

Eine einfache Deuteriumaustauschmethode als Hilfsmittel bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Molekülstrukturen

Von

H. Hoyer

Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1959)

Der infrarotspektroskopische Nachweis des Deuteriumaustauschs in X—H-Bindungen kann unter Verzicht auf die Isolierung der deuterierten Verbindung beträchtlich vereinfacht werden, wenn man eine Quarzküvette als Gefäß für den Deuteriumaustausch benutzt.

Im Verlauf der infrarotspektroskopischen Aufklärung von Molekülstrukturen kommt es vor, daß eine Unsicherheit über die Zuordnung von Banden im $3\ \mu$ -Gebiet auftritt, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Absorptionen der dort liegenden XH-Valenzschwingungen verschiedener chemischer Gruppen sich nicht durch selbständige Maxima zu erkennen geben, sondern infolge von Bandenüberlagerungen ein gemeinsames Maximum besitzen. Das Infrarotspektrum des o-Nitrophenols z. B. hat diese Eigenschaft. Die Valenzschwingung der Hydroxylgruppe dieser Verbindung fällt in das Gebiet der CH-Valenzschwingungen.

Eine Schwierigkeit solcher Art bei der Deutung eines Spektrums kann man bekanntlich überwinden durch teilweise Deuterierung des Moleküls. Da durch Deuteriumeinführung in eine X-H-Bindung die Valenzschwingung dieser Bindung um $\sim\sqrt{2}$ nach tieferen Frequenzen verschoben wird, läßt sich z. B. beim o-Nitrophenol die störende Überlagerung beseitigen entweder durch vollständige Deuterierung des Moleküls im Kern allein oder durch Deuterierung in der Hydroxylgruppe allein. Die Darstellung von Verbindungen mit CD-Bindungen ist schwierig.

Der Routineweg zur Behebung der erwähnten Zuordnungsschwierigkeiten ist daher die Deuterierung der leicht austauschenden Gruppen $-\text{OH}$, $>\text{NH}$, $-\text{SH}$. Hat man es mit kleinen Substanzmengen zu tun, so kann eine Deuterierung im bisherigen präparativen Stil — d. h. unter Isolierung der deuterierten Verbindung — deshalb heikel sein, weil dann Rücktausch durch Wasserdampf der Luft, durch Wasserhäute und materialeigene Hydroxylgruppen der benutzten Gefäße sowie durch Wasserspuren in Lösungsmitteln leicht hervorgebracht werden kann. Dies läßt sich umgehen, wenn man die Absorptionsküvette selbst als Gefäß für den Deuteriumaustausch benutzt und auf die Isolierung der deuterierten Substanz sowie auf das Entfernen des Deuterierungsmittels aus der Küvette verzichtet.

Um die Durchführbarkeit einer solchen Arbeitsweise zu zeigen, haben wir eine Quarzküvette (Schichtdicke 2 cm) mit durch Glasstopfen verschlossenem Schliff, die mit einigen Tropfen Trimethylchlorosilan

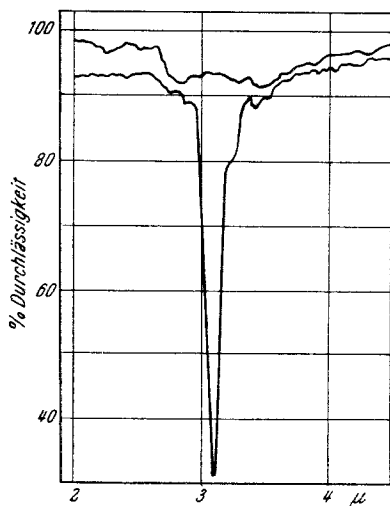


Abb. 1. o-Nitrophenol
vor dem Austausch ($-\text{OH}$)
(30 mg in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff;
Schichtdicke: 2 cm gemessen gegen Kompensationsküvette mit Tetrachlorkohlenstoff)

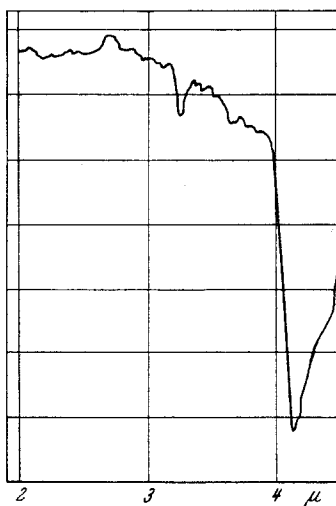


Abb. 2. o-Nitrophenol
nach dem Austausch ($-\text{OD}$)
(Die Bande der aromatischen CH -Valenzschwingungen ist durch den Deuteriumaustausch in der Hydroxygruppe freigelegt)

innen hydrophobiert war, mit einer Lösung von o-Nitrophenol in kohlenwasserstoffreichem Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und zunächst das Infrarotspektrum dieser Lösung gegen eine gleichartige ebenfalls mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllte Küvette aufgenommen (Abb. 1). Dann wurden in beide Küvetten zusätzlich je $\frac{1}{2}$ ccm D_2O gegeben, die Küvetten kräftig geschüttelt, die Wassertropfen in den Küvettenhälsen gesammelt und die Lösung erneut spektroskopiert (Abb. 2). Der Vergleich der

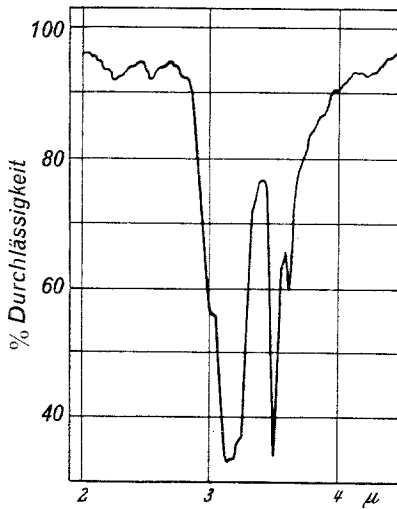


Abb. 3. Salizylaldehyd
vor dem Austausch ($-\text{OH}$)

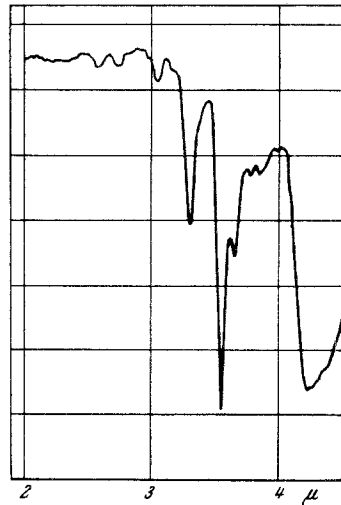


Abb. 4. Salizylaldehyd
ausgetauscht ($-\text{OD}$)

Abbildungen 1 und 2 zeigt, daß sich der Austausch bei o-Nitrophenol mit Hilfe der angegebenen Arbeitstechnik, deren Zweckmäßigkeit auch durch die weiteren Beispiele belegt ist, gut verfolgen läßt.

Küvetten aus geschmolzenem Quarz haben gewöhnlich eine Hydroxylbande bei $2,76 \mu$, die durch eine gleichartige Kompensationsküvette

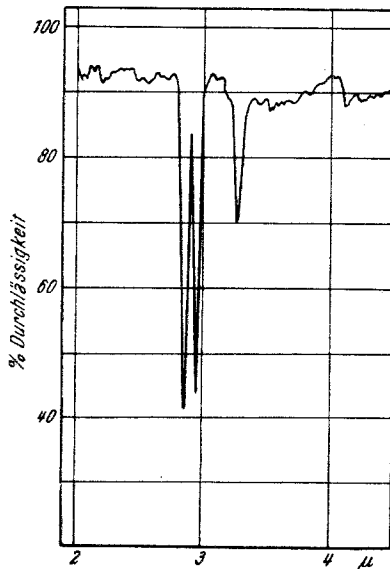


Abb. 5. o-Nitranilin
vor dem Austausch ($-\text{NH}_2$)

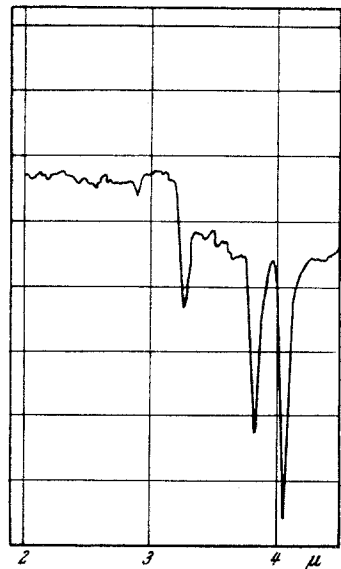


Abb. 6. o-Nitranilin
nach dem Austausch ($-\text{ND}_2$)

unterdrückt werden muß. Die obere Linie in Abb. 1 ist eine Kompensationskurve. Zu beachten ist, daß bei der Berührung mit schwerem Wasser auch Hydroxylgruppen des Küvettenmaterials Deuteriumaustausch erleiden. Bei der Aufnahme des Spektrums der Abb. 7 war die Vergleichsküvette „leicht“. Sie erzeugte daher eine Hydroxylbande, die

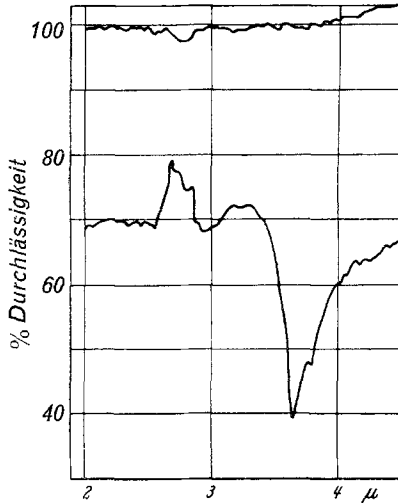


Abb. 7. D_2O in CCl_4 gegen CCl_4 in der Vergleichsküvette (Schichtdicken: 2 cm)

in umgekehrter Richtung erschienen ist, weil die leichte Küvette im Vergleichsstrahl stand.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß Küvetten mit anderen wasserbeständigen Fenstermaterialien (CaF_2 , KRS 5) den Quarzküvetten offensichtlich vorzuziehen wären, weil bei ihrem Gebrauche keine störende Begrenzung der Beobachtungsmöglichkeiten existiert, die bei Quarz durch seine schnell einsetzende Eigenabsorption bedingt ist.