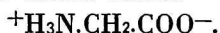


Molekulová štruktúra glycínu a dl-alanínu

BLAHOŠLAV STEHLÍK, ALEXANDER TKÁČ a NAĎA LIŠKOVÁ

E. Q. Adams¹⁾, neskoršie P. Pfeifer²⁾ a súčasne s ním N. Bjerrum³⁾ vyslovili názor, že aminokyseliny majú formu obojakých iónov. Napr. glycínu pripisujú miesto klasického vzorca formu



Za najjasnejšie potvrdenie tohto názoru sa všeobecne pokladajú pozorovania Ramanovho a infračerveného spektra.

J. T. Edsall⁴⁾ pozoroval, že u monoaminomonokarbových kyselín i u sodných solí karbových kyselín sa v Ramanovom spektre prejavuje absorpcia charakteristická pre karbonylovú skupinu pri 1400 cm^{-1} , zatiaľ čo karbové kyseliny a hydrochloridy aminokyselín absorbujú pri 1720 cm^{-1} . Z toho usudzuje, že karboxyl aminokyseliny je ionizovaný a že molekula je teda obojakým iónom.

Primárne amíny absorbujú podľa K. W. F. Kohlrusch⁵⁾ v dvoch čiarach pri 3313 a 3367 cm^{-1} a podobné čiary pri 3328 a 3408 cm^{-1} sú podľa L. Kahovca a K. W. F. Kohlrusch⁶⁾ aj vo spektre etylésteru glycínu. Pretože v tejto oblasti spektra podľa J. T. Edsalla⁷⁾ neabsorbujú ani hydrochloridy primárnych amínov, a podľa R. Anantha Krishna⁸⁾ ani glycín, považuje J. T. Edsall⁹⁾ amínovú skupinu za ionizovanú a teda molekulu za obojaký ión.

Taktiež v infračervenom spektre absorbujú podľa R. Freymanna, M. Freymanna a P. Rumfa¹⁰⁾ pri 3300 cm^{-1} amíny aj sodná soľ glycínu, neabsorbuje však ani hydrochlorid amínu, ani glycín.

Náhľady na štruktúru aminokyselín odvodené zo spektroskopických pozorovaní prekontrolujeme teraz osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany. Vopred si shánime potrebné

s k ú s e n o s t i.

1. Kyselina octová má podľa A. Tkáč¹¹⁾ trstinové číslo 1 a 2, propionová iba 1. Vplyvom substituentov sa polarita karboxylového vodíka môže zvýšiť. Napr. u kyseliny trichlóroctovej sa ku karboxylovému vodíku koordinujú 1, 2, 3 alkoholy.

2. Pokusom s chloridom sodným zistil J. Janok¹²⁾, že trstinové číslo iónu Na⁺ pre butanol je 4. To isté číslo má aj octan sodný. K aniónu karbonovej kyseliny sa teda alkoholy neadujú.

3. Monometylamín má trstinové čísla 0, podobne ako čpavok.¹³⁾

4. Vo smesiach metylamínu s kyselinou chlorovodíkovou indikuje trstinová blana dve molekulové slúčeniny: normálny hydrochlorid s pomerom 1 : 1 a anomálny s pomerom 3 : 1.

5. Normálny hydrochlorid metylamínu má trstinové číslo pre butanol 2, podobne ako ión NH₄⁺¹³⁾. Vo skupine —NH₂ nie sú si všetky vodíky rovnocenné. Jeden z nich, ku ktorému sa koordinujú 2 butanoly, treba považovať za vodíkový ión koordinovaný k aminovému dusíku.

6. Anomálny hydrochlorid metylamínu má trstinové číslo pre butanol tiež 2. To znamená, že sa butanolom rozrušuje. Mostík NHN sa nahrádza stálejším mostíkom NHO.

Pri pokusoch s glycínom a dl-alanínom sa našly tieto

v ý s l e d k y

1. Glycín má trstinové číslo 3 pre butanol, 4 pre etanol i propanol a 5 pre metanol. Keď sa k 2 aminovým vodíkom aduje po jednom alkohole, koordinujú sa ku karboxylovému vodíku 1, 2, 3 podobne, ako to bolo u kyseliny trichlóroctovej. Keď karboxyl zvyšuje polaritu aminových vodíkov, potom aj obrátene aminová skupina zvyšuje polaritu karboxylu. Na kyslosti glycínu sa to, pravda, neprejavuje, lebo vodíkové ióny, ktoré sa odštiepujú od karboxylu, viažu sa čiastočne k aminovej skupine.

Alanín má trstinové číslo pre butanol tiež 3, avšak pre metanol iba 4. To súvisí s úbytkom polaritu karboxylového vodíka v homologickom rade kyselín.

Trstinové čísla oboidvoch aminokyselín sme vysvetľovali za predpokladu, že platí klasický vzorec. Keby mali aminokyseliny formu obojakého iónu, potom by sa k vodíku, viazanému na aminový dusík, koordinovaly butanoly 2 (tak ako u hydrochloridu metylamínu) a trstinové číslo oboidvoch aminokyselín pre butanol bolo by 4. Nájdené číslo 3 nasvedčuje, že forma obojakého iónu je nepravdepodobná.

2. Vo smesiach glycínu s kyselinou chlorovodíkovou sa indikujú dve molekulové slúčeniny, a to v pomeroch 1 : 1 a 4 : 1. Okrem normálneho hydrochloridu sa prejavuje i anomálny.

Podobne aj vo smesiach alanínu s kyselinou chlorovodíkovou sa indikujú dve molekulové slúčeniny, a to v pomeroch 1 : 1 a 3 : 1.

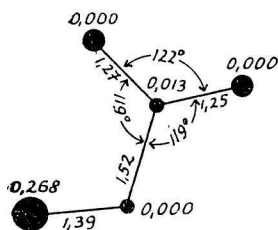
Vo smesiach s kyselinou chlorovodíkovou sa chovajú aminokyseliny podobne ako amíny. To je presvedčivým dôkazom, že obsahujú aminovú skupinu a nie sú teda obojakými iónmi. Skupi-

na $-\text{NH}_3^+$, ktorá sa s aminovými skupinami iných molekúl spojuje na anomálny hydrochlorid, tvorí sa zrejme až po pridaní kyseliny chlorovodíkovej.

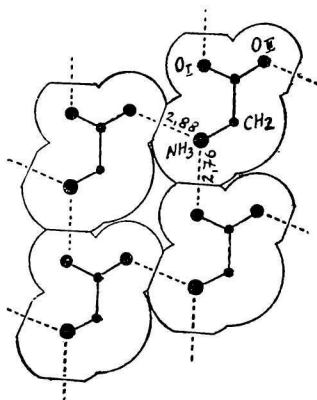
3. Normálny hydrochlorid alanínu má pre butanol trstinové číslo 5, t. j. o 2 väčšie, ako samotný alanín. K H^+ viazanému na aminový dusík v aminokyseline sa koordinujú naozaj 2 butanoly, ako sme sub 1. uviedli. Tým sa opäť potvrdzuje, že alanín má formu klasického vzorca.

Keby bol obojakým iónom, potom by jeho premena na hydrochlorid znamenala vznik karboxylu, pričom by sa trstinové číslo zväčšilo iba o 1. Pozorované zväčšenie o 2 vyvracia predpoklad obojakého iónu.

4. Anomálny hydrochlorid glycínu má pre butanol trstinové číslo 14, anomálny hydrochlorid alanínu 11. Anomálne hydrochloridy aminokyselín sa butanolom rozkladajú podobne ako ano-



Obraz 1.



Obraz 2.

málne hydrochloridy aminov. Nájdené trstinové čísla poukazujú na smes aminokyseliny a jej hydrochloridu:

$$14 = 3 \times 3 + 1 \times 5,$$

$$11 = 2 \times 3 + 1 \times 5.$$

5. Sodná soľ glycínu má pre butanol trstinové číslo 4. K aniónu sa butanol neaduje. Polarita aminových vodíkov teda zmizne, keď od karboxylu oddisociuje vodík. Sub 1 spomenuté vzájomné ovplyvňovanie sa vodíka karboxylového a vodíkov aminových sa tým potvrdzuje.

Diskusia.

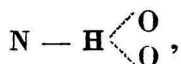
Kryštalovú štruktúru glycínu preskúmali G. Albrecht a R. B. Corey¹⁴). Obr. 1 naznačuje štruktúru molekuly so zistenými vzdialenosťami atómov vyjadrenými v Å a so zistenými valenč-

nými uhlami. Atómy vodíka nie sú, pravda, naznačené, nakoľko sa nedajú röntgenovými lúčmi zbrať. Molekula je položená tak, že kyslíky a α -uhlík ležia v nárysni. Zvyšné dva atómy sú zdvihnuté nad nárysňu do výšky, ktorá je pri nich uvedená v Å.

Obr. 2 ukazuje usporiadanie molekúl v kryštálovej vrstve. Vidno, že stisnutie molekúl je určené van der Waalsovými polomermi radikálov s výnimkou vzdialenosti dusíka od kyslíka susedných molekúl. Tieto vzdialenosti sú skrátene vplyvom tvorenia sa intermolekulového vodíkového mostíka NHO.

Podobný stavebný princíp v kryštálovej štruktúre dl-alanínu zistili röntgenometricky H. A. Levy a R. Corey.¹⁵⁾

U glycínu predpokladajú autori formu obojakého iónu a vyslovujú názor, že jeden z atómov skupiny —NH_3^+ sa priťahuje k dvom kyslíkom za vzniku rozoklaného vodíkového mostíka

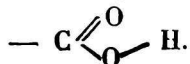


ktorý v kryštálových štruktúrach nie je zvyčajný, lebo koordinačné číslo vodíka sa podľa L. Paulinga¹⁶⁾ všeobecne obmedzuje na 2.

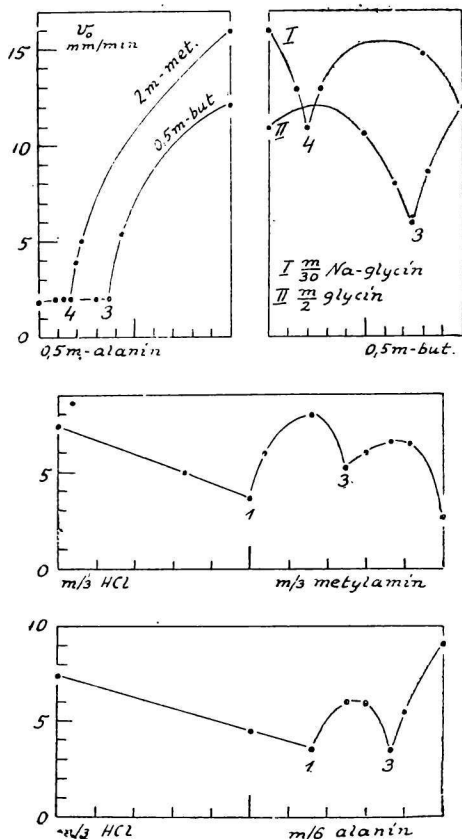
Osmometrický výskum glycínu a alanínu prináša nový pohľad na ich kryštálovú štruktúru. Keď glycín nemá formu obojakého iónu, ale formu klasického vzorca, v ktorom sú aminové vodíky kladne polárne, dajú sa skrátene vzdialenosti medzi dusíkom a dvoma kyslíkmi susedných molekúl vysvetliť ako dva vodíkové mostíky tvorené dvoma vodíkmi aminovými. Nakoľko obidva kyslíky nie sú si funkčne rovnocenné, stáva sa samozrejším, že ich vzdialenosti od dusíka nie sú rovnaké. Súčasne sa stáva pochopiteľným aj zdvihnutie dusíka nad nárysňu obr. 1. Vyžaduje si to totiž zvyčajné ihlanovité usporiadanie valencií trojmocného dusíka.

Zostáva ešte otázka, kam sa umiesti karboxylový kyslík. Pokusy s kyselinou asparagovou a glutamínovou¹⁷⁾ ukázaly, že karboxylový vodík sa v nich zatvára do šesťčlenného či sedemčlenného chelátového kruhu k dusíku, ktorý leží na uhlíku β či γ . U glycínu sa chelátový kruh netvorí, lebo vzdialenosti atómov a ich valenčné uhly nedovolia vytvoriť tu kruh päťčlenný. Karboxylový vodík sa dusíka síce nedotýka, avšak sa k nemu priťahuje.

S priestorovým umiestením karboxylového vodíka súvisí ako sa zdá aj charakteristická absorpcia karboxylovej skupiny v Ramanovom spektre. V karboxylovej kyseline je hydroxyl položený do polohy cis vzhľadom ku karboxylovému kyslíku:



Tak je to aj u chloridu aminokyseliny, lebo vznikom —NH_3 zruší sa priťahovanie vodíka k dusíku. Kmitanie karboxylovej skupiny je potom v obidvoch látkach rovnaké. U aminokyseliny sa však karboxylový vodík priťahuje k dusíku a tým sa kmitanie karboxylovej skupiny pozmení podobne ako pri disociácii karboxylu.



Obraz 3.

Príčinou podobnosti absorpcie, charakteristickej pre amínovú skupinu u amínov a u etylésteru glycínu je, že amínové vodíky nie sú polárne. Naproti tomu u glycínu sa vplyvom karboxylového vodíka vzbudí polarita amínových vodíkov a spektrum sa pozmení. Podobne je to aj u hydrochloridu metylamínu, u ktorého polarita amínových vodíkov nie je síce ešte taká veľká, aby sa prejavila osmometricky, možno však určitú jej mieru predpokladať, lebo u hydrochloridu anilínu¹⁸⁾ vplyvom zosilujúceho účinku fenylu sa prejavila aj osmometricky.

P o k u s n á č a s ť .

Výsledky meraní sú uvedené v tabuľke. Sú tu uvedené koncentrácie použitých roztokov, ich objemový pomer vo smesi charakterizovanej priesečkom v osmometrickom diagrame a napokon nájdené trstinové čísla. Diagramy najdôležitejších pokusov č. 4, 10, 11, 12, 14 a 18 sú na obr. 3.

Č.	m A	m B	A:B	X
1	½ butanol	1/8 octan sodný	4:4	4
2	1 metanol	1 metylamín	—	0
3	½ butanol	1	—	0
4	⅓ metylamín	1/3 HCl	1:1 3:1	1 3
5	½ butanol	1/6 metylamín.HCl	2:3	2
6	½ butanol	1/21 (methylamín) ₃ .HCl	4:21	2
7	1 metanol	1 glycín	5:1	5
8	1 etanol	1	4:1	4
9	1 propanol	1	4:1	2
10	½ butanol	½	3:1	3
11	2 metanol	1/10 alanín	4:20	4
12	½ butanol	1/10 alanín	3:5	3
13	⅓ glycín	⅓ HCl	1:1 4:1	1 4
14	⅓ alanín	⅓ HCl	2:1 6:1	1 3
15	½ butanol	1/9 alanín.HCl	10:9	5
16	½ butanol	1/15 (glycín) ₄ .HCl	28:15	14
17	½ butanol	1/12 (alanín) ₃ .HCl	11:6	11
18	½ butanol	1/30 Na-glycín	4:15	4
19	½ butanol	1/30 Na-alanín	4:15	4

S ú h r n .

Rozličné osmometrické merania (najmä indikácia anomálneho hydrochloridu) ukazujú, že ani glycín ani dl-alanín nemá formu obojakého iónu, ale formu klasického vzorca so silne polárnymi aminovými vodíkmi. Osmometrické pozorovanie nie je v rozpore

pozorovaním spektroskopickým; popiera iba jeho vysvetlenie. Diskusii sa podrobilo aj vysvetlenie kryštálovej štruktúry zistenej röntgenometricky.

Došlo 19. decembra 1949.

*Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y.

B. Stehlik, A. Tkáč and N. Lišková: *Molecular structure of glycine and dl-alanine.*

Various osmometric measurements (especially the indication of an anomalous hydrochloride) shows, that neither glycine nor dl-alanine have not the form of the dipolar ion, but the form of the classical formula with strong polar hydrogens of the amino group. The osmometric measurements are not in contradiction with the spectroscopic ones, but only with their explanation. Also the explanation of the crystal structure is discussed.

Received December 19, 1949.

*Institute of Physical Chemistry,
Slovak Technical University,
Bratislava.*

L i t e r a t ú r a

1. E. Q. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1503 (1916).
2. P. Pfeifer, Ber. 55, 1762, 1769 (1922).
3. N. Bjerrum, Z. phys. Chem. 104, 147 (1922).
4. J. T. Edsall, J. Chem. Phys. 4, 1 (1936); 5, 225, 508 (1937).
5. K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. 68, 349, (1936).
6. L. Kahovec — K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. 68, 359, (1936).
7. J. T. Edsall — H. Scheinberg, J. Chem. Phys. 8, 529 (1940).
8. R. Ananthkrishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A), 5, 76, 87, 175 200 (1937).
9. E. J. Cohn — J. T. Edsall Proteins, aminoacids and peptides as and dipolar N. York 1943, str. 14.
10. R. Freymann — M. Freymann — P. Rumpf, J. Phys. et Rad. (7) 30, 476, 506 (1936).
11. A. Tkáč, Chem. listy 42, 169 (1948).
12. J. Janok, dosiaľ nepublikované.
13. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 261 (1948).
14. G. Albrecht — R. B. Corey, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1087 (1939).
15. H. A. Levy — R. B. Corey, ibid. 63, 2095 (1941).
16. L. Pauling, Nature of the chemical bond 2. vyd., N. York 1949, str. 286.
17. B. Stehlik — N. Lišková, Chem. zvesti, 4, 60 (1950).
18. B. Stehlik, Chem. zvesti 3, 1, (1949).