S Brücke bei Cystin erst im alkalischen Gebiet so gelockert ist, dass sich Mer-

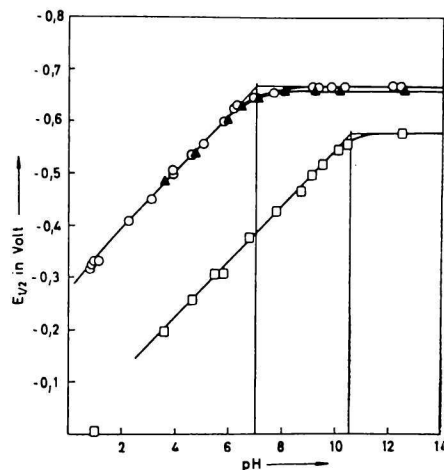


Abb. 1. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ vom pH der Lösung (Gleichspannungspolarographie).

○ $1 \cdot 10^{-3}$ M Diselen-diessigsäure
 ▲ $1 \cdot 10^{-3}$ M Merkuri-bis-selenoglykolsäure
 □ $1 \cdot 10^{-3}$ M Mercaptoessigsäure
 (nach D. L. Leussing und I. M. Kolt-hoff [6]).

kurzalzes an der Elektrode und dessen Reduktion zurückzuführen ist. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, trifft dieses für das Cystein bzw. Selenocystein ein, welche beide, abgesehen von den positiveren Einschnitten der letztgenannten Verbindung, analoge Oszillogramme aufweisen. Dagegen zeigt Abb. 4a—c deutlich, dass unter denselben pH-Bedingungen die S—S Brücke bei Cystin erst im alkalischen Gebiet so gelockert ist, dass sich Mer-

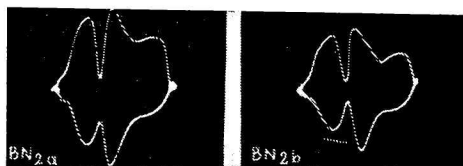


Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Diselencarbonsäuren. Strömende Elektrode.

a) Diselen-dipropionsäure: $5 \cdot 10^{-4}$ M; pH 9,6;
 b) Diselen-dibuttersäure: $1 \cdot 10^{-3}$ M; pH 9,6.

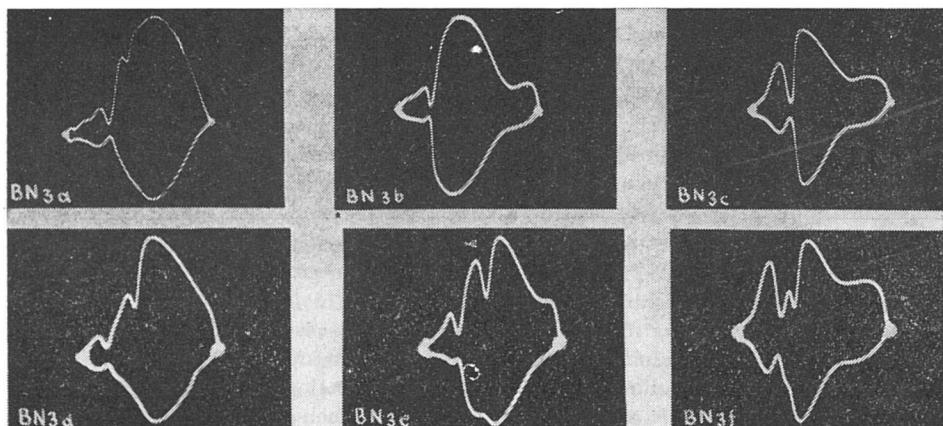


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Cystein und Selenocystein. Strömende Elektrode.

Cystein: $2 \cdot 10^{-3}$ M (a) pH 1,2; (b) pH 5,0; (c) pH 9,5.
 Selenocystein: $1 \cdot 10^{-3}$ M (d) pH 1,2; (e) pH 5,0; (f) pH 9,5.

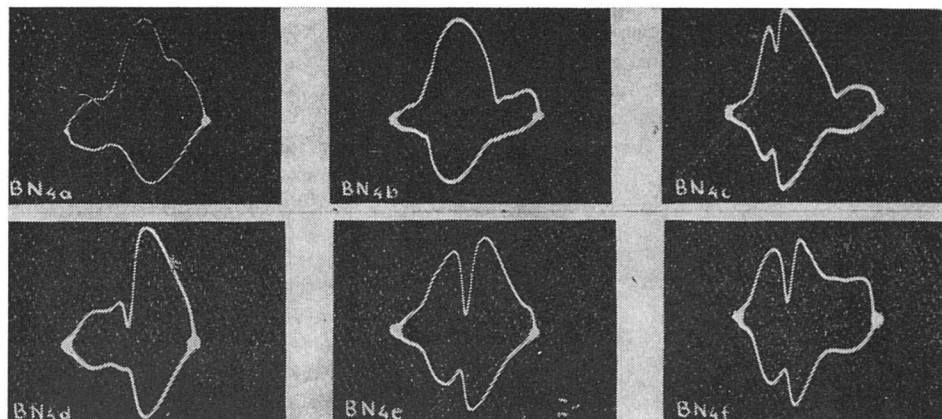


Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Cystin und Selenocystin. Strömende Elektrode.

Cystin: $1 \cdot 10^{-3}$ M (a) pH 1,2; (b) pH 5,0; (c) pH 9,5.

Selenocystin: $5 \cdot 10^{-4}$ M (d) pH 1,2; (e) pH 5,0; (f) pH 9,5.

kuroverbindungen bilden können, die auf entsprechende Weise schwach reversible Einschnitte geben können. Bei pH 9,5 sind die Q -Werte für Cystin und Cystein 0,30 bzw. 0,28. Somit ist das System Cystin—Quecksilber—Cystein, charakterisiert mit Hilfe der oszillopolarographischen Methode, als *beschränkt reversibel* anzusehen.

Die in Abb. 4d–f wiedergegebenen Oszillogramme von Selenocystin zeigen einen mit den nicht aminohaltigen Diseleniden (Abb. 2) analogen Verlauf. Die Stabilität der Se—Se Brücke ist auch hier im ganzen untersuchten pH-Bereich klein genug, um die Entstehung von reversibel auftretenden Merkuroverbindungen an der Quecksilberelektrode zu erlauben. Bei pH 1,2; 5,0 und 9,5 sind die entsprechenden Q -Werte 0,47; 0,49 und 0,36. Diese Reihe stimmt am besten mit den negativeren Einschnitten des Selenocysteins überein (0,39; 0,46 und 0,37). Zusätzlich treten beim Selenocystein positivere Einschnitte mit den Q -Werten 0,22; 0,26 und 0,27 auf, welche auf eine Folgereaktion zurückzuführen sind. Dabei bilden sich andere Quecksilberverbindungen (wahrscheinlich Merkuri-), die aber auch ein reversibles Verhalten aufweisen. Derartige Folgereaktionen kommen bei dem Selenocystin nicht zu Stande.

Es kann gefolgert werden, dass das Selenocystin—Quecksilber und Selenocystein im Gegensatz zu den entsprechenden Schwefelverbindungen ein *reversibles System* darstellt. Durch Nebenreaktionen, die nur bei dem Selenocystein auftreten, korrespondieren die Oszillogramme im oxydierten und reduzierten Zustand nicht ganz mit einander. Diese Befunde stehen im Einklang mit den durch die klassische Polarographie gewonnenen Ergebnissen.

Aus den zyklischen Disulfiden wurden die sog. Dithiolan-derivate [3, 4] studiert, die eine hohe Ringspannung [5] und damit eine im Vergleich zu den aliphatischen Disulfiden schwächere S—S Bindung besitzen. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung weisen die Dithiolanverbindungen ein den Diseleniden analoges Verhalten an der Tropfelektrode auf. Die Wechselstrommethoden eignen sich auch hier um die Reversibilitätsverhältnisse zu beweisen. Als Beispiel werden in Abb. 5 einige Oszillogramme der 1,2-Dithiolan-4-carbonsäure (I) und der 1,2-Dithiolan-3-carbonsäure (II) gezeigt, welche das reversible Verhalten im ganzen pH-Bereich beweisen:

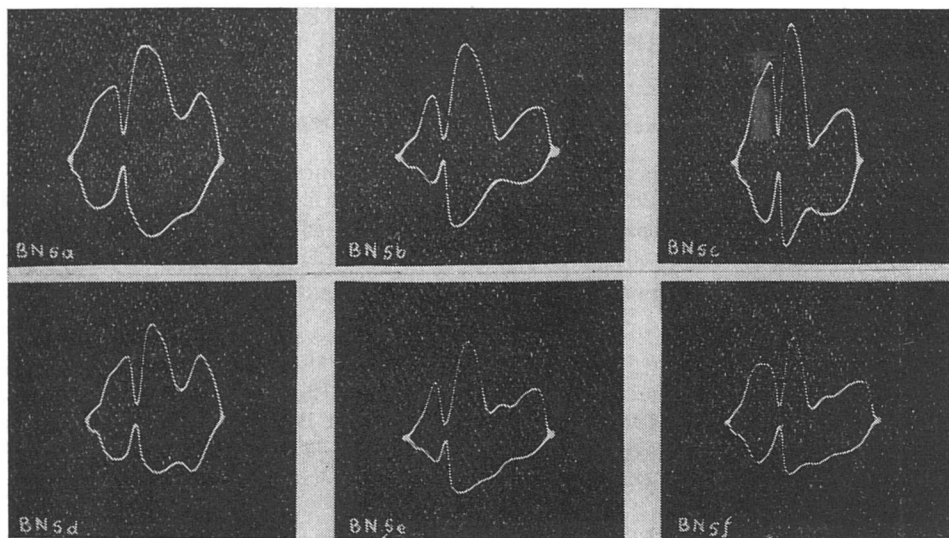
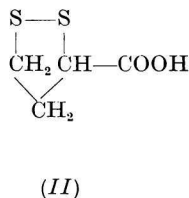
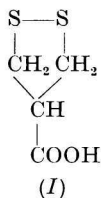


Abb. 5. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von 1,2-Dithiolan-carbonsäuren. Strömende Elektrode.
 1,2-Dithiolan-4-carbonsäure: $1 \cdot 10^{-3}$ M (a) pH 1,2; (b) pH 7,0; (c) pH 9,5.
 1,2-Dithiolan-3-carbonsäure: $1 \cdot 10^{-3}$ M (d) pH 1,2; (e) pH 5,0; (f) pH 9,5.

Bei Gleichspannungspolarogrammen dieser Verbindungen treten infolge der Anwesenheit von Carboxylgruppen Komplikationen auf, die scheinbar auf anderen Elektrodenprozessen (Folgereaktionen) beruhen, und die darum eine Beurteilung der Reversibilitätseigenschaften erschweren. Noch ausgeprägter kommt dieser Unterschied der Reversibilitätsergebnisse zwischen den klassischen und den Wechselstrommethoden bei den zyklischen fünfgliedrigen Verbindungen, die ein Schwefel- und ein Selenatom gleichzeitig enthalten, zum Ausdruck.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit der oszillographischen Polarographie kann man zusammenfassend feststellen, dass die Methode wesentliche Vorteile auf dem Gebiet der organischen Schwefel- und Selenchemie bietet. Elektrodenreaktionen, die von den verschiedenen Geschwindigkeiten der Polarisation der Elektrode in der klassischen und oszillographischen Polarographie abhängig sind, können in vielen Fällen oszillographisch besser beobachtet werden. Möglicherweise vorliegende reversible Prozesse können dadurch mit grösserer Sicherheit bestätigt werden.

Zusammenfassung

Es wird das oszillographische Verhalten der Verbindungen vom Typ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{Se}-\text{Se}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ studiert. Die Selenanaloga des Cy-

stins und Cysteins werden mit den ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen verglichen. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten Selenverbindungen im Unterschied zu den betreffenden Schwefelverbindungen reversible Einschnitte im ganzen pH-Bereich bieten.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА

БЕНГТ НЮГОРД

Исследовательская лаборатория, Фармация, Уппсала, Швеция

Изучается осциллополярографическое поведение соединений типа $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{Se}-\text{Se}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. Селеновые аналоги цистина и цистеина сравниваются с соответствующими им соединениями серы. Было установлено, что исследованные соединения селена в отличие от соответствующих соединений серы дают обратимые зубцы во всем диапазоне pH.

LITERATUR

1. Nygård B., Acta Chem. Scand. 15, 1039 (1961). — 2. Pleticha R., Proc. I. int. polarogr. Congress, Prague 1952, III, 534. — 3. Nygård B., Schotte L., Acta Chem. Scand. 10, 469 (1956). — 4. Nygård B., in Vorbereitung. — 5. Schotte L., Arkiv Kemi 9, 441 (1956). — 6. Leussing D. L., Kolthoff I. M., J. Electrochem. Soc. 100, 334 (1953).

Dr. Bengt Nygård, AB Pharmacia, Uppsala, Schweden.