

Prom. Nr. 2776

# Infrarot-Spektren von Cyclanonen

Von der  
Eidgenössischen Technischen  
Hochschule in Zürich

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

## PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**THEO BÜRER**

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.  
von Walenstadt (Kt. St. Gallen)

Referent: Herr Prof. Dr. Hs. H. Günthard

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich

1958

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Die mathematischen Grundlagen für die Beschreibung eines geometrischen Modells des Kohlenstoffgerüsts der vielgliedrigen Ringe wurden untersucht. Die Formulierung erfolgte als Bindungsvektorsystem mit den folgenden Bedingungen an die Molekülparameter: gleiche Bindungslängen, gleiche Bindungswinkel (Tetraederwinkel) und minimaler Gesamt-Pitzerstrain für die Torsionswinkel. Ohne Einführung von Symmetriebedingungen konnte keine übersichtliche explizite Darstellung gefunden werden.

Die Infrarot-Spektren einer homologen Reihe von Cyclanonen  $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CO}$  mit  $n=5 \dots 15$  wurden in der Kochsalzregion untersucht bei Temperaturen zwischen  $-180^\circ \dots +60^\circ \text{C}$  in flüssigem und festem Zustand. Jedes dieser Cyclanone ergab mindestens zwei verschiedene Spektren, welche reversibel ineinander übergehen und zwar entweder beim Schmelzpunkt ( $n=5, 8, 10, 11, 12, 14$ ) oder bei einem Umwandlungspunkt von zwei verschiedenen festen Phasen (s I) und (s II) ( $n=6, 7, 9, 13, 15$ ). Bei dieser 2. Gruppe sind die IR.-Spektren der flüssigen Phase und der oberen festen Phase (s I) praktisch identisch und weisen somit darauf hin, dass die Cyclanon-Moleküle in diesen beiden Phasen eine ähnliche freie Beweglichkeit besitzen und wahrscheinlich mehrere Konstellationen aufweisen.

Die Zuordnung der beobachteten Infrarot-Banden wurde bei den Ringen mit  $n=6 \dots 15$  anhand der Tieftemperatur-Spektren versucht. Diese Spektren scheinen scharf begrenzte Regionen zu zeigen für die Gruppenschwingungen wie CH-stretching, CO-stretching,  $\text{CH}_2$ -bending, -wagging, -twisting, -rocking und CC-stretching. Es wurden eine Anzahl Banden beobachtet, die für die Symmetrie  $C_s$  oder  $C_2$  zu erwarten sind. Das Vorliegen einer dieser beiden Symmetriegruppen konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Intensität der Infrarot-Banden wurden anhand eines Bindungs-Momentmodells diskutiert, welches durch die polare Ketogruppe induzierte Bindungsmomente enthält.

Eine Anzahl von Regelmässigkeiten sowie auch ausgesprochene Individualitäten wurden in den Spektren der geradzahigen und der ungeradzahigen Cyclanone gefunden. Bei den grösseren Ringen ( $n \geq 14$ ) werden die Spektren immer ähnlicher zu denjenigen der n-Alkanone.

Eine genauere Studie der CH-stretching-Region wurde ausgeführt an Lösungen der Cyclanone in Tetrachlorkohlenstoff mit einem LiF-Prisma. Besonders bei den mittleren Ringen tritt eine komplizierte Struktur dieser Banden zutage.

Schliesslich wurden noch Frequenz, Halbwertsbreite und integrierter Absorptionskoeffizient der CO-stretching-Bande in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung gemessen.

Während die Halbwertsbreite auffallend alternierende Werte ergab, fanden wir für die Frequenz ein flaches Minium im Gebiet der mittleren Ringe. Der integrierte Absorptionskoeffizient zeigt einen fast linearen Abfall vom 5-Ring bis zum 11-Ring.