

5. Infrarotspektren von ω -Aminosäuren

von T. Gäumann und Hs. H. Günthard.

(9. XI. 51.)

a) Einleitung.

Die Untersuchung der Infrarotspektren von Aminosäuren¹⁾, Säureamiden²⁾ und Polypeptiden³⁾ hat in den letzten Jahren manche wertvolle Erkenntnisse über Struktur und Analyse solcher Verbindungen vermittelt. Unseres Wissens ist bisher nur sehr wenig über Schwingungsspektren an ω -Aminosäuren bekannt geworden⁴⁾. Anlässlich einer Untersuchung über die elektrischen Eigenschaften wässriger Lösungen von ω -Aminosäuren verschiedener Kettenlänge bestimmten wir auch die Infrarotspektren der kristallisierten Verbindungen.

b) Experimenteller Teil.

Alle untersuchten Spektren wurden mittels eines *Baird* double-beam Spektrophotometers mit Kochsalzoptik bei Zimmertemperatur aufgenommen⁵⁾. Die Verbindungen sind in allen in Frage kommenden Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Die Spektren wurden daher an in Nujol pulverisierten Substanzen aufgenommen⁶⁾. Es wurde nicht versucht, Suspensionen bestimmter Zusammensetzung herzustellen. Die Pasten wurden aus 1 Teil Aminosäure und ca. 2 Teilen Nujol hergestellt und in ca. 0,05 mm dicken Schichten verwendet (ca. 1,5 mg Aminosäure pro cm² Zellenquerschnitt). Die durch Nujol verursachten Banden bei 2900, 1460 und 1380 cm⁻¹ wurden nicht auskompensiert. Eigenschaften und Provenienz der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Die Spektren sind in den Fig. 1 und 2 (S. 55 und 56) wiedergegeben; in diesen ist die Transmission gegen die Wellenlänge dargestellt.

c) Diskussion.

Die Spektren der kristallisierten ω -Aminosäuren und Peptide weisen allgemein eine gewisse Ähnlichkeit mit Kristallgitterspektren auf (starker Untergrund, wenig ausgeprägte Banden, speziell zwischen

¹⁾ *L. Larsson*, Acta Scand. **4**, 27 (1950); *N. Wright*, J. Biol. Chem. **127**, 137 (1939); *Ch. Duval & J. Lecomte*, Bl. [5] **10**, 180 (1943); *G. B. B. M. Sutherland*, *S. E. Darmon & G. R. Tristram*, Biochem. J. **42**, 508 (1948).

²⁾ *K. W. F. Kohlbrausch & R. Seka*, Z. physikal. Ch. **B 43**, 355 (1939); *A. W. Reitz & J. Wagner*, Z. physikal. Ch. **B 43**, 339 (1939); *H. W. Thompson & R. E. Richards*, Soc. **1947**, 1248, 1260; *H. Lenormant*, Ann. chim. [12] **5**, 465 (1950).

³⁾ *S. E. Darmon & G. B. B. M. Sutherland*, Am. Soc. **69**, 2074 (1947); *W. T. Astbury*, *C. E. Dagliesh*, *S. E. Darmon & G. B. B. Sutherland*, Nature **162**, 596 (1948).

⁴⁾ *H. M. Randall*, *R. G. Fowler*, *N. Fuson & J. R. Dangle*, Infrared Determination of Organic Structures. D. van Nostrand, New York 1949.

⁵⁾ Die Messgenauigkeit beträgt $\pm 0,01 \mu$ in der Wellenlänge und ca. 0,02 in der Transmission.

⁶⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn *A. Hübscher* für die Aufnahme der Spektren.

1200—1700 cm^{-1}), im Gegensatz zu denen ihrer Hydrochloride. Diese zeigen den Typus normaler Molekelspektren mit wohldefinierten Banden. Man kann dies auf die allgemein in Aminosäurekristallen angenommenen intermolekularen Kräfte zurückführen. Damit parallel gehen auch die Smp.

Tabelle 1.

Verbindung	Abkürzung	Smp.	R _F -Wert ¹⁾	Her- kunft
ϵ -Aminocaprinsäure	C ₆	201—03 ⁰	0,21	2)
ϵ -Aminocaprinsäure-hydrochlorid	C ₆ —HCl	127—29 ⁰	0,21	2)
η -Aminocaprylsäure	C ₈	188—89 ⁰	0,33	3)
η -Aminocaprylsäure-hydrochlorid	C ₈ —HCl	144—45 ⁰	0,33	2)
η -Aminocaprylsäure-Dipeptid . .	C ₈ —C ₈	183—86 ⁰	0,53	2)
Triglycin	C ₂ —C ₂ —C ₂	220 Zers.	—	4)
θ -Aminopelargonsäure	C ₉	190 ⁰	0,43	5)
θ -Aminopelargonsäure- hydrochlorid	C ₉ —HCl	129—130 ⁰	0,41	5)
ι -Aminocaprinsäure	C ₁₀	187—88 ⁰	0,54	2)
ι -Aminocaprinsäure- hydrochlorid	C ₁₀ —HCl	159—160 ⁰	0,54	2)

3 μ -Region. Die hier bei den Aminosäuren auftretenden Banden (Tab. 2) machen zunächst wahrscheinlich, dass die Verbindungen im krist. Zustand ionisiert sind:



Tabelle 2.

C ₆ ⁶⁾	C ₈	C ₉	C ₁₀
3330 cm^{-1}	3330 cm^{-1}	3330 cm^{-1}	3330 cm^{-1}
3175 cm^{-1} ?	3175 cm^{-1} ?	—	—
—	3205 cm^{-1}	3225 cm^{-1}	—
—	3115 cm^{-1}	3095 cm^{-1}	3105 cm^{-1}
2620 cm^{-1}	2630 cm^{-1} ?	2660 cm^{-1}	2620 cm^{-1}
2525 cm^{-1}	—	2600 cm^{-1} ?	—
2440 cm^{-1}	2440 cm^{-1}	—	2470 cm^{-1}
—	2275 cm^{-1}	—	—
2175 cm^{-1}	2085 cm^{-1}	2085 cm^{-1} ?	2040 cm^{-1}

¹⁾ R_F-Werte im Papierchromatogramm in Collidin-Wasser.

²⁾ G. F. Schubiger, Diss. ETH. Zürich Nr. 1971, 1951. Hier sind auch die Analysen der von ihm hergestellten Präparate publiziert.

³⁾ B. Mühlethaler, Diplomarbeit ETH. Zürich 1950.,

⁴⁾ F. Hoffmann-La Roche, Basel.

⁵⁾ K. Schenker, z. Zt. Promotionsarbeit ETH. Zürich.

⁶⁾ Diese Abkürzungen werden in den folgenden Tab. (siehe Tab. 1) verwendet.

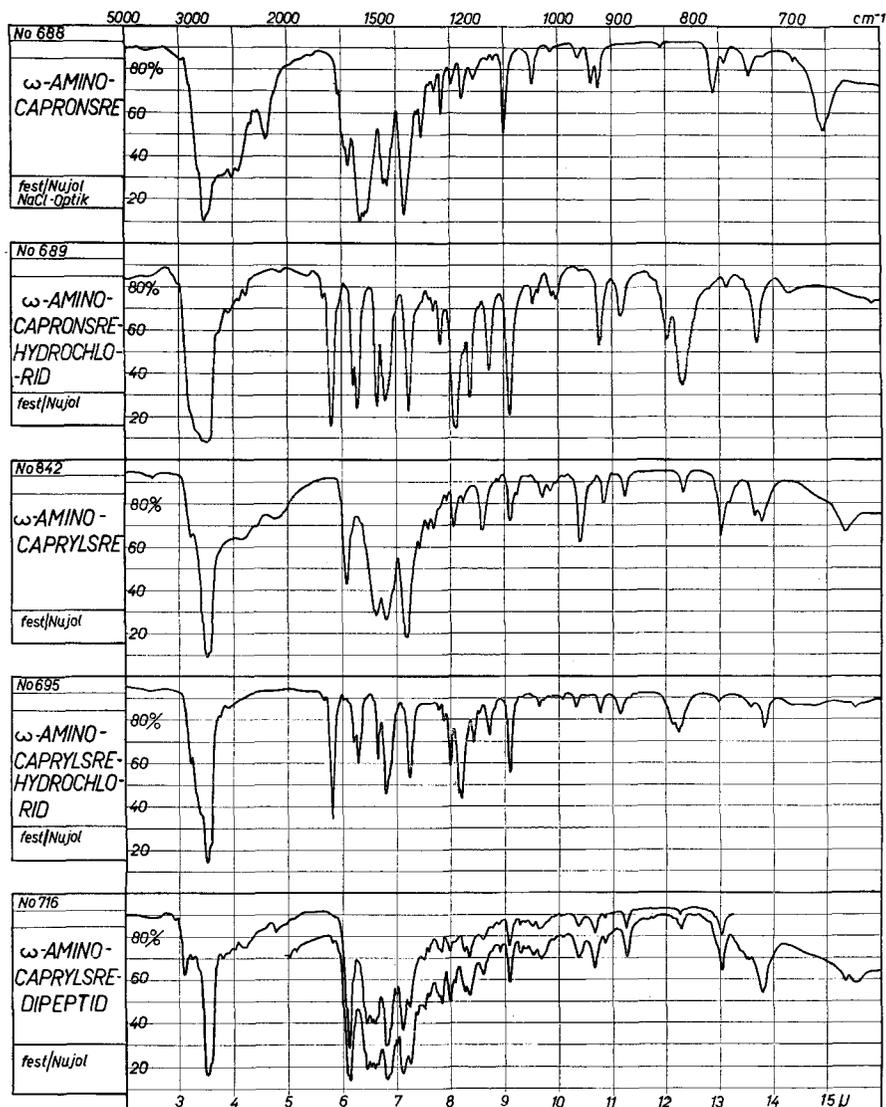


Fig. 1.

Hierauf weisen jedenfalls die zwischen $2700 \div 2200 \text{ cm}^{-1}$ liegenden Banden hin: Verbindungen mit $\text{C}-\text{NH}_3^+$ -Gruppen zeigen im allgemeinen Absorptionen zwischen $2600 \div 2100 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁾. Die in diesem Gebiet liegenden Absorptionen bilden nahezu ein Kontinuum mit wenig ausgeprägten Banden. Man kann daraus schliessen, dass eine Mannigfaltigkeit von zwischenmolekularen Kräften zu einer Vielzahl

¹⁾ H. M. Randall et al., loc. cit.

von Kopplungsgraden führt. Daher ist der Versuch einer Zuordnung zwecklos.

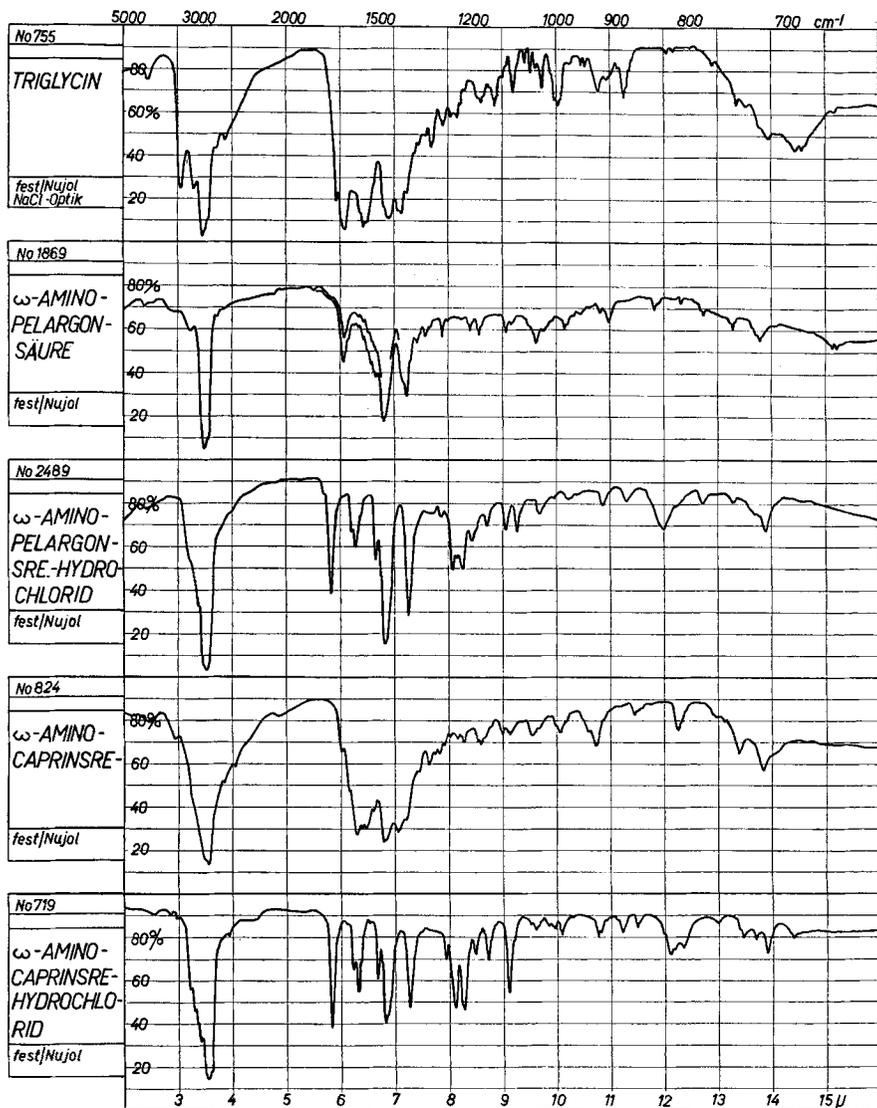


Fig. 2.

Die untersuchten Hydrochloride zeigen alle dieselben Absorptionen zwischen $3200 \div 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 3).

Diese Verbindungen enthalten eine C-NH_3^+ -Gruppe und eine (nicht ionisierte) COOH -Gruppe, die Anlass zu Absorption bei $2700 \div 2400 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 3300 cm^{-1} (in schwach assoziiertem Zustand) geben sollten. In beiden Gebieten treten nur schwache Absorptionen auf.

Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung liegt bei allen Hydrochloriden bei 1725 cm^{-1} (s.w.u.). Somit scheint die Carbonyl-Gruppe nicht merklich an Wasserstoffbindungen beteiligt, so dass die Assoziation der OH-Gruppe [$\nu(\text{OH})$ höchstens 3200 cm^{-1}] mit andern Gruppen erfolgen dürfte¹⁾.

Tabelle 3.

$\text{C}_6\text{—HCl}$	$\text{C}_8\text{—HCl}$	$\text{C}_9\text{—HCl}$	$\text{C}_{10}\text{—HCl}$
3190 cm^{-1}	3190 cm^{-1}	3190 cm^{-1}	3170 cm^{-1}
3130 cm^{-1}	3110 cm^{-1}	3110 cm^{-1}	3100 cm^{-1}
3040 cm^{-1}	3100 cm^{-1}	3080 cm^{-1}	2990 cm^{-1}
2750 cm^{-1}	2720 cm^{-1}	2730 cm^{-1}	2750 cm^{-1}
2620 cm^{-1}	2620 cm^{-1}	2570 cm^{-1}	2620 cm^{-1}
2480 cm^{-1}	—	—	—
2430 cm^{-1}	—	2430 cm^{-1}	—

Bei den Spektren der Polypeptide findet man, wie zu erwarten, eine starke, als $\nu(\text{NH})$ -Schwingung der NHCO -Gruppe anzusehende Absorption bei 3300 cm^{-1} ²⁾; im übrigen gleichen die Spektren in dieser Region denen der Aminosäuren³⁾. Die bei 3080 cm^{-1} beobachtbare Absorption scheint auch bei den meisten übrigen Verbindungen vorzukommen.

Eine Zuordnung der übrigen in diesem Gebiet liegenden Banden kann nicht vorgenommen werden, obgleich man annehmen kann, dass es sich bei diesen Banden um $\nu(\text{NH})$ - und $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen oder Kombinationsfrequenzen handelt. Möglicherweise ist die Ähnlichkeit der Spektren bzw. der Hydrochloride auf eine Übereinstimmung der Kristallstruktur zurückzuführen.

7 μ -Region. Bei den Aminosäuren und Hydrochloriden tritt in dieser Region ebenfalls eine weitgehende Ähnlichkeit des Frequenzspektrums der Homologen in Erscheinung⁴⁾; die Intensitäten der einzelnen Linien weisen etwas grössere Unterschiede auf. Die dem Verhalten in der 3 μ -Region nach vorhandene Kopplung der Molekel-

¹⁾ Für die geringen Intensitäten dieser Banden lassen sich verschiedene Gründe anführen. Es ist beispielsweise nicht auszuschliessen, dass durch Kopplung in einem hochsymmetrischen Gitterfeld ein Teil der Normalschwingungen entartet und inaktiv wird. So würden schon bei Koordinationszahl 4 und tetraedrischer Umgebung 3fach entartete Normalschwingungen auftreten.

²⁾ In Übereinstimmung mit der Zuordnung von Astbury et al. loc. cit., welche für $\nu(\text{NH})$ in festen Verbindungen 3260 cm^{-1} und Darmon & Sutherland, loc. cit., welche 3300 cm^{-1} angeben. Lenormant, loc. cit., gibt für lineare Peptide und monosubstit. Amide 3330 und 3120 cm^{-1} an.

³⁾ Vgl. auch das IR-Spektrum des Glycins, z. B. Wright, loc. cit.

⁴⁾ Diese Gleichartigkeit ist bei α -Aminosäuren und Polypeptiden schon oft betont worden, vgl. z. B. Lenormant, Astbury et al. loc. cit.

schwingungen in den festen Verbindungen führt auch hier zu zahlreichen Banden, von denen sich nur einige zuordnen lassen. Am einfachsten verhalten sich die Hydrochloride, bei denen eine Zuordnung nach Tab. 4 möglich scheint.

Tabelle 4.

C ₆ -HCl	C ₈ -HCl	C ₉ -HCl	C ₁₀ -HCl	Zuordnung
1765 cm ⁻¹ w ¹⁾	1765 cm ⁻¹ w	1760 cm ⁻¹ ww	—	ν(CO)
1720 cm ⁻¹ ss	1720 cm ⁻¹ ss	1720 cm ⁻¹ ss	1720 cm ⁻¹ ss	
1615 cm ⁻¹ s	1610 cm ⁻¹ m	1610 cm ⁻¹ m	1610 cm ⁻¹ m	
1590 cm ⁻¹ ss	1590 cm ⁻¹ s	1590 cm ⁻¹ s	1590 cm ⁻¹ s	
1560 cm ⁻¹ w	—	1565 cm ⁻¹ ww	1565 cm ⁻¹ ww	δ _s (NH ₃ ⁺) symmetr. Winkeldeformationen ²⁾
1500 cm ⁻¹ ss	1500 cm ⁻¹ s	1505 cm ⁻¹ s	1500 cm ⁻¹ s	
1470 cm ⁻¹ s	1470 cm ⁻¹ ss	1470 cm ⁻¹ ss	1470 cm ⁻¹ ss	δ _a (NH ₃ ⁺) asymmetr. Winkeldeformationen ²⁾
1460 cm ⁻¹ m	1460 cm ⁻¹ m	1460 cm ⁻¹ m	1460 cm ⁻¹ m	
1430 cm ⁻¹ ww	1430 cm ⁻¹ ww	—	—	
1385 cm ⁻¹ ss	1385 cm ⁻¹ ss	1385 cm ⁻¹ ss	1385 cm ⁻¹ m	

Bei den Aminosäuren weist das Spektrum auch in dieser Region auf die ionisierte Form. Obgleich die Spektren erheblich komplizierter sind als die der Hydrochloride, scheinen sich die Gruppenschwingungen nach Tab. 5 zuordnen zu lassen.

Die höheren Frequenzen bei 1685 und 1645 cm⁻¹ sind z. Z. nicht erklärbar³⁾.

Die beiden Peptide zeigen die der CONH-Gruppe zukommenden Frequenzen ν(CO) bei 1680 cm⁻¹ und ν(NH) 1550 cm⁻¹, ausserdem noch die gleichen Banden wie die entsprechenden Aminosäuren (Tab. 6). Die Banden sind aber differenzierter als die der entsprechen-

¹⁾ Die Intensitäten werden wie folgt angegeben: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, ww = sehr schwach.

²⁾ Da in den Gittern eine gewisse Kopplung zwischen den NH₃⁺-Gruppen — es dürfte sich bei den Hydrochloriden um Ionenkristalle handeln — nicht auszuschliessen ist (s. v.), könnten durch die Störung die symmetrischen und asymmetrischen NH₃⁺-Deformationsschwingungen aufgespalten werden und zur beobachteten grossen Anzahl der in diesem Gebiete liegenden Banden Anlass geben. Bei der geometrisch ähnlichen Methylgruppe findet man die entsprechenden Frequenzen zwischen 1450 und 1360 cm⁻¹, so z. B. A. Herzberg, Infrared and Ramanspectra, S. 19 u. ff. (D. von Nostrand, New York 1947).

³⁾ Wir möchten hier noch anfügen, dass die von Lenormant vertretene Auffassung, es handle sich bei den 1560 cm⁻¹-Banden nicht um ν(NH)-Schwingungen, nicht völlig stichhaltig ist. Er stützt sich dabei hauptsächlich auf die beobachtbare Isotopenverschiebung beim Deuterieren. Abgesehen davon, dass bei der Kompliziertheit der Spektren und Verschiedenheit der Aggregatzustände und Reinheitsgrade seiner Verbindungen nicht leicht eine Übersicht erhalten werden kann, verlangt die Redlich-Teller'sche Produktregel nur, dass sich das Produkt der Frequenzen der Grundtöne einer Spezies in einem bestimmten Verhältnis ändert, nicht aber die einzelnen Frequenzen.

den einfachen Säuren und lassen daher mehr Einzelheiten unterscheiden. Die Frequenzen bei 1405 cm^{-1} haben bisher noch keine Zuordnung gefunden. Sie besitzen eine ähnliche Lage und Gestalt wie die NH_4^+ -Banden und dürften mit einer Winkeldeformationschwingung der ganzen C-NH_3^+ -Gruppe zusammenhängen.

Tabelle 5.

$\text{C}_6^1)$	C_8	C_9	C_{10}	Zuordnung
1685 cm^{-1} ww	1685 cm^{-1} ww	—	—	
1645 cm^{-1} ww	1660 cm^{-1} ww	1660 cm^{-1} ww	1660 cm^{-1} ww	
—	—	—	1620 cm^{-1} w	
1635 cm^{-1} ss	1645 cm^{-1} ss	1645 cm^{-1} s	1590 cm^{-1} ss	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1572 cm^{-1} ss	1572 cm^{-1} ww	1572 cm^{-1} ww	1572 cm^{-1} ww	$\nu(\text{CO})$
1555 cm^{-1} m	1560 cm^{-1} m	1555 cm^{-1} m	1560 cm^{-1} m	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1540 cm^{-1} m	1535 cm^{-1} m	1535 cm^{-1} m	1545 cm^{-1} s	$\delta_n(\text{NH}_3^+)$
	1520 cm^{-1} s	1520 cm^{-1} w		
1515 cm^{-1} w			1510 cm^{-1} m	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
	1505 cm^{-1} s	1510 cm^{-1} w		
1475 cm^{-1} m	—	1495 cm^{-1} s	—	
(1460)	(1460)	(1460)	(1460)	
1395 cm^{-1} s	1390 cm^{-1} s	1395 cm^{-1} m	1410 cm^{-1} ss	?
(1385)	(1385)	(1370)	(1385)	

Tabelle 6.

$\text{C}_2-\text{C}_2-\text{C}_2$	C_8-C_8	C_8-C_8 (Forts.)
1680 cm^{-1} s	1685 cm^{-1} ww	1435 cm^{-1} ww
1645 cm^{-1} ss	$1636/1630\text{ cm}^{-1}$ ss	1430 cm^{-1} s
1570 cm^{-1} m	1560 cm^{-1} m	1405 cm^{-1} ss
1555 cm^{-1} ss	1550 cm^{-1} ss	1395 cm^{-1} w
1540 cm^{-1} ss	1530 cm^{-1} s	1380 cm^{-1} m
1470 cm^{-1} m	1515 cm^{-1} s	
1450 cm^{-1} ss	1500 cm^{-1} s	
1405 cm^{-1} ss	$1470/1465\text{ cm}^{-1}$ ss	
1385 cm^{-1} m	1455 cm^{-1} s	

Fingerprint-Gebiet. Für diese Region liegen bisher nur wenige Anhaltspunkte für Zuordnungen vor. Immerhin legt der Vergleich der Spektren die folgenden, die COOH - und NH_2 -(NH_3^+)-Gruppen betreffenden Zusammengehörigkeiten nahe: Zunächst zeigen die Hydrochloride zwischen 1280 und 1090 cm^{-1} eine regelmässig wiederkehrende Bandengruppe: Tab. 7.

¹⁾ Das von *Randall*, loc. cit., angegebene Spektrum stimmt damit, allerdings nicht in Einzelheiten, überein.

Tabelle 7.

C ₆ -HCl	C ₈ -HCl	C ₉ -HCl	C ₁₀ -HCl
1280 cm ⁻¹ m	1230 cm ⁻¹ m	1261 cm ⁻¹	1270 cm ⁻¹ m
1238/1232 cm ⁻¹ ss	1225/1220 cm ⁻¹ ss	1234/1210 cm ⁻¹ ss	1238/1210 cm ⁻¹ ss
1195 cm ⁻¹ s	1186 cm ⁻¹ m	1182 cm ⁻¹ m	1186 cm ⁻¹ m
1145 cm ⁻¹ s	1148 cm ⁻¹ m	1146 cm ⁻¹ s	1148 cm ⁻¹ s
1098 cm ⁻¹ ss	1098 cm ⁻¹ ss	1098 cm ⁻¹ ss	1103 cm ⁻¹ s
eine einfache Bandengruppe bei 11 μ:			
930/897 cm ⁻¹ m	930/898 cm ⁻¹ m	921/886 cm ⁻¹ m	930/892 cm ⁻¹ m.
die auch in einigen der freien Aminosäuren auftritt, eine Bandengruppe 12 μ:			
834 cm ⁻¹ m	826 cm ⁻¹ m	834 cm ⁻¹ s	828 cm ⁻¹ s
813 cm ⁻¹ m	818 cm ⁻¹ m	820 cm ⁻¹ m	812 cm ⁻¹ s

Die freien Aminosäuren zeigen eine einzelne Absorption in dieser Region und schliesslich eine mit Aminosäuren und Peptiden gemeinsame Bandengruppe zwischen 13,5 und 13,8 μ (740 ÷ 724 cm⁻¹.) Für diese Bandengruppen kommen folgende Zuordnungen in Betracht¹⁾:

- 1300—1090: δ(OH) und Schaukelschwingungen der —NH₃⁺-Gruppe
 900 : ν(CN) gekoppelt durch Gitterkräfte
 834 : δ(O—C—N) gekoppelt durch Gitterkräfte

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* unterstützt. Wir danken den Herren *A. F. Schubiger*, *B. Mühlethaler* und *K. Schenker* für die Überlassung der Substanzen.

Zusammenfassung.

Es wurden die Infrarotspektren von 4 ω-Aminosäuren und der Hydrochloride in krist. Zustand zwischen 4000 cm⁻¹ und 600 cm⁻¹ bestimmt. Die Spektren wurden diskutiert und in Betracht kommende Zuordnungen der beobachtbaren Banden zu gewissen Gruppenschwingungen angegeben.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Das System der 3 H-Kerne in der Gruppe C—NH₃⁺ besitzt bezüglich der C—N-Verbindungsgrade fünf unabhängige, die Lage der H-Kerne bestimmende Winkelrelationen; es gibt somit ebensoviele Winkeldeformationsschwingungen (vgl. *G. Herzberg*, loc. cit., S. 197, und *Hs. H. Günthard, T. Gümman & E. Heilbronner*, *Helv.* **32**, 1784 (1949)). Zwei von diesen sind die oben der 1400 cm⁻¹-Region zugeschriebenen δ_a- und δ_s-Schwingungen, die übrigen können z. B. als senkrechte und parallele Schaukelschwingungen („rocking“) und einer nichtlinearen Kombination von δ_a und einer Schaukelschwingung angesehen werden. Die Frequenzen der Schaukelschwingungen der —CH₃-Gruppe beispielsweise liegen im allgemeinen bei 1000 cm⁻¹ und tiefer.