

Photometrie mit Laser-Dioden: Bestimmung von D₂O und Verbindungen mit OH-Gruppen

Von Martin Wenzel^[*]

Übliche Spektralphotometer erfassen den UV/VIS-Bereich bis 800 nm. Nur wenige Spektrometer können zusätzlich das nahe Infrarot ($\lambda = 800\text{--}2500\text{ nm}$) analysieren. Dieser Bereich ist auch normalen IR-Spektrometern nicht zugänglich. Das nahe IR bietet jedoch interessante Möglichkeiten für die Analytik^[1], insbesondere zur Bestimmung von Verbindungen mit OH- und NH-Gruppen. Verbindungen mit OH-Gruppen zeigen z. B. neben einer starken Absorption im Bereich ihrer Grundschwingungen von 2700–2800 nm Oberwellen im nahen IR im Bereich von 1300–1400 nm^[2].

Im folgenden beschreiben wir eine neue Methode zur Analyse von Verbindungen mit OH- oder NH-Gruppen bei 1350 nm mit einem Gerät, das weder einen Monochromator noch ein Filter für diese Wellenlänge benötigt. Das Meßgerät benutzt als Lichtquelle eine Laser-Diode ($\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$)^[3], die Licht der Wellenlänge 1350 nm aussendet und üblicherweise für die Informationsübertragung in Glasfasern benutzt wird. Der Laserstrahl wird moduliert, durchstrahlt die Meßküvette und wird anschließend von einem frequenzspezifischen Photodetektor aufgenommen. Zum Schluß wird das Signal in üblicher Weise in Extinktionswerte transformiert. Da das vom Halbleiter-Laser emittierte Licht streng monochromatisch ist, können damit auch Messungen auf Absorptionskanten ohne die Probleme durchgeführt werden, die bei breitbandigen Lichtquellen auftreten.

Mit einem nach diesem Prinzip aufgebauten Photometer mit temperierbarem Küvettenhalter läßt sich die Konzentration von Verbindungen mit OH-Gruppen direkt messen. Als Beispiel zeigt Abbildung 1 die Eichkurven für vier Mischungen: Ethanol und Cyclohexan, Methanol und Aceton, Wasser und Dioxan sowie Wasser und Aceton. Diese Kurven sind bis zu einem relativ hohen Anteil der OH-haltigen Verbindung linear. Ähnliche Eichkurven erhielten wir mit Glycin und Albumin in Wasser (Oberwellen der NH-Grundschwingungen).

Da Deuteriumoxid bei 1350 nm nur eine geringe IR-Absorption zeigt^[4], kann man mit dem Laser-Dioden-Photo-

meter auch den D₂O-Gehalt in Wasser messen. Für Anwendungen von D₂O in Medizin und Biochemie^[5] ist von besonderem Interesse, daß sich der D₂O-Gehalt mit dieser Methode auch im nativen Serum oder Urin direkt erfassen läßt. Eichkurven sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Es ist also bei diesen biologischen Proben nicht nötig, das Wasser von den übrigen Bestandteilen, z. B. durch Gefrier-Sublimation, abzutrennen.

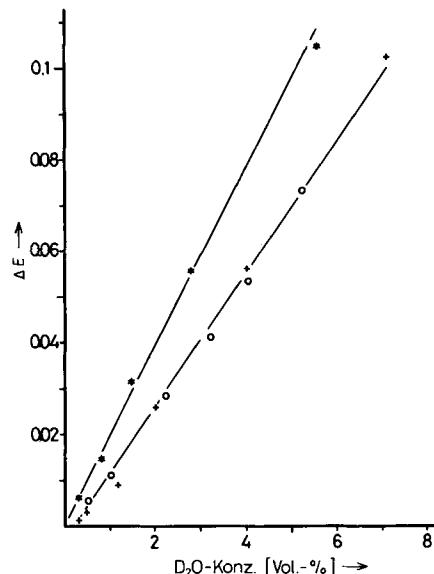


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionsdifferenz bei wäßrigen Proben mit unterschiedlicher D₂O-Konzentration. (+—+) Serum; (○—○) Wasser; (*—*) Urin. Die Serum- und Urin-Proben wurden mit den gleichen Volumina H₂O (Vergleichsküvette) und D₂O (Meßküvette) versetzt. Alle weiteren Angaben wie Abb. 1.

Eingegangen am 1. Dezember 1980 [Z 832]

[1] H. Volkmann: Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1972; F. S. Parker: Application of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology and Medicine, Adam Hilger 1971.

[2] W. Kaye, Spectrochim. Acta 6, 257 (1954).

[3] Mitsubishi Electric ML 7201-X.

[4] R. Keil, Z. Anal. Chem. 249, 289 (1970).

[5] M. Wenzel, J. Klin. Chem. Klin. Biochem. 14, 185 (1976); M. Wenzel, B. Hölscher, T. Günther, H. J. Merker, ibid. 17, 123 (1979); J. H. Fischer, Ch. Asmuth, M. Wenzel, Experientia 37, 263 (1981).

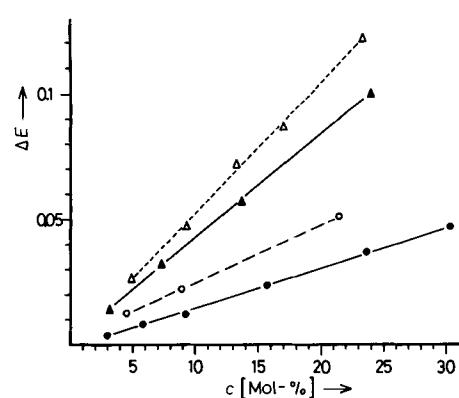


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionsdifferenz bei Alkoholen und Wasser. (●—●) C₂H₅OH in Cyclohexan; (○—○) CH₃OH in Aceton; (▲—▲) H₂O in Dioxan; (△—△) H₂O in Aceton. Messung mit einer Laser-Diode ($\lambda = 1350\text{ nm}$); Schichtdicke: 1 cm; 25°C; Vergleichsküvette: reines Lösungsmittel.

[*] Prof. Dr. M. Wenzel

Institut für Pharmazie, Biologisch-chemische Abteilung (FB 22, WE 1)
der Freien Universität
Königin-Luise-Straße 2-4, D-1000 Berlin 33

Enantioselektive Synthese von (R)-Aminosäuren unter Verwendung von L-Valin als chiralem Hilfsstoff^[**]

Von Ulrich Schöllkopf, Ulrich Groth und Chuanzheng Deng^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Optisch aktive, nicht-proteinogene Aminosäuren gewinnen in Forschung und Anwendungen zunehmend an Bedeutung, z. B. als Enzymhemmer oder Pharmaka.

Kürzlich berichteten wir über die enantioselektive^[1] Synthese von α -Methylaminosäuren durch Umsetzung des lithiierten Bislactimethers von *cyclo-(L-Ala-L-Ala)* mit Elektrophilen^[2]. Wie wir nun gefunden haben, lassen sich nach dem „Bislactimether-Verfahren“ auch α -H-Aminosäuren [Typ (10)] gewinnen, z. B. ausgehend vom gemischten Bis-

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. U. Groth, C. Deng
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: [2c].