

ФИЗИКА

В. Г. Манусаджян, Л. М. Якушина и Я. М. Варшавский

Инфракрасные спектры ди- и триаминоспиртов

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 3/11964.

В предыдущей работе <sup>(1)</sup> изложены результаты исследований ИК-спектров коротких пептидов, их этиловых эфиров и ацил-пептидов. Целью этой работы являлось выяснение возможности определения первичной структуры коротких пептидов и их производных по ИК-спектрам. В литературе описаны попытки решения этой задачи при помощи других физических методов и, в частности, масс-спектрометрическим методом <sup>(2, 3)</sup>. При этом, однако, исследуемые производные пептидов должны иметь достаточно высокую упругость пара. Этим свойством обладают аминокислоты, которые могут быть легко получены восстановлением пептидов без нарушения их первичной структуры. Масс-спектры полиаминоспиртов изучены в нескольких работах <sup>(2, 4, 5)</sup>.

В этой работе излагаются результаты исследования ИК-спектров ди- и триаминоспиртов с целью выявления возможности использования этих соединений для определения порядка чередования аминокислотных остатков в исходных пептидах.

Исследуемые аминокислоты получали восстановлением ацетилированных эфиров соответствующих пептидов по следующей методике: 0,01 моля ацетилированного эфира короткого пептида растворяли в смеси 0,05 моля  $LiAlH_4$  и тетрагидрофурана. Реакцию проводили при кипении в течение 30 часов. Избыток  $LiAlH_4$  разлагали этилацетатом и водой. Полученный раствор упаривали и очищали выделенное масло.

Были получены аминокислоты четырех дипептидов и двух трипептидов: глицил-глицина, глицил-D,L-аланина, глицил-D,L-серина, глицил-D,L-фенилаланина, D,L-аланил-глицил-глицина, глицил-L-лейцил-D,L-валина\*.

Для съемки спектров образцы исследуемых аминокислот, представляющих собой маслянистые жидкости, помещали непосредственно между пластинами КВг.

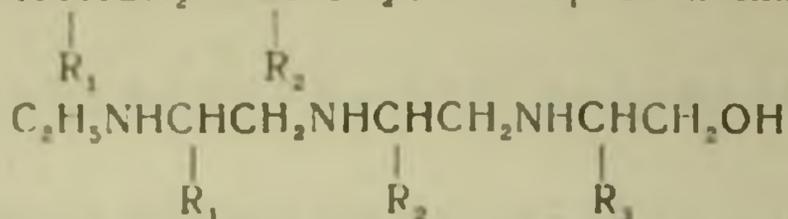
Методика получения ИК-спектров при помощи спектрометра UR-10 описана в <sup>(1)</sup>.

\* Выражаем благодарность П. П. Кукину за помощь при синтезе препаратов.

Фотографии полученных ИК-спектров приведены на фиг. 1. Положение отдельных полос поглощения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах диаминоспиртов  $C_2H_5NHCH(R_1)CH_2NHCH(R_2)CH_2OH$  и триаминоспиртов



№	Соединения $R_{1, 2, 3}$	Максимумы полос поглощения в $cm^{-1}$
1	$R_{1,2} = -H$	3600–3000, $\nu_{OH}$ , $\nu_{NH}$ ; 3300 (1) $\nu$ NH (связ.); 2970 (2), 2880 (3), $\nu_{as,s}$ $CH_3$ ; 2935 (3), 2830 (5) $\nu_{as,s}$ $CH_2$ , 1645 (11), 1570 (12) $\delta_{as,s}$ NH; 1480 (13) $\delta_{CH}$ , $CH_3$ , 1300 (17) $\delta_{OH}$ ; 1125 (19), 1065 (20) $\nu_{C-OH}$ (?) возм. $\nu_{C-N}$ .
2	$R_1 = -H$ , $R_2 = -CH_3$	3600–3000, $\nu_{OH}$ , $\nu_{NH}$ ; 3300 (1) $\nu$ NH (связ.); 2980 (2) $\nu_{as}$ $CH_3$ , $CH$ ; 2935 (3) $\nu_{as}$ $CH_2$ ; 2880 (4) $\nu_{CH_3}$ ; 1595 (9) $\delta_{NH}$ ; 1430 (10) $\delta_{CH_2}$ ; $\delta_{as}$ $C-CH_3$ ; 1095 (17), 1055 (18) $\nu_{C-OH}$ , $\nu_{C-N}$ (?).
3	$R_1 = -H$ , $R_2 = -CH_2OH$	3700–3000, $\nu_{OH}$ (своб., связ.); $\nu$ NH; 1630 (8)?; 1580 (9) $\delta_{NH}$ ; 1480–1440 (10, 11) $\delta_{CH}$ , $\delta_{as}$ $C-CH_3$ ; 1125, 1055 (18, 19) $\nu_{C-OH}$ .
4	$R_1 = -H$ , $R_2 = -CH_2C_6H_5$	3375 (9) $\nu_{OH}$ ; 3270 (11) $\nu_{NH}$ (связ.); 3055 (14), 3010 (15) $\nu = CH$ ; 3000–2830 (17, 18, 19, 20) $\nu_{as,s}$ $CH$ , $CH_2$ , $CH_3$ ; 1590 (34) $\delta_{NH}$ , $\nu_{C=C}$ ; ~1500 (35, 36) $\nu_{C=C}$ ; 1480–1370 (38–42) $\delta_{CH}$ , $CH_2$ , $CH_3$ ; $\nu_{C=C}$ ; 1125 (47)?; 1055 (51) $\nu_{C-OH}$ ; 800–700 (63, 64) $\delta_{CH}$ внепл.
5	$R_1 = -CH_3$ , $R_{2,3} = -H$	3700–3000 (1) $\nu_{OH}$ , $\nu_{NH}$ (связ.); 3000–2800 (2, 3) $\nu_{CH_3}$ , $CH_2$ ; 1660 (7), 1585 (8) $\delta_{NH}$ ; 1420 (9) $\delta_{CH_2}$ , $CH_3$ ; 1115 (12), 1050 (14) $\nu_{C-O-C}$ ; $\nu_{C-N}$ (?).
6	$R_1 = -H$ , $R_2 = -CH_2CH-$ $-(CH_3)_2$ , $R_3 = -CH(CH_3)_2$	3300 (1) $\nu$ NH (связ.); 3000–2800 (2–5) $\nu_{CH_2}$ , $CH_3$ , $CH$ ; 1650 (10), 1580 (11) $\delta_{NH}$ ; 1475 (14), 1420 (15) $\delta_{as}$ $C-CH_3$ , $\delta_{CH_2}$ ; ~1380 (16, 17) $\delta_s$ $C-CH_3$ , $C(CH_3)_2$ ; 1115 (21), 1050 (22) $\nu_{as,s}$ $C-OH$ (?).

Основные частоты в спектрах аминоспиртов обязаны колебаниям иминных и спиртовых групп, участвующих в образовании водородной связи. Изучение колебаний углеводородных групп в спектрах аминоспиртов облегчается тем, что они не затемнены поглощением вазелинового масла. Особенный интерес представляла возможность изучения полос поглощения боковых групп в области  $1500-1350\text{ см}^{-1}$  для непо-

средственной идентификации аминокислотного состава исходного пептида.

Ниже несколько подробнее обсуждены ИК-спектры каждого из аминокислот, пробная интерпретация которых приведена в табл. 1.

*Диаминоспирт, полученный восстановлением этилового эфира N-ацетил-глицил-глицина* (фиг. 1а). В области  $3600-3000\text{ см}^{-1}$  лежит широкая полоса поглощения с максимумом  $3300\text{ см}^{-1}$ . Сюда попадают валентные колебания амино- и оксигрупп. Подобная широкая полоса характерна для полиассоциатов, функциональные группы которых в основном связаны. Полосу  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  образуют  $\nu_{\text{ас,с}}$   $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ -колебания. Пики 19, 20 отвечают, возможно,  $\nu_{\text{ас,с}}$   $\text{C}-\text{OH}$ -колебаниям.

*Диаминоспирт, полученный восстановлением этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-аланина* (фиг. 1б). В молекуле этого аминокислота по сравнению с предыдущим соединением содержится один третичный атом углерода и две метильные группы, колебания которых трудно выявить.

*Диаминоспирт, полученный восстановлением этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-серина* (фиг. 1в). В молекуле содержатся две оксигруппы, что увеличивает интенсивность пиков 1 и 9 ( $\nu_{\text{OH}}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ ). Интерпретация пика 8 затруднительна. Возможно, что это  $\delta_{\text{NH}}$ -колебания, которые сильно смещены из-за образования внутримолекулярной водородной связи.

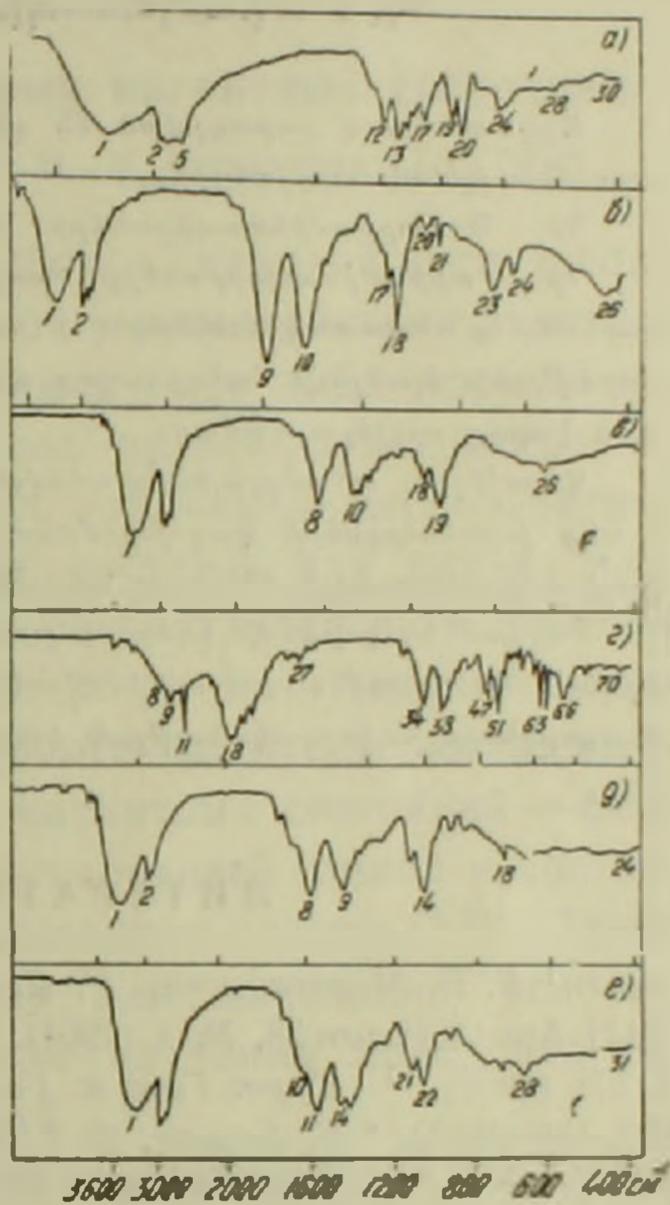
*Диаминоспирт, полученный восстановлением этилового эфира N-ацетил-глицил-D,L-фенилаланина* (фиг. 1г). Функциональные группы связаны. Колебания фенильного кольца делают спектр относительно сложным. В отличие от других аминокислот исследуемое вещество получается в виде поликристаллической массы. Это приводит к большой резкости отдельных полос поглощения в его ИК-спектре.

*Триаминоспирт, полученный восстановлением этилового эфира N-ацетил-D,L-аланил глицил-глицина* (фиг. 1д), (см. табл. 1).

*Триаминоспирт, полученный восстановлением этилового эфира N-ацетил-глицил-L-лейцил-D,L-валина* (фиг. 1е). Присутствие двух  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -групп у лейцина усложняет поглощения в области их деформационных колебаний.

**Выводы.** 1. Получены ИК-спектры шести ди- и триаминоспиртов и приведена пробная интерпретация некоторых полос поглощения.

2. Анализ полос в низкочастотной области ( $1600-700\text{ см}^{-1}$ ), вклю-



Фиг. 1.

чающей область «отпечатков пальцев», показывает, что некоторые из наблюдаемых полос являются специфическими и позволяют идентифицировать исследуемые соединения при условии предварительного эталонирования. Эта область ИК-спектров полиаминоспиртов позволяет использовать их для определения порядка чередования аминокислотных остатков в исходных пептидах.

Վ. Գ. ՄԱՆՈՒՍՍՋՅԱՆ, Լ. Մ. ՅԱԿՈՒՇԻՆԱ ԵՎ ՅԱ. Մ. ՎԱՐՇԱՎՍԿԻ

### Դի և տրիամինասպիրտների ինֆրակարմիր սպեկտրները

Աշխատանքում շարադրված են դի և տրիամինասպիրտների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրման արդյունքները:

Դի և տրիամինասպիրտները ստացված են N-ացետիլպեպտիդների էթիլ-էսթրների

Դի և տրիամինասպիրտները ստացված են ացետիլպեպտիդների էթիլ-էսթրների վերականգնումից՝ նպատակ ունենալով ի հայտ բերել այս միացությունների օգտագործման հնարավորությունը ելանյութ հանդիսացող պեպտիդներում ամինաթթուների մնացորդների հաջորդական կարգը որոշելու համար:

Վերոհիշյալ ածանցյալները օժտված են բարձր ցնդելիությամբ, որ թույլ է տալիս կատարել նրանց խառնուրդների գազ-խրոմատոգրաֆիական բաժանումը՝ յուրաքանչյուր անդամի մոլեկուլի ստրուկտուրայի հետագա ուսումնասիրման համար:

Բերված են շորս դի և երկու տրիամինասպիրտների ինֆրակարմիր սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրելով 1600—1700 սմ սիրույթը, կարելի է որոշել ամինաթթվային մնացորդների հաջորդականության կարգը ելանյութ հանդիսացող պեպտիդներում:

### ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> В. Г. Манусаджян, Г. С. Саркисян, Н. П. Бажулина, Я. М. Варшавский, ДАН АрмССР, том 38, № 4 (1964). <sup>2</sup> К. Биман и Веттер, Bioch. Bioph. Res. Comm., 3, 578 (1960). <sup>3</sup> Курт Ганс и Ганс-Фридрих Грютумахер, Annalen der Chemie, 669, 189 (1963). <sup>4</sup> К. Биман, Ф. Гапп и Ж. Сибл, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2274 (1959). <sup>5</sup> В. Г. Манусаджян, Я. М. Варшавский, Изв. АН АрмССР, ХН 17, (1964)