

ÜBER DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER STRUKTUR UND DEM OSZILLOPOLAROGRAPHISCHEN VERHALTEN EINIGER AMINOSÄUREN UND PEPTIDEN

DUŠAN KALÁB

„Bioveta“, Nationalunternehmen, Forschungsabteilung, Ivanovice in Haná

Jsou popsány některé vztahy mezi strukturou, fyzikálně-chemickými vlastnostmi a kapacitními účinky řady aminokyselin a peptidů při oscilografické polarografii střídavým proudem.

Es werden die Beziehungen zwischen der Struktur, dem oszillopolarographischen Verhalten und einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Reihe von Aminosäuren und Peptiden besprochen.

Experimenteller Teil

Die oszillopolarographischen Kurven der Funktion $dE/dt = f_1(E)$ wurden mit dem Polaroskop P 524 bei Anwendung der Quecksilbertropfelektrode verfolgt. Als Grundlösung wurde 12 M-NaOH benützt, denn manche Verbindungen, die unter den üblichen Bedingungen keinen Einschnitt geben, kommen deutlich zum Ausdruck, wenn man eine stark konzentrierte Grundlösung in welchem sie wenig löslich sind benützt [1].

Ergebnisse

Zuerst wurde das oszillopolarographische Verhalten des Phenylalanins und Tyrosins verglichen (Abb. 1a, b). Gegen Phenylalanin gibt Tyrosin praktisch keinen Kapazitätseffekt, was mit der Anwesenheit der OH-Polargruppe zusammenhängt und stimmt mit den chromatographischen R_F -Werten überein. Ähnlich wie Tyrosin reagiert oszillopolarographisch auch DOPA (Tabelle 1).

Aus den isomeren Aminosäuren bei gleicher molarer Konzentration äussern sich die normalen Aminosäuren Norleucin und Norvalin durch wesentlich stärkeren Kapazitätseffekt als die *iso*-Aminosäuren Leucin, Isoleucin und Valin (Abb. 1c–f). Gleichfalls erreicht das Potential des Desorptionseinschnittes bei normalen Aminosäuren negativere Werte als bei verzweigten Aminosäuren. Die beschriebenen Erscheinungen sind bei den Aminosäuren mit 6 Kohlenstoffatomen mehr ausgeprägt als bei den, die 5 Kohlenstoffatomen enthalten (Tabelle 1).

Im Vergleich mit den Monoaminosäuren bieten die homologischen Diaminosäuren Lysin, Ornithin usw. im Gebiet der Adsorption einigermassen niedrigeren Wert der Ableitung dE/dt . Ihre Desorptionspotentiale werden jedoch zu negativeren Werten verschoben.

Durch starken Kapazitätseffekt äussern sich dagegen die aliphatischen Diamine Kadaserin und Putrescin (Tabelle 1).

Einige Aminosäuren, die normal keinen Kapazitätseinschnitt bieten, äussern sich durch Einschnitte, falls sie Peptide bilden [2], wie z. B. Alanyl-alanin und Glycyl-tyrosin oder β -Alanyl-histidin. Sehr starke Kapazitätseffekte bietet das Tripeptid Prolyl-leucyl-glycinamid (Abb. 1g) mit 13 Kohlenstoffatomen in der Kette.

Tabelle 1

Verbindung 10 ⁻² M Konz.	Q	R _F		Höhe der Ableitung	Anzahl der Atomen		Wasser- löslich- keit (3)	Ad- sorbier- barkeit (4)	pI	ΔH ₁ ^o	ΔH ₂ ^o	Dielekt. Inkrement (Debye/Mol)
		(1)	(2)		(kal/Mol) (5)							
Phenylalanin	0,75	0,68	0,86	100	9	1	2,96	62,5	5,48	—	—	—
Tyrosin	—	0,45	0,63	—	9	1	—	—	5,66	—	—	—
DOPA	—	0,24	—	—	9	1	—	—	—	—	—	—
ε-Aminokapronsäure	0,83	0,56	0,88	100	6	1	—	—	7,59	—	10—12 000	77,0
Norleucin	0,73	0,75	0,86	89	6	1	—	—	6,08	528	10 926	—
Leucin	0,70	0,73	0,85	81	6	1	2,19	7,7	5,98	382	10 814	25,0
Isoleucin	0,65	0,72	0,85	66	6	1	—	—	6,02	264	10 747	—
Norvalin	0,62	0,65	0,81	51	5	1	—	—	6,04	487	10 834	22,6
Valin	0,45	0,59	0,79	35	5	1	8,85	3,2	5,96	59	10 647	25,0
Lysin	0,80	0,14	0,80	66	6	2	leicht	—	9,74	—	10—12 000	57,5
Ornithin	0,81	0,15	0,78	46	5	2	leicht	—	9,70	—	—	51,0
Arginin	0,82	0,19	0,88	43	6	4	leicht	40,4	10,76	—	12—13 000	62,0
Citrullin	0,85	0,25	0,72	46	6	3	leicht	—	—	—	—	—
Putrescin	0,85	0,27	0,93	59	4	2	—	—	—	—	—	—
Kadaverin	0,90	0,28	0,93	97	5	2	—	—	—	—	—	—
Glycyl-glycin	—	—	0,54	—	4	2	—	—	5,60	—	—	70,0
Alanyl-glycin (6)	—	—	0,65	—	5	2	—	—	5,64	—	—	—
Alanyl-alanin	0,59	—	0,81	50	6	2	—	—	5,79	—	—	—
Prolyl-leucyl-glycinamid (10 ⁻³ M)	0,86	—	—	57	13	4	—	—	—	—	—	—

Erleuterungen: (1) n-Butanol—Essigsäure—Wasser (4 : 1 : 1); (2) Phenol + NH₃; (3) Gewicht. % bei + 25 °C; (4) ml der 0,5 % wässer. Lösung/g der akt. Kohle; (5) Ionisationswärmen für Karboxyl (ΔH₁^o) und Ammonium (ΔH₂^o) Gruppe nach [3]; (6) Andeutung des Kapazitätseffektes.

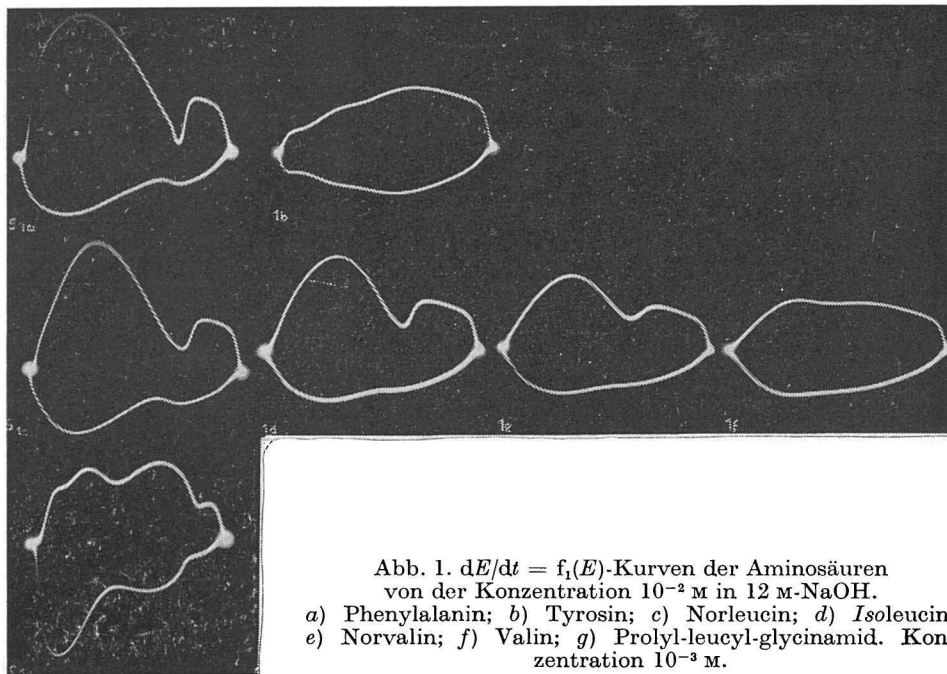


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven der Aminosäuren von der Konzentration 10^{-2} M in 12 M-NaOH.
 a) Phenylalanin; b) Tyrosin; c) Norleucin; d) Isoleucin;
 e) Norvalin; f) Valin; g) Prolyl-leucyl-glycinamid. Konzentration 10^{-3} M.

Diskussion der Ergebnisse

Die Höhe der Ableitung der verfolgten Aminosäuren und Peptide im Gebiet der Adsorption an der Elektrode (bei gleichem Potential gemessen) wächst unter den beschriebenen Versuchsbedingungen mit der Länge der Kohlenstoffkette oder mit der Anwesenheit des Benzenkernes in ihren Molekülen z. B. bei Aminosäuren in der Reihe: Norvalin, Norleucin, Phenylalanin oder bei den Peptiden: Alanyl-glycin, Alanyl-alanin und Prolyl-leucyl-glycinamid. Dem entsprechen auch höhere R_F -Werte bei der Papierchromatographie. Die Höhe der Ableitung und den Q -Wert des Desorptionseinschnittes unterdrückt wesentlich die Verzweigung der Kohlenstoffkette der *iso*-Aminosäuren wie z. B. bei Leucin oder bei der Valingruppe. Dem entspricht auch die Herabsetzung der chromatographischen R_F -Werte. Die Literaturangaben über die Wasserlöslichkeit, Adsorbierbarkeit auf der aktiven Kohle und Ionisationswärmen der verfolgten isomeren Aminosäuren stimmen mit oszillographischen Resultaten überein. Zum ähnlichen Schluss bei isomeren aliphatischen Alkoholen ist auch R. Kalvoda [1] gekommen. Bedeutend grösserer Kapazitätseffekt der ϵ -Aminokapronsäure gegenüber Norleucin wird wahrscheinlich durch Verlängerung der normalen Kohlenstoffkette mit praktisch nicht ionisierter ϵ -NH₂-Gruppe verursacht. Verhältnismässig niedrigere Werte der Ableitung im Gebiete der Adsorption, die bei stark basischen Diaminosäuren wie Lysin, Ornithin usw. festgestellt wurden, hängen wahrscheinlich mit der grösseren Wasserlöslichkeit, hohen pH-Werten und dielektrischen Inkrementen zusammen. Von den verfolgten Peptiden geben den Kapazitätseffekt bloß jene, deren Molekül mehr als 4 Kohlenstoffatome enthält. Mit wachsender Länge der Kohlenstoffkette bei Peptiden steigen ebenfalls auch ihre Q -Werte des kathodischen Einschnittes in der NaOH-Lösung. Dem entsprechen auch höhere chromatographische R_F -Werte (Tabelle 1).

Zusammenfassung

Es wurden Beziehungen zwischen der Struktur, dem oszillographischen Verhalten und einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Reihe von Aminosäuren und Peptiden besprochen.

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

ДУШАН КАЛАБ

«Биовета», нац. предпр., Исследовательское отделение, Ивановице на Гане

Описываются некоторые взаимоотношения между строением, физико-химическими свойствами и емкостными эффектами ряда аминокислот и пептидов при осциллографической полярографии с переменным током.

LITERATUR

1. Kalvoda R., Collection 25, 3071 (1960). — 2. Waltschewa L. W., Private Mitteilung. — 3. Neurath H., Bailey K., *The Proteins*, New York 1953.

Prom. chemik Dušan Kaláb, Ivanovice na Hané, Výzkumné pracoviště, n. p., Bioveta.