Štruktúra kyseliny asparagovej a glutamínovej

BLAHOSLAV STEHLÍK a NAĎA LIŠKOVÁ

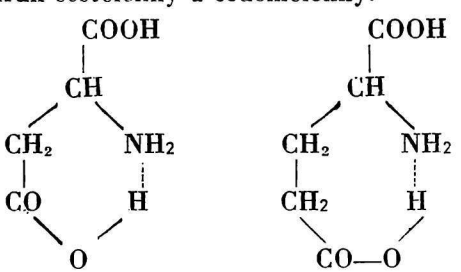
J. Wyman Jr.[1]) pozoroval, že u roztokov aminokyselín rastie dielektrická konštanta D lineárne s ich koncentráciou C. Dielektrický inkrement $\delta = dD/dC$, ktorý súvisí s dipólovým momentom rozpustených molekúl, závisí v podstate iba na počte uhlíkových atómov, ktoré oddeľujú karboxyl od amínovej skupiny, a to tak, že s týmto počtom rastie. Pretože kyselina asparagová i glutamínová majú hodnoty δ podobné ako α-aminokarbonové kyseliny, usudzuje G. Devoto,[2]) že majú analogickú formu obojakého iónu, teda napr. $HOOC.CH_2.NH_3^+.COO^-$.

Na túto formu usudzujú tiež J. T. Edsall a A. A. Blanchard[3]), ako aj A. Neuberger[4]) složitými úvahami o disociačných konštantách kyselín a ich ésterov.

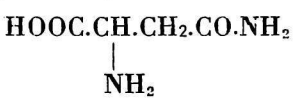
Keď sa u glycínu a alanínu dokázala osmometrickou metódou[5]) forma klasického vzorca, preskúmala sa ďalej i kyselina asparagová a glutamínová.

Výsledky merania.

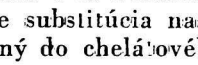
Obidve kyseliny majú trstinové číslo pre butanol 4, pre etanol 5. Keď odrátame 2 alkoholy, ktoré sa adujú k 2 amínovým vodíkom, potom zvyšky 2 a 3 súhlasia s polovinou trstinových čísel 4 a 6, ktoré zistil A. Tkáč[6]) u kyseliny jantarovej pre tie isté alkoholy. Vidno, že u obidvoch aminokarbonových kyselín sa alkoholy koordinujú iba k jednému karboxylovému vodíku. Druhý karboxylový vodík nemá schopnosť koordinovať alkoholy, je preto zrejme zatvorený to chelátového kruhu k amínovému dusíku. Keď ani u glycínu, ani u dl-alanínu niet chelátového kruhu, ukazuje sa, že priestorové podmienky nedovoľujú kruh päťčlenný, dovoľujú však kruh šesťčlenný a sedemčlenný:



Túto predstavu potvrdzuje meranie s asparagínom



Pokus s acetamidom ukázal, že k amidovej skupine sa aduje 1 alkohol, lebo jeden z vodíkov viazaných k dusíku je mezohydricky tautomérny, na čo upozornil už L. Hunter:[7])



Asparagín má trstinové číslo pre butanol 5. K amidovej skupine sa aduje 1 alkohol ako u acetamidu, ku karboxylu 2 ako u kyseliny jantárovej a k amínovej skupine 2 ako všeobecne u aminokyselín. Premena kyseliny asparagovej na asparagín je spojená so zvýšením trstinového čísla o 1. Pretože sa k amidovej skupine aduje 1 alkohol, vidno, že substitúcia nastala na tom karboxyle, ktorého vodík bol zatvorený do chelátového kruhu a nekoordinoval alkoholy.

Voľný polárne kladný vodík amidovej skupiny v asparagíne netvorí mostík k amínovému dusíku, nakoľko mostík NHO, ktorý sa tvorí ku kyslíku rozpúšťadla, je silnejší ako mostík NHN, čo sa ukázalo už pri štúdiu aloxánu.[8])

Prehľad meraní ukazuje tab. I.

Tabuľka I.

Trstinové čísla.

m	A	m	B	A:B	X
2/3	butanol	1/30	kys. asparagová	4:20	4
1	etanol	1/30	kys. asparagová	5:30	5
2/3	butanol	1/20	kys. glutamínová	3:10	4
1	etanol	1/20	kys. glutamínová	5:20	5
1/2	butanol	1/10	asparagín	5:5	
1/2	butanol	1/4	acetamid	1:2	1
2	metanol	1/4	acetamid	1:8	1

Diskusia.

Keď dipólový moment aminokyseliny závisí na vzdialenosti ťažiska kladných nábojov, ležiaceho pri karboxylovom vodíku, od ťažiska záporných nábojov, ležiacich pri dusíku, a keď karboxylový vodík, ktorý tvorí intramolekulový mostík k dusíku, nemá podstatný vplyv, dá sa ľahko pochopiť Devotovo pozorovanie, že kyselina asparagová i glutamínová majú podobný dipólový moment ako α-aminomonokarbonové kyseliny. Treba však pripomenúť, že Devotovo

Tabuľka II.

Dielektrické inkrementy.

	Dev.	Wym. McM.
glycín	26,4	22,6
α-alanín	27,7	23,6
kyselina glutamínová	27,8	—
kyselina asparagová	26	—
β-alanín	35	34,6
kys. β-aminomaslová	36	32,4

porovnávanie dielektrických inkrementov (tab. II.) stráca na svojej presvedčivosti, keď pre monokarbonové kyseliny použijeme hodnoty, ktoré namerali J. Wyman Jr. a T. L. Mc Meekin.[9]) Rozdiel dielektrických inkrementov pre kyselinu asparagovú a glycín 27,8—22,6 = 5,2 je totiž väčší ako pre kyselinu β-aminomaslovú a kyselinu asparagovú 32,4—27,8=4,6.

Aby sa vysvetlila zmena optickej aktivity kyseliny asparagovej a glutamínovej z pravotočivosti na ľavotočivosť alebo pridaním zásady, na čo prvý raz upozornil A. Becher,[10]) alebo zohriatím roztoku nad 75°C, čo zistila E. P. Cook,[11]) vyslovil J. K. Wood[12]) názor, že tieto kyseliny majú formu vnútornej soli, ktorú si však vtedy, keď nebol ešte známy vodíkový mostík, nemohol, pravdaže, predstaviť správnym spôsobom. Osmometrický dôkaz chelátového kruhu obnovuje starú Woodovu myšlienku, dávajúc jeho vnútornej soli iba modernú formu.

Súhrn.

Kyselina asparagová i glutamínová majú formu vnútornej soli so šesťčlenným či sedemčlenným chelátovým kruhom.

Došlo 18. januára 1950.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

Summary.

B. Stehlík and N. Lišková: *Structure of aspartic and glutaminic acids.*

By the osmometric method using a rush membrane has been ascertained that both acids have the form of an inner salt which

in the carboxyl hydrogene is closed to the nitrogen atom by a chelate ring with six or seven members respectively.

Received January 18. 1950.

Institute of Physical Chemistry,
Slovak Technical University,
Bratislava.

Literatúra:

1. *J. Wyman Jr.*, Chem. Rev. *19*, 213 (1936).
2. *G. Devoto*, Gazz. Chim. Ital. *60*, 520 (1930); *61*, 897 (1931): *63*, 50 (1933): *64*, 76 (1934).
3. *J. T. Edsall — A. A. Blanchard*, J. Amer. Chem. Soc. *55*, 2337 (1933).
4. *A. Neuberger*, Biochem. J. *30*, 2085 (1936).
5. *B. Stehlík — A. Tkáč — N. Lišková*, Chem. zvesti *4*, 53. (1950).
6. *A. Tkáč*, Chem. listy *42*, 169 (1948).
7. *L. Hunter*, J. Chem. Soc. *1945*, 806.
8. *B. Stehlík*, Chem. zvesti 3, *325* (1949).
9. *J. Wyman Jr. — T. L. McMeekin*, J. Amer. Chem. Soc. *55*, 8 (1933).
10. *A. Becher*, Ber. *14*, 1028 (1881).
11. *E. P. Cook*, Ber. *30*, 296 (1897).
12. *J. K. Wood*, J. Chem. Soc. *105*, 1988 (1914).

Osmometrická štúdia kyslého fluoridu amónneho

BLAHOSLAV STEHLÍK a MIROSLAV LIŠKA

Najjednoduchším príkladom vodíkového mostíka je komplexný anión kyslých fluoridov $(FHF)^-$. Pôvodný názor W. M. Latimera a W. H. Rodebusha,[1]) založený na oktetovej teórii, podľa ktorého sa F^- viaže k HF voľným elektrónovým párom a má štruktúru

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: H :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:,$$

sa už teraz opustil, lebo vodík ,ktorý má iba jeden stály elektrónový okruh, môže, ako upozornil L. Pauling,[2]) tvoriť iba jednu kovalentnú väzbu.

Pretože polovičná vzdialenosť obidvoch F v NH_4HF_2 je podľa röntgenometrického výskumu L. Helmholza a Roycra[3]) 1,16 A a leží teda medzi hodnotou 1,33 A, nameranou pre polomer F^- v iónovej mriežke KF a hodnotou 0,72 A, nameranou pre kovalentne viazaný F vo fluóre, vidno, že ide o iónový komplex, ktorý vplyvom polarizačného účinku H^+ na F^- rezonuje s kovalentnými formami:

$$:\underset{\cdot\cdot}{F}: H \quad F \longleftrightarrow F \quad H^+F^- \longleftrightarrow F^- H :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}:$$