

## Die $P_2O_7$ -Schwingungen in Thiamin-Diphosphat

The  $P_2O_7$  Vibrations in Thiamine Diphosphate

E. J. Baran\* und S. B. Etcheverry

Cátedra de Química Inorgánica,  
Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata,  
La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **34b**, 1615–1616 (1979);  
eingegangen am 6. Juli 1979

Thiamine Diphosphate, Cocarboxylase, IR

The infrared  $P_2O_7$  and COP vibrations of thiamine diphosphate tetrahydrate have been assigned by comparison with related species.

Thiamin-Diphosphat (TDP), auch als Cocarboxylase bekannt, ist ein biochemisch wichtiges Coenzym in enzymatischen Systemen, welche die Decarboxylierung von  $\alpha$ -Ketosäuren und die Übertragung von Aldehyd- oder Acyl-Gruppen katalysieren [1, 2]. Diese Reaktionen benötigen ein zweiwertiges Metallion als Kofaktor [1, 3], so daß den Untersuchungen von Metall-TDP-Wechselwirkungen besondere Bedeutung zukommt [2, 4], wobei die IR-Spektroskopie sicherlich ein wertvolles Hilfsmittel darstellt.

Die Durchsicht der einschlägigen Literatur zeigte, daß bisher noch keine vollständige IR-spektroskopische Untersuchung von TDP durchgeführt wurde. Da die Diphosphat-Gruppe als potentielle Koordinationsstelle für die zweiwertigen Metallionen in Frage kommt [2, 4] und um zukünftige Untersuchungen von Me(II)/TDP-Systemen einzuleiten, haben wir zunächst das Schwingungsspektrum dieser Gruppierung näher untersucht. Diese Arbeit ist aber auch vom Standpunkt der spektroskopischen Eigenschaften der Diphosphat-Ester von Interesse, da es bisher noch sehr wenig Information über solche Verbindungen gibt [5–7].

Wir haben daher Thiamin-Diphosphat-Tetrahydrat IR-spektroskopisch untersucht und die  $P_2O_7$ - und C–O–P-Banden durch Vergleich mit dem Spektrum von reinem Thiamin identifiziert. Die Ergebnisse sind zusammen mit der getroffenen Zuordnung der Tabelle zu entnehmen. Mit (\*) bezeichnete Banden überlagern sich manchmal mit Absorptionen des reinen Thiamins, so daß es in einigen Fällen schwierig ist, ihre Lage genau festzulegen.

### Diskussion des Spektrums

Die Strukturuntersuchung von Thiamin-Diphosphat-Tetrahydrat [8] hat gezeigt, daß gewinkelte und nicht auf Deckung stehende Diphosphat-Gruppen vorliegen, daß diese eine zweifach negative

Ladung besitzen und daß eines der endständigen Sauerstoffatome protoniert ist.

a)  $PO_2$ -Schwingungen: Die beiden endständigen  $PO_3$ -Reste besitzen je eine  $PO_2$ -Gruppe mit praktisch gleichen P–O-Abständen [8], was für einen totalen Ausgleich der  $\pi$ -Bindung spricht. Für diese Gruppen erwartet man eine antisymmetrische und eine symmetrische Valenzschwingung. Der ersten wurde die starke Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  und der zweiten das  $1132$ – $1112\text{ cm}^{-1}$ -Dublett zugeordnet. Beide Schwingungen liegen etwas höher, aber im selben Bereich wie diejenigen des  $P_2O_7H_2^{2-}$ -Ions [9]; die hohe Lage spricht deutlich für das Vorliegen starker P–O-Bindungen.

Den Deformationsschwingungen dieser Gruppierungen sind möglicherweise die Banden bei  $545$  und  $505\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen.

b) POH-Schwingungen: Es ist eine bekannte Tatsache [10], daß wenn bei solchen Gruppierungen die Bindungen der H-Atome infolge Wasserstoffbrückenbindungen gelockert werden, die P–O-Bindung noch einen merklichen  $\pi$ -Anteil aufweisen können. Deswegen haben wir der mit dieser Bindung verbundenen Schwingung die mittelstarke Bande bei  $967\text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben; die  $\delta(\text{POH})$  ordnen wir durch Vergleich mit den  $P_2O_7H_2^{2-}$ -Daten [9] bei  $1215\text{ cm}^{-1}$  zu.

Im Bereich  $2300$ – $2500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet man eine sehr flache und verbreiterte Absorption, die sicherlich den O–H-Streckschwingungen entspricht [10] und somit einen deutlichen Beweis für das Vorliegen starker Wasserstoff-Brücken liefert.

Tabelle.  $P_2O_7$ - und C–O–P-Schwingungen von Thiamin-Diphosphat.

Bandenlage ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
*1250 sSt	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
*1215 m	$\delta(\text{POH})$
1132 Sch } 1112 sSt }	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$
*1055 St	$\nu(\text{C–OP})$
967 St	$\nu(\text{P–OH})$
932 sSt	$\nu(\text{C–O–P})$
906 St	$\nu_{\text{as}}(\text{P–O–P})$
*832 S	?
768 sSt	$\nu(\text{C–O–P})$
*703 sS	$\nu_{\text{s}}(\text{P–O–P})$
558 Sch } *545 St } 505 sSt }	$\delta(\text{PO}_2)$
449 m	
422 St	vgl. Text
318 sSt	

\* Teilweise mit Thiamin-Banden überlagert.

sSt: sehr Stark; St: Stark; m: mittelstark; S: schwach; sS: sehr Schwach; Sch: Schulter.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran.  
0340–5087/79/1100–1615/\$ 01.00/0

c) *P-O-P-Brückenschwingungen*: Diese sind durch Vergleich mit den zahlreichen bisher untersuchten Diphosphaten (vgl. z. B. [11–13]) eindeutig zuzuordnen. Die antisymmetrische Valenzschwingung tritt gewöhnlich im IR sehr intensiv hervor, die symmetrische dagegen bedeutend schwächer. Die sehr schwache Bande bei  $703\text{ cm}^{-1}$  haben wir daher der  $\nu_s(\text{POP})$  und diejenige bei  $906\text{ cm}^{-1}$  der entsprechenden antisymmetrischen Schwingung zugeordnet. Von den zwei starken Banden, die in diesem Bereich auftreten ( $932$  und  $906\text{ cm}^{-1}$ ) und eventuell als  $\nu_{as}(\text{POP})$  in Frage kommen, haben wir die bei niederen Wellenzahlen gewählt, da sie die empirische Beziehung von Muck und Petru [14] besser erfüllt, allerdings ist auch die umgekehrte Zuordnung nicht auszuschließen.

Die Deformationsschwingung dieser Brücken liegt bekanntlich [15] im Bereich um oder unter  $200\text{ cm}^{-1}$ .

d) *C-O-P-Schwingungen*: Bei Alkyl-Phosphat-Estern beobachtet man gewöhnlich im Bereich zwischen  $1000$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  eine starke und charakteristische Bande, die der C-O-Valenzschwingung der C-O-P-Einheit zugeordnet wird [6, 7]. Im vorliegenden Fall liegt diese Schwingung bei  $1055\text{ cm}^{-1}$  und sie ist teilweise von einer intensiven Thiamin-Bande überlagert. Weitere Banden, die auch mit dieser C-O-P-Einheit zusammenhängen, sind im Bereich um  $750\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $850$ – $950\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, obwohl über deren Ursprung noch keine Klarheit herrscht [16]; wir konnten diese Banden in unseren Spektren bei  $932$  und  $768\text{ cm}^{-1}$  festlegen.

Von den restlichen Banden entsprechen diejenigen bei  $449$ ,  $422$  und  $318\text{ cm}^{-1}$  sicherlich Deformations- oder möglicherweise auch Torsionsschwingungen. Die schwache Absorption bei  $832\text{ cm}^{-1}$  kann nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

Die vorliegende Zuordnung ist sicherlich nützlich, um weitere Untersuchungen von TDP-Metallkomplexen, in denen die Metallionen an die  $\text{P}_2\text{O}_7$ -Gruppen gebunden sind, zu unterstützen, vor allem wenn es gelingt, diese als kristalline Festkörper zu erhalten. Eine solche Komplexbildung muß sowohl die Bandenlage der endständigen P-O-Schwingungen wie auch die Brückenschwingungen beeinflussen (vgl. z. B. [10, 17]).

### Experimentelles

Thiamin-Diphosphat-Tetrahydrat wurde aus Thiamin-Diphosphat-Clorhydrat (BDH) nach Pletcher *et al.* [8] dargestellt und nach dem Umkristallisieren als feinkristalliner Niederschlag erhalten.

Für die Vergleichsspektren wurde Thiamin-Clorhydrat (Merck) benutzt.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen der feingepulverten Substanzen mit einem Perkin Elmer 457-Spektralphotometer vermessen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der „Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires“, sowie mit Beihilfe des CONICET und der SECYT durchgeführt.

- 
- |   |   |
|---|---|
| <p>[1] A. L. Lehninger, <i>Biochemistry</i>, Worth Publish. Corp., N. York 1970.</p> <p>[2] H. B. Katz u. K. Kustin, <i>Biochem. Biophys. Acta (G)</i> <b>313</b>, 235 (1973).</p> <p>[3] G. Eichhorn (Herausg.), <i>Inorganic Biochemistry</i>, Elsevier Sci. Publish. Co., Amsterdam 1973.</p> <p>[4] F. Jordan u. Y. H. Mariam, <i>Microchem. J.</i> <b>22</b>, 182 (1977).</p> <p>[5] L. W. Daasch u. D. C. Smith, <i>Anal. Chem.</i> <b>23</b>, 853 (1951).</p> <p>[6] L. J. Bellamy u. L. Beecher, <i>J. Chem. Soc.</i> <b>1952</b>, 475.</p> <p>[7] L. J. Bellamy u. L. Beecher, <i>J. Chem. Soc.</i> <b>1953</b>, 728.</p> <p>[8] J. Pletcher, M. Wood, G. Blank, W. Shin u. M. Sax, <i>Acta Crystallogr.</i> <b>B 33</b>, 3349 (1977).</p> <p>[9] E. Steger u. C. Fischer-Bartelk, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> <b>338</b>, 15 (1965).</p> | <p>[10] H. Siebert, <i>Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie</i>, Springer, Berlin–Heidelberg–New York 1966.</p> <p>[11] A. Hezel u. S. D. Ross, <i>Spectrochim. Acta</i> <b>23 A</b>, 1583 (1967).</p> <p>[12] E. Steger u. B. Kässner, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> <b>355</b>, 131 (1967).</p> <p>[13] E. Steger u. B. Kässner, <i>Spectrochim. Acta</i> <b>24 A</b>, 447 (1968).</p> <p>[14] A. Muck u. F. Petru, <i>Z. Chem.</i> <b>11</b>, 29 (1971).</p> <p>[15] A. Hezel u. S. D. Ross, <i>Spectrochim. Acta</i> <b>24 A</b>, 131 (1968).</p> <p>[16] J. R. Ferraro in H. A. Szymanski (Herausg.): <i>Progress in IR-Spektroskopie</i>, Plenum Press, N. York 1964.</p> <p>[17] S. B. Etcheverry u. E. J. Baran, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i>, im Druck.</p> |
|---|---|
-